

INTERDYSCYPLINARNE ZAGADNIENIA W INŻYNIERII I OCHRONIE ŚRODOWISKA



4



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej

INTERDYSCIPLINARNE ZAGADNIENIA W INŻYNIERII I OCHRONIE ŚRODOWISKA

4

*Praca zbiorowa pod redakcją
Teodory M. Traczewskiej i Bartosza Kaźmierczaka*



Oficina Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2014

Recenzenci

Jan DANIELEWICZ, Lech DZIENIS, Janusz JEŻOWIECKI, Michał GŁOMBA, Kazimierz GRABAS, Halina HOTŁOŚ,
Małgorzata KABSCH-KORBUTOWICZ, Andrzej KOTOWSKI, Tadeusz KOWALSKI, Marek KOZŁOWSKI, Józef KUROPKA,
Paweł LICZNAR, Katarzyna MAJEWSKA-NOWAK, Michał MAŃCZAK, Anna MUSIALIK-PIOTROWSKA, Katarzyna PIEKARSKA,
Izabela SÓWKA, Włodzimierz SZCZEPANIAK, Ryszard SZETELA, Teodora M. TRACZEWSKA,
Jacek WIŚNIEWSKI, Krzysztof WOJCIECHOWSKI, Marek ZAWILSKI

Redakcja techniczna

Bartosz KAŻMIERCZAK
Małgorzata KUTYŁOWSKA
Katarzyna RUCKA
Sławomir SZERZYNA
Agnieszka TRUSZ-ZDYBEK
Agnieszka URBANOWSKA

Projekt okładki

Bartosz KAŻMIERCZAK

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej książki, zarówno w całości,
jak i w fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny,
fotograficzny i inny bez zgody wydawcy i właścicieli praw autorskich.

Wydrukowano na podstawie dostarczonych materiałów

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

<http://www.oficyna.pwr.edu.pl>

e-mail: oficwyd@pwr.edu.pl

zamawianie.ksiazek@pwr.edu.pl

ISBN 978-83-7493-836-5

SPIS RZECZY

E. BADOWSKA, Występowanie substancji ropopochodnych w ściekach deszczowych pochodzących z wybranych zlewni zurbanizowanych.....	8
D. BANDZIERZ, Ocena możliwości stosowania sond on-line w systemie kanalizacji ogólnospławnej.....	16
M. BĄK, M. CZAPLICKA, K. JAWOREK, Oznaczanie wybranych PBB oraz PBDE w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym.....	24
M. K. BEŁCIK, K. PIEKARSKA, Badania genotoksyczności próbek środowiskowych na przykładzie testów wykorzystujących szczep <i>Salmonella typhimurium</i>	37
B. BIEGA, M. CZARNIECKA, A. TROJANOWSKA-OLICHWER, A. MACIOŁ, G. SWACHA, M. MESERSZMIT, Z. KĄCKI, Ochrona bioróżnorodności łąk a możliwości produkcji biogazu z biomasy łąkowej.....	45
P. BIJATA, Metale ciężkie w osadach Złotego Potoku jako efekt wielowiekowego górnictwa złota	57
M. BIŃCZYK, H.G. SABINIAK, Wpływ ciśnienia wewnętrznego na nośność połączenia klejowego rur miedzianych.....	67
A. BORZĘCKA, A. MUSIALIK-PIOTROWSKA, Wpływ czasu kontaktu na aktywność katalizatora platynowego w reakcji utleniania wybranych lotnych związków organicznych.....	76
E. BOŻEK, A. SWAT, K. SORNEK, Analiza mocy ogniw fotowoltaicznych w skoncentrowanym promieniowaniu słonecznym.....	84
Ł. BRATEK, M. CZAPLICKA, K. JAWOREK, Badania możliwości obniżenia stężenia kwasu fenyloarsenowego z kwaśnych roztworów wodnych przy użyciu technik fotoutleniania i fotodegradacji.....	95
A. BRUDNIAK, M. DĘBOWSKI, M. ZIELIŃSKI, A. BRUDNIAK, K. NIEDŹWIEDZKA, Identyfikacja i analiza przyczyn uciążliwości odorowej obiektów gospodarki ściekowej (OGŚ) miasta Olsztyna.....	109
W. CEPIŃSKI, Efektywność powietrznej pompy ciepła.....	121
D. CZARNIECKI, V. PISAREV, J. DZIOPAK, D. SŁYŚ, Analiza techniczna i finansowa instalacji do odzysku ciepła ze ścieków w budynkach wielorodzinnych.....	132
D. DĄBROWSKA, A.J. WITKOWSKI, Zmienność czasowa wybranych wskaźników zanieczyszczeń w wodach podziemnych w rejonie nieczynnego składowiska odpadów komunalnych w Tychach-Urbanowicach.....	149
M. DOBRZAŃSKI, A. JODŁOWSKI, Oczyszczanie szarej wody pochodzącej z gospodarstwa domowego.....	163
D. DOMARADZKA, U. GUZIK, D. WOJCIESZYŃSKA, Biotransformacja naproksenu przez szczep <i>Pseudomonas stutzeri</i>	173
N. DOSKOCZ, M. ZAŁĘSKA-RADZIWIŁŁ, Ocena oddziaływania nanocząstek ZrO ₂ na wzrost rzęsy wodnej <i>Lemma minor</i>	183

P. DROŻDŻ, H.G. SABINIĄK, Wpływ budowy zasobników ciepła na zjawisko stratyfikacji termicznej.....	192
M. DUDEK, M. DĘBOWSKI, A. GRALA, M. ZIELIŃSKI, M. ROKICKA, K. KUPCZYK, Produkcja wodoru w procesach biologicznych prowadzonych przez glony	199
M. DUDZIAK, E. BURDZIK, E. KUDLEK-JELONEK, Wstępne badania nad usuwaniem bisfenolu A w procesach UV, O ₃ i UV-O ₃	212
J. DZIUBEK, Rozdzielenie opłat za ścieki opadowo-roztopowe i bytowo-gospodarcze na przykładzie miasta Głogowa.....	220
D. DŻUGAJ, M. NIESOBSKA, Przegląd rur stosowanych w mikrotunelowaniu	228
S. FAMIELEC, K. WIECZOREK-CIUROWA, Spalanie jako metoda unieszkodliwiania odpadów garbarskich	237
K. FITOBÓR, Trudności w zaopatrzeniu w wodę uzdatnioną jednostek osadniczych położonych na obszarach wiejskich.....	244
M. FORTUNA, I. SÓWKA, A. ZWOŹDZIAK, Ł. PACHURKA, Identyfikacja źródeł zanieczyszczeń emitowanych z zakładów przemysłowych oraz ich udział w emisji całkowitej na badanym obszarze przy zastosowaniu technik statystycznych: PCA i MLRA.....	252
A. GRALA, M. ZIELIŃSKI, M. DUDEK, M. DĘBOWSKI, K. OSTROWSKA, Technologie kondycjonowania biomasy lignocelulozowej przed procesem fermentacji metanowej	261
M. GRYTA, W. TOMCZAK, M. WASZAK, Wpływ parametrów procesowych na wydajność procesu nanofiltracji pofermentacyjnych roztworów glicerolu.....	273
E. GUTKOWSKA, A. JODŁOWSKI, Analiza fraktalna i morfologiczna aglomeratów komórek glonów.....	289
A. HAJDUK, M. CIAK, M. DĘBOWSKI, Analiza przyczyn korozji obiektów służących do oczyszczania ścieków na przykładzie układu technologicznego w Dziarnach k. Hawy.....	300
J. HAKIEL, Przepustowość małych cieków powierzchniowych na terenach zurbanizowanych.....	310
P. HOMA, B. TRYBA, A.W. MORAWSKI, Badania właściwości samooczyszczających farb fotokatalitycznych	318
K. ISKRA, S. MIODOŃSKI, Dezintegracja osadu nadmiernego - dobra praktyka czy konieczność?.....	326
S. JANISZEWSKA, A. JODŁOWSKI, Wpływ elektrokoagulacji na eliminację <i>E. Coli</i> z szarej wody podczas dezynfekcji podchlorynem sodu.....	337
K. JAWOREK, M. CZAPLICKA, M. BĄK, Oznaczanie wybranych związków arsenoorganicznych za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej i chromatografii gazowej.....	346
T. JÓŹWIĄK, U. FILIPKOWSKA, P. SZYMCZYK, K. KOCHAN, Usuwanie barwników z roztworów wodnych na modyfikowanym zeolicie.....	360
K. KACAPER, W. DOBICKI, Ocena stopnia skażenia metalami ciężkimi wybranych mokradel leśnych na terenie Dolnego Śląska	369
A. KAMIŃSKA, M. JĘDRZEJCZAK, K. WOJCIECHOWSKI, Oznaczanie stopnia odbarwienia i zawartości chromu w roztworach barwników metalokompleksowych po ich adsorpcji na węglu aktywnym	378
B. KAROLINCZAK, Gospodarowanie nieczystościami ciekłymi w Polsce.....	387
A. KILISZCZYK, M. RYTEL, S. RUSSEL, Wpływ metabolitów wybranych szczepów myksobakterii na wskaźniki maksymalnej wydajności kwantowej życicy trwałej.....	397
I. KŁODOWSKA, J. RODZIEWICZ, P. SZYMCZYK, K. OSTROWSKA, Wpływ oddziaływania prądu elektrycznego na proces autotroficznej denitryfikacji w reaktorze bioelektrochemicznym z unieruchomioną biomasa.....	403
M. KOSTKA, A. ZAJĄC, Systemy wentylacji mechanicznej nawiewno-wywiewnej w budownictwie jednorodinnym.....	414

A. KRUTKO, J.A. WIŚNIEWSKI, M. MOŁCZAN, Ocena wpływu wybranych anionów na skuteczność usuwania substancji organicznych z wody z wykorzystaniem magnetycznej żywicy anionowymiennej MIEX®	423
J. KUBICZ, Zanieczyszczenia bakteriologiczne w subekosystemie mikrowarstwy przypowierzchniowej Zbiornika Mietkowskiego.....	433
J. KUJAWSKA, Sposoby zagospodarowania i utylizacji zwiercin powstających przy poszukiwaniu gazu łupkowego.....	441
K. KUPCZYK, M. DĘBOWSKI, M. ZIELIŃSKI, M. ROKICKA, A. MIELCAREK, Glony jako potencjalne źródło energii odnawialnej (OZE).....	451
M. KUTYŁOWSKA, Benchmarking w sektorze wodociągów na przykładzie wybranych wskaźników.....	457
M. KWIATKOWSKA, M. KOZŁOWSKI, Polimerowe membrany do filtracji wody otrzymane metodą elektroprzędzenia.....	466
A. LANDWÓJTOWICZ, Wpływ zagospodarowania przestrzennego terenu na zawartość związków azotowych w wodzie podziemnej ujęcia „Grotowice”.....	475
J. LUDWICZAK, M. KOZŁOWSKI, Spienianie odpadowych tworzyw sztucznych.....	489
P. ŁOBODZIN, J. RAJEWSKI, Transport jonów Cr(III) w układzie z dwuprzenośnikową membraną ciekłą.....	494
J. MAŁYSZKO, Charakterystyka ichtiologiczna w rzece Nysa Łużycka w województwie lubuskim.....	501
M. MARCINKOWSKA, W. DOBICKI, Bioakumulacja metali ciężkich w tkankach ryb z rzeki Baryczy.....	511
M. MAZURCZAK, I. SÓWKA, Stan poszukiwań gazu łupkowego w Polsce.....	520
J. MAZUREK, K. BALDY- CHUDZIK, Wykorzystanie analizy statystycznej ilorazu szans (odds ratio) w badaniach wielolekooporności.....	528
A. MIELCAREK, J. RODZIEWICZ, K. KUPCZYK, M. ROKICKA, Wpływ rodzaju zewnętrznego źródła węgla organicznego na szybkość denitryfikacji.....	543
P. MIKOS-STUDNICKA, Zintegrowane analizy ilości i jakości odpływu wód deszczowych w zlewni Potoku Strzyża w czasie opadów nawalnych w Gdańsku.....	552
U. MILLER, I. SÓWKA, M. SKRĘTOWICZ, Zastosowanie surfaktantów w biotechnologii środowiska.....	564
M. MROWIEC, K. PLUTA, Sterowanie przepływem w kanalizacji półrozdzielczej.....	571
M. NIESOBSKA, Zarys zagrożeń spowodowanych odwodnieniem budowlanym na terenach zurbanizowanych.....	584
A. NOWACKA, M. WŁODARCZYK-MAKUŁA, Usuwanie wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z wody w procesie koagulacji.....	593
M. NOWAKOWSKA, A. KOTOWSKI, B. KAŻMIERCZAK, Wybór pilotowej zlewni deszczowej do badań symulacyjnych działania kanalizacji we Wrocławiu.....	608
P. OLESIAK, L. STĘPNIAK, Metody intensyfikacji procesu sorpcji w uzdatnianiu wody.....	621
K. OSTROWSKA, J. RODZIEWICZ, A. GRALA, I. KŁODOWSKA, Wpływ zasolenia ścieków na usuwanie azotu na granulacie typu LECA.....	635
Ł. PACHURKA, I. SÓWKA, M. FORTUNA, A. ZWOŹDZIAK, Analiza stężeń i składu pyłu zawieszonego na wybranych obszarach województwa dolnośląskiego.....	646
M. POGORZELEC, K. PIEKARSKA, Zastosowanie syntetycznych błon półprzepuszczalnych w monitoringu organicznych mikrozanieczyszczeń wody.....	654
M. PUCHLIK, Ocena efektywności przydomowej oczyszczalni hydrofitowej.....	660
M. PUCHLIK, K. IGNATOWICZ, Porównanie wybranych rozwiązań przydomowych oczyszczalni ścieków.....	669

P. ROKICKA, A. MARKOWSKA-SZCZUPAK, A.W. MORAWSKI, Wpływ ditlenku tytanu aktywowanego światłem widzialnym na aktywność enzymatyczną grzybów pleśniowych.....	681
M. ROKICKA, M. ZIELIŃSKI, M. DĘBOWSKI, K. KUPCZYK, A. MIELCAREK, Optymalizacja hodowli alg w kierunku zwiększenia efektywności konwersji CO ₂ w biomasę - przegląd metod sekwestracji.....	688
K. RUCKA, M. MAŃCZAK, P. BALBIERZ, Badania technologiczne oczyszczania ścieków z przemysłu cukierniczego metodą osadu czynnego.....	699
J. RYSCHKA, Analiza procesu biologicznego oczyszczania ścieków w warunkach ich nierównomiernego dopływu i zróżnicowanego składu na wybranym przykładzie.....	707
K. SADOWIEC, B. ZIELIŃSKA-POLIT, S. RUSSEL, Ocena liczebności bakterii <i>Pseudomonas fluorescens</i> w powietrzu w wybranym budynku inwentarskim.....	719
J. SKOWROŃSKI, Metodyka oceny właściwości przeciwdrobnoustrojowych modyfikowanych membran filtracyjnych.....	726
L. SŁAWIK-DEMBICZAK, A. KWARCIAK-KOZŁOWSKA, Oznaczenie potencjału troficznego wód kanału odpływowego oczyszczalni ścieków metodą testów glonowych.....	735
M. SMOL, M. WŁODARCZYK-MAKUŁA, J. BOHDZIEWICZ, K. MIELCZAREK, D. WŁÓKA, Zastosowanie koagulacji oraz odwróconej osmozy do usuwania zanieczyszczeń ze ścieków przemysłowych.....	747
P. SOBCZYŃSKI, I. SÓWKA, A. NYCH, Emisja siarkowodoru jako wskaźnik uciążliwości zapachowej oczyszczalni ścieków.....	760
A. SOBIAŃSKA-TUREK, K. SOBIAŃSKA, I. PASIECZNIK, Metody zateżnienia ciekłych odpadów promieniotwórczych.....	770
B. SOCHACKA, Rozwiązywanie problemów z obszaru ochrony środowiska w dialogu z interesariuszami na przykładzie problematyki przyrody w mieście.....	780
J. STRUK-SOKOŁOWSKA, Ocena efektywności pracy oczyszczalni ścieków w Siemiatyczach....	789
J. STRUK-SOKOŁOWSKA, Specjacja materii organicznej za pomocą ChZT w ściekach na wybranym przykładzie.....	807
A. SULICH, K. JAKUBOWSKI, Flora torfowiska w rezerwacie Torfowisko Borówki w gminie Gromadka.....	821
A. SULICH, M. KABSCH-KORBUTOWICZ, Wykorzystanie skrobi ziemniaczanej jako naturalnego flokulantu w procesach oczyszczania wód powierzchniowych.....	829
Ł. SZALAŁATA, B. ŻÓLKIEWSKA, Ekorozwój Wrocławia i Dolnego Śląska w zakresie implementacji odnawialnych źródeł energii.....	836
S. SZCZEŚNIAK, E. PRZYDRÓŻNY, A. PELECH, J. WALASZCZYK, Rozkład temperatury powietrza w niewentylowanej hali technologicznej.....	848
S. SZERZYNA, Wpływ korekty odczynu na efekty zagęszczania osadów powstających w różnych układach oczyszczania wody.....	859
D. SZYMAŃSKI, J. DUNALSKA, R. BRZOZOWSKA, J. SIĘŃSKA, R. ZIELIŃSKI, Ocena stanu troficznego jezior miejskich Olsztyna na podstawie indeksu Carlsona.....	872
P. SZYMCZYK, U. FILIPKOWSKA, T. JÓŻWIAK, I. KŁODOWSKA, Wykorzystanie biomasy glonów do usuwania barwy z roztworów wodnych.....	881
K. TARASEWICZ, Adaptacja inwazyjnych gatunków ichtiofauny w wodach Zatoki Gdańskiej na przykładzie <i>Neogobius melanostomus</i>	895
A. TRUSZ-ZDYBEK, D. DOBROWOLSKI, A. SZYMCZYCHA-MADEJA, Rola nitkowatych bakterii żelazowych i manganowych oraz grzybów w formowaniu biofilmu w systemach dystrybucji wody.....	904
A. TUREK, M. WŁODARCZYK-MAKUŁA, Usuwanie 3-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych ze ścieków przemysłowych w procesie katalitycznego utleniania.....	912

M. TYGIELSKA, B. TRYBA, Wpływ domieszkowania WO_3 do TiO_2 na poprawę jego zdolności fotokatalitycznych	922
A. URBANOWSKA, M. KABSCH-KORBUTOWICZ, Wtórne zanieczyszczenie wody w procesie wymiany jonowej stosowanej do usuwania naturalnych substancji organicznych	932
M. WADOWIKOWSKI, Wskaźnikowa ocena struktury opadów atmosferycznych w zlewni rzecznej Widawy	943
K. WIŚNIK, H.G. SABINIAK, Zastosowanie okrągłego ożebrowania rur grzewczych w ogrzewaniu podłogowym.....	957
D. WŁÓKA, M. KACPRZAK, M. SMOL, Badanie wpływu skażenia WWA na parametry fizykochemiczne gleby	965
K. WÓJCIK, M. WADOWIKOWSKI, Współczesne metody instrumentalnego pomiaru prędkości przepływu wody w korytach otwartych	978
W. WÓJCIK, Charakterystyka odpadów komunalnych w oparciu o badania morfologiczne odpadów dla miasta Rzeszowa.....	994
U. WYDRO, E. WOŁEJKO, A. BUTAREWICZ, T. ŁOBODA, Warunki i możliwości wykorzystania komunalnych osadów ściekowych do nawożenia trawników miejskich.....	1014

Ewa BADOWSKA*

WYSTĘPOWANIE SUBSTANCJI ROPOPOCHODNYCH W ŚCIEKACH DESZCZOWYCH POCHODZĄCYCH Z WYBRANYCH ZLEWNI ZURBANIZOWANYCH

W treści artykułu przedstawiono wyniki badań oznaczania poziomu stężeń zanieczyszczeń trafiających do środowiska ze ściekami deszczowymi. Podstawę do wyboru punktów poboru stanowiło Rozporządzenie Ministra Środowiska [10], w którym określono wartość dopuszczalną (15 mg/dm^3) węglowodorów ropopochodnych w ściekach deszczowych i roztopowych odprowadzanych do środowiska z powierzchni zanieczyszczonych (na przykład z powierzchni przemysłowych, miast, dróg). Z obszaru Łodzi wytypowano trzy zlewnie różniące się sposobem zagospodarowania i użytkowania. W ten sposób dysponowano próbkami ze zlewni mieszkaniowej (zlewnia Liściasta), przemysłowej (zlewnia Dąbrowa) z systemu kanalizacji deszczowej oraz ze zlewni mieszkaniowej (zlewnia J-1) skanalizowanej w systemie kanalizacji ogólnospławnej. Dodatkowo wytypowano sześć zlewni drogowych na terenie Łodzi z podziałem na zlewnie zlokalizowane w: dzielnicy mieszkaniowej, przy stacji paliw albo zajezdni autobusowej. W każdym przypadku oznaczono również stężenie ChZT i zawiesin. Przedstawione wyniki obejmują dane z kilku zjawisk opadowych z uwzględnieniem czynników przypadkowych mogących wpływać na stężenie węglowodorów ropopochodnych w ściekach deszczowych (natężenie opadu, liczba dni pogody suchej poprzedzającej opad).

1. WSTĘP

Zanieczyszczenie środowiska, które ciągle wzrasta, stanowi obecnie poważny problem. W związku z tym, powszechnie zwraca się uwagę na wszelkiego rodzaju szkodliwe związki, które mogą potencjalnie negatywnie wpływać na środowisko. Wczesne rozpoznanie i kontrolowanie zagrażających środowisku czynników daje możliwości zminimalizowania ich niekorzystnego oddziaływania.

* Politechnika Łódzka, Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych, Al. Politechniki 6, 90-924 Łódź.

Wody opadowe ulegają zanieczyszczeniu już w atmosferze, dalsze znaczne pogarszanie się ich jakości spowodowane jest splukiwaniem zanieczyszczeń z powierzchni uszczelnionych takich jak dachy, chodniki, parkingi, place i jezdnie. W zależności od rodzaju powierzchni wody opadowe zostają skażone w różnym stopniu. W czasie opadu trafiają do systemu kanalizacji deszczowej lub ogólnospławnej. W przypadku kanalizacji deszczowej ścieki kierowane są do różnego typu zbiorników retencyjno-sedymentacyjnych i do wód powierzchniowych, natomiast w przypadku sieci ogólnospławnej nadmiar ścieków odprowadzany jest przelewami burzowymi bezpośrednio do odbiornika. W Rozporządzeniu Ministra Środowiska [10], w którym mowa o zanieczyszczeniu wód opadowych i roztopowych, jednym z limitowanych wskaźników jest poziom zanieczyszczenia w postaci węglowodorów ropopochodnych. Ich ilość nie powinna przekraczać 15 mg/dm^3 w ściekach wprowadzanych do wód lub do ziemi z powierzchni zanieczyszczonych, do których zaliczone są na przykład powierzchnie terenów przemysłowych, składowych, baz transportowych, miast, dróg. Zgodnie z tymi zapisami wybrano obszary miejskie, z których w ściekach deszczowych i ogólnospławnych oznaczono stężenie węglowodorów ropopochodnych. Przeprowadzone badania miały na celu nie tylko wyznaczenie poziomu stężeń tych zanieczyszczeń, ale także określenie ewentualnego wpływu czynników przypadkowych, takich jak natężenie opadu oraz liczba dni pogody suchej przed opadem, na ilość oznaczanych węglowodorów ropopochodnych w ściekach.

1.2. CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH ZLEWNI

Z obszaru Łodzi wytypowano trzy zlewnie: dwie miejskie mieszkaniowe (Liściasta, Rogozińskiego) oraz przemysłowo-usługową (Dąbrowa). Z terenu zlewni Liściasta i Dąbrowa ścieki odprowadzane są systemem kanalizacji rozdzielczej, natomiast ze zlewni Rogozińskiego ścieki trafiają do systemu ogólnospławnego. Dodatkowo wyróżniono sześć zlewni drogowych na terenie miasta, zlokalizowanych typowo na terenie mieszkaniowym, przy stacji paliw oraz przy zajezdni autobusowej.

Zlewnia Liściasta zaklasyfikowana jako obszar mieszkaniowy obejmuje teren o powierzchni 11,9 ha. W rejonie tym dominują budynki jedno i wielorodzinne. Pozostałe zabudowania stanowią drobne punkty handlowo-usługowe. Ścieki deszczowe z terenu zlewni kierowane są do zbiornika retencyjno-sedymentacyjnego, a następnie do rzeki Sokołówki.

Zlewnia Dąbrowa uznana za zlewnię o charakterze przemysłowo-usługowym zajmuje obszar 340 ha. Kiedyś teren ten stanowił część przemysłową Łodzi, natomiast obecnie w związku z upadkiem niektórych gałęzi przemysłu nastąpiło częściowe przekształcenie tego rejonu na tereny usługowe. Obiekty charakterystyczne usytuowane na terenie zlewni to elektrociepłownia EC-4 posiadająca własną bocznice kolejową, a także magazyny i stacje rozładunkowe wielu firm. Ścieki deszczowe odprowadzane są do zbiornika retencyjno-sedymentacyjnego, a następnie do rzeki Olechówki.

Zlewnia Rogozińskiego zlokalizowana w pobliżu centrum miasta jest obszarem intensywnie zagospodarowanym. Większość zabudowy to budynki wielorodzinne. W rejonie tym znajdują się wszystkie niezbędne obiekty infrastruktury miejskiej (szkoły, przedszkola, ośrodki zdrowia). Cały obszar zajmuje powierzchnię około 211 ha. W trakcie długotrwałych lub intensywnych opadów nadmiar ścieków ogólnospławnych kierowany jest przelewem burzowym do rzeki Jasień.

2. ZAKRES ANALIZ

Podstawowym badanym wskaźnikiem zanieczyszczeń był indeks oleju mineralnego, który określa stężenie węglowodorów ropopochodnych. Analizy zostały przeprowadzone zgodnie z normą PN-EN ISO 9377-2: Jakość wody. Oznaczanie indeksu oleju mineralnego [9]. Badania zrealizowano dzięki wykorzystaniu techniki chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (FID).

Pozostałe wykonane badania dotyczyły wyznaczenia w ściekach deszczowych stężenia ChZT i zawiesin.

W przypadku zlewni z systemem kanalizacji rozdzielczej ścieki pobierane były na dopływie do osadników, natomiast w przypadku kanalizacji ogólnospławnej analizowano ścieki z przelewu burzowego. W opisywanych przypadkach próbki pobierano wraz ze zmianą natężenia przepływu lub w określonym przedziale czasowym (zlewnia Dąbrowa). Dla zlewni drogowych ścieki pobierano po jednej próbie dla każdego zjawiska na dopływie do wpustów deszczowych.

3. PRZEDSTAWIENIE WYNIKÓW

3.1. ZLEWNIA LIŚCIASTA

Wyniki analiz dla zlewni Liściasta obejmują sześć zjawisk opadowych. Poszczególne opady charakteryzują się bardzo zróżnicowanym natężeniem, czasem trwania i liczbą dni pogody suchej poprzedzającej opad. Najkrótszy opad trwający 10 minut i jednocześnie najbardziej intensywny ($q_{\text{MAX}}=96,23 \text{ dm}^3/\text{s}\cdot\text{ha}$) wystąpił dnia 12.07.2012. Opad najdłuższy trwał ponad 10 h i wystąpił po najdłuższym 8 dniowym okresie pogody suchej. Opad najsłabszy charakteryzował się maksymalnym natężeniem wynoszącym jedynie $3,5 \text{ dm}^3/\text{s}\cdot\text{ha}$; z kolei dla jednego z opadów w ogóle nie wystąpił okres suchej pogody. Mimo tak dużego zróżnicowania czynników przypadkowych mogących wpływać na stężenie zanieczyszczeń w ściekach deszczowych stężenie węglowodorów ropopochodnych mieściło się dla większości próbek w zakresie od

0,45 mg/dm³ do 1,05 mg/dm³. Jedynie w jednej próbce oznaczono wartość indeksu oleju mineralnego równą 1,6 mg/dm³. W tym przypadku przyczyną mogło być zarówno duże natężenie opadu ($q_{\text{MAX}}=80,03 \text{ dm}^3/\text{s}\cdot\text{ha}$) oraz liczba dni pogody suchej wynosząca 2 doby.

W żadnym z analizowanych opadów nie wystąpiło zjawisko spływu pierwszej fali zanieczyszczeń oraz nie wychwycono podobieństwa pomiędzy zmianami stężenia ChZT i zawiesin, a stężenia węglowodorów ropopochodnych w czasie. Ładunki zanieczyszczeń ropopochodnych doprowadzone do zbiornika mieściły się w poszczególnych zjawiskach w zakresie od 0,01 kg do 0,41 kg.

3.2. ZLEWNIA DĄBROWA

Dla zlewni Dąbrowa przeanalizowano trzy zjawiska opadowe. Tylko jedno zjawisko przekroczyło natężenie opadu wynoszące 15 dm³/s·ha, jednakże stężenia węglowodorów ropopochodnych ze wszystkich opadów mieściły się w granicach od 0,55 mg/dm³ do 1,65 mg/dm³. Spływy z opisywanej zlewni charakteryzowały się zwiększonym stężeniem węglowodorów ropopochodnych i ChZT w końcowej fazie dopływu do osadnika, co spowodowane było dopływem ścieków z obszaru elektrociepłowni EC-4. W analizowanych spływach nie wystąpiło zjawisko pierwszej fali spływu zanieczyszczeń. Mimo wystąpienia niewielkich stężeń węglowodorów ropopochodnych maksymalny ładunek jaki został doprowadzony do zbiornika z jednego ze zjawisk opadowych wyniósł aż 22,22 kg.

3.3. ZLEWNIA ROGOZIŃSKIEGO

Dla obszaru zlewni Rogozińskiego (J-1) przeanalizowano dziewięć zjawisk opadowych aktywujących przelew burzowy. Jeden ze spływów zawierał wody roztopowe. Stężenia węglowodorów ropopochodnych mieściły się w zakresie od 0,25 mg/dm³ do 5,05 mg/dm³, przy czym w spływach roztopowych maksymalna wartość wyniosła 3,35 mg/dm³. Mimo iż w spływach roztopowych maksymalne stężenie nie osiągnęło wyższej wartości, niż w spływach opadowych, to bardzo istotne jest wystąpienie w znacznej części próbek ścieków roztopowych wyższych stężeń węglowodorów ropopochodnych, niż w spływach z samych opadów. W niektórych przypadkach wystąpiło podobieństwo między zmianami stężenia indeksu oleju mineralnego, a zmianami stężenia ChZT i zawiesin. Mimo tego nie można powiedzieć, aby istniała określona wspólna cecha spływu tych zanieczyszczeń. Okres bezdeszczowy dla danej zlewni ma znaczenie jedynie wtedy, kiedy jest bardzo krótki (kilkugodzinny). Wtedy stężenie węglowodorów ropopochodnych jest znacznie niższe i dla opadu spełniającego ten warunek było w zakresie od 0,25 mg/dm³ do 0,95 mg/dm³. Dla kilku opadów wystąpiło zjawisko spływu pierwszej fali zanieczyszczeń, jednakże generalnie prze-

ważał brak tego zjawiska. Ładunek odprowadzony do odbiornika był znacznie zróżnicowany, gdyż spływy z dwóch zjawisk wniosły do środowiska odpowiednio 17,20 kg i 17,88 kg, natomiast w większości ładunek był niewielki, a minimalnie wyniósł 0,28 kg.

3.4. ZLEWNIE DROGOWE

Badania spływów z nawierzchni drogowych obejmowały początkowy dopływ do wpustów deszczowych. Dla każdego z sześciu punktów poboru, w całym okresie prowadzenia badań, wykonano dziesięć próbek. Badania objęły również zjawisko roztopów. Poniższa tabela przedstawia maksymalne i minimalne wartości stężeń węglowodorów ropopochodnych dla każdej lokalizacji.

Tabela 1. Zestawienie minimalnych i maksymalnych stężeń węglowodorów ropopochodnych dla każdego miejsca poboru próbek.

Charakterystyka zlewni (lokalizacja)	Min. stężenie IOM (mg/dm ³)	Max. stężenie IOM (mg/dm ³)
mieszkańcowa 1	0,45	1,85
mieszkańcowa 2	0,15	3,15
przy stacji paliw 1	0,30	4,90
przy stacji paliw 2	0,45	1,90
przy zajezdni autobusowej 1	0,40	1,90
przy zajezdni autobusowej 2	0,85	7,25

Z przedstawionej tabeli 1 widać, że najwyższe stężenia węglowodorów ropopochodnych wystąpiły dla zlewni przy stacji paliw 1 i dla zlewni przy zajezdni autobusowej 2. W przypadku obu lokalizacji oprócz obiektów charakterystycznych takich jak stacja paliw i zajezdnia autobusowa znajdują się miejsca postoju pojazdów. Dodatkowo dla tych dwóch obszarów najwyższe stężenie węglowodorów ropopochodnych wystąpiło dla spływów roztopowych. Różnice w wartościach stężeń IOM dla dwóch punktów z zajezdnią autobusową wynikają z natężenia ruchu pojazdów.

W przypadku przeprowadzonych analiz ChZT i zawiesin nie wystąpiła zależność wiążąca wartości ich stężeń ze stężeniem węglowodorów ropopochodnych.

4. PODSUMOWANIE

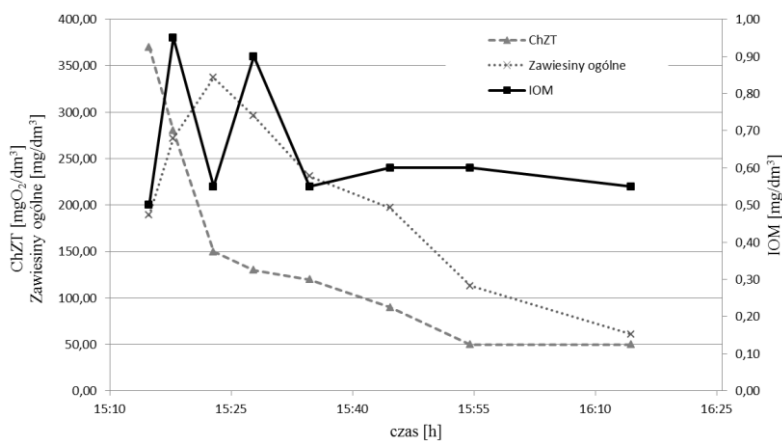
W żadnej próbce ścieków, bez względu na pochodzenie, nie wystąpiło stężenie węglowodorów ropopochodnych wyższe niż 15 mg/dm³, które jest wartością graniczną

ną podaną w stosownym Rozporządzeniu Ministra Środowiska [10]. Najwyższe stężenie wystąpiło dla zlewni drogowej przy zajezdni autobusowej i wyniosło $7,25 \text{ mg/dm}^3$.

Zakresy wartości stężeń węglowodorów ropopochodnych z poszczególnych zlewni zawierają się w podobnych granicach. Należy jednak zwrócić uwagę na średni poziom tych zanieczyszczeń, gdyż w niektórych przypadkach wysokie stężenia występowały jednorazowo.

Bardzo istotne z punktu widzenia ochrony środowiska jest obliczanie rzeczywistego ładunku, zamiast podawania wartości stężeń zanieczyszczeń. W ten sposób można wykazać, że zlewnią, z której do środowiska trafiła znaczna ilość szkodliwych związków jest zlewnia Dąbrowa, na terenie której znajdują się zakłady przemysłowe i elektrociepłownia EC-4. Z kolei ze zlewni Liściasta do odbiornika trafiło niewiele zanieczyszczeń ropopochodnych, dlatego jest to zlewnia niewielka i najmniej zanieczyszczona.

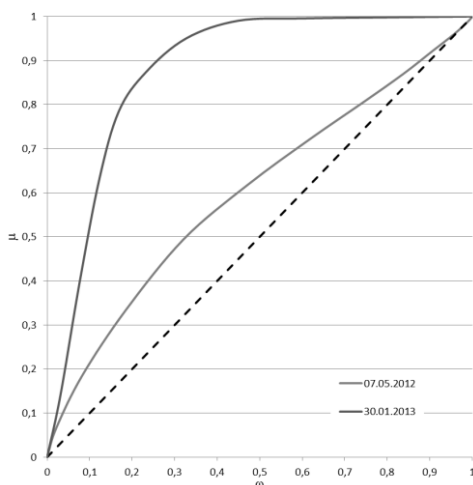
Mimo próby wyznaczenia ewentualnego występowania zależności między wartościami stężeń ChZT, zawiesin i IOM nie ustalono podobieństw w spłukiwaniu tych zanieczyszczeń z powierzchni zlewni. Poniższy wykres przedstawia zmiany stężenia ChZT, zawiesin ogólnych i IOM podczas dopływu do osadnika dnia 12.07.2012 z terenu zlewni Liściasta.



Rys. 1. Zmiany stężenia ChZT, zawiesin ogólnych i IOM w czasie dopływu do osadnika zlokalizowanego na terenie zlewni Liściasta dnia 12.07.2012

Pierwsza fala spływu zanieczyszczeń szeroko interpretowana oraz opisywana przez różnych autorów [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12] dotycząca zawartości zanieczyszczeń w początkowym spływie wód deszczowych w przypadku węglowodorów ropopochodnych z badanych zlewni występowała niezwykle rzadko. W przeprowadzonych analizach pierwsza fala spływu zanieczyszczeń wyznaczana była zgodnie z założeniami przedstawionymi w [13] i wystąpiła jedynie w kilku przypadkach dla zlewni

Rogozińskiego. Poniższy wykres przedstawia zjawisko pierwszej fali splywu dla zlewni J-1.



Rys. 2. Zjawisko pierwszej fali splywu zanieczyszczeń jako wskaźnika ropopochodnych, które wystąpiło w ściekach z przelewu burzowego ze zlewni J-1 w dniach 07.05.2012 i 30.01.2013

Na ilość zanieczyszczeń ropopochodnych w splywach wód deszczowych ma wpływ wiele czynników. Najważniejsze jest zagospodarowanie danego obszaru, jednak znaczenie mają również czynniki przypadkowe, takie jak natężenie opadu, liczba dni pogody suchej, a nawet natężenie opadu poprzedzającego.

W przypadku badań splywów z mniejszych zlewni istnieje możliwość wytypowania punktu największej emisji zanieczyszczeń ropopochodnych. W badaniach prowadzonych na większym obszarze występuje mieszanie się ścieków z czystych nawierzchni z tymi bardziej zanieczyszczonymi, co utrudnia wskazanie powierzchni o największym udziale w wartości indeksu oleju mineralnego.

W świetle uzyskanych wyników należy ponownie przeanalizować celowość stosowania separatorów ropopochodnych na kanalizacji deszczowej dla większości zlewni na obszarach miejskich.

LITERATURA

- [1] BACH P.M., MCCARTHY D.T., DELETIC A., *Redefining the stormwater first flush phenomenon*, Water Research, 2010, 44, 2487-2498.
- [2] BARCO J., PAPIRI S., STENSTROM M.K., *First flush in a combined sewer system*, Chemosphere, 2008, 71, 827-833.
- [3] BERTRAND-KRAJEWSKI J.L., CHEBBO G., SAGET A., *Distribution of pollutant mass vs volume in stormwater discharges and the first flush phenomenon*, Water Research, 1998, Vol. 32, 8, 2341-2356.

- [4] DELETIC A., *The first flush load of urban surface runoff*, Water Research, 1998, Vol. 32, 8, 2462-2470.
- [5] GUPTA K., SAUL A.J., *Specific relationships for the first flush load in combined sewer flows*, Water Research, 1996, Vol. 30, 5, 1244-1252.
- [6] LARSEN T., BROCH K., ANDERSEN M.R., *First flush effects in an urban catchment area in Aalborg*, Water Science and Technology, 1998, Vol. 37, 1, 251-257.
- [7] LEE H. i inni, *Sesonal first flush phenomenon of urban stormwater discharges*, Water Research, 2004, 38, 4153-4163.
- [8] LEE J.H. i inni, *First flush analysis of urban storm runoff*, The Science of the Total Environment, 2002, 293, 163-175.
- [9] POLSKA NORMA PN-EN ISO 9377-2, *Jakość wody. Oznaczanie indeksu oleju mineralnego, Część 2: Metoda z zastosowaniem ekstrakcji rozpuszczalnikiem i chromatografii gazowej*, Warszawa, 2003.
- [10] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA Z DNIA 24 LIPCA 2006 R, *W sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego*, dz. Ustaw nr 137 poz. 984 z późn. zmianami.
- [11] SAGET A., CHEBBO G., BERTRAND-KRAJEWSKI J.L., *The first flush in sewer systems*, Water Science and Technology, 1996, Vol. 33, 9, 101-108.
- [12] SAGET A., CHEBBO G., DESBORDES M., *Urban discharges during wet weather: What volumes have to be treated*, Water Science and Technology, 1995, Vol. 32, 1, 225-232.
- [13] ZAWILSKI M., BRZEZIŃSKA A., *Występowanie zjawiska pierwszej fali w kanalizacji ogólnospławnej na przykładzie Łodzi*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2004, 12, 419-424.

THE OCCURANCE OF PETROLEUM SUBSTANCES IN STORMWATER FROM SELECTED DRAINAGE URBAN AREA

In the paper the results of the determination of the level of pollutants concentration directing into the environment with stormwater are presented. The basis for the selection of sampling sites was the Directive of the Minister of the Environment [2] which defines the limit value (15 mg/dm^3) of petroleum hydrocarbons in stormwater and snowmelt water which are carried into the environment from contaminated surface (for example industrial, residential and road areas). In the area of Lodz three different drainage areas were selected. The drainage areas differ regarding their land use. Therefore, samples from a residential catchment (Liściasta catchment), industrial (Dąbrowa catchment) from separate drainage systems and a residential catchment (J-1 catchment) from combined sewerage system were available. In addition, six drainage road areas in the city divided into drainage areas located in a residential area, at a petrol station and a bus depot were selected. In each case, the COD and total suspended solids concentration was also determined. The results include data from several rain events. Moreover, they take into consideration different factors affecting the concentration of petroleum hydrocarbons in the stormwater run-off (intensity of precipitation, length of dry weather period).

Taking everything into account the value of the concentration of the petroleum hydrocarbons in stormwater is on low level and it should be consider if the petroleum substances separators are necessary in some sewage systems.

Dawid BANDZIERZ*

OCENA MOŻLIWOŚCI STOSOWANIA SOND ON-LINE W SYSTEMIE KANALIZACJI OGÓLNOŚPŁAWNEJ

W artykule przedstawiono możliwość stosowania sond on-line do pomiaru stężenia wybranych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach surowych. Mianowicie, wykazano możliwość stosowania sond w kanalizacji ogólnospławnej na przykładzie własnych doświadczeń jako użytkownika sond w kanale dopływowym do Grupowej Oczyszczalni Ścieków oraz kanale ogólnospławnym na wysokości przelewu burzowego J-1 w Łodzi. Krótko przedstawiono możliwości techniczne lokalizacji sond w kanałach, możliwości kalibracji i walidacji oraz opisano przydatność, w tym możliwości gromadzenia danych. Dodatkowo pokazano wybrane przykłady stosowania sond on-line w kanalizacji w innych krajach oraz przedstawiono zalety i wady płynące z ich stosowania.

1. WSTĘP

Stosowanie sond on-line do pomiaru stężeń wybranych wskaźników zanieczyszczeń w kanalizacji ogólnospławnej jest nowym podejściem do problemu monitoringu ścieków ogólnospławnych. Sondy on-line do tej pory stosowane były głównie do pomiaru stężeń zanieczyszczeń w przypadku wód rzecznych oraz ścieków oczyszczonych, ewentualnie na poszczególnych etapach oczyszczania do oceny prawidłowości procesu. W obecnej chwili pracuje się nad wypracowaniem rozwiązań umożliwiających pomiar stężeń wybranych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach surowych (najczęściej ogólnospławnych) na dopływie do oczyszczalni ścieków lub bezpośrednio w systemie kanalizacyjnym. Mierzonymi wskaźnikami zanieczyszczeń są najczęściej: zawiesiny ogólne, ChZT rozp. i azot amonowy. Dane są uzupełniane poprzez pomiar temperatury ścieków oraz strumienia objętości (natężenia) przepływu. Pomiary własne realizowano przy wykorzystaniu zestawu trzech sond pomiarowych produkcji firmy Hach Lange - sondy SOLITAX sc do pomiaru stężenia zawiesin ogólnych, sondy UVAS plus do pomiaru stężenia ChZT rozp. (jako SAK254)

* Instytut Inżynierii Komunalnej i Instalacji Budowlanych, Politechnika Łódzka, ul. Aleja Politechniki 6, 90-924 Łódź, dawid.bandzierz@p.lodz.pl

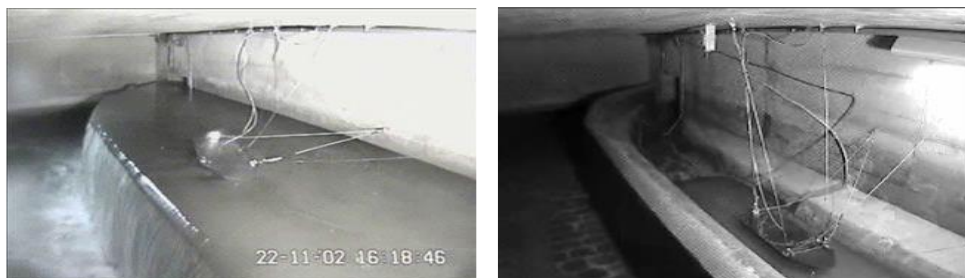
oraz czujnika amonowego NH_4D sc do pomiaru azotu amonowego. Próby wykorzystania sond on-line w innych krajach były prowadzone przy użyciu wyżej wymienionych sond lub sond produkcji firmy s-can [1]. Monitoring kanalizacji ogólnospławnej z wykorzystaniem sond on-line był prowadzony między innymi w Berlinie, Grazu, Kopenhadze i Lyonie. Przykładowo, w systemie kanalizacyjnym Lyonu, na czterech różnych zlewniach, zainstalowano w 2001 roku pięć zestawów sond on-line do pomiaru: pH, przewodności, temperatury, mętności i ChZT - jako stężenia SAK254 [2, 3, 8, 9].

2. STANOWISKO POMIAROWE

Sposób montażu sond on-line w systemach kanalizacyjnych ograniczają specyficzne warunki brzegowe, do których należą między innymi: rodzaj kanalizacji, spadek dna kanału, strumień przepływu, możliwości gromadzenia się osadów kanałowych, przepływ w warunkach tzw. suchej i mokrej pogody, możliwość i ryzyko pracy kanału pod ciśnieniem, zmienność stężeń wprowadzanych zanieczyszczeń oraz dynamika ich zmian.

W zależności od specyficznych uwarunkowań konstrukcji obiektu, w którym sondy on-line będą instalowane można umieszczać je bezpośrednio w kanale prowadzącym ścieki ogólnospławne lub stosować specjalne konstrukcje [2, 8]. Konstrukcje takie lokalizowane są głównie w oczyszczalniach ścieków w halach krat rzadkich. Naczelną ideą tworzenia takich konstrukcji jest lokalizacja sond pomiarowych poza kanałem dopływowym w oczyszczalni ścieków w celu ułatwienia eksploatacji zestawu sond pomiarowych. W tym celu jest tworzony specjalny przepływowy zbiornik o niewielkiej pojemności, w którym są zlokalizowane urządzenia pomiarowe. Ścieki ze stałym strumieniem są pompowane do zbiornika, a następnie z powrotem wprowadzane do systemu kanalizacyjnego.

Sondy on-line dają możliwość automatycznego pomiaru stężenia wybranych wskaźników zanieczyszczeń z wybranym przez eksploatatora krokiem czasowym. Najczęściej jest to interwał pomiędzy 1, a 5 minutami. Sondy mają możliwość gromadzenia danych w trybie rzeczywistym, dając eksploatatorowi sieci kanalizacyjnej dane na temat zmienności stężeń, w połączeniu z pomiarem przepływu, zmienności ładunków, czy niekontrolowanych zrzutów zanieczyszczeń. Nie jest możliwe, ani zebranie wystarczającej liczby danych do modelowania systemów kanalizacyjnych, ani skuteczne monitorowanie kanalizacji z wykorzystaniem metod polegających na ręcznym poborze prób i ich analitycznej analizie. Na poniższych rysunkach pokazano przykłady montażu sond on-line.



Rys. 1. Lokalizacja sond on-line firmy S-can umieszczonych na pływaku (pontonie) w burzowcu w systemie kanalizacji ogólnospławnej w Grazu [1, 2]



Rys. 2. Lokalizacja sond on-line firmy S-can w przepływowym zbiorniku z pompowym dopływem ścieków umieszczonym w hali krat rzadkich w Wiedniu [2]



Rys. 3. Lokalizacja sond on-line firmy Hach-Lange umieszczonych na pływaku (pontonie) w burzowcu w systemie kanalizacji ogólnospławnej w Łodzi [fot. własna]

Tabela 1. Wady i zalety lokalizowania sond w świetle kanału i w konstrukcjach specjalnych

Lokalizacja urządzeń pomiarowych (sond on-line)	
Kanał ściekowy (ponton)	Konstrukcja specjalna (zbiornik przepływowy)
Oznaczenie wartości stężenia bez opóźnienia, wysoka reprezentatywność danych	Oznaczenie wartości z niewielkim opóźnieniem, wysoka reprezentatywność danych
Brak konieczności montażu pompy ścieków, mniejsze zużycie energii	Konieczność montażu pompy tłoczącej ścieki do zbiornika przepływowego w sąsiedztwie kanału w oczyszczalni ścieków, podwyższone zużycie energii elektrycznej
Montaż sond do pontonu podwieszonoego do stropu kanału, ryzyko uszkodzenia lub urwania pływaka, niekiedy trudności związane z montażem sond (np. montaż czujnika amonowego w pozycji pionowej)	Sondy umieszczone w zbiorniku przepływowym, duże bezpieczeństwo konstrukcji, małe prawdopodobieństwo uszkodzenia urządzeń, wygoda i swoboda montażu sond on-line
Montaż sond wymaga wywiercenia otworów pod konstrukcje wspomagające w kanale, uszkodzenia kanału	Montaż w zbiorniku przepływowym nie wymaga naruszania konstrukcji kanału
W bezpośredniej okolicy stanowiska pomiarowego wymagana jest budowa kontenera na urządzenia pomiarowe	Panele odczytowe urządzeń pomiarowych można umieścić w hali, na której zlokalizowano zbiornik lub w szafie sterowniczej
Wymagana jest budowa przyłącza prądu	Brak konieczności budowy przyłącza prądu, możliwa konieczność instalacji podlicznika
Wymagane jest uzyskanie zgód właścicieli na lokalizację kontenera na urządzenia pomiarowe oraz ponoszenie kosztów związanych z użyczeniem terenu	Wymagana zgoda właściciela obiektu, w którym będą instalowane sondy on-line
Sondy muszą być regularnie czyszczone (zagrożenie zanieczyszczenia biofilmem)	Sondy muszą być regularnie czyszczone (zagrożenie zanieczyszczenia biofilmem)
Zaleca się montaż kompresora do czyszczenia sond	Zaleca się montaż kompresora do czyszczenia sond
Wymagana jest ścisła współpraca ze służbą eksploatującą kanalizację w celu każdorazowego czyszczenia i kontroli urządzeń w kanale – utrudniony nadzór	Wymagana jest przepustka do obiektu, gdzie zlokalizowano sondy, w celu samodzielnego czyszczenia i eksploatacji sond on-line – ułatwiony dozór
W celach konserwacji i naprawy urządzeń pomiarowych konieczny jest demontaż pontonu oraz kabli i wyjęcie go z kanału	Ułatwiony dostęp do urządzeń pomiarowych, prosty demontaż sond on-line

3. WYNIKI POMIARÓW

Sondy on-line stosowane w Łodzi służą do pomiaru stężeń zawiesin ogólnych – sonda SOLITAX sc, SAK254 – sonda UVAS plus oraz azotu amonowego – czujnik amonowy NH4D sc. Metodyka pomiaru została opisana w artykułach [5, 6].

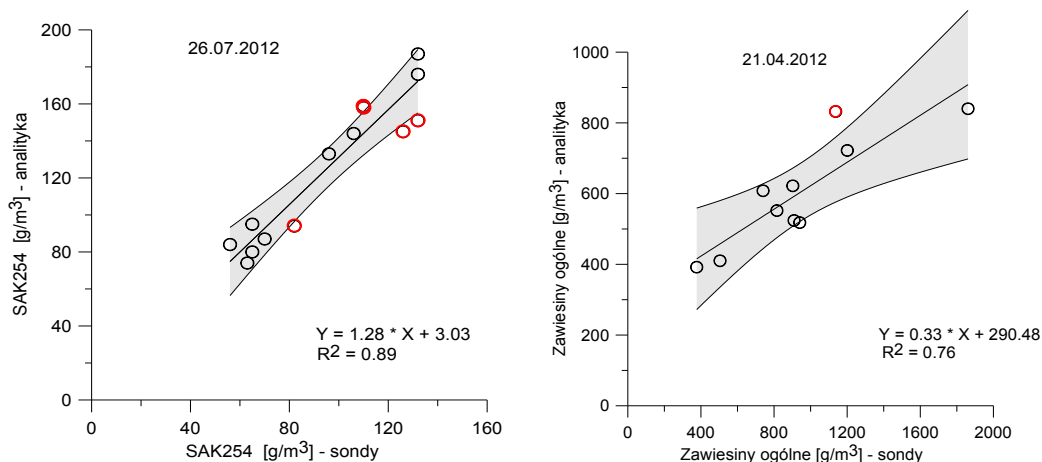
W prowadzonych badaniach wykorzystano kalibrację fabryczną urządzenia do pomiaru stężenia SAK 254. Istnieje jednak możliwość jej zmiany poprzez wprowadzenie współczynnika korelacji lub dwóch punktów matrycy. Sondę ponadto można skalibrować do pomiaru m. in. Chemicznego Zapotrzebowania Tlenu (ChZT), Ogólnego Węgla Organicznego (OWO), Rozpuszczonego Węgla Organicznego oraz Biochemicznego Zapotrzebowania na Tlen. W trakcie prowadzenia wstępnych badań w kanale głównym w hali krat rzadkich na dopływie do Grupowej Oczyszczalni Ścieków testowano możliwości kalibracji z wykonywaniem pomiaru ChZT całkowitego. Wyniki kalibracji były zadowalające. Po przeprowadzeniu serii badań własnych pozwalających sprawdzić w praktyce możliwości kalibracji zdecydowano się na pomiar SAK254, jako jednostki uniwersalnej, mającej szerokie odniesienie w literaturze i dającej możliwości porównywania danych.

Sondy SOLITAX nie kalibrowano. Wykorzystano kalibrację fabryczną urządzenia, którą uznano za wystarczającą. Sonda daje możliwość kalibracji z wykorzystaniem jednego współczynnika lub do 5 punktów matrycy.

W przypadku czujnika amonowego NH₄sc kalibrację wykonywano na podstawie oznaczonych analitycznie wartości azotu amonowego i potasu dla skrajnych oczekiwanych wartości stężeń. Sondę należy kalibrować po każdorazowej wymianie wkładu czujnika.

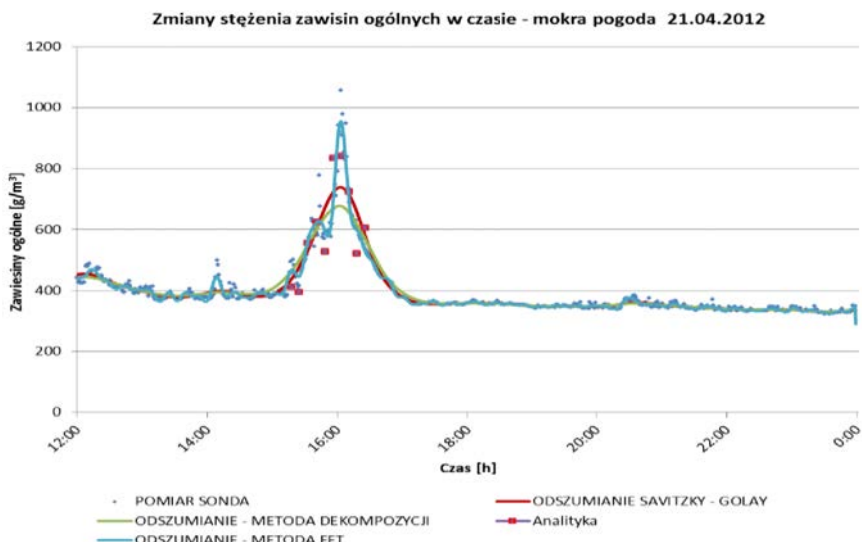
Zależności pomiędzy wartościami oznaczonymi analitycznie i zmierzonymi przez sondę pozwalają na wyznaczenie współczynników korelacji, które wpływają na poprawność danych pochodzących bezpośrednio z sond pomiarowych. Ponadto dla badanych korelacji wyznaczono przedziały ufności na poziomie 99. Bardziej szczegółowo metodykę kalibracji opisano w [9].

Na poniższych wykresach pokazano przebiegi linii trendu dla dwóch różnych zjawisk opadowych i wybranych wskaźników zanieczyszczeń. Szarym kolorem oznaczono zakres granic przedziału ufności, natomiast punktami czerwonymi wartości znajdujące się poza przedziałem ufności. Dla zjawiska z dnia 26.07.2012 (rys. 4 – po lewej) współczynnik R^2 wynosi 0,89, a poza przedziałem ufności znajduje się 5 z 14 punktów pomiarowych, natomiast w przypadku zjawiska z dnia 21.04.2012 (rys. 4 – po prawej) współczynnik R^2 wynosi 0,76, a poza przedziałem ufności znajduje się 1 punkt pomiarowy z 10.



Rys. 4. Zależność stężenia SAK254 pomierzonego sondą on-line od oznaczonego analitycznie (po lewej) oraz zależność stężenia zawiesin ogólnych pomierzonych sondą on-line od oznaczonych analitycznie (po prawej)

Na rysunku 5 przedstawiono przykładowy przebieg zmiany stężenia zawiesin ogólnych dla ścieków mokrej pogody. Na wykresie pokazano wygładzone przebiegi z wykorzystaniem trzech różnych metod odszumiania [10]. Czerwonymi punktami naniesiono wyniki analitycznej analizy próbek pobranych w wykorzystaniem samplera.



Rys. 5. Przykładowy przebieg zmian stężenia zawiesin ogólnych w czasie opadu w dniu 21.04.2012

Prowadzone analizy pozwalają na określenie między innymi ładunków odprowadzanych do odbiornika poprzez przelewy burzowe. W tabeli 2 pokazano ładunki określone na podstawie stężeń uzyskanych z sond on-line oraz przepływów w kanale burzowym uzyskanych z Zakładu Wodociągów i Kanalizacji w Łodzi.

Tabela 2. Ładunki zanieczyszczeń wprowadzanych do odbiornika przez przelew burzowy

Lp.	Data opadu	ChZT sol [kg]	NNH4 [kg]	Zawiesiny ogólne [kg]
1	31.03.2012	9	0.7	39
2	21.04.2012	88	5	412
3	07.05.2012	63	5.45	125
4	11.05.2013	29	3.20	235

4. WNIOSKI

Na podstawie prowadzonych badań oraz danych dostępnych w literaturze stwierdzono wysoką przydatność sond on-line do monitorowania jakości ścieków w systemach kanalizacji ogólnospławnej. W zależności od możliwości lokalizacji sond on-line w kanale dominują dwie techniki montażu: na pływakach bezpośrednio w kanale oraz w specjalnie projektowanych przepływowych naczyniach umieszczonych w bezpośrednim sąsiedztwie kanału (najczęściej w oczyszczalniach ścieków). Pod względem łatwości eksploatacji sond dogodniejszym sposobem montażu jest umieszczenie sond w zbiorniku poza kanałem. Na podstawie dwuletniej eksploatacji sond on-line w kanale ogólnospławnym stwierdzono, że odpowiednio dobrana konstrukcja kanału pozwala uniknąć uszkodzeń urządzeń pomiarowych.

Dane zbierane przez sondy przy zachowaniu reżimu związanego z poprawną eksploatacją (np. czyszczeniem) są wysokiej jakości i po odszumieniu pozwalają określić stężenia zanieczyszczeń mierzonymi wskaźnikami. Dane uzupełnione o pomiar strumienia objętości przepływu pozwalają na określenie ładunków zanieczyszczeń.

Dużą zaletą prowadzonych badań jest możliwość zgromadzenie bazy danych, niezbędnych do modelowania sieci kanalizacji ogólnospławnej. Sondy on-line są również znakomitą alternatywą dla badań analitycznych. Pozwalają na szybkie zbieranie dużych ilości danych przy okresowych tylko badaniach analitycznych mających na celu sprawdzenie stabilności kalibracji.

LITERATURA

- [1] HOCHEDLINGER M., Assessment of Combined Sewer Overflow Emissions, Graz, 2005.

- [2] GRUBER G., BERTRAND-KRAJEWSKI L., DE BENEDITIS J., HOCHENLINGER M., LETTL W., Practical aspects, experiences and strategies by using UV/VIS sensors for long-term sewer monitoring, *Water Practice & Technology*, 2006, Vol. 1, No. 1
- [3] ARNBJERG-NIELSEN K. Past, Present and future design of urban drainage systems with focus on Danish experience, *Water Science and Technology*, 2011, Vol. 63, No. 3, 527-535.
- [4] ZAWILSKI M. BRZEZIŃSKA A., BANDZIERZ D., BADOWSKA E., Dynamika zmian ilości i składu ścieków w kanalizacji na podstawie pomiarów on-line, *Gaz, woda i technika sanitarna*, 2011, Nr 11, 433-438.
- [5] BADOWSKA E., BANDZIERZ D., Przykłady z kalibracji i eksploatacji sond pomiarowych on-line do pomiarów stężeń zanieczyszczeń w ściekach ogólnospławnych, *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska 1 (pod redakcją Teodory M. Traczewskiej)*, Wrocław 2011, 19-28
- [6] BANDZIERZ D., Pierwsza fala splywu zanieczyszczeń – identyfikacja zjawiska na przykładzie GOŚ w Łodzi, *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska 2 (pod redakcją Teodory M. Traczewskiej)*, Wrocław 2012, 57-65
- [7] BRZEZIŃSKA A., BANDZIERZ D., Monitoring kanalizacji ogólnospławnej z wykorzystaniem sond on-line na przykładzie Łodzi, *Instal*, 2013, Nr 6, 55-58
- [8] HÄCK M., LORENZ U., Online load measurement in combined sewer system-possibilities of an integrated management of waste water transportation and treatment, *Water Science and Technology*, 2002, Vol. 45, No. 4-5, 421-428.
- [9] BRZEZIŃSKA A., BANDZIERZ D., Pomiary składu ścieków przy pomocy sond on - line – metodyka kalibracji, *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska 3 (pod redakcją Teodory M. Traczewskiej)*, Wrocław 2013, 75-84
- [10] BANDZIERZ D., Odszumianie danych pomiarowych z sond on-line, *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska 3 (pod redakcją Teodory M. Traczewskiej)*, Wrocław 2013, 35-41.

ASSESSMENT OF FEASIBILITY USE ON-LINE SENSORS IN COMINED SEWER SYSTEMS

This paper presents the possibility of using on-line sensors to measuring the concentration of selected indices of pollutants in raw sewage. Shown the possibility of using the on-line sensors in combined system on the example of own experience of use of on-line sensors in the inlet sewer to the Group Sewage Treatment Plant and the sewer at the height of the storm overflow J-1 in Lodz. Briefly present the technical capabilities on-line sensors locations in the sewers, the possibility of calibration and validation, and describes the relevance and feasibility of collecting the data. Additionally showing some examples of the use of probes on-line sensors in a sewer in other countries and shows the advantages and disadvantages of their application.

Marta BAŁK*, Marianna CZAPLICKA, Katarzyna JAWOREK

OZNACZANIE WYBRANYCH PBB ORAZ PBDE W SPRZĘCIE ELEKTRYCZNYM I ELEKTRONICZNYM

Opracowano procedurę analityczną oznaczania wybranych polibromowanych bifenyli (PBB) oraz polibromowanych eterów difenylowych (PBDE) z wykorzystaniem chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem wychwytu elektronów (GC - ECD). Porównano dwie metody wydzielenia PBB i PBDE tj. ekstrakcję wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym (MAE) oraz ekstrakcję w polu ultradźwiękowym (UAE). Przeprowadzono optymalizację procesu wydzielenia związków polibromowanych z materiału polimerowego w zakresie rodzaju rozpuszczalnika i temperatury ekstrakcji. Zastosowanie MAE umożliwiło otrzymanie odzysku na poziomie od 19% do 108% w zależności od analizowanych związków oraz parametrów procesu. Ekstrakcja wspomaganą polem ultradźwiękowym prowadzona w temperaturze pokojowej przez okres 16 godzin, z wykorzystaniem toluenu jako rozpuszczalnika, umożliwiła otrzymanie najwyższych wartości odzysku na poziomie od 86% do 102%, w zależności od kongeneru. Granica oznaczalności mieściła się w zakresie od 0,031 mg/kg (PBB - 15) do 0,247 mg/kg (penta - BDE), $R^2 > 0,992$. Na podstawie analizy próbek rzeczywistych, które stanowiły zdemontowany sprzęt elektryczny i elektroniczny, stwierdzono obecność kongenerów: PBB - 3, PBB - 15, PBB - 153, okta-BDE oraz penta-BDE. W żadnej z próbek nie został przekroczony limit maksymalnej zawartości PBB oraz PBDE określony przez Dyrektywę RoHS tj. 0,1% (m/m). W ramach badań przeprowadzono również analizę jakościową produktów termicznego rozkładu związków polibromowanych.

1. WSTĘP

Szybki rozwój nowoczesnej technologii, jaki obserwuje się od kilku poprzednich dekad, wpłynął na wprowadzenie na rynek odpornych substancji, mających na celu zmniejszenie prawdopodobieństwa zapłonu, bądź spalania danego materiału - antypirenow [7]. Obecnie znaczącą pozycję wśród nich zajmuje grupa związków bromoorganicznych (BFR - ang. Brominated Flame Retardants), do której zalicza się polibro-

* Instytut Metali Nieżelaznych, Zakład Ochrony Środowiska, ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice

mowane bifenyle (PBB) oraz polibromowane etery difenylowe (PBDE). Szacuje się, że 90% sprzętu elektronicznego zawiera te substancje [8].

PBB i PBDE stanowią obecnie istotne zagrożenie dla środowiska naturalnego oraz zdrowia człowieka [3, 10]. Związki te mogą uwalniać się w procesie recyklingu oraz w czasie użytkowania produktów i ulec akumulacji w organizmach żywych - PBB wykazują wyższy poziom bioakumulacji niż PBDE [5, 12].

Udokumentowane ich szkodliwe, często wręcz toksyczne działanie, wpłynęło na fakt, iż produkcja oraz możliwość wykorzystania PBB i PBDE została prawnie zabroniona m.in. w krajach Unii Europejskiej [5, 4]. W celu zmniejszenia ilości szkodliwych substancji przenikających do środowiska, Komisja Europejska wydała w 2003 roku dyrektywę ograniczającą zawartość szeregu substancji w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym wprowadzonym do sprzedaży po 1 lipca 2006 roku. Rozporządzenie 2002/95/WE o ograniczeniu użycia substancji niebezpiecznych, określane skrótem RoHS (ang. Restrictions of Hazardous Substances) wyznacza maksymalne dopuszczalne zawartości substancji szkodliwych, w tym PBB i PBDE (0,1%, m/m) w nowych, wprowadzanych na rynek urządzeniach [1]. Maksymalne stężenia kongenerów PBB i PBDE odnoszą się do jednorodnego materiału, którego nie można rozdzielić na poszczególne elementy poprzez odkręcenie, rozcięcie, zgniatanie, mielenie czy też ścieranie. Dyrektywa RoHS dotyczy bezpośrednio ośmiu grup produktów - tabela 1.

Tabela 1. Grupy produktów objętych Dyrektywą RoHS 2002/95/WE [1]

Nazwa grupy	Przykładowe artykuły
wielkogabarytowe urządzenia gospodarstwa domowego	urządzenia chłodnicze, pralki, suszarki do ubrań, zmywarki, urządzenia kuchenne, kuchenki elektryczne, mikrofalówki, wentylatory elektryczne, urządzenia klimatyzacyjne
małogabarytowe urządzenia gospodarstwa domowego	odkurzacze, tostery, frytkownice, noże elektryczne, wagi
sprzęt telekomunikacyjny i teleinformatyczny	komputery, procesory, myszki, drukarki, sprzęt kopiujący, maszyny do pisania, faksy, telefony bezprzewodowe
sprzęt powszechnego użytku	odbiorniki radiowe i tv, kamery video, sprzęt hi-fi, wzmacniacze dźwięku, instrumenty muzyczne
sprzęt oświetleniowy	lampy fluorescencyjne, lampy sodowe
narzędzia elektryczne i elektroniczne	wiertarki, piły, maszyny do szycia, narzędzia do nitowania, spawania, rozpylania
zabawki, sprzęt sportowy i rekreacyjny	kolejki elektryczne, gry video, konsole do gier
automaty do wydawania (dystrybucji)	automaty z napojami gorącymi, automaty z butelkami lub puszkami, bankomaty

Obecnie w krajach Unii Europejskiej z dniem 2 stycznia 2013 roku w życie weszła Dyrektywa RoHS II (2011/65/UE) będąca nowelizacją poprzedniego aktu prawnego (2002/95/WE). Do grupy produktów objętych restrykcjami włączono artykuły, w których przynajmniej jeden element jest zależny od prądu elektrycznego, bądź pola

magnetycznego oraz wszystkie zabawki, niezależnie od tego, czy ich pierwotne/wtórne funkcje były uzależnione od prądu elektrycznego lub pola elektromagnetycznego [2].

Dyrektywa RoHS bezpośrednio nie określa obowiązujących metod oznaczania zawartości PBB i PBDE w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym. Zalecane w ramach dyrektywy 2011/65/UE procedury badawcze zostały ujęte w normie IEC 62321 (Procedures for the Determination of Levels of Regulated Substances in Electrotechnical Products) [6]. Zgodnie z normą, metodami wydzielenia związków polibromowanych z materiałów polimerowych (w zależności od jego rozpuszczalności) są ekstrakcja ciecz - ciecz oraz ekstrakcja prowadzona w aparacie Soxhleta z wykorzystaniem acetonu, tetrahydrofuranu, toluenu, heksanu, chlorku metylenu, chloroformu lub metanolu jako rozpuszczalnika. W ramach analizy jakościowej oraz ilościowej zalecane jest stosowanie układów analitycznych GC - MS oraz HPLC - UV.

Dyrektywa RoHS, ze względu na globalizację przemysłu elektronicznego, szybko stała się standardem na rynkach światowych. Podobne działania są prowadzone w wielu krajach nie będących członkami Unii Europejskiej m.in. w Chinach, Korei Południowej i USA [9, 11].

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. ODCZYNNIKI I WZORCE

W trakcie prowadzonych badań wykorzystano następujące odczynniki chemiczne (POCh S. A., Gliwice, Polska): cykloheksan (cz.d.a. 99,9%), heksan (cz.d.a. 99,0%), aceton (cz.d.a. 99,5%), chlorek metylenu (cz.d.a. 99,8%), metanol (cz.d.a. 99,8%), toluen (cz.d.a. 99,5%) oraz substancje wzorcowe (dr Ehrenstorfer, Augsburg, Niemcy): 4 - bromobifenyl (PBB - 3); 4,4'- dibromobifenyl (PBB - 15); 2,2',4,4',5,5' - heksabromobifenyl¹ (PBB - 153); decabromobifenyl¹ (PBB - 209); pentabromodifenyl eter¹ (penta - BDE) - mieszanina techniczna; oktabromodifenyl eter¹ (okta - BDE) - mieszanina techniczna.

Roztwory wzorcowe, będące mieszaniną PBB i PBDE, otrzymano poprzez odpowiednie rozcieńczenie w cykloheksanie. Wszystkie roztwory przechowywane były w temperaturze 5°C.

2.2. POLIMEROWY MATERIAŁ REFERENCYJNY

Próbki polimerowe, otrzymane po zdemontowaniu sprzętu elektronicznego i elektrycznego, zmielono do wielkości ziaren 0,5 mm i uśredniono. Następnie prze-

prowadzono ekstrakcję przygotowanej próbki z wykorzystaniem pola ultradźwiękowego oraz mieszaniny chlorku metylenu i 0,1M wodorotlenku sodu (100:1 v/v). Ekstrakcję prowadzono trzykrotnie przez 30 minut, każdorazowo po zakończeniu procesu dekantowano rozpuszczalnik.

Pozostałość poekstrakcyjną pozostawiono na powietrzu na okres 24 godzin. Odważono 12 próbek o masie 2g oraz 9 próbek o masie 1g, do których wprowadzono roztwór wzorcowy będący mieszaniną wszystkich analizowanych związków o zawartości poszczególnych substancji podanych w tabeli 2. Przygotowany materiał referencyjny ponownie pozostawiono na 24 godziny. Pozostałe odważki (12 o masie 2 g oraz 9 o masie 1 g) stanowiły ślepe próbki.

Tabela 2. Stężenie kongenerów PBB oraz PBDE w materiale referencyjnym

Związek	Stężenie [$\mu\text{g/ml}$]
4-bromobifenyl (PBB – 3)	6,5
4,4'-dibromobifenyl (PBB – 15)	9,0
pentabromodifenyl eter (penta – BDE)	5,0
2',4,4',5,5'-heksabromobifenyl (PBB – 153)	6,0
oktabromodifenyl eter (okta – BDE)	5,0
dekabromobifenyl (PBB – 209)	60,0

2.3. PRÓBKI RZECZYWISTE

Badaniom poddano 21 rozdrobnionych do około 0,5 mm i uśrednionych próbek rzeczywistych, otrzymanych po zdemontowaniu sprzętu elektrycznego i elektronicznego (tab. 3), oraz 5 próbek będących pozostałością po obróbce termicznej ww. sprzętu.

Każdorazowo po zakończonym procesie ekstrakcji próbki sączone, redukowano objętość rozpuszczalnika, a następnie analizowano w układzie GC - ECD. Pomiaru zostały przeprowadzone trzykrotnie dla każdej z próbek.

Tabela 3. Charakterystyka próbek rzeczywistych

Numer próbki	Charakterystyka próbki
1 - A	układ scalony
2 - B	styropian
3 - B	
4 - B	
5 - C	
6 - C	elementy obudowy komputera
7 - C	
8 - C	
9 - D	
10 - D	elementy obudowy drukarki
11 - D	
12 - E	
13 - E	elementy odkurzacza
14 - E	
15 - F	
16 - F	folia
17 - F	
18 - G	
19 - G	uszczelki
20 - H	
21 - H	izolacja

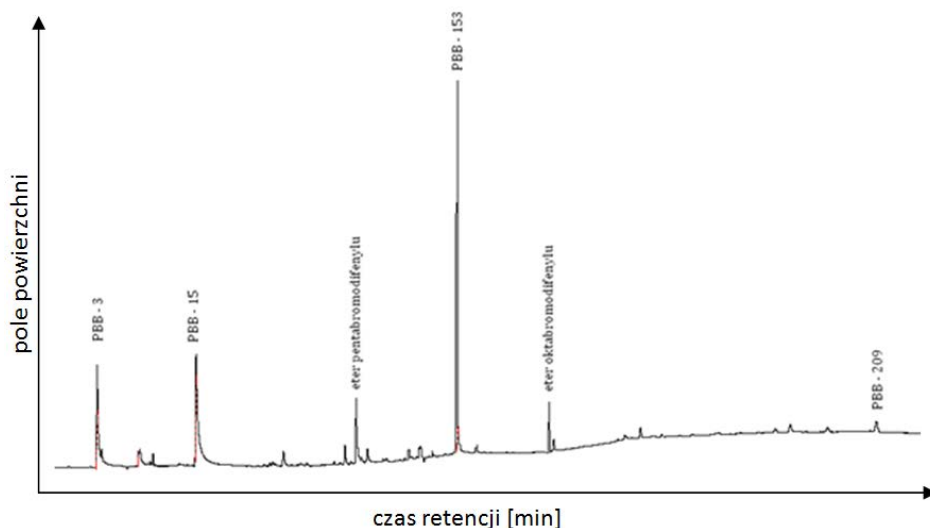
2.4. ANALIZA CHROMATOGRAFICZNA - CHROMATOGRAFIA GAZOWA SPRZEŻONA Z DETEKTOREM WYCHWYTU ELEKTRONÓW (GC - ECD)

Analizę chromatograficzną wykonano przy wykorzystaniu chromatografu gazowego Perkin Elmer Clarus 500 połączonego z detektorem wychwyty elektronów (ECD). Rozdzielenie analizowanych związków przeprowadzono za pomocą kolumny DB - 5MS (30 m x 0,25 mm; 0,25 μ m) (PerkinElmer, Shelton, USA). Temperatura pracy inżektora oraz detektora wynosiła kolejno: 300°C i 320°C. Natężenie przepływu azotu (tzw. make up gas) ustalono na poziomie 30 ml/min. Program temperaturowy GC przedstawiał się następująco: 110°C (przez 1 min.), 210°C (10°C/min, przez 3 min.), 300°C (8°C/min, przez 3 min.), 320°C (5°C/min, przez 13 min.).

2.4.1. KRZYWE KALIBRACYJNE

Krzywe kalibracyjne wykonano z roboczych roztworów wzorcowych dla sześciu poziomów stężeń w zakresie od 0,95 μ g/ml do 100 μ g/ml w zależności od związku. Pomiar przeprowadzono trzykrotnie dla każdego stężenia. Na Rys. 1 przedstawiono

przykładowy chromatogram analizowanych substancji. W tabeli 4 ujęto podstawowe parametry statystyczne krzywych kalibracyjnych.



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego

Tabela 4. Podstawowe parametry statystyczne krzywych kalibracyjnych dla poszczególnych związków

Związek	Czas retencji [min.]	a	b	R ² (n=3)	Liniowość [μg/ml]	SD	CV [%]
PBB - 3	10,18	14985,45	609,96	0,998	0,95 - 9,5	1456,46	2,10
PBB - 15	14,34	15572,24	74272,99	0,995	1,0 - 11,25	2931,28	1,85
penta - BDE	21,02	7740,89	14424,81	0,996	1,0 - 10,0	499,29	1,21
PBB - 153	25,26	21441	11713	0,992	1,0 - 10,0	3380,85	1,77
okta - BDE	29,05	2685,22	1516,66	0,992	1,0 - 10,0	158,83	2,15
PBB - 209	42,84	3213,03	118,89	0,999	7,5 - 100,0	433,79	3,16

2.5. PROCEDURA EKSTRAKCJI

Optymalizację wydzielenia PBB i PBDE z materiału polimerowego przeprowadzono na podstawie porównania efektywności ekstrakcji wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym (MAE) (Metoda I - III) oraz polem ultradźwiękowym (UAE) (Metoda IV - VII) z wykorzystaniem różnych rozpuszczalników oraz warunków procesu - tabela 5.

Tabela 5. Zestawienie podstawowych parametrów UAE i MAE

Metoda	Technika ekstrakcji	Masa próbki [g]	Rozpuszczalnik	Podstawowe parametry
I	MAE	1	15 ml heksan : 2,5 ml aceton	100 °C, 800 W
II		1	6,5 ml heksan : 6,5 ml aceton	110 °C, 1400 W
III		1	6,5 ml toluen : 6,5 ml aceton	110 °C, 1400 W
IV	UAE	2	heksan (10 ml)	16 godzin
V		2	toluen (10 ml)	16 godzin
VI		2	chlorek metylenu (10 ml)	16 godzin
VII		2	metanol (10 ml)	16 godzin

W ramach badań wykorzystano aparat do ekstrakcji mikrofalowej Multivawe 3000 Anton Paar, wyposażony w generator mikrofal (2,45 GHz), czujnik temperatury IR, czujnik ciśnienia p/T oraz rotor na 16 próbek. Procedurze MAE poddano 1 g próbki. Sumaryczny czas trwania procesu wynosił 1 godz., z czego 30 minut stanowiło chłodzenie aparatu. Warunki ekstrakcji różniły się między sobą rodzajem użytych rozpuszczalników tj. heksan : aceton (6:1 oraz 1:1 v/v), toluen : aceton (1:1), temperaturą (100°C - 110°C) oraz energią promieniowania mikrofalowego (800 W - 1400 W).

W badaniach zastosowano również płuczkę ultradźwiękową Sonic - 2 firmy Polsonic. Ekstrakcji UAE poddano 2 g próbki. Czas trwania procesu wynosił 16 godz. i został przeprowadzony w temperaturze pokojowej. W ramach UAE jako rozpuszczalnik wykorzystano heksan, toluen, chlorek metylenu oraz metanol.

Każdorazowo procedurze ekstrakcji poddawano trzy próbki referencyjne oraz trzy próbki ślepe. Po przeprowadzonym procesie wydzielania, próbki sączone, redukowano objętość rozpuszczalnika oraz analizowano w układzie GC - ECD.

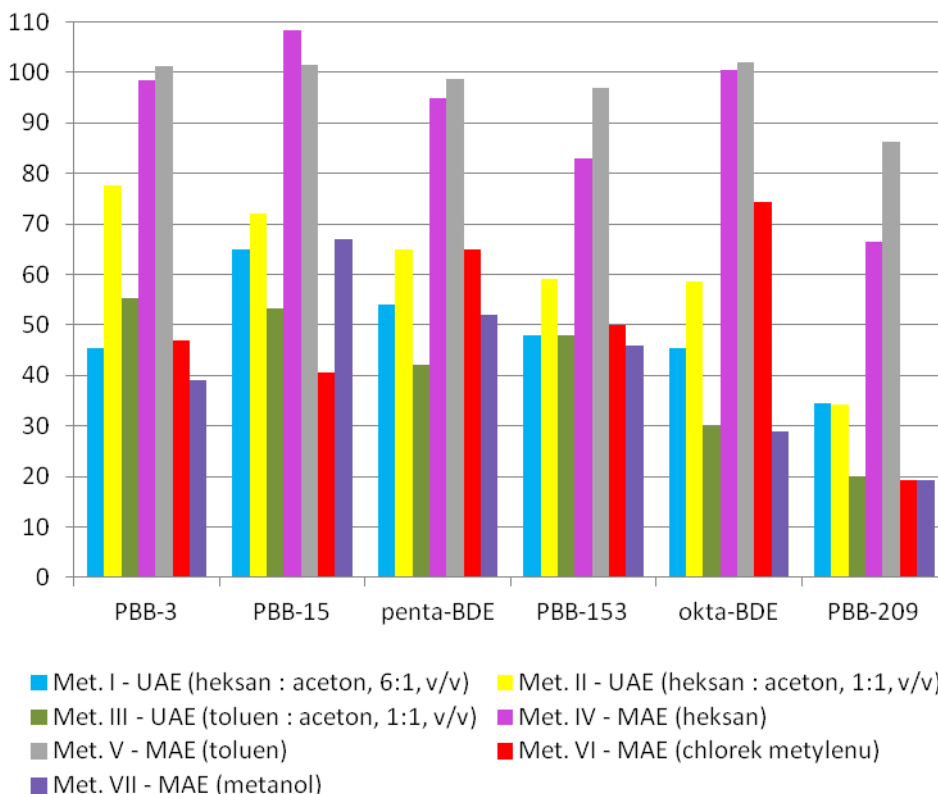
3. WYNIKI BADAŃ

Opracowanie metody oznaczania wybranych kongenerów PBB i PBDE wymagało określenia granicy wykrywalności i oznaczalności procedury analitycznej, precyzji oraz wyznaczenia zakresu jej stosowania, z uwzględnieniem wydzielania analitów z materiałów polimerowych

3.1. OPTIMALIZACJA PROCESU EKSTRAKCJI

Optymalizację ekstrakcji kongenerów PBB i PBDE prowadzono w warunkach różnych czynników wspomagających ekstrakcję oraz rozpuszczalników i ich mieszanin różniących się polarnością. Na Rys. 2 przedstawiono zestawienie odzysków dla

poszczególnych związków w zależności od stosowanych technik oraz parametrów ekstrakcji.



Rys. 2. Porównanie efektywności ekstrakcji Metodami I - VII

W przypadku ekstrakcji wspomagananej promieniowaniem mikrofalowym (MAE), najwyższe odzyski dla wszystkich analizowanych kongenerów PBB i PBDE uzyskano poprzez zastosowanie mieszaniny heksan : aceton (1:1, v/v), temp. 110°C i energii mikrofal 1400 W (metoda II). Efektywność ekstrakcji w tym przypadku wahała się od 34% dla PBB - 209 do 77% dla PBB - 3 i była średnio o 12% - 20% większa w porównaniu do MAE z wykorzystaniem mieszaniny toluen : aceton (1:1, v/v), temp. 110°C i energii mikrofal 1400 W (metoda III) oraz mieszaniny heksan : aceton (6:1, v/v), temp. 100°C i energii mikrofal 800 W (metoda I). Dla czterech kongenerów (PBB - 15, penta - BDE, okta - BDE, PBB - 209) zastosowanie MAE oraz mieszaniny rozpuszczalników heksan : aceton (6:1, v/v) spowodowało uzyskanie średnio 13% wyższych wyników w porównaniu do mieszaniny toluen : aceton (1:1, v/v). W przypadku kongeneru PBB - 153 uzyskane odzyski były do siebie zbliżone i wyno-

siły 48%. Parametry ekstrakcji MAE tj. energia mikrofal 1400 W, rozpuszczalnik toluen : aceton (1:1, v/v) wpłynęły korzystnie jedynie na odzysk PBB - 3 (55%).

Zastosowanie ekstrakcji wspomagananej polem ultradźwiękowym (UAE) oraz heksanu jako rozpuszczalnika (metoda IV) pozwoliło na uzyskanie efektywności ekstrakcji powyżej 80% dla pięciu spośród sześciu analizowanych związków. Wykorzystanie toluenu (metoda V) spowodowało wzrost odzysku każdego z badanych kongenerów. Wartości te wahały się w granicach od 86% dla penta - BDE do 102% dla okta - BDE. Dla ekstrakcji UAE prowadzonej z wykorzystaniem chlorku metylenu (metoda VI) i metanolu (metoda VII) uzyskano zdecydowanie niższe wartości efektywności ekstrakcji kongenerów PBB i PBDE w porównaniu do heksanu oraz toluenu. Odzysk w przypadku zastosowania chlorku metylenu znajdował się poziomie od 19% dla PBB - 209 do 74% dla okta - BDE. Użycie metanolu jako rozpuszczalnika spowodowało uzyskanie zbliżonych wartości odzysku rzędu od 19% (PBB - 209) do 67% (PBB - 15).

Porównanie wyników oraz ich ocena statystyczna przyczyniły się do stwierdzenia, iż w dalszym etapie, do analizy próbek rzeczywistych wykorzystano procedurę ekstrakcji UAE prowadzoną przez 16 godzin w temperaturze pokojowej, z użyciem toluenu jako rozpuszczalnika. W tabeli 6 przedstawiono efektywność ww. ekstrakcji oraz wartości granicy wykrywalności (LOD) i granicy oznaczalności (LOQ) procedury analitycznej dla poszczególnych PBB oraz PBDE. LOD wyznaczono na podstawie wyników oznaczeń dla próbek ślepych jako stosunek sygnał/szum (S/N).

Tabela 6. Efektywność ekstrakcji UEA (toluen, 16 godzin, temperatura pokojowa) oraz wartości LOD i LOQ dla poszczególnych kongenerów PBB i PBDE

Związek	Odzysk [%]	LOD [mg/kg]	LOQ [mg/kg]
PBB - 3	101,18	0,026	0,079
PBB - 15	101,51	0,010	0,031
penta - BDE	86,31	0,082	0,247
PBB - 153	98,59	0,049	0,148
okta - BDE	102,10	0,073	0,218
PBB - 209	97,00	0,013	0,038

3.2. ANALIZA PRÓBEK RZECZYWISTYCH

W tabeli 7 przedstawiono wyniki analizy ilościowej dla próbek rzeczywistych, będących zdemontowanym sprzętem elektrycznym i elektronicznym.

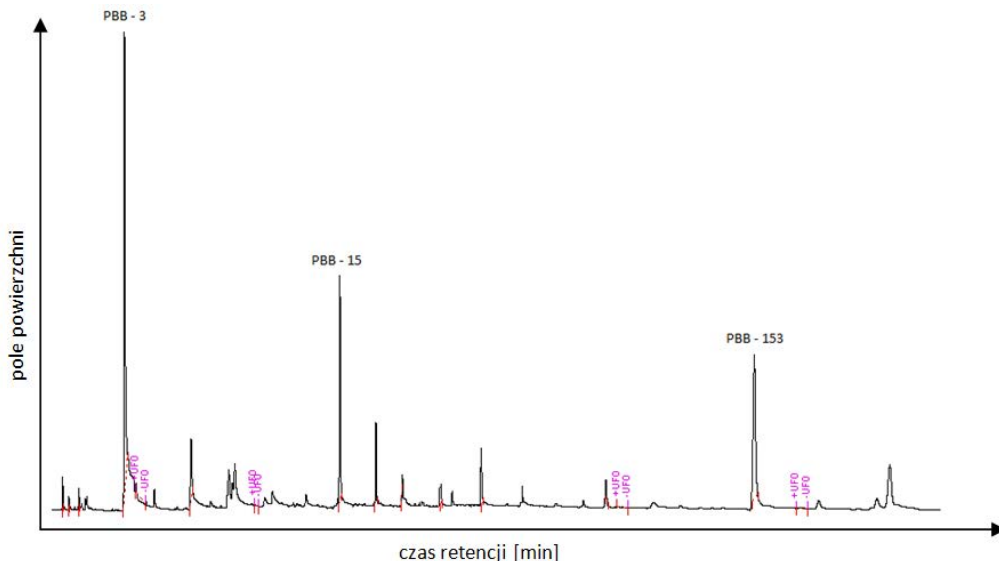
Tabela 7. Zawartość kongenerów PBB i PBDE w próbkach rzeczywistych (zdemontowany sprzęt elektryczny i elektroniczny)

Numer próbki	Stężenie w próbce [mg/kg]					
	PBB - 3	PBB - 15	penta - BDE	PBB - 153	okta - BDE	PBB - 209
1 - A	no	2,01	no	no	no	no
2 - B	no	no	no	no	2,15	no
3 - B	no	no	no	no	no	no
4 - B	no	no	no	0,76	no	no
5 - C	no	no	no	no	no	no
6 - C	no	no	no	no	no	no
7 - C	0,30	no	no	no	no	no
8 - C	no	no	no	no	no	no
9 - D	2,13	no	no	no	no	no
10 - D	no	no	no	no	no	no
11 - D	1,22	0,43	no	0,17	no	no
12 - E	no	no	no	no	no	no
13 - E	no	no	no	no	no	no
14 - E	4,1	no	no	no	no	no
15 - F	0,89	no	no	0,42	no	no
16 - F	4,2	no	no	no	no	no
17 - F	no	no	no	no	no	no
18 - G	no	no	10,19	no	no	no
19 - G	no	no	no	no	0,52	no
20 - H	no	no	no	no	no	no
21 - H	no	no	no	no	no	no

no - poniżej granicy oznaczalności

W 11 na 21 analizowanych próbek stwierdzono obecność badanych związków z grupy PBB oraz PBDE. W 6 próbkach, które stanowiły folia, elementy obudowy komputera, drukarki oraz odkurzacza oznaczono zawartość PBB - 3 na poziomie od 0,3 mg/kg do 4,2 mg/kg. Stężenie PBB - 15 (2,01 mg/kg) w próbce 1 - A było około 4,5 - krotnie wyższe w porównaniu do próbki 11 - D. Podobną sytuację zaobserwowano w przypadku okta - BDE dla materiału 2 - B (2,15 mg/kg) oraz 19 - G (0,52 mg/kg). W przypadku próbek styropianu, elementów obudowy drukarki oraz folii (4 - B, 11 - D, 15 - F) zawartość PBB - 153 wahała się w granicach 0,17 - 0,76 mg/kg. Najwyższe stężenie związków polibromowanych zanotowano dla próbki 18 - G (10,19 mg/kg, penta - BDE). W żadnym analizowanym materiale nie stwierdzono obecności kongeneru PBB - 209. Przykładowy chromatogram przedstawiono na rysunku 3.

Podsumowując wyniki dla próbek rzeczywistych można stwierdzić, iż w żadnej z nich nie został przekroczony maksymalny limit zawartości PBB oraz PBDE tj. 0,1% (m/m) określony przez Dyrektywę RoHS.



Rys. 3. Chromatogram otrzymany dla próbki 11 - D

Na podstawie analizy chromatograficznej pozostałości sprzętu elektrycznego i elektronicznego po obróbce termicznej, określono produkty rozkładu PBB oraz PBDE tj. bromobenzen, 2 - bromofenol, 3 - bromofuran, 1 - bromoetylobenzen, 1 - bromo - 4- etylobenzen, 1 - (3-bromo-4-hydroksyfenylo) etanon.

4. WNIOSKI

W ramach badań opracowano metodę oznaczania wybranych PBB oraz PBDE w układzie GC - ECD. Porównano dwie metody ekstrakcji: MAE oraz UAE. Analiza otrzymanych wyników wykazała, iż optymalnymi warunkami wydzielania PBB i PBDE z materiałów polimerowych jest UAE (temp. pokojowa, 16 godzin) z wykorzystaniem toluenu jako rozpuszczalnika. Zastosowanie powyższych parametrów spowodowało uzyskanie odzysków na poziomie 86% - 102%. Wartości współczynnika korelacji ($R^2 > 0,992$) świadczą o liniowości metody. Granica oznaczalności mieściła się w zakresie od 0,031 mg/kg (PBB - 15) do 0,247 mg/kg (penta - BDE).

Analiza próbek rzeczywistych, pochodzących ze zdemontowanego sprzętu elektronicznego i elektrycznego, wykazała obecność kongenerów PBB - 3, PBB - 15, PBB - 153, penta - BDE oraz okta - BDE. W żadnym analizowanym materiale nie został przekroczony maksymalny limit zawartości PBB oraz PBDE tj. 0,1% (m/m) określony przez Dyrektywę RoHS.

Przeprowadzono również analizę jakościową produktów termicznego rozkładu PBB oraz PBDE, która wykazała obecność bromobenzenu, 2 - bromofenolu, 3 - bromofuranu, 1 - bromoetylobenzenu, 1 - bromo - 4- etylobenzenu oraz 1 - (3-bromo-4-hydroksyfenylo) etanonu.

Podsumowując można stwierdzić, że opracowana w niniejszej pracy procedura oznaczania wybranych PBB oraz PBDE w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym dostosowana jest do wymogów stawianych metodom analitycznym w obowiązującej Dyrektywie RoHS.

LITERATURA

- [1] Dyrektywa 2002/95/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 stycznia 2003 r. w sprawie ograniczenia stosowania niektórych niebezpiecznych substancji w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym.
- [2] Dyrektywa 2011/65/EU Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 8 czerwca 2011 r. w sprawie ograniczenia stosowania niektórych niebezpiecznych substancji w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym
- [3] FULARA I., CZAPLIKA M., *Charakterystyka polibromowanych difenyloeterów jako bromoorganicznych retardantów palenia*, Chemia - Dydaktyka - Ekologia - Metrologia, 2010, Vol. 15, No. 1, 55-64
- [4] FULARA I., CZAPLIKA M., *Methods for determination of polybrominated diphenyl ethers in environmental samples – review*, Journal of Separation Science, 2012, Vol. 35, No. 16, 2075-2087
- [5] GIEROŃ J., GROCHOWALSKI A., CHRZAŚCZ R., *PBB levels in fish from the Baltic and North seas and in selected food products from Poland*, Chemosphere, 2010, Vol. 78, No. 10, 1272-1278
- [6] IEC 62321, Ed.1, *Procedures for the Determination of Levels of Regulated Substances in Electro-technical Products*, 2005
- [7] JURDOWSKI B., RYDARDOWSKI H., *Materiały polimerowe o obniżonej palności*, Wyd. Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – Państwowego Instytutu Badawczego, Radom 2012, 75-105
- [8] KEMMLEIN S., HERZKE D., LAW R. J., *Brominated flame retardants in the European chemicals policy of REACH—Regulation and determination in materials*, Journal of Chromatography A, 2009, Vol.1216, No. 3, 320-333
- [9] POHLEIN M., WOLF M., BERTRAN R. U., VAN ELDIK R., *Versatile and fast gas chromatographic determination of frequently used brominated flame retardants in styrenic polymers*, Journal of Chromatography A, 2008, Vol. 1203, No. 2, 217-228
- [10] SCHLUMMER M., BRANDL F., MAURER A., VAN ELDIK R., *Analysis of flame retardant additives in polymer fractions of waste of electric and electronic equipment (WEEE) by means of HPLC–UV/MS and GPC–HPLC–UV*, Journal of Chromatography A, 2005, Vol. 1064, No. 1, 39-51
- [11] TOROPOVS V., KRUPANEK J., *Substancje niebezpieczne dla środowiska Morza Bałtyckiego - właściwości, źródła i ograniczenie emisji*, COHIBA, 2012, 15-18
- [12] WU J., ZHANG Y., LUO X., SHE Y., YU L., CHEN S., MAI B., *A review of polybrominated diphenyl ethers and alternative brominated flame retardants in wildlife from China: Levels, trends, and bioaccumulation characteristics*, Journal of Environmental Science, 2012, Vol. 24, No. 2, 183-19

DETERMINATION OF SELECTED PBB AND PBDE IN ELECTRICAL AND ELECTRONIC EQUIPMENT AND PRODUCTS OF THEIR THERMAL DECOMPOSITION.

An analytical procedure for determination of selected polybrominated biphenyls (PBB) and polybrominated diphenyl ethers (PBDE), using gas chromatography with electron - capture detection (GC - ECD) was developed. Extraction process from polymeric material was optimized. Two methods of separation: the microwave - assisted extraction (MAE) and ultrasonic field - assisted extraction (UAE) were compared. The influence of solvents type and the temperature on the extraction efficiency was investigated.

The recoveries of 86% - 102% were obtain using ultrasonic field - assisted extraction carried out at room temperature for 16 hours with toluene as the solvent. The limit of quantification was in the range from 0.031 mg/kg (PBB - 15) to 0.247 mg/kg (penta - BDE), $R^2 > 0.992$. An analysis of real samples (disassembled electrical and electronic equipment) was performed. The presence of congeners: PBB - 3, PBB - 15, PBB - 153, octa - BDE and penta - BDE was confirmed. The maximum limit of PBB and PBDE specified by the RoHS Directive, ie 0.1% (m/m) was not exceeded in any of the samples. In the study, a qualitative analysis of polybrominated compounds thermal decomposition products was investigated.

Maciej K. BEŁCIK*, Katarzyna PIEKARSKA*

BADANIA GENOTOKSYCZNOŚCI PRÓBEK ŚRODOWISKOWYCH NA PRZYKŁADZIE TESTÓW WYKORZYSTUJĄCYCH SZCZEP *SALMONELLA TYPHIMURIUM*

Rozwój technologiczny, wzrost industrializacji oraz zwiększanie się liczby ludności na świecie powoduje coraz bardziej drastyczne pogarszanie się warunków środowiskowych na Ziemi. Długotrwała ekspozycja na zanieczyszczenia, wśród których znajdują się substancje genotoksyczne powoduje zachorowalność populacji na choroby nowotworowe. W pracy przedstawiono testy wykrywające działanie genotoksyczne próbek środowiskowych bazujące na bakterii *Salmonella typhimurium*, omówiono zasady ich przeprowadzania oraz badane efekty końcowe poszczególnych z nich. Omówione zostały także szczepy wykorzystywane w poszczególnych testach. W pracy przedstawiono test klasyczny test *Salmonella*, mikroplatkowy test Ames II oraz test UMU wykorzystujący system SOS do naprawy DNA.

1. GENOTOKSYCZNOŚĆ

Rozwój nowych technologii, wzrost industrializacji oraz wzrost liczby ludności sprawia, że od kilkunastu lat obserwuje się coraz bardziej widoczne pogorszenie warunków środowiskowych na Ziemi. Dążenie do obniżenia kosztów produkcji zarówno dóbr codziennego użytku, jak i tych luksusowych wiąże się z opracowywaniem coraz to nowszych technologii, które niejednokrotnie powodują pogarszanie się jakości środowiska naturalnego. Do tego procesu przyczynić się mogą między innymi: wykorzystywanie nowych substancji chemicznych, produkty pośrednie, w tym także uboczne, powstające w trakcie procesu produkcji oraz wprowadzanie do środowiska odpadów z procesów przemysłowych. Nie bez znaczenia są także substancje zawierające w swojej strukturze atomy meta-

* Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, pl. Grunwaldzki 9, 50-377 Wrocław.

li. Wszystkie te czynniki oddziałując na środowisko powodują także niekorzystny wpływ na zwierzęta oraz ludzi [1].

Szacuje się, że dorosły człowiek pobiera w ciągu doby od 12 do 15 m³ powietrza, a zapotrzebowanie na wodę u dorosłego człowieka, w zależności od warunków atmosferycznych oraz trybu życia, waha się od 2 od 5 dm³ wody na dobę. Ponadto, dieta zawiera wiele owoców i warzyw, które pobierają wodę oraz sole mineralne z gleby [1].

Dziś coraz powszechniejsza staje się zachorowalność na choroby nowotworowe. Jednym z podstawowych czynników prowadzących do tego stanu rzeczy jest stosunkowo łatwe narażenie na działanie substancji powodujących uszkodzenia materiału genetycznego. Związki takie nazywamy związkami genotoksycznymi, a genotoksycznością zjawisko wywoływane przez nie, powodujące szkodliwe działanie na materiał genetyczny [2, 3].

Czynniki powodujące trwałe zmiany w materiale genetycznym mogą mieć charakter chemiczny wywołwany przez określone substancje, należące zazwyczaj do grupy substancji organicznych, bądź charakter fizyczny wywołwany przez promieniowanie UV lub promieniowanie X [4]. Najlepiej poznanymi i zidentyfikowanymi związkami o właściwościach genotoksycznych są substancje takie jak: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, jedno- i dwupierścieniowe węglowodory aromatyczne, węglowodory alifatyczne, cykloalkany, oraz takie, które w swoich strukturach zawierają metale, siarkę, chlor bądź tlen [2, 5].

Analiza chemiczna wszystkich substancji występujących w próbkach środowiskowych jest niemożliwa z wielu względów z których najistotniejszymi są: brak technik analitycznych pozwalających na wykrywanie wszystkich związków, mnogość powstających substancji chemicznych w różnych gałęziach przemysłu, wzajemne oddziaływanie między nimi, wysokie koszty analiz oraz konieczność zastosowania specjalistycznych technik analitycznych, obecność poszczególnych związków na poziomie śladowym trudno wykrywalnym w trakcie badań [2].

Wśród badań genotoksyczności próbek środowiskowych najczęściej wykorzystuje się badania przesiewowe. Ich celem jest wyselekcjonowanie poszczególnych substancji, które należałoby poddać dalszej i bardziej starannej obserwacji. Badania przesiewowe opierają się głównie na krótkoterminowych testach bakteryjnych. Wśród testów najczęściej wymienianych w literaturze występują klasyczny test *Salmonella*, test kometkowy, test SOS Chromotest oraz test UMU [6-9]. Alternatywą do testów bakteryjnych są testy z wykorzystaniem organizmów eukariotycznych takich jak: grzyby, ryby, rośliny, owady [3, 10, 11, 12].

W niniejszej pracy skupiono się na porównaniu testów wykorzystujących szczep bakteryjny *Salmonella typhimurium* w badaniach genotoksyczności próbek środowiskowych.

2. KLASYCZNY TEST *SALMONELLA* (AMESA)

Klasyczny test bakteryjny *Salmonella* opracowany został w latach 70. XX wieku przez Bruca Amesę i nazwany jego nazwiskiem. Niedługo później zyskał powszechne uznanie wśród badaczy zajmujących się mutagennością, a także jest zalecany przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (International Agency for Research on Cancer) oraz proponowany do oceny jakości zdrowotnej wody przeznaczonej do spożycia przez Standard Methods for Examination of Water and Wastewater US EPA [2, 4].

Zasada testu polega na badaniu występowania rewersji mutacji u histydynozależnych aukstotroficznych szczepów *Salmonella typhimurium* LT2. Szczepy wykorzystywane do badania zostały zmutowane w taki sposób, aby nie miały możliwości syntezy histydyny. Ponadto, do szczepów wprowadzana została mutacja *rfa* powodująca zwiększoną przepuszczalność błony komórkowej poprzez zmianę jej składników lipoproteinowych oraz delecja Δ uvrB zmniejszająca zdolność naprawy materiału genetycznego poprzez wycinanie uszkodzonych fragmentów i zastępowanie ich prawidłowymi. Do wzrostu zmutowanym bakteriom niezbędne jest podłoże zawierające histydynę i biotynę. W trakcie ekspozycji szczepów testowych na związek o działaniu mutagennym przedostaje się on przez przepuszczalną błonę komórkową powodując mutację powrotną. Na podstawie obserwacji wzrostu szczepu testowego na podłożu niezawierającym histydyny wnioskuje się o mutagennych właściwościach badanych związków [2, 13].

Wśród wielu szczepów bakteryjnych uzyskanych metodami inżynierii genetycznej używanych do testu Amesę, najczęściej w badaniach wykorzystuje się szczepy *Salmonella typhimurium* TA97, TA98, TA100, TA102, TA104, a także ich pochodne uzyskane na bazie szczepów podstawowych takie jak: YG1041 i YG1042. Pochodne szczepów konstruuje się w celu selektywnego określania działania konkretnych grup związków mutagennych. Zastosowanie danego szczepu zależy od specyfiki badanej próbki i tak przykładowo do oznaczeń potencjalnej mutagenności wody stosuje się szczepy TA98 oraz TA100, natomiast w przypadku badań próbek powietrza, a w szczególności zawierających pochodne nitrowe, należy wziąć pod uwagę rozszerzenie badań o szczepy YG1041 oraz YG1042 [2, 13].

Podstawową cechą bakterii stosowanych w testach przesiewowych są różnice pomiędzy budową bakterii, a organizmów wyższych oraz brak zdolności bakterii do aktywacji metabolicznej takich promutagenów jak w przypadku organizmów wyższych. Aby umożliwić interpolację wyników uzyskanych w testach bakteryjnych na organizm ludzki, jako jeden z wariantów stosowanych w czasie badań wykorzystuje się frakcję S-9 enzymów mikrosomalnych wyizolowanych z wątroby szczura. Frakcję tę indukuje się przy pomocy bifenili [13, 14].

Tabela 1. Przykładowe szczepy używane w teście *Salmonella* [2]

Szczep <i>Salmonella typhimurium</i>	Opis
TA 97	TA 1537 his D6610-01242 (pKM101)
TA 98	TA 1538 his D3052 (pKM101)
TA 100	TA 1535 his G46 (pKM101)
TA 102	TA 1537 (pAQ1)
TA 104	TA 1537 his G428 (pKM101)
YG 1041	TA 98 (pYG233): szczep o podwyższonej aktywności nitroreduktazy i O- acetylotransferazy (pYG233)
YG 1042	TA100(pYG233): szczep o podwyższonej aktywności nitroreduktazy i O- acetylotransferazy (pYG233)

Procedura wykonywania klasycznego testu Amesa polega na przygotowaniu płytek z podłożem mineralnym niezawierającym histydyny. W trakcie testu przygotowuje się próbę badaną zawierającą badaną substancję, szczep testowy oraz frakcję S-9 (lub bufor fosforanowy w przypadku badań bez użycia frakcji mikrosomalnej). Następnie do przygotowanej próby dodaje się półpłynny agar zawierający w swoim składzie śladowe ilości biotyny i histydyny, pozwalające na około 2-3 podziały komórkowe. Tak przygotowaną mieszaninę przenosi się na podłoże mineralne. W trakcie trwającej od 48 do 72h inkubacji (w zależności od zastosowanego szczepu bakteryjnego) bakterie, które uległy mutacji powrotnej tworzą na płytce agarowej kolonie. Ilość powstających w trakcie inkubacji kolonii proporcjonalna jest do działania mutagennego zastosowanego związku. W trakcie prowadzenia badań pamiętać należy o sprawdzeniu zdolności bakterii do rewersji spontanicznej [2, 13].

3. TEST AMES II

Test Ames II jest testem oceny mutagenności wykonywanym w formie mikro-płytkowym. Opracowany i produkowany przez szwajcarską firmę Xenometrix test Ames II jest alternatywą do wykonywania klasycznego testu *Salmonella*.

W szczepach przeznaczonych do tego testu wprowadzono mutacje punktowe uniemożliwiające im syntezę histydyny. W związku z tym, bakterie nie mają możliwości wzrostu na podłożach niezawierających tego aminokwasu. Rewersja wprowadzonej mutacji, a co za tym idzie ponowna możliwość wzrostu bakterii na podłożach pozbawionych histydyny może zostać osiągnięta poprzez substytucję zasad lub zmianę ramki odczytu w obrębie genu po dodaniu do hodowli czynnika mutagennego [15].

Test zawiera standardowo dwa szczepy bakteryjne: *Salmonella typhimurium* TA98 oraz TA-Mix. Pierwszy z nich wykrywa zmianę ramki odczytu, a mieszanina szczepów substytucję par zasad. W skład mieszaniny TA-Mix wchodzi, w równych propor-

cjach, sześć szczepów otrzymanych metodami inżynierii genetycznej na bazie szczepu TA100. Szczepy te oznaczone jako TA7001, TA7002, TA7003, TA7004, TA7005 oraz TA7006 umożliwiają wykrycie substytucji wszystkich sześciu możliwych par zasad (każdy ze szczepów wykrywa jedną specyficzną mutację). W tabeli 2 przedstawiono zestawienie szczepów oraz typy wykrywanych przez nich mutacji. Szczepy TA7001-TA7006 okazały się szczególnie przydatne w przypadku badań nitrowych pochodnych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [2, 15, 16].

Test Ames II przewiduje badanie 6 stężeń związku oraz kontroli pozytywnej i ilości powstających rewersji spontanicznych. Procedura przeprowadzenia testu polega na ekspozycji szczepów na badane związki w podłożu zawierającym śladowe ilości histydyny przez okres 90 minut. Producent określa, że w tym okresie oraz przy ograniczonej ilości aminokwasu możliwe będą około 2 podziały komórkowe. Następnym etapem jest rozcieńczenie hodowli podłożem niezawierającym histydyny, które jest jednocześnie wskaźnikiem zmiany pH oraz przeniesienie jej do płytek inkubacyjnych. Inkubacja trwa 48h, w trakcie której komórki bakteryjne w których wystąpiła mutacja powrotna zaczynają prowadzić metabolizm. Produkty metabolizmu kolonii bakteryjnych powodują obniżenie pH, które skutkuje zmianą barwy podłoża wskaźnikowego z fioletowej na żółtą. Test Ames II wykonywać można zarówno w obecności jak i bez frakcji S-9 [15, 17].

Tabela 2. Szczepy używane w teście Ames II oraz typy wykrywanych przez nie mutacji [16, 17]

Szczep	Typ wykrywanej mutacji	Mutacja
<i>S. typhimurium</i> TA98	Ramka odczytu	GCGCGCGC
<i>S. typhimurium</i> TA-Mix:		
<i>S. typhimurium</i> TA7001	Substytucja par zasad	A:T>G:C
<i>S. typhimurium</i> TA7002	Substytucja par zasad	T:A>A:T
<i>S. typhimurium</i> TA7003	Substytucja par zasad	T:A>G:C
<i>S. typhimurium</i> TA7004	Substytucja par zasad	G:C>A:T
<i>S. typhimurium</i> TA7005	Substytucja par zasad	C:G>A:T
<i>S. typhimurium</i> TA7006	Substytucja par zasad	C:G>G:C

Optyczne porównanie ilości dołków o zmienionej barwie z rewersją spontaniczną bakterii pozwala na szacowanie właściwości mutagennych substancji poddawanych ocenie. Jako mutację pozytywną określa się każdy dołek o barwie odbiegającą od podstawowej.

4. TEST UMU

Innym z testów wykorzystujących bakterie *Salmonella typhimurium* jest uważany za prosty i szybki test UMU. Wykorzystywany tutaj szczep o oznaczeniu

TA1535/pSK1002. Szczep testowy posiada zwielokrotniony plazmid pSK1002, który pozwala przyspieszyć otrzymaną w trakcie testu odpowiedź oraz zwiększyć czułość bakterii. Czynniki powodujące uszkodzenie materiału DNA powodują ekspresję genu UmuC znajdującego się w operonie SOS. Gen ten, który powiązany jest z indukowanymi genami *recA*, *lexA* i *UmuD* odpowiada za występowanie procesu naprawy DNA. Wywołanie indukcji genu UmuC, który połączony jest z genem LacZ powoduje aktywność wewnątrzkomórkową β -galaktozy w połączeniu z delecją regionu LacZ genomu bakteryjnego. Zwielokrotnienie plazmidu UmuC-LacZ pozwala na zwiększenie szybkości i czułości prowadzonego badania. Poza zwielokrotnionym plazmidem w szczepie zastosowano mutację *rfa* oraz delecję Δ uvrB [2, 3, 6, 9].

Test opiera się zatem o proces naprawy DNA uruchamiany przez komórkę w momencie stwierdzenia uszkodzenia nici DNA. W skutek uszkodzenia nici DNA następuje wzrost aktywności enzymu β -galaktozy. Zauważenie tej aktywności wykazuje potencjalne działanie mutagenne zastosowanych w trakcie badań związków [2, 9, 18]. Przydatność testu UMU wykazano do wykrywania mutagennego działania różnorodnych związków i mieszanin w tym także dwutlenku azotu (NO_2), którego nie wykazały badania prowadzone klasycznym testem *Salmonella* przy zastosowaniu szczepów TA98 i TA100 [3].

5. PODSUMOWANIE

Szczep *Salmonella typhimurium* jest szeroko stosowany do badań związanych z potencjalną mutagennością i genotoksycznością próbek środowiskowych. Nie bez znaczenia dla tego faktu wydaje się być ogromna liczba szczepów testowych wykorzystywanych w badaniach. Ilość dostępnych szczepów oraz możliwość wprowadzania w ich materiale genetycznym specyficznych mutacji pozwala na ocenę różnorodnych komponentów środowiskowych takich jak gleba, woda czy powietrze. Ponadto, możliwości konstrukcji pochodnych szczepów na bazie szczepów macierzystych zwiększa czułość testów dla konkretnych substancji np. nitrowych pochodnych WWA w przypadku szczepów YG1041 oraz YG1042.

Popularność testów wykorzystujących bakterie *Salmonella typhimurium* jest nadal bardzo duża wśród badaczy efektów genotoksycznych różnego rodzaju próbek. Dodatkowo, zastosowanie, w trakcie badań, mikrosomalnej frakcji z wątroby szczura pozwala na interpolację wyników uzyskanych w bakteryjnych testach przesiewowych na organizmy ludzi i zwierząt.

Począwszy od lat 70. XX wieku, kiedy opracowany został klasyczny test *Salmonella*, do dnia dzisiejszego opracowano i wprowadzono do użycia testy opierające się na tej samej zasadzie działania, ale umożliwiające automatyzację oraz ograniczenie

zużywanych w trakcie testu odczynników w stosunku do testu podstawowego. Przykładem tego może być test w formie mikropłytkowej.

Wreszcie, mnogość testów oraz szczepów testowych pozwala na badanie różnych efektów końcowych wywoływanych przez działanie mutagenów na komórki bakterii. Pozwala to na przygotowanie baterii testów badających zmianę ramki odczytu, mutacje genowe czy też uszkodzenie oraz naprawę DNA, tylko i wyłącznie przy użyciu bakterii z rodzaju *Salmonella typhimurium*, co może usprawnić i uprościć pracę laboratorium badawczego, poprzez brak konieczności zachowania specyficznych warunków namnażania i inkubacji dla różnych bakterii.

Szczep *Salmonella typhimurium* jest wykorzystywany w wielu testach mających na celu szybkie badania przesiewowe wielu związków, na które jesteśmy narażeni na co dzień. Łatwość i prostota wykonania tych testów pozwala na szybką ocenę czy poddawane badaniom związki niosą ze sobą zagrożenie w postaci działania mutagennego i genotoksycznego, a w przypadku ich wykrycia pozwalają na skierowanie ich do dalszych, bardziej szczegółowych analiz.

*Praca została zrealizowana w ramach grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa
Wyższego Nr N523 612939 (2010-2013)*

LITERATURA

- [1] BUBAK A., *Biomonitoring mutagenności powietrza atmosferycznego i wody*, [w:] Materiały Szkoleniowe Instytutu Ekologii Terenów Uprzemysłowanych, 127–136.
- [2] PIEKARSKA K., *Modyfikacje testu Salmonella do oceny mutagenności pyłowych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego*, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2008.
- [3] TRACZEWSKA T.M., *Biologiczne metody oceny skażenia środowiska*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2011.
- [4] BRUZAN P., WOŹNY M. i in., *Toksykologia molekularna – przewodnik do ćwiczeń*, Olsztyn 2007.
- [5] JADCZYK P., *Genotoksyczność zanieczyszczeń atmosfery*, [w:] Serwis informacyjny TOZ we Wrocławiu.
- [6] BRONISŁAWSKA A., DEMKOWICZ-DOBRZAŃSKI K. i in., *Ocena przydatności krótkoterminowych testów bakteryjnych SOS Chromotest oraz Umu Test w badaniach genotoksyczności związków chemicznych oraz prób środowiskowych*, [w:] Ekotoksykologia w Ochronie Środowiska, PZITS, 2008, 37–44.
- [7] SKRZYPCZAK A., BRONISŁAWSKA A. i in., *Wpływ promieniowania UV na genotoksyczność chlorpromazy ocenianą w teście SOS Chromotest i Umu Test*, [w:] Ekotoksykologia w Ochronie Środowiska, PZITS, 2008, 389–396.
- [8] STEINMETZ-BECK A., SZAHIDEWICZ-KRUPSKA E., *Genotoksyczny Efekt przewlekłej ekspozycji na ołów w teście kometkowym*, Medycyna Pracy, 2005, Vol. 56, No. 4, 295-302.
- [9] PODSIADŁY T., *Genotoksyczność wody do picia w wybranych wodociągach*, Ochrona Środowiska, 1999, Vol. 74, No. 3, 45–48.

- [10] CORBISIER P., BARCELO D., *European Union Concerted Action; BIOSSET: Biosensors for Environmental Technology*, Newsteller No. 8, March 2001; Report on the technical workshop on genotoxicity biosensing, Mol, Belgium 2000.
- [11] KALKA J., OŚLIŚŁOK A., i in., *Wykorzystanie testu mikrojądrowego do oceny genotoksyczności odcieków ze składowisk odpadów*, [w:] *Ekotoksykologia w Ochronie Środowiska*, PZITS, 2008, 173–178.
- [12] GRISOLIA C.K., CORDEIRO C.M.T., *Variability in micronucleus induction with different mutagens applied to several species of fish*, *Genetics and Molecular Biology*, 2000, Vol. 23, No. 1, 235–239
- [13] BÉLCIK M., *Wpływ środków dezynfekcyjnych na mutagenność mikrozanieczyszczeń wody do picia*, Praca inżynierska, Wrocław, 2011.
- [14] ONG T.M., MUKHTAR C.R., et al., *Differential effects of cytochrome P450-inducers on promutagen activation capabilities and enzymatic activities of S9 from rat liver*, *Journal of Environmental Pathology and Toxicology*, 1980, vol. 4, 55–65.
- [15] *Ames II Test do oceny mutagenności w formie mikroplatyki – instrukcja stosowania*, 2012.
- [16] FLÜCKIGER-ISLER S., BAUMEISTER M. i in., *Assessment of the performance of the Ames II™ assay: a collaborative study with 19 coded compounds*, *Mutation Research*, 2004, Vol. 558, 181–197.
- [17] KAMBER M., FLÜCKIGER-ISLER S. i in., *Comparison of the Ames II and traditional Ames test responses with respect to mutagenicity, strain specificities, need for metabolism and correlation with rodent carcinogenicity*, *Mutagenesis*, 2009, Vol. 24, No. 4, 359–366.
- [18] SCHMID C., REIFFERSCHIED G. i in., *Increase of sensitivity and validity of the SOS/umu-test after replacement of the β -galactosidase reporter gene with luciferase*, *Mutation Research*, 1997, Vol. 394, 9–16.

GENOTOXICITY TEST OF ENVIRONMENTAL SAMPLES ON EXAMPLE OF *SALMONELLA* *TYPHIMURIUM* STRAINS

Technological development, growth of industrialization and increasing the number of the world's population will increasingly drastic deterioration of environmental conditions on Earth. Prolonged exposure to pollution, among which are genotoxic substances causes morbidity of the population on cancer.

The paper presents tests to detection genotoxic effects of environmental samples based on the bacteria *Salmonella typhimurium*, discusses the rules of their conduct, and end results detected by each of them. In this paper where also discussed strains used in different assays. The paper presents a classic *Salmonella* test, microplate *Salmonella* test – Ames II and aUMU test using system SOS to repair DNA.

Beata BIEGA*, Marta CZARNIECKA**, Adriana TROJANOWSKA-OLICHWER*, Aurelia MACIOŁ***, Grzegorz SWACHA**, Mateusz MESERSZMIT**, Zygmunt KAÇKI**

OCHRONA BIORÓŻNORODNOŚCI ŁĄK A MOŻLIWOŚCI PRODUKCJI BIOGAZU Z BIOMASY ŁĄKOWEJ

Łąki to jedne z najcenniejszych ekosystemów ze względu na bogactwo gatunkowe flory i fauny. Dużą rolę w utrzymaniu zbiorowisk łąkowych stanowią programy rolnośrodowiskowe ukierunkowane m.in. na systematyczne koszenie. Ze względu jednak na spadek pogłowia bydła pozyskane w ten sposób siano często nie jest wykorzystywane. Produkcja biogazu z odpadów organicznych to jedna z metod umożliwiających utylizację problematycznych odpadów, jak też otrzymywanie tzw. zielonej energii. Biologicznemu przetwarzaniu w biogazowniach poddaje się zarówno odpady roślinne, zielen z pielęgnacji użytków zielonych, odpady z przetwórstwa owocowo – warzywnego, osady ściekowe, jak też odpady zwierzęce. Zastosowanie biomasy łąkowej, pozyskanej w wyniku koszenia łąk, jako substratu do produkcji biogazu w lokalnych biogazowniach to innowacyjny sposób ochrony cennych przyrodniczo siedlisk oraz możliwość dywersyfikacji źródeł dostaw energii.

1. BIORÓŻNORODNOŚĆ ŁĄK

Łąki to jedne z najcenniejszych ekosystemów ze względu na bogactwo gatunkowe flory i fauny. W celu ich właściwej ochrony konieczne jest stosowanie zabiegów takich jak koszenie i/lub prowadzenie wypasu bydła. Od roku 2005 w Polsce notuje się duży spadek powierzchni łąkowych. Są one przekształcane na pola uprawne lub też zaniecha się ich użytkowania. Aby temu zapobiec szczególnie cenne przyrodniczo

* Uniwersytet Wrocławski, Zakład Geologii Stosowanej i Geochemii, ul. Cybulskiego 30, 50 – 205 Wrocław

** Uniwersytet Wrocławski, Zakład Botaniki, ul. Kanonia 6/8, 50 – 328 Wrocław

*** Uniwersytet Wrocławski, Katedra Biogeochemii, Ekologii i Ochrony Środowiska, ul. Kanonia 6/8, 50 – 328 Wrocław

obszary zbiorowisk obejmuje się programem Natura 2000. Formę wsparcia w utrzymaniu zbiorowisk łąkowych stanowią także programy rolnośrodowiskowe ukierunkowane m.in. na systematyczne koszenie łąk. Pozyskane w wyniku tego siano bardzo często nie jest wykorzystywane.

Celem niniejszej pracy jest: 1) przypomnienie znaczenia łąk dla ochrony przyrody oraz dla rozwoju gospodarki; 2) przedstawienie sposobów użytkowania łąk jako czynnika umożliwiającego ich właściwe utrzymanie; 3) analiza wykorzystania biomasy łąkowej do produkcji biogazu.

1.1. ŁĄKI I ICH ZNACZENIE PRZYRODNICZE

Według danych Głównego Urzędu Statystycznego (GUS) z 2013 roku ogólna powierzchnia użytków rolnych na terenie Polski wynosi 18 770 tys. ha, z czego 12% stanowią łąki trwałe [14]. W porównaniu z rokiem 2012 powierzchnia tych terenów zmniejszyła się o ok. 6 tys. ha, natomiast w odniesieniu do roku 2005 odnotowano ich ubytek o ok. 79 tys. ha. Zmniejszenie areалу łąk może mieć negatywny wpływ na środowisko ze względu na duże znaczenie jakie odgrywają tereny trawiaste dla ochrony przyrody. Łąki są ekosystemami szczególnie istotnymi dla zachowania bioróżnorodności. Wyróżnia je wysokie bogactwo gatunkowe oraz duży udział gatunków roślin chronionych. Zbiorowiska trawiaste pełnią także ważne funkcje ekologiczne: 1) chronią glebę przed erozją, zarówno wietrzną, jak i wodną; 2) pełnią rolę filtracyjną, zatrzymując niebezpieczne związki chemiczne (np. fosforany, azotany, biocydy) przed przenikaniem do wód gruntowych; 3) zapewniają zwiększenie żyzności gleby dzięki dużej ilości rozkładającej się biomasy [10]. Łąki mają również znaczenie estetyczne, gdyż stanowią ważny element coraz bardziej cenionego krajobrazu wiejskiego [28].

Poza wartościami przyrodniczymi zbiorowiska trawiaste posiadają wartość gospodarczą. Stanowią one źródło paszy dla zwierząt. Według danych GUS 2006-2010 zawartych w artykule Wasilewskiego i Barszczewskiego [33] użytki zielone stanowią 80% powierzchni paszowej, z czego 57% przypada na łąki, a zaledwie 23% na pastwiska. Wynika to między innymi z dużej zawartości ziół w runi łąkowej, które są ważnym elementem diety przeżuwaczy. Innym sposobem wykorzystania łąk jest przeznaczenie biomasy otrzymanej w wyniku ich użytkowania na cele energetyczne min. do spalania lub produkcji biogazu [12, 21].

1.2. METODY OCHRONY BIORÓŻNORODNOŚCI ŁĄK

Powstanie większości zbiorowisk łąkowych jest skutkiem działalności człowieka, a ich utrzymanie wymaga czynnika antropogenicznego jakim jest użytkowanie kośne lub pastwiskowe. Obecnie dużym problemem w ochronie łąk jest zaprzestanie sianokosów oraz wypasu zwierząt. Zjawisko to spowodowane jest w dużej mierze spad-

kiem pogłowia bydła, a w konsekwencji brakiem zapotrzebowania na biomasę łąkową. Zaprzeszanie gospodarki na łąkach powoduje, że ulegają one sukcesji wtórnej i ekspansji gatunków obcych. W efekcie ubożeje ich skład gatunkowy i ostatecznie zanikają z krajobrazu rolniczego naszego kraju. Równie często dochodzi do usuwania łąk z krajobrazu poprzez przemianę ich na grunty orne lub poprzez ich zalesianie. Zagrożeniem dla łąk może być także zbyt intensywna gospodarka kośna, mająca na celu utrzymanie w runi łąkowej traw o wysokiej wartości paszowej oraz eliminacji tzw. chwastów łąkowych.

Potrzeba zachowania łąk postulowana jest przez wielu badaczy, a na ich ochronę przeznaczane są specjalne fundusze pochodzące z budżetu państwa lub Unii Europejskiej. W Polsce łąki objęte są wieloma formami ochrony. Jedną z nich jest ochrona w ramach programu Natura 2000. Wyróżnia się 4 rodzaje łąk stanowiących siedliska przyrodnicze Natura 2000, są to: łąki selernicowe (kod siedliska przyrodniczego: 6440), zmiennowilgotne łąki trzęślicowe (kod siedliska przyrodniczego: 6410), niżowe i górskie świeże łąki użytkowe ekstensywnie (kod siedliska przyrodniczego: 6510) oraz górskie łąki konietlicowe użytkowane ekstensywnie (kod siedliska przyrodniczego: 6520) [15]. Niestety ich właściwa ochrona możliwa jest jedynie na wyznaczonych Obszarach Specjalnej Ochrony Siedlisk, gdzie realizowane są Plany Zadań Ochronnych. Duże znaczenie w ochronie bioróżnorodności ekosystemów łąkowych mają również tzw. programy rolnośrodowiskowe ukierunkowane na ochronę środowiska oraz zachowanie walorów przyrodniczych i kulturowych obszarów wiejskich. Głównym celem programów rolnośrodowiskowych jest udzielanie wsparcia finansowego właścicielom użytków zielonych na rzecz ekstensywnie prowadzonej gospodarki kośnej lub pastwiskowej. Ochrona zagrożonych siedlisk realizowana jest w 2 pakietach [20]. Pierwszy z nich zakłada ochronę ptaków i siedlisk przyrodniczych poza obszarami Natura 2000, natomiast drugi realizuje te same zadania na obszarach Natura 2000. Łącznie 5 typów łąk jest objętych systemem dopłat dla rolników za stosowanie korzystnych dla przyrody, tradycyjnych metod użytkowania. Ochroną objęte są łąki wymienione jako siedliska przyrodnicze w sieci programu Natura 2000 oraz dodatkowo łąki wilgotne ze związku *Calthion*.

Przedstawione formy ochrony zbiorowisk łąkowych w dużym stopniu przyczyniają się do zachowania ekosystemów łąkowych w przyrodzie, mimo to wciąż obserwuje się zanikanie łąk, szczególnie tych o najwyższych wartościach przyrodniczych. Konieczne jest, więc poszukiwanie takich rozwiązań, które umożliwią połączenie ochrony cennych siedlisk przyrodniczych i zagospodarowania wyprodukowanej biomasy przynoszącej korzyści ekonomiczne.

2. PRODUKCJA ENERGII Z BIOMASY

2.1. ODNAWIALNE ŹRÓDŁA ENERGII

Rosnące zapotrzebowanie na energię, wymusza konieczność podjęcia działań ukierunkowanych na dywersyfikację źródeł dostaw energii. Ponadto, kraje członkowskie Unii Europejskiej są zobligowane przez tzw. Pakiet 3×20 do zwiększenia udziału energii z odnawialnych źródeł (OZE) do 20% wartości całkowitego zużycia energii finalnej do roku 2020. Zasadnym zatem staje się promowanie i rozwijanie energetyki odnawialnej oraz zwiększanie udziału biomasy w strukturze surowcowej.

OZE są doskonałą alternatywą dla tradycyjnych pierwotnych i nieodnawialnych źródeł energii. Ich zasoby uzupełniają się w naturalnych procesach, co praktycznie pozwala traktować je jako niewyczerpalne. Są także bardziej przyjazne środowisku naturalnemu w porównaniu do tradycyjnych źródeł energii, ze względu na mniejszą emisję pyłów, związków siarki, związków azotu, tlenu węgla i gazów cieplarnianych do atmosfery [18]. Zgodnie z art. 3 *Ustawy z dnia 10 kwietnia 1997 roku. – Prawo energetyczne* [38] pod pojęciem odnawialnych źródeł energii należy rozumieć „*źródło wykorzystujące w procesie przetwarzania energię wiatru, promieniowania słonecznego, geotermalną, fal, prądów i pływów morskich, spadku rzek oraz energię pozyskiwaną z biomasy, biogazu wysypiskowego, a także biogazu powstałego w procesach odprowadzania lub oczyszczania ścieków albo rozkładu składowanych szczątek roślinnych i zwierzęcych*”.

2.2. BIOGAZ I BIOGAZOWNIE ROLNICZE

Produkcja biogazu w procesie fermentacji metanowej biomasy jest jedną z najbardziej obiecujących technologii produkcji bioenergii [34]. Jest też ważna w kontekście spełnienia obowiązujących przepisów prawa, w szczególności Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych. Jednym z kierunków działań, jaki został nakreślony w tym dokumencie, jest zwiększenie produkcji energii uzyskiwanej z surowców rolnych [5]. Dokument pt. „Kierunki rozwoju biogazowni rolniczych w Polsce w latach 2010-2020”, przygotowany przez Ministerstwo Gospodarki (2010) zakłada powstanie do roku 2020, średnio w każdej polskiej gminie, jednej biogazowni rolniczej, w której produkcja biogazu oparta będzie o biomasę pochodzenia rolniczego, przy założeniu, że dana gmina posiada ku temu odpowiednie warunki [24]. Według danych Agencji Rynku Rolnego z dnia 05.02.2014 r. obecnie na terenie Polski funkcjonuje 38 biogazowni rolniczych, w tym na Dolnym Śląsku 4 tego typu instalacje [37]. W wielu krajach obserwuje się rozwój sektora biogazowego. W Centralnej Europie dominującym substratem do produkcji biogazu, ze względu na wysoki potencjał biogazowy jest

kiszonka z kukurydzy [1]. Konkurencja między produkcją bioenergii kukurydzy i jej wykorzystaniem w przemyśle spożywczym powoduje wzrost cen żywności i negatywne konsekwencje dla światowego zaopatrzenia w żywność [31].

Obecnie w wielu biogazowniach rolniczych poddaje się fermentacji odchody świń, krów, drobiu z dodatkowym kosubstratem w celu zwiększenia zawartości materii organicznej i osiągnięcia wyższej biogazodochodowości. Typowymi kosubstratami są pozostałości ze zniw (np. liście buraków cukrowych), odpady organiczne z rolnictwa, resztki żywności, zbierane selektywnie bioodpady komunalne z gospodarstw domowych i upraw energetycznych. Biogazodochodowość poszczególnych substratów różni się znacznie i zależy od źródła ich pochodzenia, zawartości substancji organicznej i składu [18, 34].

Najpowszechniej stosowanymi substratami w polskich biogazowniach rolniczych są: gnojowica, kiszonka z kukurydzy, wywar pogorzelniany, obornik oraz pozostałości z warzyw i owoców [37]. Wynika to w głównej mierze z ich dużej dostępności, łatwości transportu, stosunkowo niskich kosztów ich pozyskania oraz posiadania przez daną instalację odpowiedniej technologii pozwalającej na produkcję biogazu na bazie danego typu surowca. Według dostępnych danych Polska posiada duży potencjał biogazowy, porównywalny z potencjałem Niemiec [17].

W Polsce, realnie dostępny potencjał surowcowy do produkcji biogazu (surowce pochodzenia rolniczego i odpady spożywcze), jest oceniany na około $1,7 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ biogazu na rok, a po uwzględnieniu upraw roślin energetycznych na $6,6 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ biogazu na rok [4].

Dawniej fermentacja metanowa związana była głównie z unieszkodliwianiem odpadów takich jak: obornik zwierzęcy czy też osady pościekowe z oczyszczalni ścieków. Prawdopodobnie po raz pierwszy biogaz został wykorzystany do celów gospodarczych 3000 lat temu w Chinach, natomiast pierwsza polska biogazownia powstała w 1928 r. w Poznaniu [17].

2.3. FERMENTACJA METANOWA

Fermentacja metanowa to proces beztlenowego rozkładu wysokocząsteczkowych związków organicznych w wyniku, którego powstają: poferment oraz biogaz. Poferment zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów [32], jest klasyfikowany jako odpady o kodach: 19 06 06 (odpady z beztlenowego rozkładu odpadów zwierzęcych i roślinnych) oraz 19 06 05 (ciecze z beztlenowego rozkładu odpadów zwierzęcych i roślinnych). W trakcie procesu fermentacji metanowej, substrat dozowany do komory podlega biochemicznym przekształceniom. We wsadzie fermentacyjnym następuje zmniejszenie zawartości materii organicznej, dochodzi do rozkładu związków odorotwórczych, rozdrobnienia cząstek stałych, poprawia się zdolność do odwodnienia, a także ma miejsce częściowa lub całkowita higienizacja przy stosunkowo małych stratach sub-

stancji nawozowych [18]. Natomiast biogaz stanowi mieszaninę metanu (zawartość 40-75%) oraz dwutlenku węgla (zawartość 25-60%) oraz gazów takich jak azot (< 2%), amoniak (0-450 mg·m⁻³) oraz siarkowodor (0-3500 mg·m⁻³) [18]. Wpływ na skład i jakość powstającego biogazu mają: chemizm substratów, zastosowane rozwiązania technologiczne w komorach fermentacyjnych, a także parametry technologiczne prowadzenia procesu [18].

Za konwersję biomasy w biogaz odpowiadają zróżnicowane konsorcja mikrobiologiczne, złożone m.in. z bakterii hydrolizujących i fermentujących, redukujących wodor, bakterii homoacetogennych i metanowych. Kluczowe znaczenie dla procesu fermentacji metanowej ma kilka czynników, takich jak: obciążenie komory fermentacyjnej (OLR), czas hydraulicznego zatrzymania (HRT), odczyn pH, zawartość amoniaku oraz lotnych kwasów tłuszczowych, temperatura, a także prędkość mieszania wsadu w komorze fermentacyjnej, uwodnienie i zawartość substancji toksycznych [30, 34, 11, 18, 22]. Badania dowodzą, że wpływ na przebieg procesu fermentacji metanowej oraz produkcję biogazu i na jego skład ma stosunek węgla do azotu we wsadzie fermentacyjnym [29, 25]. Według danych literaturowych optymalny iloraz C:N wynosi od 25 do 30 [6, 16, 36]. Jeżeli stosunek C:N jest zbyt wysoki, wówczas węgiel nie ulega w pełni konwersji w biogaz (metan i dwutlenek węgla), co oznacza, że pozostaje on w cieczy pofermentacyjnej. Natomiast w odwrotnym przypadku, tj. gdy zawartość węgla jest zbyt mała w stosunku do zawartości azotu, w fermentującym wsadzie obserwuje się wzrost stężenia toksycznego amoniaku [26].

Produkcja biogazu jest determinowana zarówno, zawartością inhibitorów, takich jak amoniak, jak również szybkością wzrostu mikroorganizmów, odczynem pH, temperaturą i innymi czynnikami. Istotnymi parametrami są odczyn pH oraz temperatura, ponieważ wpływają one m.in. na ilość uwalnianego w układzie amoniaku [30].

Teoretycznie każdy rodzaj biomasy może być użyty jako substrat do produkcji biogazu pod warunkiem, że zawiera węglowodany, białka, tłuszcze, celulozę i hemicelulozę jako główny komponent. Zależnie od warunków prowadzenia i czasu trwania procesu fermentacji, najczęściej ulega rozkładowi od 30 do 60% suchej masy organicznej, w biogaz zostaje natomiast przekształconych około 80% substancji ulegających biodegradacji, 10% w związki rozpuszczalne, które przechodzą do cieczy, zaś 10% - w nowe związki, które są stabilne biologicznie [18].

2.4. CZYNNIKI WPLYWAJĄCE NA BIOGAZODOCHODOWOŚĆ SUBSTRATÓW ROŚLINNYCH

Biogazodochodowość to ilość biogazu, którą można uzyskać z 1 kg suchej masy organicznej (s.m.o.) danego substratu¹. Biogazodochodowość poszczególnych substrata-

¹ Jednostka biogazodochodowości: NL kg_{ODM}⁻¹ lub NL kg_{s.m.o.}⁻¹ (gdzie: NL – litr gazu w warunkach normalnych, ODM /s.m.o.- sucha masa organiczna)

tów różni się znacznie i zależy od źródła ich pochodzenia, zawartości substancji organicznej, składu. Wszystkie substraty do produkcji biogazu powinny być wolne od patogenów i innych organizmów [34, 18, 3]. Badania laboratoryjne pozwalają na dokładną analizę jakości substratu. Do oznaczeń podstawowych, umożliwiających uzyskanie wstępnej charakterystyki substratu zalicza się analizy: zawartości suchej masy i suchej masy organicznej; zawartości węgla i azotu wyrażane jako stosunek C/N; pH substratu; chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) oraz zawartości makro i mikroelementów zakumulowanych w substracie [26]. Na przebieg procesu fermentacji mają wpływ kationy metali (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+), które w zależności od stężenia mogą mieć charakter stymulujący lub hamujący [7]. Metale ciężkie takie jak np.: Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni są inhibitorami produkcji biogazu, gdyż ulegają akumulacji w komórkach baterii i powodują ich dysfunkcję. Po ich dostaniu się do organizmów żywych akumulują się w organach, przyczyniając się do wielu dysfunkcji [26].

Nadmierna akumulacja metali ciężkich w warstwie powierzchniowej gleb stanowi jedną z przyczyn degradacji chemicznej gleb. Nagromadzone metale ciężkie w glebach, szczególnie w formie łatwo dostępnej dla roślin, mogą być bezpośrednią przyczyną nadmiernego nagromadzenia tych pierwiastków w tkankach roślin, w konsekwencji stanowiąc zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt podczas ich spożywczego wykorzystania [9]. O dostępności opisywanych mikroelementów dla roślin decydują następujące czynniki środowiska przyrodniczego: skład granulometryczny gleb, odczyn oraz zasobność gleb w próchnicę [35]. Analiza zawartości pierwiastków w roślinach odzwierciedla skład chemiczny środowiska ich wzrostu [19], dlatego też badania biogeochemiczne środowiska substratu oraz samego substratu dają kompleksowe informacje na temat czynników wpływających na biogazodochodowość.

3. PRODUKCJA BIOGAZU Z SUBSTRATÓW ROŚLINNYCH

Proces fermentacji metanowej jest dobrym przykładem praktycznego zagospodarowania, zarówno produktów ubocznych, jak i biomasy surowców dedykowanych do produkcji energii. Spośród surowców energetycznych, najszerzej wykorzystuje się biomasę kukurydzy, ze względu na dużą produktywność tej rośliny, opanowaną technologię uprawy i przechowywania pozyskanego materiału. Zastosowanie w biogazowniach rolniczych znajdują również trawy oraz rośliny bobowe w uprawach czystych i mieszankach z trawami. Zazwyczaj w uprawach dedykowanych dla biogazowni wykorzystuje się rośliny zaliczane do tzw. żywnościowych surowców strategicznych [13], jednak wymagania dotyczące jakości biomasy wykorzystywanej do produkcji biogazu są inne aniżeli biomasy przeznaczonej np. do karmienia bydła [1].

3.1. PRODUKCJA BIOGAZU Z TRAW

Spośród dostępnych sposobów konwersji biomasy łąkowej w energię, produkcja biogazu jest obecnie najszerszej rozpowszechnioną praktyką w Europie. W Niemczech i Austrii kiszonki traw są wykorzystywane jako substrat w ponad 50% biogazowniach, są także drugim po kiszonce z kukurydzy najczęściej stosowanym surowcem roślinnym. Według danych, także w Belgii i Szwecji trawy stanowią ważny komponent wsadów fermentacyjnych [28]. Dotychczasowe dane literaturowe wskazują na zróżnicowaną produkcję biogazu z traw w zależności od okresu pozyskania biomasy, liczby koszeń biomasy, sposobu przygotowania i konserwacji biomasy, intensywności użytkowania łąk, typu i poziomu nawożenia łąk, z których pozyskano biomasę. Istotnym zagadnieniem w kwestii wykorzystania surowców roślinnych do produkcji biogazu jest osiągnięcie jak najwyższej produkcji biogazu/metanu w przeliczeniu na hektar upraw [28].

Pierwsze badania porównawcze, dotyczące produkcji biogazu z upraw jednorodnych wykonane dla kilku gatunków traw, zostały przeprowadzone w Szwajcarii. Stwierdzono niewielkie różnice wskaźnika biogazodochodowości dla tymotki, kupkówki i mozgi trzcinowej. Wskaźnik ten mieścił się w zakresie od 490–540 NL kg_{ODM}⁻¹. Spośród badanych gatunków, jedynie wyczyniec łąkowy charakteryzował się niższym wskaźnikiem biogazodochodowości (420 NL kg_{ODM}⁻¹) [2, 28].

Badaniami dotyczącymi zróżnicowania produkcji biogazu w zależności od składu gatunkowego traw wykorzystanych jako substrat zajmował się także i Mähnert i inni [23, 28]. Autorzy ci wykonali analizy biogazodochodowości dla biomasy pozyskanej z 7 gatunków traw (życica trwała, kupkówka pospolita, kostrzewa trzcinowa, kostrzewa czerwona, kostrzewa łąkowa, wyczyniec łąkowy, tymotka) pochodzącej z pierwszego pokosu (połowa maja), zarówno świeżej, jak i zakiszonej. Rezultaty badań wykazały bardzo zróżnicowaną biogazodochodowość poszczególnych gatunków traw: od 800 NL kg_{ODM}⁻¹ (kupkówka pospolita) do 909 NL kg_{ODM}⁻¹ (kostrzewa łąkowa) w przypadku biomasy świeżej oraz od 591 NL kg_{ODM}⁻¹ (tymotka) do 929 NL kg_{ODM}⁻¹ (życica trwała) w przypadku kiszonek; przy czym różnice pomiędzy dwoma powtórzeniami były większe aniżeli pomiędzy poszczególnymi gatunkami.

Istotne znaczenie dla ilości uzyskiwanego biogazu w wyniku fermentacji metanowej ma również okres zbioru biomasy, co zostało potwierdzone przez kilka eksperymentów fermentacyjnych. Dowiedziono, że metanowość substratu maleje wraz z stadium zaawansowania wegetacji na skutek wzrostu zawartości hemicelulozy i ligniny we włóknie surowym, które zaliczane są do związków trudno rozkładalnych w warunkach beztlenowych [34, 28]. Ponadto, w późnych okresach zbioru biomasy obserwuje się także niższe stężenia metanu w biogazie ze względu na niższą zawartość białka surowego oraz tłuszczu [34].

Wpływ na biogazodochodowość traw ma również termin zbioru biomasy. Trzyletnie badania prowadzone w Niemczech wykazały, że biogazodochodowość maleje w sposób liniowy w trakcie sezonu, tj. od czerwca do lutego, z 541 NL kg_{ODM}⁻¹ do 299 NL kg_{ODM}⁻¹ [28]. Praca Amon'a i współautorów [1] również potwierdzają spadek metanowości traw w późnym okresie zbioru biomasy. Generalnie, na podstawie danych literaturowych można stwierdzić, że biogazodochodowość/metanowość traw maleje w późniejszym okresie wegetacji [28].

Sposób zarządzania użytkami trwałymi, częstotliwość, termin zbioru oraz poziom nawożenia, tak jak prowadzona gospodarka wodna, ponowne sadzenie czy też stosowane zabiegi mechaniczne wpływają na uzysk biogazu z biomasy łąkowej. Badania fermentacyjne przeprowadzone przez Amon'a i innych [1], z wykorzystaniem biomasy łąkowej pozyskanej z alpejskich łąk w Austrii, różniących się między sobą sposobem użytkowania (łąki użytkowane intensywnie i ekstensywnie), wykazały 3-4 krotnie wyższą produkcję metanu w przypadku biomasy z terenów użytkowanych intensywnie. Ponadto, dowiodły, że metanowość badanych substratów wzrasta wraz ze wzrostem częstotliwości wykaszania [28].

Biogazodochodowość substratu jest też determinowana warunkami uprawy traw. Badania przeprowadzone przez Oleszek i współautorów [27], dotyczące porównania potencjału metanowego mozgi trzcinowej uprawnej i dzikorosnącej, oceny jej przydatności do produkcji biogazu, wykazały, że badane gatunki mozgi trzcinowej istotnie różniły się między sobą właściwościami fizykochemicznym (zawartością suchej masy, suchej masy organicznej, białka, tłuszczu, włókien surowych oraz makro- i mikroelementów). Odmiany uprawne charakteryzowały się ponad 3 krotnie wyższym wskaźnikiem biogazodochodowości w porównaniu z gatunkami dzikorosnącymi. Przypuszczalnie dzikorosnąca mozga trzcinowa może okazać się tanim źródłem biomasy dla biogazowni w przypadku zastosowania odpowiednich zabiegów, jak częste koszenie i nawożenie [27].

4. PODSUMOWANIE

1. Istnieje uzasadniona potrzeba ochrony cennych przyrodniczo łąk. Jednym ze sposobów jest ich ekstensywne użytkowanie, nie mniej jednak wiąże się to z koniecznością zagospodarowania pozyskanej w wyniku koszenia biomasy łąkowej.
2. Rozwój lokalnych biogazowni rolniczych, w których jako kosubstrat wykorzystywana byłaby biomasa łąkowa, wydaje się być zasadny z punktu widzenia polityki energetycznej kraju, jak i ochrony bioróżnorodności łąk.
3. Wykorzystanie biomasy łąkowej do produkcji biogazu jest warunkowane wieloma czynnikami, wśród których kluczową rolę odgrywa jakość substratu. Bio-

gazodochodowość biomasy łąkowej może być bardzo zróżnicowana, stąd ważne jest prowadzenie badań nad indywidualnym doborem surowców do biogazowni.

LITERATURA

- [1] AMON T., AMON B., KRYVORUCHKO V., MACHMÜLLER A., HOPFNER-SIXT K., BODIROZA V., HRBEK R., FRIEDEL J., PÖTSCH E., WAGENTRISTL H., SCHREINER M., ZOLLITSCH W., *Methane production through anaerobic digestion of various energy crops grown in sustainable crop rotations*. *Bioresource Technology*, 2007, 98: 3204-3212.
- [2] BASERGA U., EGGER K., *Vergärung von Energiegras zur Biogasgewinnung (Anaerobic digestion of energy grass for biogas production)*. Bundesamt für Energiewirtschaft, Forschungsprogramm Biomasse, Tänikon, 1997.
- [3] BIEGA B., *Substraty do produkcji biogazu na przykładzie wybranych biogazowni rolniczych* [w:] Młodzi naukowcy dla Polskiej Nauki 5., pod red. Kuczera M., CreativeTime, 2012, 22–31.
- [4] BUDZIANOWSKI W.M. *Sustainable biogas energy in Poland: prospects and challenges*, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2012, 16 (1), 342–349.
- [5] CEBULA J., WIDZIEWICZ K., LOSKA K., KORUS I., *Oznaczanie zawartości wybranych metali w substratach fermentowanych w mikrobiogazowni rolniczej* [w:] *Ekoenergetyka – biogaz. Wyniki badań, technologie, prawo i ekonomika w rejonie Morza Bałtyckiego*, pod red. Cenian A., Gołaszewski J., Noch T., Wydawnictwo Wyższej Szkoły Gdańskiej, Gdańsk, 2012, 28–37.
- [6] DOERR B., LEHMKUHL N., *Methane digesters*, *Eco Technical Note*, 2001, (<http://c.ymcdn.com>);
- [7] DYMACEWSKI Z., SOZAŃSKI M.M., OLESZKIEWICZ J.A., *Poradnik eksploratora oczyszczalni ścieków*, PZITS Poznań, 1995.
- [8] EASTMAN J. A., FERGUSON J. F., *Solubility of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion*. *J. Wat. Poll. Control. Fed.*, 1981, 53: 352–366.
- [9] EURPIDOU E., MURRAY V., *Public health impacts of floods and chemical contamination*. *J. of Public Health*, 2004, 26, 4: 376–383.
- [10] FUKSA P., HAKL J., HREVUŠOVÁ Z., ŠANTRŮČEK J., GERNDTOVÁ I., HABART J. *Utilization of permanent grassland for biogas production*. In: ARZU ŞENCAN ŞAHİN (red.). *Modeling and optimization of renewable energy systems*. 2012, 171–196.
- [11] GŁASZCZKA A., WARDAL W. J., ROMANIUK W., DOMASIEWICZ T., *Biogazownie rolnicze*. MULTICO Oficyna Wydawnicza, Warszawa, 2010.
- [12] GOLIŃSKI P., JOKŚ W. *Właściwości chemiczne i biologiczne traw a produkcja biogazu*. *Łąkarstwo w Polsce*, 2007, 10: 37-47.
- [13] GOŁASZEWSKI J., *Biogazownia rolnicza* [w:] *Eko-energetyka – zagadnienia technologii, ochrony środowiska i ekonomiki*, pod red. Cenian A., Noch T., Wyd. Gdańskiej Szkoły Administracyjnej, Gdańsk, 2010
- [14] GÓWNY URZĄD STATYSTYCZNY. *Rocznik statystyczny 2013*.
- [15] HERBICH J., *Murawy, łąki, ziołorośla, wrzosowiska, zarośla. Poradniki ochrony siedlisk i gatunków Natura 2000 – podręcznik metodyczny*. Ministerstwo Środowiska, Warszawa, 2004, T. 3, 101.
- [16] HUANG, G.F., WONG, J.W.C., WU, Q.T., NAGAR, B.B., *Effect of C/N on composting of pig manure with sawdust*. *Waste Manage.*, 2004, 24, 805–813.
- [17] IGLIŃSKI B., BUCZKOWSKI R., IGLIŃSKA A., CICHOSZ M., PIECHOTA G., KUJAWSKI W., *Agricultural biogas plants in Poland: investment process, economical and environmental aspects, biogas potential*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16 (7), 4890–4900.
- [18] JĘDRCZAK A., *Biologiczne przetwarzanie odpadów*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007, 80–113.

- [19] KABATA – PENDIAS A., PENDIAS H., *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1999.
- [20] KAÇKI Z., STYPIŃSKI S., *Ochrona zagrożonych siedlisk przyrodniczych w programie rolnośrodowiskowym*. [w:] Biblioteczka programu rolnośrodowiskowego 2007-2013, Warszawa, 2011.
- [21] KASZAK M., *Efektywność energetyczna produkcji nośników energii z biomasy. Praca dyplomowa-inżynierska*. Akademia Techniczno-Rolnicza im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy, 2006, 85.
- [22] MAGREL L., *Prognozowanie procesu fermentacji metanowej mieszaniny osadów ściekowych i gnojowicy*. Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, Białystok, 2004, 28.
- [23] MÄHNERT P., HEIERMANN, M. PÖCHL, H. SCHELLE, B. LINKE, *Alternative use for grassland cuts – forage grasses as biogas co-substrates*, Landtechnik, 2002, 57, 260–261
- [24] MINISTERSTWO GOSPODARKI, *Kierunki rozwoju biogazowni rolniczych w Polsce w latach 2010-2020*, Warszawa; 2010, 3–23.
- [25] MIQUELETO A.P., DOLOSIC C. C., POZZI E., FORESTI E., ZAIAT M., *Influence of carbon sources and C/N ratio on EPS production in anaerobic sequencing batch biofilm reactors for wastewater treatment*, Bioresource Technology, 2010, 101(4):1324-1330.
- [26] OLESINKIEWICZ A., *Interpretacja wyników badań laboratoryjnych i ich przełożenie na parametry biotechnologiczne fermentacji metanowej*. Biogaz Zeneris, 2010.
- [27] OLESZEK M., KRÓL A., TYS J., MATYKA M., KULIK M., *Comparison of biogas production from wild and cultivated varieties of reed canary grass*, Bioresource Technology, 2014, Vo.156: 303–306.
- [28] PROCHNOW A., HEIERMANN M., PLOCHL M., LINKE B., IDLER C., AMON T., HOBBS P.J., *Bioenergy from permanent grassland – A review: 1. Biogas*. Bioresource Technology, 2009, 100:4931-4944.
- [29] PUŃAŁ A., TREVISAN M., ROZZI A., LEMA, J.M., *Influence of C:N ratio on the start-up of up-flow anaerobic filter reactors*, Water Research, 2000, Vo 34 (9):2614-2619.
- [30] RAJENDRAN, K., KANKANALA, H.R., LUNDIN, M., TAHERZADEH, M.J., *A Novel Process Simulation Model (PSM) for Anaerobic Digestion Using Aspen Plus*, Bioresource Technology, 2014 <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.051>
- [31] RITTMANN, B. E., *Opportunities for renewable bioenergy using microorganisms*. Biotechnology and Bioengineering. 2008, 100 (2), 203–212.
- [32] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2001 nr 112 poz. 1206).
- [33] WASILEWSKI Z., BARSZCZEWSKI J., *Stan trwałych użytków zielonych i możliwość ich wykorzystania do produkcji biogazu*. Problemy Inżynierii Rolniczej, 2011. 2: 149-156.
- [34] WEILAND P., *Biogas production: current state and perspectives*, Appl Microbiol Biotechnol, 2010, 85: 849– 860.
- [35] ZAWADZKI S., 1999. *Gleboznawstwo*. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
- [36] ZHU N., Effect of low initial C/N ratio on aerobic composting of swine manure with rice straw, Bioresource Technology, 2007, 98, 9–13.
- [37] <http://www.arr.gov.pl>
- [38] <http://isap.sejm.gov.pl>

PROTECTION OF MEADOWS BIODIVERSITY VERSUS POSSIBILITY OF MEADOWS BIOMASS USAGE FOR BIOGAS PRODUCTION

Meadows play an important role in the agricultural landscape. They are one of the most valuable ecosystems, essential for maintaining biodiversity, despite their primarily usage in animal husbandry. Unfortunately this function becomes less important in recent times due to the livestock decrease. Therefore,

many meadows have been converted into arable lands, afforested or abandoned. In order to prevent further disappearance of grasslands an alternative ways of biomass usage should be implemented.

The biogas production from organic waste is one of the useful methods for utilization of organic waste and production of so called "green energy". The meadows biomass is considered as a feedstock for biogas production in local biogas plants. In this paper the main factors affecting methane fermentation and biogas yield from grass biomass have been discussed.

Paweł BIJATA*

METALE CIĘŻKIE W OSADACH ŻŁOTEGO POTOKU JAKO EFEKT WIELOWIEKOWEGO GÓRNICTWA ŻŁOTA

Wielowiekowa eksploatacja górnicza w rejonie Złatych Hor (Czechy) przyczyniła się do zanieczyszczenia osadów rzecznych Żłotego Potoku metalami ciężkimi. W celu określenia wpływu górnictwa przeprowadzono badania próbek osadów korytowych oraz profilów pozakorytowych na obszarze zlewni potoku. Otrzymane wyniki pozwoliły określić rozmieszczenie metali wzdłuż potoku oraz zmienność metali w pionowych profilach pozakorytowych. Analiza FAAS wykazała znaczne zawartości Cu, Zn, Cd na obszarze górnictwem i równinie zalewowej bezpośrednio do niego przyległym, mieszczące się w odpowiednim zakresie [mg/kg]: 83–3534; 311–8764; <0,1–47,4. Jednocześnie zawartości metali uległy znacznym redukcjom w dolnym biegu cieku, powyżej ujścia mieszczące się w przedziałach odpowiednio: 42–180; 245–726; 0,35–3,6. Zmiany zawartości metali w profilach można wiązać ze zmianami w podejmowanych działaniach górnictwem. W badanych profilach stwierdzono wysokie zawartości frakcji spławialnej, pochodzącej zarówno z górnictwa jako efekt wzbogacania rud, jak również z erozji odsłoniętych zboczy górskich wzdłuż doliny Żłotego Potoku. Znaczną dostawę materiału drobnociąskiego spoza obszaru górnictwa powiązano z redukcją zawartości metali ciężkich w dolnej części doliny.

1. WSTĘP

Występowanie wychodni złóż kruszconośnych nierozdzielnie wiąże się z procesami wietrzenia, które przyczyniają się do podwyższonych naturalnych zawartości metali ciężkich w glebach i osadach rzecznych danego obszaru. Historyczna działalność górnictwa, a także przeróbka rud, w znaczący sposób przyczyniły się do wzbogacenia środowiska w metale śladowe [1]. Efektem wydobywania i przeróbki rud metali jest powstawanie dużych ilości zanieczyszczonych odpadów, dawniej składowanych na hałdach najczęściej blisko miejsca powstawania bez poszanowania dla środowiska naturalnego. Miejsca takie stanowią potencjalne, wtórne źródło metali, na skutek ich erozji i wymywania. Historycznie już na etapie samej przeróbki znaczące ilości zanieczyszczeń dostawały się do środowiska,

* Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, pawel.bijata@agh.edu.pl

z uwagi na częste stosowanie płynącej wody do ekstrakcji metali- mała efektywność procesu wzbogacania skutkowało przemieszczaniem znaczących ilości drobnoziarnistego materiału zawierającego metale do dolin rzecznych. W wielu zlewniach rzecznych poddanych działalności górniczej znaczne zanieczyszczenie obserwowane jest na stosunkowo krótkim dystansie kilku(nastu) kilometrów, choć sam wpływ w postaci rozproszenia zanieczyszczeń może sięgać większych odległości [3-5, 12].

Badanie zróżnicowania zawartości metali ciężkich w profilach osadów rzecznych może wskazywać na długookresowe zmiany w zanieczyszczeniu rzek, spowodowane zmiennym wpływem antropogenicznym z uwagi na eksploatację górniczą [2]. Zestawiając ze sobą zmienność zanieczyszczenia osadów oraz historyczne dane dotyczące wydobycia z migracją koryta rzecznego- której charakter można uzyskać na podstawie kolejnych edycji map- możliwe jest dokonanie datowania tych osadów. Dla rzek meandrujących różnice w zanieczyszczeniu osadów pomiędzy poszczególnymi odsypami można powiązać ze zmianami w prowadzonych pracach górniczych, skutkujących różną dostawą zanieczyszczeń do środowiska [5]. Osady silnie zanieczyszczone, w przeszłości akumulowane w korycie i w osadach pozakorytowych, w szczególności na równinach zalewowych, mogą stanowić potencjalne źródło wtórnego zanieczyszczenia w przyszłości. Równiny zalewowe nie stanowią permanentnego zbiornika dla tych osadów, lecz są środowiskiem dynamicznym, podlegającym ciągłym przekształceniom, skąd metale mogą być usuwane poprzez procesy takie jak erozja boczna, wahania zwierciadła wody czy zmiany chemizmu wód wskutek kwaśnych opadów [5-7].

2. OBSZAR BADAŃ

Złoty Potok, zgodnie z podziałem fizycznogeograficznym Polski [9], znajduje się na granicy Sudetów Wschodnich i Płaskowyżu Głubczyckiego. Czerpie on swoje źródła z południowo-wschodnich stoków Góry Poprzecznej (cz. Příčný Vrch, 975 m n.p.m.), będącej najwyższym szczytem masywu Gór Opawskich. W górnym biegu Złoty Potok płynie na północ pomiędzy Górą Poprzną i Biskupią Kopą (889 m n.p.m.), aby po ok. 9 km zmienić kierunek na wschodni, generalnie utrzymywany aż do ujścia do rzeki Osobłogi (stanowiącej lewobrzeżny dopływ Odry) na granicy polsko-czeskiej. Złoty Potok wraz ze swymi dopływami odwadnia znaczą część masywu Góry Poprzecznej oraz odprowadza część wód z północnych stoków Gór Opawskich. W środkowym biegu łączy się z rzeką Prudnik, która płynąc równolegle do niego, niesie materiał erodowany z Płaskowyżu Głubczyckiego (rys. 1).

Masyw Góry Poprzecznej zbudowany jest ze zdeformowanych, zmetamorfizowanych utworów dewońskich. W spękaniach pierwotnych utworów skalnych, podczas procesów metamorficznych, następowało krystalizowanie minerałów mono- i polimetalicznych, głównie siarczków zawierających Cu-Pb-Zn. Minerale rudne utworzyły

złoża w postaci soczewek i żył. Główne minerały rudne stanowiły piryt i pirotyt, a z ekonomicznego punktu widzenia istotne było występowanie m.in. chalkopiryty, sfalerytu, galeny oraz złota. W efekcie wietrzenia pokrywy skalnej następowało przemieszczanie rumoszu skalnego (wzbogaconego w złoto) ze stoków w kierunku dolin rzecznych. Powstałe w ten sposób wtórne złoża Au, w następstwie zlodowacenia południowopolskiego, zostały przykryte pokrywą gliny zwałowej [11].



Rys. 1. Położenie obszaru badań

Zlatohorski Obszar Górniczy był miejscem wielowiekowej eksploatacji górniczej (głównie w poszukiwaniu złota), a okoliczne obszary (doliny i stoki) rozwiniętego osadnictwa. Osadnictwo skutkowało znacznym wyrębem lasów na stokach – drewna wymagało zarówno górnictwo, przeróbka rud (zapotrzebowanie na węgiel drzewny), jak i zwykle potrzeby bytowe ludności. Obszary wyrębu były zajmowane pod produkcją żywności, wraz z rozwojem następowała ekspansja na coraz wyższe rejony górskie, wraz z tworzeniem teras na stokach o dużym stopniu nachylenia. Powyższe procesy przyczyniły się do dostawy materiału drobnoziarnistego (głównie z uwagi na erozję wodną odsłoniętej gleby) ze zboczy do doliny Złotego Potoku. Szacuje się, że z hektara stoku przemieszczeniu uległy w wyniku tych procesów setki, a nawet tysiące m³ pokrywy glebowej [8].

Istnieją ślady wskazujące na poszukiwania złota już przez Celtów, a na znaczną skalę górnictwo rozwinięte zostało przez Słowian od ok. X wieku. Dla okresu od śre-

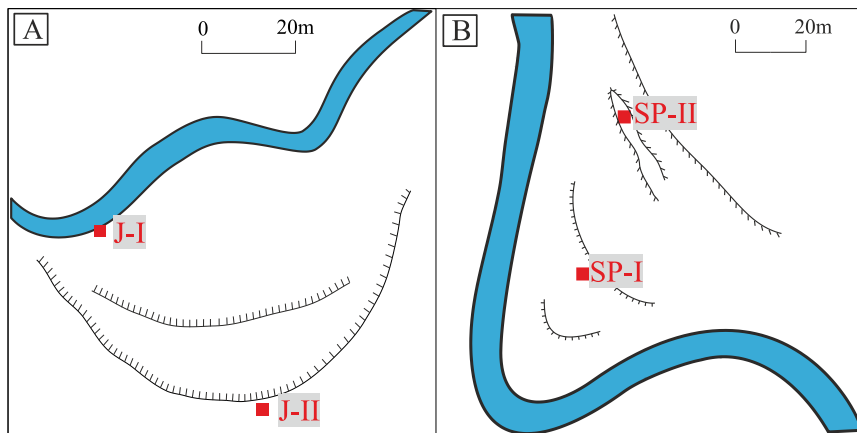
dniowiecza można mówić o sposobach i zakresie eksploatacji, dzięki zachowanym zarówno zapiskom, jak i pozostałościom w terenie. Eksploatacji podlegały zarówno złoża wtórne – rozsypy u podnóża Góry Poprzecznej (tzw. „Měkké doly”) – jak również złoża pierwotne w samym górotworze. Eksploatacja złóż wtórnych polegała na drażeniu pionowych szybów, przebijających osady holocenu i polodowcowych glin zwałowych, a następnie wybieraniu warstwy złotoносnej – drażeniu komór. W złożach pierwotnych kopano głównie długie sztolnie. Oba sposoby eksploatacji dostarczały znaczne ilości drobnoziarnistego materiału, który przepłukiwany wodą przedstawiał się do Złotego Potoku. Szacuje się, że w efekcie wielowiekowej eksploatacji złota, przemieszczeniu uległo 1609400 m³ utworów skalnych [8, 11].

Górnictwo rozmaitych złóż złota, ze zmiennym szczęściem, a także z przerwami spowodowanymi zawirowaniami historycznymi, miało miejsce do końca XIX wieku, kiedy ostatnia podjęta próba eksploatacji została oprotestowana przez centrum hydroterapii w Złatych Horach. W połowie XX wieku podjęto prace geologiczne w obrębie Góry Poprzecznej, w wyniku których rozpoczęto eksploatację złóż miedzi. W bezpośrednim sąsiedztwie Złotego Potoku zlokalizowano zakład przeróbczy rudy oraz składowano odpady przeróbcze. Całkowita ilość wydobytej rudy miedzi w latach 1965-1993 sięgnęła ponad 6400 kiloton ze średnią zawartością Cu wynoszącą 0,55%. Pod koniec działalności, obok wyczerpywanych złóż Cu, eksploatowano również rudy polimetaliczne Pb-Zn. Efektem XX-wiecznego, nowoczesnego górnictwa, było wydobywanie ok. 1500 kg złota, czyli ilości porównywalnej do szacowanego, łącznego wydobywania od początków eksploatacji aż do roku 1793 [11].

3. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

3.1. OPRÓBOWANIE

Zawartość metali ciężkich była badana w osadach rzecznych wzdłuż Złotego Potoku i jego dopływów na obszarze całego dorzecza. Pobrano powierzchniowe osady korytowe (rys. 1), jak również profile osadów pozakorytowych. Profile osadów pozakorytowych pobrano w dwóch lokalizacjach (oznaczonych jako A i B na rys. 1) – w górnym (powyżej Jarnołtówka, na obszarze równiny zalewowej – rys. 2A) i dolnym (na wysokości miejscowości Slezske Pavlovice – rys. 2B) biegu potoku, w miejscach występowania intensywnej migracji bocznej koryta.



Rys. 2. Położenie profili osadów w górnym (A) i dolnym odcinku Złotego Potoku

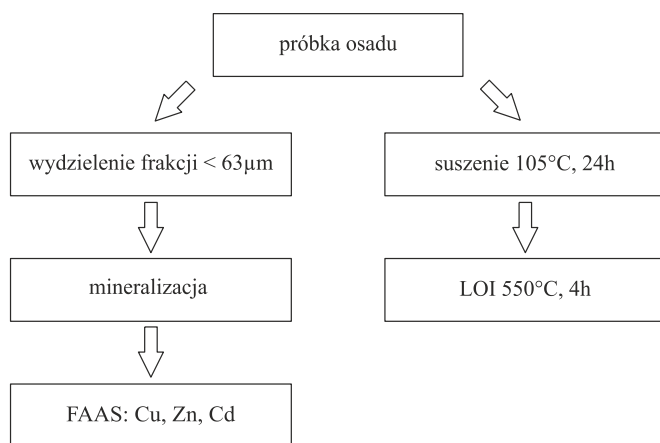
Profil J-I o miąższości 120 cm pobrano z krawędzi morfologicznej aktualnie erodowanej przez Złoty Potok, z kolei profil J-II o miąższości 90 cm pobrano w odległości ok. 35m od brzegu potoku, ze starszej krawędzi morfologicznej stanowiącej granicę dla wyższej o ok. 0,5 m terasy zalewowej. Profil SP-I o miąższości 125 cm pobrany został z łachy utworzonej we wnętrzu meandru w odległości ok. 30 m od brzegu, a profil SP-II o miąższości 130 cm w odległości ok. 50 m.

Bazując na archiwalnych austro-węgierskich mapach wojskowych z połowy XIX wieku (w skali 1:28 800), niemieckich mapach topograficznych z początku XX wieku („Messtischblatt” w skali :25 000), a także czeskich zdjęciach lotniczych z połowy XX wieku, można w przybliżeniu określić migrację koryta Złotego Potoku, a tym samym wiek pobieranych profili pozakorytowych. Profil J-1 prawdopodobnie został ukształtowany ok. 1912 r., a profil J-2 przed 1845 r. Profile SP, pobrane z wewnętrznej części meandru, wykształcone zostały po 1936 roku, kiedy to Złoty Potok w swoim dolnym biegu posiadał uregulowane koryto. SP-I pochodzi z okresu 1936-1955, po którym widoczna jest na zdjęciach lotniczych wyraźna migracja boczna, a SP-II utworzony został po 1955 r.

Profile osadów pozakorytowych posiadają zróżnicowane miąższości (90-130 cm) – położenie spągu profilu wyznaczone było obecnością bruku korytowego. Poboru profili dokonano na płaskich łachach i złagodzonych krawędziach morfologicznych (wewnętrzne części meandru dla 2 profili SP na wysokości Slezskich Pavlovic oraz starsza krawędź morfologiczna dla profil J-2 powyżej Jarnołówka) wstępnie wykonano odkrywki przy pomocy szpadla, a następnie pogłębiono przy pomocy świdra. W górnych częściach profili, odkrytych za pomocą szpadla, dokonano podziału na warstwy w oparciu o widoczne zmiany morfologiczne. W przypadku profilu J-I poboru dokonano z podciętej przez potok, pionowej krawędzi morfologicznej.

3.2. BADANIA LABORATORYJNE

Metodykę postępowania z pobranymi osadami przedstawia zamieszczony schemat (Rys. 3). Próbki osadów podzielono na dwie podpróbki. W pierwszej podpróbce – po wstępnym wysuszeniu w 105 °C przez 24h – określono straty prażenia (LOI) w 550 °C przez 4h. Druga podpróbka posłużyła do oznaczenia zawartości wybranych pierwiastków. Wydzielono na mokro frakcję o średnicy ziaren <63µm, następnie próbkę zmineralizowano stężonym HNO₃ (65%) wg zmodyfikowanej normy EPA 3051 (1g naważka, 10 cm³ HNO₃, 2 cm³ 30% H₂O₂) w bombach teflonowych (Mikrofała Milestone Start D). W otrzymanych roztworach oznaczono wybrane pierwiastki za pomocą metody FAAS na spektrometrze Thermo Scientific ICE 3500.



Rys. 3. Schemat przeprowadzonych badań laboratoryjnych

4. WYNIKI BADAŃ

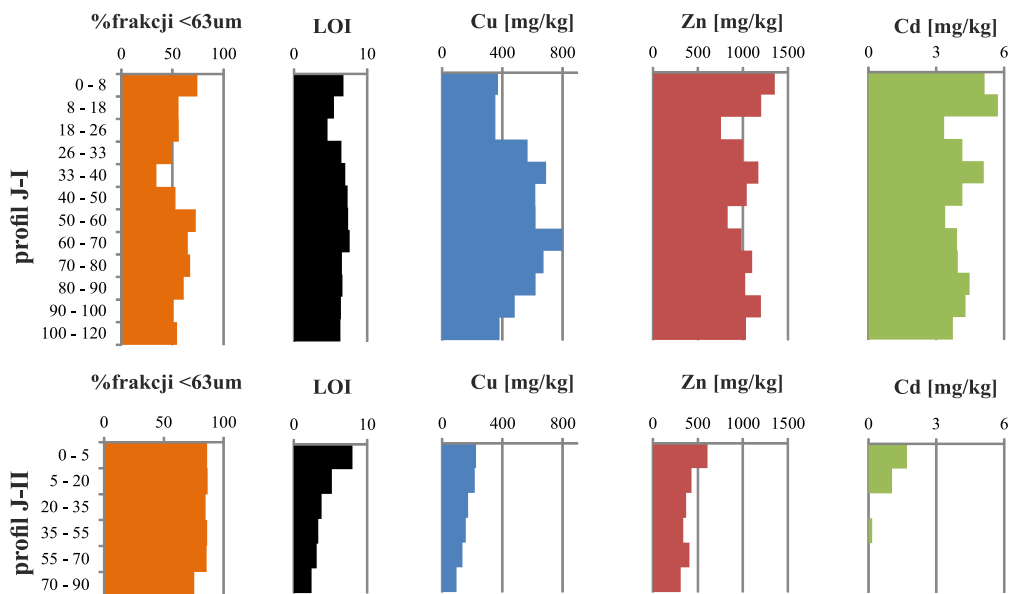
Zawartości metali ciężkich w osadach wodnych pobranych w dorzeczu Żółtego Potoku cechuje znaczna zmienność (Tabela 1). Można zauważyć wysokie koncentracje wszystkich pierwiastków w próbkach pobranych na obszarze Złatohorskiego Obszaru Górniczego, zarówno w samym Żółtym Potoku (próbki 2, 3), jak również w jego dopływach na tym obszarze (próbki 1 i 4). Próbki te odznaczają się wielokrotnym przekroczeniem zawartości średnich określonych dla Odry przez Lisa i Pasiczną (ostatnia pozycja w tabeli 1). Wraz z oddaleniem od miejsca eksploatacji, zawartości pierwiastków ulegają znacznej redukcji – porównanie zawartości na obszarze górniczym względem próbki pobranej ok. 3–4 km poniżej tego obszaru (próbka 6) wskazuje na ponad 20-krotną redukcję

zawartości miedzi, ponad 9-krotną cynku i ponad 30-krotną kadmu. Wyraźne, co najmniej kilkukrotne różnice są widoczne dla Zn i Cu w przypadku próbki 5 (pobranej z Bystrego Potoku, czerpiącego swe źródła na Biskupiej Kopie, na której nie prowadzono eksploatacji), w porównaniu z pozostałymi próbkami (a dla skrajnie wysokich zawartości z rejonu wydobywania są to różnice kilkudziesięciokrotne). U ujścia do Osobłogi (próbka 8) zawartości badanych metali w przypadku Cu i Cd przewyższają dwukrotnie tło geochemiczne (redukcja odpowiednio 44- i 13-krotna), a dla Zn osiągają wartość tła. W większości pobranych próbek zaobserwowano znaczne ilości frakcji spławialnej (<63 μm), będącej miejscem akumulacji metali ciężkich.

Tabela 1. Zawartości metali ciężkich w osadach korytowych

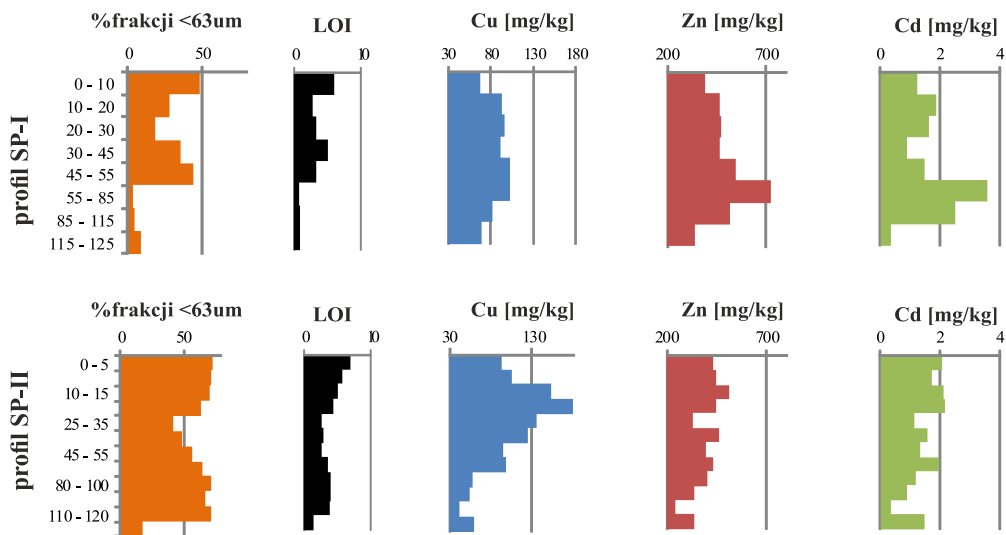
próbka	%frakcji <63 μm	LOI	zawartość metali [mg/kg]		
			Cu	Zn	Cd
1	7,5	1,7	1112	5948	22,2
2	46,6	23,3	3534	8764	47,4
3	49,3	6,5	159	1163	6,4
4	72,7	11,6	83	787	7,9
5	53,5	10,8	38	292	<0,1
6	54,5	10,0	162	914	1,5
7	49,0	6,9	150	717	2,3
8	9,1	1,4	80	465	3,5
Średnie zawartości dla Odry [10]			44	426	1,6

Oznaczone parametry w profilach osadów pozakorytowych pobranych w górnej części zlewni Złotego Potoku prezentują wykresy na rysunku 4. Widoczna jest znaczna różnica pomiędzy oboma profilami – profil młodszy (J-I) charakteryzuje się znacznie wyższymi zawartościami wszystkich badanych pierwiastków względem J-II. Rozkład Zn i Cd jest podobny dla poszczególnych warstw, z wyraźnym wzrostem w warstwach przypowierzchniowych. Z kolei Cu charakteryzuje się najwyższymi zawartościami w środkowej części profilu. Dla całości profilu zawartości materii organicznej (przyjętej jako tożsama ze stratami prażenia – LOI) wahają się nieznacznie, oscylując około 6–7%, a zawartość wydzielonej frakcji <63 μm najczęściej przekracza nieznacznie 50%. Profil J-II cechuje się znacznie niższymi zawartościami badanych pierwiastków. Zawartości miedzi wzrastają od niecałych 100 ppm w spągu profilu do ponad 220 ppm w jego stropie. Analogiczny wzrost jest obserwowalny dla cynku – z 300 ppm do 600 ppm. Kadm zauważalny jest dopiero w przypowierzchniowych poziomach. Podobieństwem do Cu i Zn charakteryzuje się także zawartość LOI – wzrastając stopniowo z ponad 2 do 8%, a zawartość frakcji spławialnej – poza spągiem, gdzie zaznaczał się bruk korytowy – niezmiennie oscyluje koło 85%.



Rys. 4. Parametry osadów pozakorytowych powyżej Jarzątkówka

Parametry profili pobranych w dolnym odcinku Złotego Potoku pokazane są na Rysunku 5. W profilu starszym (SP-II) zawartości cynku i kadmu wykazują nieznaczną



Rys. 5. Parametry osadów pozakorytowych na wysokości Sileskich Pavlovic

zmienność na całej długości profilu, mieszcząc się odpowiednio w zakresach 300–400 ppm i 1,5-2 ppm. Zawartość miedzi jest zmienna, w spągu wykazuje wartości bliskie 50 ppm, na głębokości 15-25 cm p.p.t. osiąga maksimum rzędu 180 ppm, a następnie ulega redukcji do 100 ppm. Niemal cały profil cechuje się znaczną zawartością frakcji < 63µm rzędu 50%. W młodszym profilu SP-I najwyższe zawartości wszystkich pierwiastków mają miejsce w warstwach bliskich spągu profilu (odpowiednio 100 ppm dla Cu, 720 ppm dla Zn i 3,6 ppm dla Cd), jednocześnie warstwy przyspągowe charakteryzują się stosunkowo niewielkimi zawartościami frakcji spławialnej – rzędu 3–9%. Profil w warstwach pomiędzy powierzchnią a 55cm p.p.t. cechuje się znacznym spadkiem zawartości metali, osiągając przy powierzchni <70 ppm dla Cu, <400 ppm dla Zn i <1,5 ppm dla Cd.

5. PODSUMOWANIE

Znaczne zanieczyszczenie osadów rzecznych można zaobserwować w górnym odcinku Złotego Potoku, w tym na obszarze rozległej równiny zalewowej powyżej Jarnołówka. Zestawienie wyników zawartości metali ciężkich w osadach korytowych i pozakorytowych na całej długości Złotego Potoku wskazuje na znaczną redukcję zanieczyszczeń wraz z odległością od terenów górniczych, zbliżając się u ujścia do wartości tła wyznaczonych dla osadów Odry. Wyniki uzyskane dla próbki osadu korytowego z Bystrego Potoku, niezwiązanego z górnictwem na tym obszarze, pozwalają na wskazanie wartości tłowych metali. Dostawa materiału drobnoziarnistego spoza obszaru górniczego mogła się przyczynić do rozcieńczenia zawartości metali w dolnym odcinku Złotego Potoku: jako skutek rolnictwa na stokach górskich, a także w wyniku erozji lessowego Płaskowyżu Głubczyckiego przez rzekę Prudnik. Zestawienie zawartości metali w profilach pozakorytowych z migracją koryta oraz zmianami w działalności górniczej można wykorzystać do datowania osadów rzecznych.

LITERATURA

- [1] ALEKSANDER-KWATERCZAK U., HELIOS-RYBICKA E., *Contaminated sediments as a potential source of Zn, Pb and Cd for a river system in the historical metalliferous ore mining and smelting industry area of South Poland*. Journal of Soils and Sediments, 2009, Vol. 9, 13-22.
- [2] ALEKSANDER-KWATERCZAK U., HELIOS-RYBICKA E., *Rozmieszczenie metali ciężkich w pionowych profilach osadów rzecznych Małej Panwi*. Geologia, 2004, Vol. 30, 153-164.
- [3] BRADLEY S.B., *Incorporation of metalliferous sediments from historic mining into river floodplains*. GeoJournal, 1989, Vol. 19, 5-14
- [4] CISZEWSKI D, KUBSIK U., ALEKSANDER-KWATERCZAK U., *Long-term dispersal of heavy metals in a catchment affected by historic lead and zinc mining*. Journal of Soils and Sediments, 2012, Vol. 12, 1445-1462.

- [5] CISZEWSKI D., MALIK I., *Zapis XX-wiecznej historii zanieczyszczenia rzeki Malej Panwi metalami ciężkimi w jej osadach*. Przegląd Geologiczny, 2003, Vol. 51, 142-147.
- [6] DENNIS I.A., COULTHARD T.J., BREWER P., MACKLIN M.G., *The role of floodplains in attenuating contaminated sediment fluxes in formerly mined drainage basins*. Earth Surface Processes and Landforms, 2009, Vol. 34, 453-466.
- [7] HUDSON-EDWARDS K.A., MACKLIN M.G., CURTIS C.D., VAUGHAN D.J., *Chemical remobilization of contaminant metals within floodplain sediments in an incising river system: implications for dating and chemostratigraphy*. Earth Surface Processes and Landforms 1998, Vol. 23, 671-684.
- [8] KLIMEK K., *Past and present interaction between the catchment and the valley floor: Upper Osoblaha basin, NE Sudetes slope and foreland*. Quaternary International, 2010, Vol. 220, 112-121.
- [9] KONDRACKI J., *Geografia regionalna Polski*. PWN, Warszawa, 2009.
- [10] LIS J., PASIECZNA A., *Atlas geochemiczny Polski*. PIG, Warszawa, 1995.
- [11] VECERA J., VECEROVA J., *Historie zlatohorskych dolu*. PINKA, Jeseník, 2010.
- [12] WALLING D.E., OWENS P.N., LEEKS G.L., *The role of channel and floodplain storage in suspended sediment budget of the River Ouse, Yorkshire, UK*. 1998, Geomorphology, Vol. 22, 225-242.

HEAVY METALS IN SEDIMENTS OF THE ZLOTY POTOK AS A RESULT OF CENTURIES OF GOLD MINING

Centuries of mining in Opawskie Mts resulted in contamination of riverbed and overbank sediments of Zloty Potok (40 km ca.). Heavy metals concentrations have been investigated, FAAS was used to determine Cu, Zn and Cd contents. The highest contents was determined in Zlate Hory Mining District and on floodplain above Jarnoltowek village, which ranged [mg/kg]: 83–3534 Cu; 311–8764 Zn; <0.1–47.4 Cd. Concentrations of heavy metals were significant reduced in lower reaches of stream, ranged 42–180; 245–726; 0.35–3.6 respectively. Obtained variability of overbank profiles allow to determine the age of individual layers when compared with historical maps and recorded changes of mining production. Significant content of fine-grained fraction were observed, ranged mainly 40–85%. Erosion of slope covers, which was exposed as a result of growing settlements and agriculture, provided considerable amount of uncontaminated fine-grained fraction to river valley, giving the effect of dilution.

Maria BIŃCZYK, Henryk G. SABINIAK*

WPLYW CIŚNIENIA WEWNĘTRZNEGO NA NOŚNOŚĆ POŁĄCZENIA KLEJOWEGO RUR MIEDZIANYCH

Połączenia klejowe znajdują coraz szersze zastosowanie w technice łączenia materiałów. Obecnie technologia klejenia jest szeroko wykorzystywana w wielu gałęziach przemysłu, ponieważ umożliwia tworzenie lekkich struktur przenoszących duże obciążenia. Jednak zaprojektowanie odpowiedniego dla danej konstrukcji połączenia klejowego jest zadaniem złożonym. Wynika to z faktu, że wpływ na wytrzymałość połączenia klejowego ma wiele czynników w tym: właściwości mechaniczne (wytrzymałość adhezyjna i kohezyjna), sposób pracy połączenia klejowego, wymiary spoiny oraz materiałów klejonych. Określanie odpowiedniej nośności złącza klejowego przeprowadzane jest poprzez wykonanie wielokrotnych badań wytrzymałościowych. Równoległą metodą prognozowania wytrzymałości połączenia klejowego jest wykonanie analizy obliczeniowej np. numerycznej. Jej niepodważalną zaletą jest możliwość wprowadzania wielokrotnych zmian, np. do konstrukcji modelu bez przeprowadzania kosztownych badań empirycznych. Analiza numeryczna, choć nie daje możliwości uzyskania zależności ogólnych, pozwala obliczyć konkretny model, jeżeli znane są właściwości materiałów łączonych i kleju, a podział na elementy skończone został przeprowadzony prawidłowo. Analizę numeryczną wykonano wspomagając się programem Ansys Workbench 12.0 [2, 4].

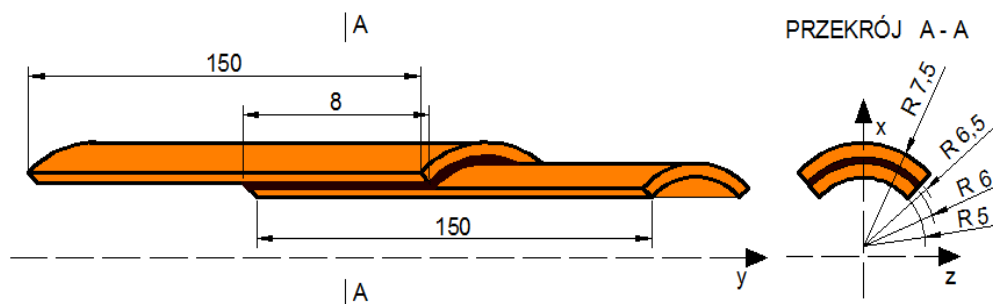
1. MODEL NUMERYCZNY

Metoda elementów skończonych jest szeroko stosowanym narzędziem obliczeniowym wspomagającym prace inżynierskie. Dlatego też, przy pomocy MES przeprowadzono analizę numeryczną modelu połączenia klejowego rur miedzianych obciążonych ciśnieniem wewnętrznym i temperaturą. Założono, że projektowane złącze klejowe ma pracować, jako połączenie w instalacji centralnego ogrzewania. Badania numeryczne przeprowadzono więc dla stałej temperatury (90 °C) oraz dla dwóch wielkości ciśnienia wewnętrznego (0,12 i 0,6 MPa) czynnika grzewczego.

Do celów analizy numerycznej zaprojektowano model składający się z dwóch miedzianych rur o długości $l = 150$ mm i grubości ścianki $\delta = 1$ mm. Średnica rury

* Instytut Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych, Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska, Politechnika Łódzka, maria.binczyk@p.lodz.pl

wewnętrznej wynosi $\phi = 10$ mm, natomiast rury zewnętrznej $\phi = 13$ mm. Długość zakładki projektowanego złącza została wyznaczona z zależności znajdujących się w literaturze [1] i przyjęto wartość $l_z = 8$ mm. Powierzchnia złącza klejowego wynosi $A_{z1} = 602,88$ mm², natomiast założona grubość spoiny to $\delta_k = 0,5$ mm (rys. 1).

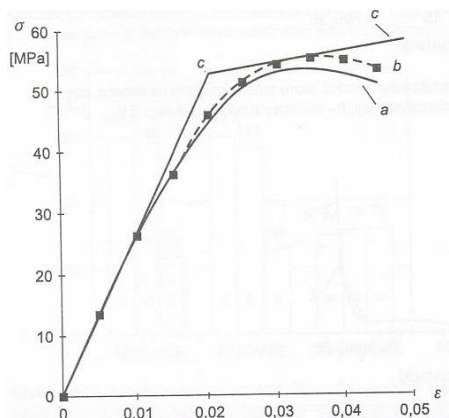


Rys. 1. Połączenie klejowe rur miedzianych – model

Do badań numerycznych wytrzymałości opisanego połączenia, niezbędne było określenie danych materiałowych kleju oraz materiałów klejonych. Z uwagi na to, że materiałem łączonym jest miedź, do analizy numerycznej przyjęto liniowo–sprężysty zakres jej pracy i stałość parametrów ($E_m = 127$ GPa, $\nu_m = 0,33$). Dane materiałowe dotyczące kleju zaczerpnięto z literatury [1]. Wynika to z faktu, że dla tworzyw polimerowych niezbędne właściwości materiałowe uzyskuje się na drodze doświadczalnej, poprzez wykonanie kosztownych badań wytrzymałościowych.

Dane uzyskane z literatury [1] dotyczą kleju epoksydowego Epidian 57 polimeryzowanego utwardzaczem Z-1. Podane w literaturze [1] wyniki badań obejmowały swoim zakresem uzyskaną doświadczalnie krzywą rozciągania kleju $\sigma = \sigma(\epsilon)$ (rys. 2). Dzięki temu możliwe było określenie i przyjęcie wartości modułu sprężystości kleju $E_{k\acute{s}r} = 2,3$ GPa oraz współczynnika Poissona $\nu_k = 0,35$. Obliczony został moduł sprężystości postaciowej, który wyniósł $G_k = 0,85$ GPa.

Rzeczywistą krzywą rozciągania kleju zastąpiono charakterystyką dwuliniową ((c) rys. 2), która zachowuje zależność liniowo – sprężystą do wartości $R_{ek} = 55$ MPa (punkt c na rys. 2).



Rys. 2. Krzywa rozciągania kleju epidian 57 (a) oraz krzywa naprężeń rzeczywistych (b) i jej uproszczona dwuliniowa charakterystyka (c) [1]

2. MODEL NUMERYCZNY POŁĄCZENIA KLEJOWEGO

2.1. WSTĘP DO ANALIZY

Warunkiem otrzymania prawidłowych wyników przeprowadzanej analizy numerycznej jest zbudowanie modelu połączenia najbardziej zbliżonego swoimi parametrami do rzeczywistego obiektu. Ważne jest także zadanie właściwych warunków brzegowych oraz przyjęcie odpowiedniej siatki elementów skończonych, która będzie właściwie zagęszczona w przewidywanych strefach spiętrzeń naprężeń [6].

Podczas wykonywania analizy numerycznej przy użyciu programu Ansys Workbench możemy wyodrębnić cztery etapy, które ułatwią zapoznanie się z procesem tworzenia budowy modelu obliczeniowego.

Pierwszym krokiem jest podjęcie wstępnych decyzji, takich jak:

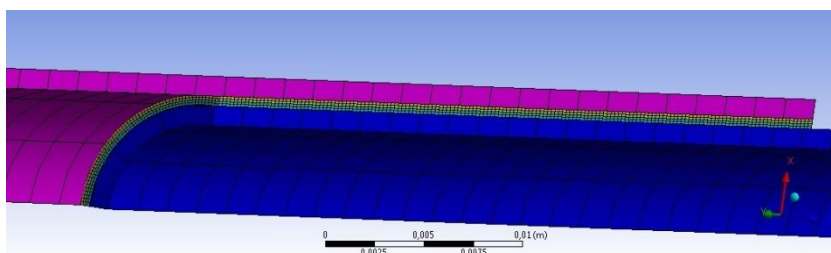
- Ustalenie typu analizy – dla opisywanego przypadku została wybrana analiza statyczna (tzw. *Static Structural*). Umożliwia ona wyznaczenie statycznych skutków zewnętrznych oddziaływań na konstrukcję, pracującą w zakresie sprężystym.
- Budowa modelu geometrycznego – zaprojektowany model przedstawiony został na rys. 2.

2.2. SIATKA ELEMENTÓW SKOŃCZONYCH I WARUNKI BRZEGOWE

Etapem drugim w tworzeniu symulacji jest dokładne zdefiniowanie danych, które program ma rozwiązać, jako zadanie. W tym celu należy:

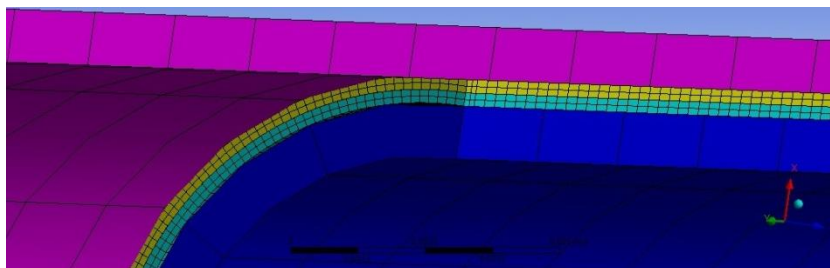
- Zdefiniować i przypisać właściwości materiału do elementów modelu.

b) Zanalizować dobraną siatkę elementów skończonych. Przy wprowadzaniu do programu geometrii przestrzennej modelu, program automatycznie generuje siatkę bryłową (składającą się z ostrosłupów lub sześciątów). Dla opisywanego modelu została wybrana siatka składająca się z elementów typu 186 (dwudziestowęzłowych). Mają one kształt sześciątów – są to tzw. elementy typu *hexahedral* (rys. 3), a każdy węzeł siatki posiada trzy stopnie swobody (czyli może przemieszczać się w kierunku osi x , y , z). Wybór takich elementów według literatury [3], umożliwia uzyskanie najdokładniejszych wyników.



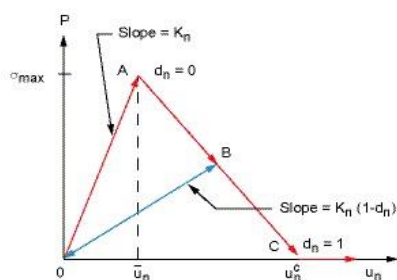
Rys. 3. Model numeryczny – siatka elementów skończonych

Ponieważ w połączeniach klejowych pojawiają się zmiany naprężeń wzdłuż grubości spoiny, dlatego zgodnie z zaleceniem do literatury [4], należy modelować spoinę klejową co najmniej dwoma warstwami elementów (rys. 4). Ilość elementów siatki w warstwie kleju wyniosła 34776 i mają one wymiary 0,001 m. Wyjątkiem są elementy siatki występujące na krańcach spoiny klejowej. W wyniku spodziewanych dużych wzrostów naprężeń na jej brzegach, siatka musiała zostać zagęszczona i elementy w tym obszarze mają wymiary 0,0001 m. W rurze miedzianej, gdzie nie występuje koncentracja naprężeń siatka elementów skończonych nie musi być tak zagęszczona jak w spoinie klejowej. Dlatego dla rury wewnętrznej i zewnętrznej wygenerowano odpowiednio po 114 elementów. Wymiary elementów siatki dla rur wynoszą 0,004 m.



Rys. 4. Siatka elementów skończonych – zagęszczenie elementów na brzegu spoiny klejowej

W celu odwzorowania właściwości kleju, do budowy modelu numerycznego spoiny wykorzystano elementy skończone typu *cohesive* (mające 6 stopni swobody). Umożliwiają one wizualizację i analizę procesu zniszczenia, wraz z określeniem siły, przy której nastąpi inicjacja zniszczenia. Użyta funkcja *cohesive zone mode* pozwoliła na zastosowanie modelu materiału kleju, dla którego zdefiniowano charakterystykę zawierającą opis inicjacji zniszczenia do momentu całkowitej utraty sztywności (rys. 5). Maksymalne naprężenie normalne osiągnięte jest w punkcie A (punkt inicjacji zniszczenia), gdzie następuje rozwarstwienie kończące się w punkcie C (tam naprężenie normalne wynosi zero). W przeprowadzanych obliczeniach numerycznych punkt inicjacji zniszczenia spoiny A (rys. 5) odpowiada punktowi C (rys. 2) na charakterystyce właściwości materiałowych kleju Epidian 57 [5, 6].



Rys. 5. Wykres zniszczenia materiału - zależności separacji od siły rozrywającej

c) Zastosować obciążenia i warunki podparcia konstrukcji – warunkiem poprawnie przeprowadzonych obliczeń jest właściwe zadanie obciążeń i warunków brzegowych. Przy niewłaściwym zadaniu warunków brzegowych może nastąpić np. globalne przesunięcie i powstać w ten sposób osobliwość numeryczna. Przesztywnienie układu prowadzi natomiast do koncentracji naprężeń. Przy obliczeniach MES w programie Ansys Workbench zastosowano warunki brzegowe typu *Fictionless Support* (tzw. podparcie bez tarcia). Warunki te zostały zdefiniowane poprzez zablokowanie skrajnych powierzchni równoległych do osi y . Model został obciążony ciśnieniem (funkcja *Hydrostatic Pressure*) 0,12 MPa oraz 0,6 MPa, równomiernie po wewnętrznej stronie modelu, przy temperaturze otoczenia 90°C i gęstości cieczy $\rho = 965,3 \text{ kg/m}^3$ [3].

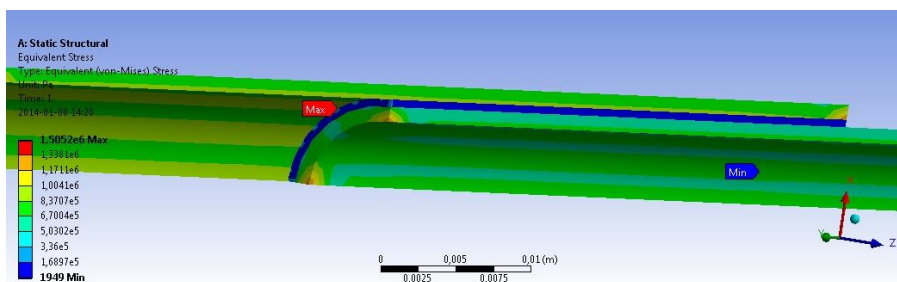
d) Opracować wyniki – w przeprowadzonej symulacji wyniki obejmowały informacje o występujących w spoinie naprężeniach i deformacjach.

3. WYNIKI ANALIZY NUMERYCZNEJ

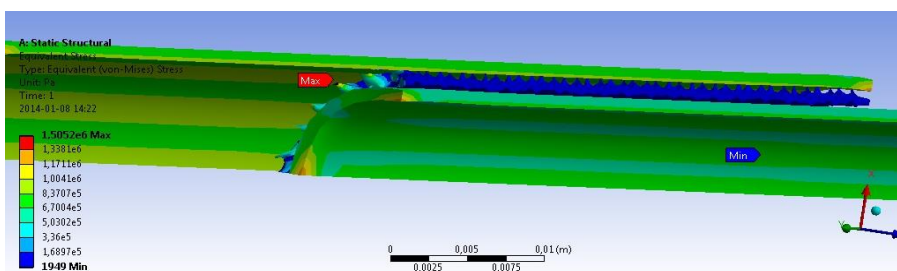
Trzecim etapem przeprowadzanej symulacji jest rozwiązywanie przez program zadania, a czwartym przeprowadzenie analizy uzyskanych wyników. Analiza wyników (*Solution*) zawiera: deformację (*Total Deformation*) warstwy kleju oraz występujące

naprężenie zastępcze według hipotezy HMH (*Stress Equivalent – von Misses*). Proces zniszczenia rozpatrywany jest dla krótkiego czasu obciążenia złącza i nie uwzględniana jest długotrwała praca złącza, jaka ma miejsce przy eksploatacji instalacji centralnego ogrzewania. Uzyskane wyniki dotyczące naprężeń pokazują, że złącze klejowe dla danej grubości i długości spoiny oraz obciążone ciśnieniem 0,12 MPa, nie ulegnie zniszczeniu. Również przy zwiększeniu ciśnienia do 0,6 MPa, nie zachodzi zniszczenie spoiny.

Wykorzystując wyniki badań dotyczących kleju Epidian 57 zamieszczonych w publikacji [1], wiadomo (z rys.1), że granica plastyczności wynosi $R_{ek} = 55$ MPa i jest to wartość o wiele większa od wartości naprężeń zredukowanych uzyskanych według hipotezy HMH, gdzie maksymalna ich wartości (dla ciśnienia instalacyjnego 0,12MPa) wynosi 1,5 MPa, a minimalna 0,0019 MPa (rys.6 i rys.7).



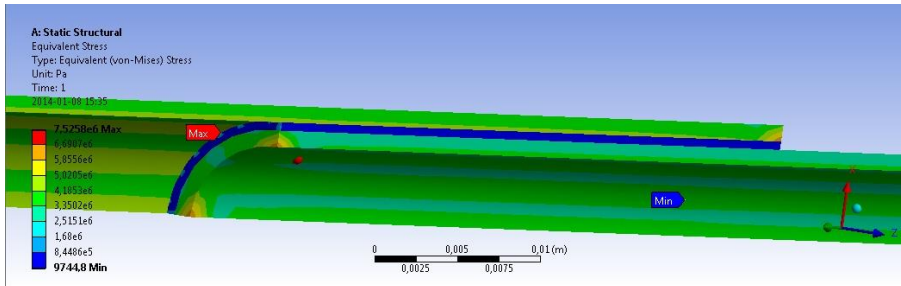
Rys. 6. Naprężenia zredukowane według hipotezy HMH w skali 1:1 dla ciśnienia wewnętrznego 0,12 MPa



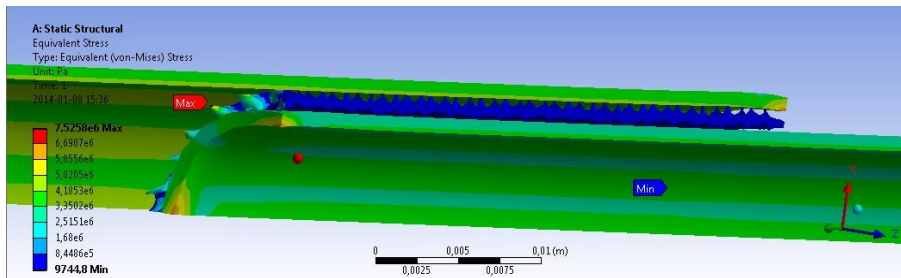
Rys. 7. Naprężenia zredukowane według hipotezy HMH w skali 4500:1 dla ciśnienia wewnętrznego 0,12 MPa

Naprężenia zredukowane według hipotezy HMH uzyskane w analizie dla ciśnienia wewnętrznego 0,6 MPa wynoszą: maksymalne 7,5 MPa, a minimalne 0,0097 MPa (rys. 8 i rys. 9). W obu przypadkach dopiero przy bardzo dużej skali widoczne są mikro zmiany występujące w spoinie klejowej. Na załączonych rysunkach widoczne jest, że największe naprężenia w spoinie klejowej występują na jej wewnętrznej krawędzi,

tam gdzie jest bezpośredni kontakt kleju z czynnikiem grzewczym. Zostało to uwzględnione przy projektowaniu siatki elementów skończonych, poprzez jej zagęszczenie na krańcach spoiny klejowej.

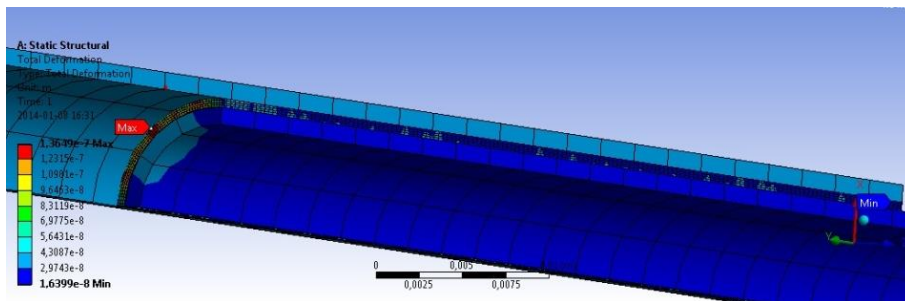


Rys. 8. Naprężenia zredukowane według hipotezy HMM w skali 1:1 dla ciśnienia wewnętrznego 0,6 MPa.

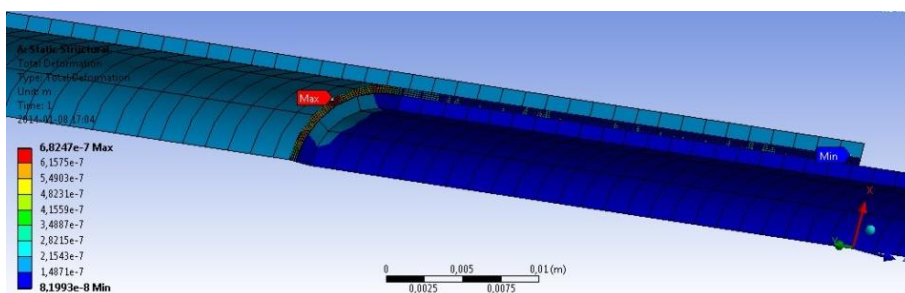


Rys. 9. Naprężenia zredukowane według hipotezy HMM w skali 9000:1 dla ciśnienia wewnętrznego 0,6 MPa.

Przeprowadzona analiza numeryczna wykazała, że największa deformacja (*Total Deformation*) spoiny klejowej pojawia się w miejscu występowania największych naprężeń. Dla ciśnienia roboczego 0,12 MPa maksymalna deformacja spoiny klejowej jest na poziomie $1,36 \cdot 10^{-7}$ m, a minimalna $1,64 \cdot 10^{-8}$ m (rys. 10). Natomiast dla ciśnienia roboczego 0,6 MPa maksimum wynosi $6,82 \cdot 10^{-7}$ m, a minimum $8,20 \cdot 10^{-8}$ m (rys. 11).



Rys. 10. Deformacja w skali 1:1 dla ciśnienia wewnętrznego 0,12 MPa



Rys. 11. Deformacja w skali 1:1 dla ciśnienia wewnętrznego 0,6 bar

Dzięki badaniom numerycznym uzyskane zostały wizualizacje pracy spoiny klejowej oraz wartości występujących naprężeń. Analizowane złącze osiągnęło największe maksymalne naprężenia równe 7,5 MPa (dla ciśnienia 0,6 MPa). Na krzywej rozciągania złącza klejowego punkt ten znajduje się na odcinku wspólnym dla charakterystyki nieliniowej oraz przyjętej dwuliniowej (rys. 2). Świadczy to o tym, że uproszczony model pracy złącza klejowego został przyjęty poprawnie. Wyniki otrzymane w analizie numerycznej mogą być podstawą do przeprowadzenia badań eksperymentalnych dla złączy klejowych pracujących w warunkach pracy instalacji grzewczych.

LITERATURA

- [1] GODZIMIRSKI J., *Wytrzymałość doraźna konstrukcyjnych połączeń klejowych*. WNT, Warszawa 2002, 89-96.
- [2] GODZIMIRSKI J. TKACZUK S., *Określanie właściwości mechanicznych spoin klejowych*. Technologia i Automatyzacja montażu (2004) 3 i 4, 95-97.
- [3] ŁACZEK S., *Przykłady analizy konstrukcji w systemie MES Ansys Workbench v. 12.1*. Politechnika Krakowska 2012, 72-97.
- [4] ROŚKOWICZ M., *Wytrzymałość długotrwała połączeń klejowych*. Rozprawa doktorska. WAT Warszawa 2004, 20-35.

- [5] RUDAWSKA A., DĘBSKI H., *Modelowanie procesu zniszczenia spoiny klejowej w jednozakładkowym połączeniu klejowym blach aluminiowych*. *Mechanik* (2010) 2, 118-121.
- [6] WŁODARCZYK M. FISIĄK J., *Analiza wpływu charakterystyki materiału kleju na rozkład naprężenia w połączeniu klejowym*. *Eksploatacja i Niezawodność* (2/2005), 72 – 77.

NUMERICAL MODEL OF CYLINDRICAL LAP JOINT OF COPPER PIPES

Article presents numerical model of cylindrical lap joint of copper pipes created using Ansys Workbench 12.0 software. The purpose of the numerical analysis is to examine if for a given bonded joint, temperature 90 deg Celsius and different pressures (work conditions of heating installations) the bonded joint will be durable. Conducting numerical analysis will enable to narrow down the experimental research.

Agnieszka BORZĘCKA, Anna MUSIALIK-PIOTROWSKA*

WPLYW CZASU KONTAKTU NA AKTYWNOŚĆ KATALIZATORA PLATYNOWEGO W REAKCJI UTLENIANIA WYBRANYCH LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

W artykule przedstawiono preparatykę monolitycznych katalizatorów na bazie Pt oraz wyniki badań ich aktywności w reakcji utleniania wybranych lotnych związków organicznych. Badania skuteczności utleniania LZO prowadzono na pojedynczej kształtce katalizatora przy obciążeniu 10000 h⁻¹ oraz na dwóch monolitach ułożonych szeregowo jeden na drugim przy obciążeniu 10000 i 5000 h⁻¹. Dla tego samego czasu kontaktu, niezależnie od sposobu prowadzenia reakcji – na jednym lub dwóch monolitach, uzyskano podobne przereagowanie n-heptanu, acetonu i octanu etylu. Reakcja spalania toluenu przebiegała łatwiej na dwóch kształtkach katalizatora i była niezależna od czasu kontaktu, co można tłumaczyć odmiennym mechanizmem utleniania tego związku od pozostałych.

1. WSTĘP

Utlenianie katalityczne stanowi jeden ze skuteczniejszych sposobów usuwania lotnych związków organicznych (LZO) z gazów odlotowych zarówno ze źródeł stacjonarnych jak i spalin silnikowych. W skład LZO oprócz węglowodorów aromatycznych i alifatycznych często wchodzi związki tlenopochodne – aldehydy, ketony, alkohole, estry. Najwyższą aktywność w tych procesach wykazują katalizatory bazujące na metalach szlachetnych (szczególnie platynie) nanoszonych w niewielkich ilościach (max. 1% mas.) na nośniki, najczęściej γ -Al₂O₃ [1].

Reakcja katalityczna zachodzi na miejscach aktywnych zlokalizowanych w strukturze porowatej warstwy pośredniej. Na etapy procesu katalizy heterogenicznej na kontaktach porowatych składają się reakcje chemiczne i procesy fizyczne [2]. Są to:

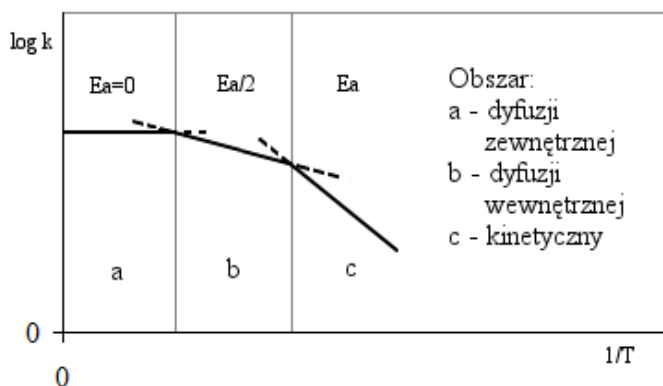
- dyfuzja substratów ze strumienia gazów do powierzchni katalizatora (dyfuzja zewnętrzna);
- dyfuzja substratów do wnętrza porów (dyfuzja wewnętrzna);

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, pl. Grunwaldzki 9, 50-377 Wrocław

- adsorpcja substratów na miejscach aktywnych;
- reakcja chemiczna;
- dyfuzja produktów ze struktury porowatej do powierzchni zewnętrznej katalizatora;
- dyfuzja produktów z powierzchni katalizatora do strumienia gazów.

Aktywność katalizatorów powinna być badana w takich warunkach, aby szybkość reakcji katalitycznej nie była zależna od wpływu procesów fizycznych (przenoszenia masy i ciepła), lecz była równa szybkości reakcji chemicznej zachodzącej na centrach aktywnych [3].

Parametrami procesu, które wpływają na to, czy zachodzi on w obszarze dyfuzyjnym, w którym dyfuzja reagentów ogranicza ogólną szybkość reakcji, czy w obszarze kinetycznym są strumień objętości gazów, stopień wymieszania reagentów, wielkość ziaren katalizatora, czas kontaktu, temperatura oraz reakcje uboczne, konkurencyjne w stosunku do oczekiwanych [3, 4]. Jeżeli proces prowadzony jest przy małych prędkościach przepływu gazu może to prowadzić do niewystarczającego wymieszania reagentów, co utrudnia ich efektywny transport do centrów aktywnych katalizatora. Również zbyt krótki czas kontaktu między reagentami, a katalizatorem wpływa niekorzystnie na przenoszenie substratów w głąb porów. Na rys. 1 przedstawiono typową zależność stałej szybkości reakcji od temperatury procesu.



Rys. 1. Wykres Arrheniusa dla różnych obszarów reakcji; E_a – energia aktywacji

Na wykresie Arrheniusa (rys. 1) można zauważyć wzrost wpływu dyfuzji ze wzrostem temperatury reakcji [5]. W obszarze dyfuzji zewnętrznej (a) szybkość reakcji jest praktycznie równa szybkości dyfuzji i jest niezależna od temperatury ($E_a=0$) [3]. Jedynie w niższych temperaturach, w obszarze, gdzie wpływ dyfuzji zewnętrznej i wewnętrznej jest pomijalnie mały (c) można stosować równanie Arrheniusa do obliczeń energii aktywacji reakcji katalitycznej.

Problem dyfuzji wewnętrznej związany jest z koniecznością wykorzystania wszystkich miejsc aktywnych, nawet tych znajdujących się wewnątrz struktury porowatej nośnika. W przypadku katalizatorów monolitycznych grubość warstwy pośredniej (γ - Al_2O_3) stanowiącej właściwy nośnik katalizatora, w której zlokalizowane są centra aktywne, jest bardzo mała (10–50 μm) [5]. Można przyjąć, że wpływ dyfuzji wewnętrznej w reakcji głębokiego utleniania na katalizatorach monolitycznych jest niewielki.

Wadą katalizatorów monolitycznych jest zwykle laminarny charakter ruchu gazu, co może utrudniać proces wymiany masy – transport reagentów ze strumienia gazu do powierzchni katalizatora.

Obszar wpływu dyfuzji zewnętrznej można określić w testach, w których strumień objętości gazu przepływającego przez reaktor zwiększa się proporcjonalnie do objętości katalizatora, w taki sposób, aby czas kontaktu katalizatora z substratami pozostał stały. W wyniku otrzymuje się zależność konwersji utlenianego związku dla różnych objętości katalizatora przy stałym obciążeniu. Przy braku ograniczeń dyfuzyjnych należy spodziewać się niezmiennych wartości konwersji i szybkości reakcji dla tego samego czasu kontaktu [3, 4].

2. ZAKRES I METODYKA BADAŃ

2.1. PREPARATYKA KATALIZATORÓW

Do badań wykonano dwa katalizatory monolityczne, zawierające ten sam czynnik aktywny katalitycznie – platynę. Szkielet katalizatorów wykonano ze stali żaroodpornej typu 00H20J5 o grubości 0,05 mm. Gładkie i plisowane folie zwinięto w walce o średnicy 21 mm i wysokości 20 mm, długość boku kanalików wynosiła 2 mm. Następnie nośnik odtłuszczono i trawiono w 10% roztworze kwasu siarkowego (VI). Jako warstwę pośrednią zastosowano γ - Al_2O_3 , który nanoszono metodą zol–żel. Następnie nośniki suszono w 120 °C przez 1 h i kalcynowano w 400 °C przez 3 h. Ilość γ - Al_2O_3 wynosiła ok. 1,7% mas.

Również platynę nanoszono metodą zol–żel. Jako prekursor zastosowano azotan platyny, a jego ilość dobrano w taki sposób, aby zawartość platyny w gotowym katalizatorze wynosiła 0,05% mas. Po naniesieniu czynnika aktywnego katalizatory suszono w 120 °C przez 1 h i kalcynowano w 500 °C przez 3 h.

2.2. TESTY AKTYWNOŚCI KATALIZATORÓW

Aktywność wykonanych katalizatorów przebadano w reakcji utleniania wybranych LZO w reaktorze kwarcowym o średnicy 21 mm ogrzewanym elektrycznie. Jako

przedstawiciela węglowodorów alifatycznych wybrano n-heptan, aromatycznych – toluen, a związków tlenopochodnych – aceton i octan etylu. Stężenie utlenianego związku wynosiło $1 \text{ g/m}^3 (\pm 0,2 \text{ g/m}^3)$, temperaturę reakcji zmieniano w zakresie $180\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$, a obciążenie katalizatora wynosiło 10000 lub 5000 h^{-1} .

Stężenie utlenianych związków analizowano chromatograficznie na GC Perkin–Elmer 3920 z detektorem typu FID. Warunki analizy dobrano tak, aby wykryć ewentualne produkty pośrednie reakcji, głównie aldehyd octowy.

Testy składały się z trzech etapów:

1. przebadanie skuteczności utleniania wytypowanych związków na każdej kształtce katalizatora osobno przy obciążeniu 10000 h^{-1} ($\dot{V}_1 = 70 \text{ dm}^3/\text{h}$), co odpowiada czasowi kontaktu $\tau = 0,356 \text{ s}$;

2. przebadanie skuteczności przereagowania każdego ze związków na dwóch katalizatorach równocześnie, umieszczonych szeregowo, co przy podwojeniu strumienia objętości gazów ($\dot{V}_2 = 2\dot{V}_1$), gwarantowało zachowanie tego samego czasu kontaktu $\tau = \tau^*$;

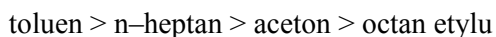
3. przebadanie skuteczności przereagowania każdego związku na dwóch katalizatorach (jak w p. 2) przy podwojeniu czasu kontaktu ($2\tau^*$) uzyskanego przez obniżenie strumienia objętości gazów do \dot{V}_1 , co powodowało również zmianę obciążenia do 5000 h^{-1} .

3. WYNIKI BADAŃ

W badaniach wstępnych stwierdzono, że obydwa katalizatory platynowe wykazują bardzo zbliżoną aktywność w utlenianiu wszystkich wybranych LZO.

Wyniki badań skuteczności przereagowania węglowodorów i pochodnych tlenowych przedstawiono odpowiednio na rys. 2 i 3, natomiast w tabeli 1 zestawiono temperatury 50 i 90% konwersji utlenianych związków.

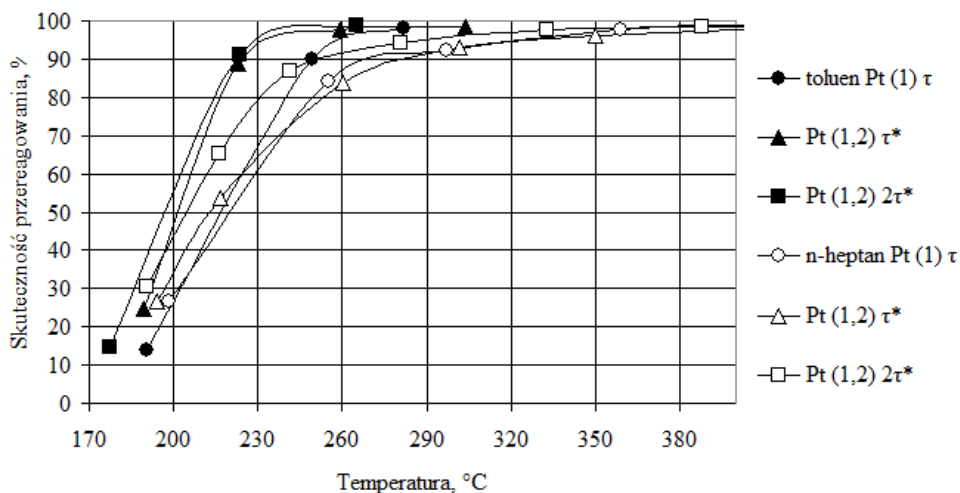
Katalizatory wykazały wyższą aktywność w utlenianiu obu węglowodorów niż pochodnych tlenowych, co jest cechą charakterystyczną dla platyny [6]. Reaktywność spalanych związków malała zgodnie z szeregiem:



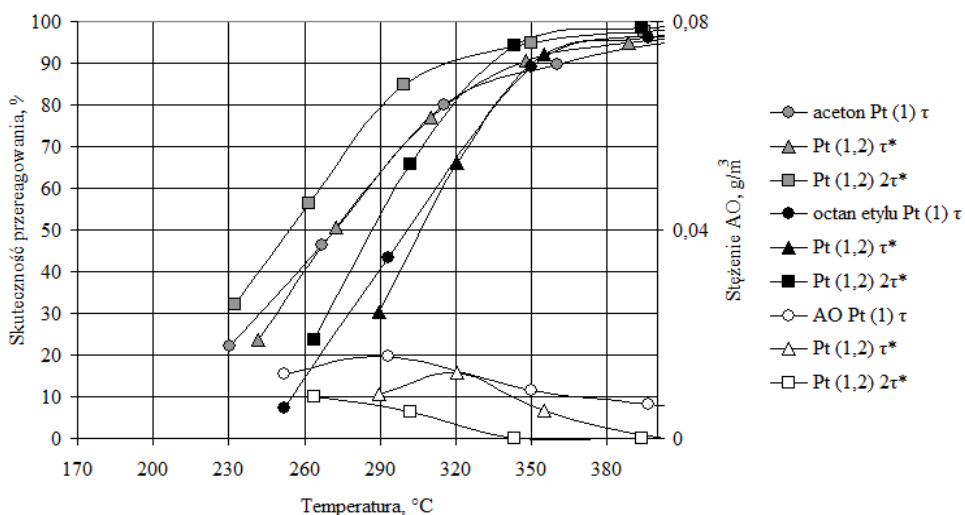
Najłatwiej utleniającym się związkiem był toluen. W najmniej korzystnych warunkach prowadzenia reakcji – na pojedynczej kształtce przy obciążeniu wynoszącym 10000 h^{-1} – $T_{50\%}$ i $T_{90\%}$ wynosiły odpowiednio 215 i $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Wydłużenie drogi przepływu reagentów poprzez dołożenie drugiej kształtki katalizatora spowodowało wzrost skuteczności układu. Niezależnie od obciążenia i czasu kontaktu temperatury

50 i 90% przereagowania były niższe niż dla pojedynczego katalizatora i wynosiły odpowiednio 200 i 225 °C (rys. 2). Dwukrotny wzrost czasu kontaktu, uzyskany poprzez zmniejszenie obciążenia katalizatora do 5000 h⁻¹ nie spowodował obniżenia tych temperatur. Może to sugerować, że na przebieg reakcji utleniania toluenu większy wpływ ma powierzchnia kontaktu niż czas. Należy podkreślić laminarny charakter przepływu gazu przez kanaliki monolitu (dla strumienia objętości gazu 70 dm³/h liczba Reynoldsa wynosi 85). Taki przebieg reakcji może sugerować, że toluen reaguje z fazy gazowej z tlenem zaadsorbowanym na miejscach aktywnych katalizatora, co stwierdzono również w innych badaniach [7].

W przypadku pozostałych związków obserwowano odmienny niż dla toluenu przebieg procesu. Nie stwierdzono zmiany skuteczności konwersji w badaniach prowadzonych przy tym samym czasie kontaktu ($\tau = \tau^*$). Jego podwojenie do $2\tau^*$, uzyskane poprzez zmniejszenie obciążenia do 5000 h⁻¹, spowodowało obniżenie temperatury zainicjowania reakcji (wyrażanej jako $T_{50\%}$) o 10–15 deg zarówno dla n-heptanu, jak i obu pochodnych tlenowych, a $T_{90\%}$ o 15–35 deg. Na utlenianie tych związków istotny wpływ ma czas kontaktu, co może sugerować mechanizm utleniania ich poprzez reakcję zaadsorbowanych reagentów na miejscach aktywnych katalizatora.



Rys. 2. Zależność skuteczności przereagowania toluenu oraz n-heptanu od temperatury reakcji dla różnych czasów kontaktu τ

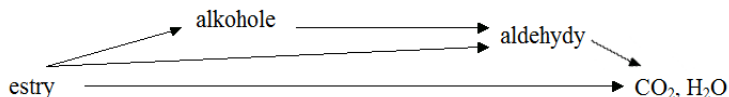


Rys. 3. Zależność skuteczności przereagowania acetonu oraz octanu etylu od temperatury reakcji dla różnych czasów kontaktu τ ; stężenie aldehydu octowego w gazach poreakcyjnych (produkt uboczny utleniania octanu etylu)

Tabela 1. Temperatury (°C) 50% i 90% konwersji LZO na wykonanych katalizatorach

Związek \ Czas kontaktu	Aceton		Octan etylu		Toluen		n-Heptan	
	T _{50%}	T _{90%}	T _{50%}	T _{90%}	T _{50%}	T _{90%}	T _{50%}	T _{90%}
τ	270	360	300	350	215	250	215	275
τ^*	270	350	300	350	200	225	215	275
$2\tau^*$	255	315	285	335	200	225	205	250

Jedynie utlenianie octanu etylu przebiegało z wytworzeniem aldehydu octowego, typowego produktu niepełnego spalania, szczególnie połączeń tlenopochodnych (rys. 3) [8, 9]. Aldehyd może tworzyć się bezpośrednio z octanu, bądź w wyniku częściowej hydrolizy z wytworzeniem alkoholu etylowego, który następnie utleniany jest poprzez aldehyd octowy (AO) do CO₂ i wody wg schematu [10]:



W temperaturze 90% konwersji octanu etylu (T_{90%}= 350°C) stężenia aldehydu octowego w gazach poreakcyjnych dla czasu kontaktu $\tau = \tau^*$ wyniosło 0,010 i 0,006 g/m³ odpowiednio na jednym i dwóch katalizatorach. Różnica stężeń

AO, pomimo tych samych wartości czasu kontaktu, może być tłumaczona większą powierzchnią kontaktu, a co za tym idzie, większą dostępnością miejsc aktywnych dla reagentów. Wydłużenie czasu kontaktu do $2\tau^*$ spowodowało obniżenie stężeń AO w całym zakresie przebadanych temperatur. W warunkach 90% przereagowania octanu etylu ($T_{90\%} = 335\text{ °C}$) aldehydu nie wykryto, jego najwyższe stężenie $0,008\text{ g/m}^3$ stwierdzono w najniższej przebadanej temperaturze 265 °C w warunkach 25% przereagowania octanu, a powyżej 340 °C nie wykrywano go w gazach poreakcyjnych.

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że podczas utleniania par acetonu, octanu etylu i n-heptanu wydłużony czas kontaktu powoduje zwiększenie aktywności katalizatora i obniżenie temperatury zarówno zainicjowania reakcji, jak też 90% konwersji. Utlenianie tych związków na jednej bądź dwóch kształtkach, ale z zachowaniem jednakowego czasu kontaktu nie zmieniło przereagowania związku. Wyniki badań wskazują na niewielki wpływ dyfuzji zewnętrznej na ogólną szybkość reakcji utlenianych związków.

Odmienny przebieg ma utlenianie toluenu. Przypuszczalnie reaguje on z fazy gazowej z tlenem zaadsorbowanym na miejscach aktywnych katalizatora, wg mechanizmu Rideal–Eley’a, co znajduje potwierdzenie w literaturze [7, 11].

LITERATURA

- [1] BOHNET M., Ullmann’s *encyclopedia of industrial chemistry*, wydanie VI, Weinheim: Wiley-VCH (2003) Vol. 4 Automobile Exhaust Control 225-239, Vol. 27 Platinum Group Metals and Compounds – Heterogeneous Catalysts 674–677.
- [2] KLAEWKLA R., AREND M., HOELDERICH W., A Review of Mass Transfer Controlling the Reaction Rate in Heterogeneous Catalytic Systems, *Mass Transfer - Advanced Aspects* (2011) InTech.
- [3] GRZYBOWSKA-ŚWIERKOSZ B., *Elementy Katalizy Heterogenicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2003).
- [4] NAJBAR M., *Fizykochemiczne metody badań katalizatorów kontaktowych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków (2000).
- [5] JOSHI S. Y., HAROLD M., BALAKOTIAH V., Overall mass transfer coefficients and controlling regimes in catalytic monoliths, *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 1729–1747.
- [6] MUSIALIK-PIOTROWSKA A., Wpływ platyny na aktywność perowskitu LaMnO_3 w utlenianiu mieszanin lotnych związków organicznych, *Ochrona powietrza w teorii i praktyce*, wyd. IPIŚ PAN Zabrze (2008) 143–150.
- [7] BURGOS N., PAULIS M., ANTJUSTEGI M., MONTES M., Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ monoliths, *Applied Catalysis B: Environmental* 38 (2002) 251–258.

- [8] BORZĘCKA A., MUSIALIK-PIOTROWSKA A., Badania aktywności monolitycznego katalizatora perowskitowego LaMnO_3 w reakcji utleniania wybranych lotnych związków organicznych, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* (2013) R. 52, nr 5, s. 399-400.
- [9] SAHEB V., HOSSEINI S., Theoretical studies on the kinetics and mechanism of multi-channel gas-phase unimolecular reaction of ethyl acetate, *Computational and Theoretical Chemistry* (2013) 1009, 43–49.
- [10] BLASIN-AUBE V., BELKOUCH J., MONCEAUX L., General study of catalytic oxidation of various VOCs over $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$ perovskite catalyst—influence of mixture, *Applied Catalysis B: Environmental* 43 (2003) 175–186.
- [11] AGUERO F., BARBERO B., GAMBARO L., CADUS L., Catalytic combustion of volatile organic compounds in binary mixtures over $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) 108–112.

EFFECT OF THE CONTACT TIME ON THE ACTIVITY OF PLATINUM CATALYSTS IN THE OXIDATION OF SELECTED VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS

The article presents the preparations of monolithic catalysts based on Pt and their activity in the oxidation of chosen volatile organic compounds. The tests were carried out on the single catalyst with a load of 10000 h^{-1} and the two monoliths laid one above the other with a load of 10000 and 5000 h^{-1} . Regardless of whether the reaction was conducted on one or two monoliths, the same contact time resulted the similar activity of n-heptane, acetone and ethyl acetate. The reaction of toluene combustion proceeded more easily on two catalyst and was independent from the contact time. It could be explained by a different mechanism of oxidation of this compound from others.

Estera BOŻEK*, Arkadiusz SWAT, Krzysztof SORNEK

ANALIZA MOCY OGNIW FOTOWOLTAICZNYCH W SKONCENTROWANYM PROMIENIOWANIU SŁONECZNYM

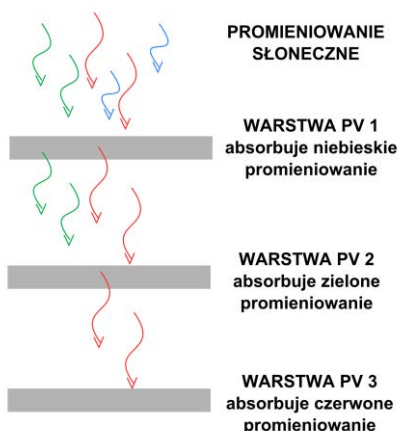
Energetyka słoneczna jest w dzisiejszych czasach dziedziną prężnie się rozwijającą. Na Wydziale Energetyki i Paliw AGH w Krakowie trwają prace badawcze nad możliwościami wykorzystania skupionego promieniowania słonecznego. Zasilanie modułów fotowoltaicznych jest jednym z nich. Zastosowanie tej technologii pozwala zwiększyć ilość generowanej przez moduł PV mocy elektrycznej w stosunku do modułu o tej samej powierzchni usytuowanego w sposób standardowy. W niniejszym artykule zaprezentowano wyniki badań nad zwiększaniem wydajności ogniw fotowoltaicznych poprzez zastosowanie koncentratora promieniowania słonecznego. W pierwszej kolejności porównano trzy sytuacje tj. gdy moduł usytuowany był: stacjonarnie, obrotowo oraz w skoncentrowanym promieniowaniu świetlnym. Badaniem tym dowiedziono że zastosowanie tej technologii ma swoje uzasadnienie. Wykazano również, że ważnym jest, aby ogniwo fotowoltaiczne zasilane skupionym światłem było odpowiednio chłodzone, na co wskazują wyniki badań zaprezentowanych w punkcie 3.2 niniejszego artykułu.

1. WSTĘP

Obecnie instalacje oparte na odnawialnych źródła energii zyskują coraz większe zainteresowanie. Jest to podyktowane nie tylko wymogami Unii Europejskiej kładącej pewne zobowiązania na kraje członkowskie, lecz również osobistym dążeniem użytkowników do niezależności energetycznej i zmniejszania kosztów utrzymania budynków. Najbardziej pożądaną formą energii jest energia elektryczna. Spośród znanych metod generacji prądu opartych na odnawialnych źródłach energii dla małych instalacji, to ogniwa fotowoltaiczne są najprostszą i najtańszą formą wytworzenia prądu elektrycznego. Jednak największy problem stanowi wydajność takich modułów, którą ustawicznie próbuje się zwiększyć.

* Katedra Zrównoważonego Rozwoju Energetycznego, Wydział Energetyki i Paliw, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, ebozek@agh.edu.pl

W najpopularniejszych rodzajach ogniw krzemowych sprawność wynosi ok. 8-15%, oraz więcej, w zależności od zastosowanej technologii. Poza wykorzystaniem ogniw monokrystalicznych, których sprawności są wyższe, stosuje się również technologię zwiększania wydajności poprzez wykonywanie układu kilku ogniw o różnej szerokości przerwy energetycznej czyli tzw. ogniw wielowarstwowych (Rys.1). W ten sposób, promieniowanie które nie zostało zaabsorbowane w pierwszej warstwie ze względu na niedopasowanie energii fali promieniowania do szerokości przerwy energetycznej zostaje wykorzystane w kolejnych warstwach. Dzięki temu zmniejszono straty i możliwe jest wykorzystanie większego zakresu długości fal z widma światła słonecznego. Zazwyczaj jednak im wyższa sprawność konwersji tym wyższe koszty inwestycyjne.

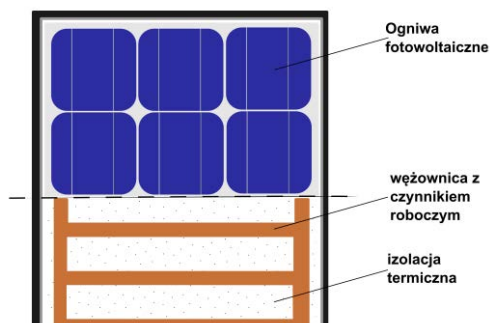


Rys. 1. Schemat działania ogniwa wielowarstwowego [1]

Natomiast w Massachusetts Institute of Technology trwają prace nad zwiększeniem sprawności ogniw fotowoltaicznych poprzez wykorzystanie promieniowania ciepłego w ogniwach termofotowoltaicznych. Przy użyciu specjalnych powłok promieniowanie słoneczne przekształcane jest na fale o długości odpowiedniej dla konkretnego ogniwa fotowoltaicznego. W urządzeniu tym promieniowanie słoneczne absorbowane jest przez wierzchnią warstwę modułu wykonaną z wielościennych nanorurek węglowych gdzie temperatura sięga nawet niemalże 1000 °C. Powstała energia cieplna przekazywana jest do drugiej warstwy – emitera, wykonanego z jednowymiarowych kryształów fotonicznych. Następnie emiter przekazuje fale podczerwone o określonej długości do ogniwa fotowoltaicznego który z kolei konwertuje je na energię elektryczną [2].

Kolejnym rozwiązaniem zwiększającym sprawność konwersji energii promieniowania słonecznego jest zastosowanie procesu ciągłego chłodzenia modułów fotowoltaicznych. Faktem jest, że wzrost temperatury modułu powoduje spadek jego spraw-

ności. Szacuje się, że spadek ten wynosi ok. 0,5% przy każdym wzroście temperatury ogniwa o 1 stopień. Na rynku komercyjnym dostępne są już różne wersje chłodzonych modułów fotowoltaicznych (rys. 2). Układ realizowany jest poprzez wbudowany w moduły system wentylacyjny w którym ciepło jest odprowadzane do układu ogrzewania i wentylacji budynku lub poprzez odprowadzenie ciepła systemem rurek z płynnym czynnikiem roboczym gdzie ciepło może być wykorzystane np. do zasilenia wody użytkowej [3].



Rys. 2. Przekrój chłodzonego ogniwa fotowoltaicznego

Innym, zdecydowanie bardziej wydajnym sposobem uzyskania wyższych sprawności konwersji energii promieniowania na energię elektryczną jest wykorzystanie układu koncentrującego światło. Taki system pozwala na uzyskanie sprawności już na poziomie ponad 40%, a badania takich układów są dopiero w fazie początkowej. W technologii tej wykorzystuje się niewielkie ogniwo PV skierowane na skoncentrowane promieniowanie słoneczne (rys. 3).

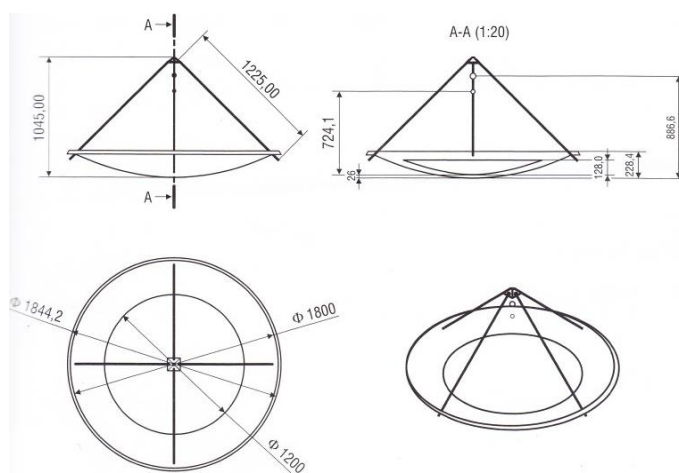


Rys. 3. Koncentrator promieniowania słonecznego z ogniwem fotowoltaicznym

Należy zaznaczyć, iż cena instalacji z samymi modułami fotowoltaicznymi jest uzależniona głównie od ich powierzchni, natomiast cena systemu skupiającego promieniowanie jest o wiele niższa. W związku z tym koszty opisanego systemu są mniejsze od standardowej instalacji fotowoltaicznej o tej samej mocy. Na Wydziale Energetyki i Paliw AGH w Krakowie przeprowadzono wstępne badania nad technologią zasilania ogniwa PV skupionym światłem. Koncentrator promieniowania słonecznego umieszczony jest na dachu Katedry Zrównoważonego Rozwoju Energetycznego. Ilustracja nr 4 przedstawia opisaną urządzenie wraz z zamontowanym w pobliżu ogniska ogniwem fotowoltaicznym.

2. UKŁAD POMIAROWY

W celu skupienia promieni świetlnych na dachu budynku Katedry Zrównoważonego Rozwoju Energetycznego AGH w Krakowie skonstruowano koncentrator promieniowania słonecznego (rys. 5). Urządzenie to składa się z dwóch elementów skupiających tj. talerza paraboloidalnego o średnicy 1,8m oraz pierścienia wyklejonego folią refleksyjną otaczającego lustro o średnicy – 1,2 m (rys. 4.). Pomimo, iż powierzchnia lustra jest mniejsza niż powierzchnia pierścienia to koncentracja promieni świetlnych skupionych przy użyciu jedynie samego lustra jest większa niż przy użyciu folii, a to ze względu na fakt, iż lustro charakteryzuje się bardzo wysokim współczynnikiem refleksyjności. Koncentrator połączony jest z układem śledzącym położenie słońca opartym na algorytmie astronomicznym. Elementami wykonawczymi są dwa siłowniki liniowe obracające koncentratorem w dwóch płaszczyznach zmieniając kąty azymutu i elewacji [4].



Rys. 4. Schemat koncentratora promieniowania [4]



Rys. 5. Zdjęcia koncentratora promieniowania

Do badań konwersji energii skoncentrowanego promieniowania słonecznego wykorzystano mały panel fotowoltaiczny o mocy nominalnej 0,8W. Powierzchnia polikrystalicznego krzemu w zastosowanym module wynosi 80 cm². Podczas badań zasilany skoncentrowanym promieniowaniem słonecznym moduł fotowoltaiczny podłączony był do obciążenia o zmiennym oporze. W ten sposób wyznaczono charakterystyki energetyczne urządzenia, a tym samym maksymalne wartości mocy panelu PV.

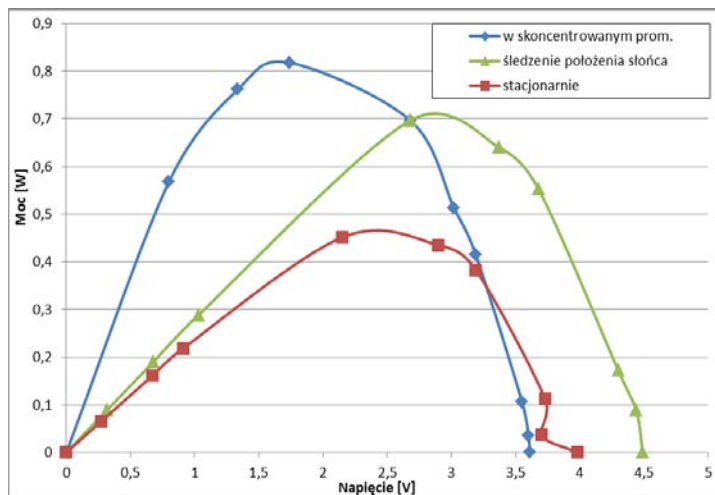
3. BADANIE MOCY OGNIWA FOTOWOLTAICZNEGO

3.1. PORÓWNANIE MOCY OGNIWA PV STACJONARNEGO OBROTOWEGO I W KONCENTRATORZE

W celu wykazania stosowności wykorzystania skoncentrowanego promieniowania słonecznego na potrzeby zasilania ogniw fotowoltaicznych przeprowadzono badanie trzech wariantów. Wykonano pomiary napięcia i natężenia prądu zmieniając obciążenie układu dla tego samego modułu, ale w różnym usytuowaniu, tj:

- a) moduł fotowoltaiczny zamocowany stacjonarnie i skierowany na stronę południową oraz nachylony pod kątem ok 30°.
- b) moduł fotowoltaiczny skierowano na tarczę słoneczną i zamocowano w układzie śledzenia położenia słońca
- c) panel fotowoltaiczny skierowany na tarczę koncentratora i umieszczono w pobliżu ogniska tak by nie nastąpiło jego uszkodzenie na skutek wysokich temperatur.

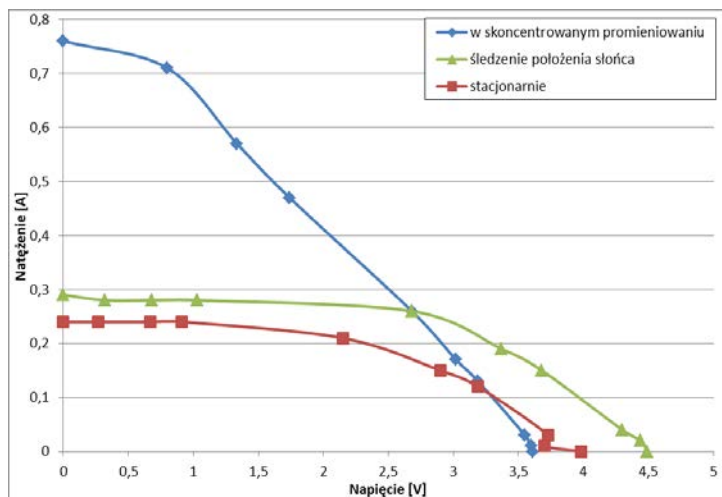
Wyniki zaprezentowano w formie wykresów charakterystyki mocy (rys. 6) oraz prądu (rys. 7) do napięcia. Ponadto najważniejsze punkty charakterystyczne zawarto w tabeli 1.



Rys. 6. Charakterystyka mocy modułu PV w trzech różnych sytuacjach

Należy mieć na uwadze, że zdecydowana większość instalacji fotowoltaicznych montowana jest w sposób stacjonarny i to zazwyczaj pod kątem odpowiadającym kątowi nachylenia dachu budynku na którym montowany jest system. Na wykresie rys.6. widać, że najwyższą wartość mocy otrzymano podczas pomiaru ogniw zasilanego skoncentrowanym promieniowaniem słonecznym. W stosunku do tego samego panelu zasilanego w sposób klasyczny tj. usytuowanie stacjonarne, otrzymana moc jest niemalże dwukrotnie wyższa. Aby otrzymać takie parametry elektryczne w stacjonarnym panelu PV jak dla panelu umieszczonego w pobliżu ogniska koncentratora, konieczne byłoby zainstalowanie większej powierzchni modułów co wiąże się z wyższymi nakładami finansowymi. Ponadto, panel fotowoltaiczny w układzie stacjonarnym osiąga o ok. 45% niższą moc w stosunku do modułu PV umocowanego w taki sposób aby utrzymywał stały kąt padania promieni.

Zauważyć jednak należy, że punkt optymalny (MPP – Maximum Power Point) w pomiarze dla ogniw zasilanego skupionym promieniowaniem słonecznym przesunięty jest w kierunku niższych napięć w stosunku do pozostałych dwóch pomiarów. Instalacje fotowoltaiczne sprzężone są jednak z kontrolerem ładowania, który „wyszukuje” punkt MPP i dostosowuje do niego pracę układu inwerterów.



Rys. 7. Charakterystyka prądowa modułu PV w trzech różnych sytuacjach

Osiągnięty przez moduł fotowoltaiczny umieszczony w skupionym promieniowaniu prąd zwarciaowy jest nawet ponad 3-krotnie wyższy niż prąd zwarciaowy otrzymany w module stacjonarnym. Jego wartość jednak spada nieco szybciej niż w pozostałych dwóch przypadkach (rys.7).

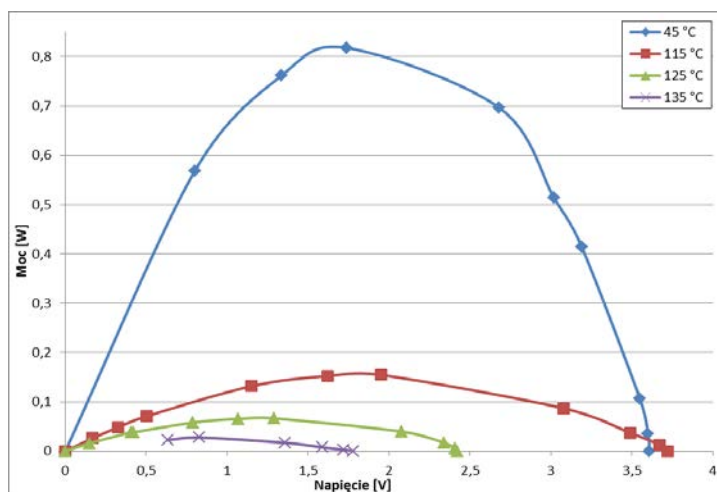
Jednak różnice w otrzymanych wartościach dla krzywej niebieskiej oraz zielonej są stosunkowo nieduże co jest spowodowane panującą w ognisku koncentratora promieniowania słonecznego wysoką temperaturą. Problem ten można rozwiązać poprzez zastosowanie dodatkowego systemu chłodzącego. W kolejnych badaniach planuje się wykonanie kolektora podobnego do przedstawionego na rys.2, gdzie temperatura ogniwa fotowoltaicznego byłaby obniżana poprzez przepływający w rurkach umocowanych na tylnej powierzchni modułu czynnik roboczy. Odebrane w ten sposób ciepło odpadowe wykorzystać można np. w celu dodatkowego zasilania wody użytkowej.

Tabela 1. Zestawienie wartości najważniejszych punktów pomiarowych w badaniu ogniwa PV stacjonarnego, obrotowego i zasilanego skoncentrowanym promieniowaniem słonecznym

Mierzony parametr	Ogniwo fotowoltaiczne		
	Stacjonarne (pod kątem ok. 30°)	Obrotowe (śledzenie słońca)	W skoncentrowanym promieniowaniu
Moc maksymalna [W]	0,45	0,69	0,81
Napięcie dla mocy maksymalnej [V]	2,15	2,68	1,74
Natężenie dla mocy maksymalnej [A]	0,22	0,27	0,47
Napięcie układu rozwartego [V]	3,98	4,49	3,61
Prąd zwarcia [A]	0,25	0,29	0,76

3.2. SPADEK MOCY NA SKUTEK WYSOKICH TEMPERATUR

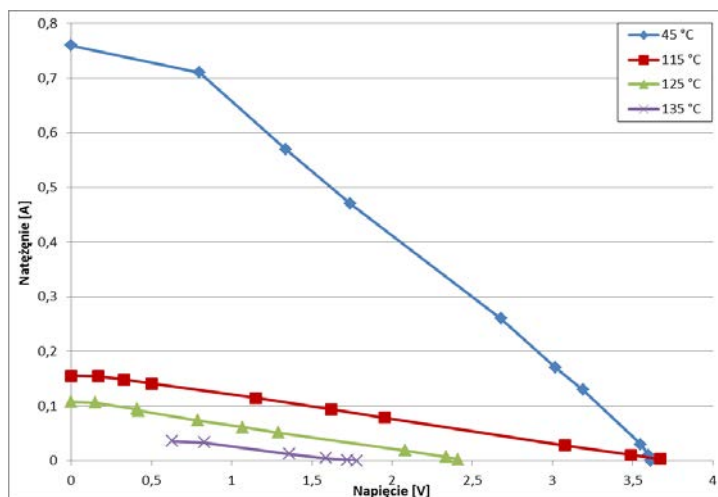
Faktem jest, że wzrost temperatury ogniwa fotowoltaicznego negatywnie wpływa na ilość generowanej przez niego energii elektrycznej. Przedstawione w niniejszym artykule wyniki badań prowadzone były w najcieplejszym okresie roku – lecie. Były to więc idealne warunki do przeprowadzenia testu wykazującego jak duży wpływ na sprawność ogniwa ma wzrost temperatury. Temperaturę modułu fotowoltaicznego zwiększano poprzez zbliżanie go do ogniska koncentratora promieniowania słonecznego, a jej pomiar odbywał się przy zastosowaniu termopary typu K zamocowanej na tylnej powierzchni modułu. Na wykresach rys. 8 oraz rys. 9 zaprezentowano charakterystyki tego samego modułu, ale o różnych temperaturach. Pomiar przeprowadzono dla trzech temperatur: 115 °C, 125 °C, 135 °C i porównano z wynikami otrzymanymi w poprzednim badaniu gdzie ogniwo usytuowane było w „bezpiecznej” odległości od ogniska koncentratora. Temperatura 135 °C okazała się być krytyczną. Podczas tego pomiaru moduł fotowoltaiczny uległ zniszczeniu, stąd krzywe fioletowe są „niedokończone”.



Rys. 8. Charakterystyka mocy modułu PV dla jego różnych temperatur

Odczytując wykres rys. 8 od razu widać jak ogromny wpływ na sprawność modułu ma jego temperatura. Dla wartości powyżej 100 °C, generowana przez moduł moc elektryczna jest ponad 5,5 krotnie niższa niż w przypadku modułu o niższej temperaturze tj. usytuowanym w bezpiecznej odległości od ogniska. Pomimo, że ogniwo było zbliżane do ogniska co powodowało, iż energia promieniowania dostarczana do jego powierzchni zwiększała się, jego wydajność drastycznie spadła przez rosnącą temperaturę. Widać również, że nawet dla bardzo wysokich temperatur moc ogniwa wciąż spada. Np. moc wygenerowana przez panel o temperaturze maksymalnie zbadanej

tj. 135 °C jest o ok. 85% niższa niż w przypadku mocy wygenerowanej przez panel o temperaturze 115 °C.



Rys. 9. Charakterystyka prądowa modułu PV dla jego różnych temperatur

Ze względu na przegrzanie panelu fotowoltaicznego dla temperatury 135 °C nie wyznaczono prądu zwarcia panelu. Pomimo tego, kształt krzywej fioletowej jest zachowany i ostatnią zmierzoną wartością prądu tj. ok. 30mA można uznać za szacowaną wartość prądu zwarcia w tym pomiarze, co zaznaczoną linią przerywaną na wykresie rys. 9. Osiągane maksymalne wartości natężenia prądu dla modułu o temperaturach wyższych niż 100 °C są o ponad 80% niższe niż w przypadku modułu o temperaturze 45 °C. W tabeli 2 umieszczono zmierzone podczas badań wartości najważniejszych parametrów energetycznych.

Tabela 2. Zestawienie wartości najważniejszych punktów pomiarowych w badaniu ogniwa PV o różnych temperaturach pracy

Mierzony parametr	Ogniwo fotowoltaiczne			
	45 °C	115 °C	125 °C	135 °C
Moc maksymalna [W]	0,81	0,15	0,06	0,02
Napięcie dla mocy maksymalnej [V]	1,74	1,62	1,07	0,63
Natężenie dla mocy maksymalnej [A]	0,47	0,09	0,06	0,03
Napięcie układu rozwartego [V]	3,61	3,67	2,41	1,72
Prąd zwarcia [A]	0,76	0,16	0,11	~0,03*

(*) wynik ekstrapolacji jak na rysunku 9.

4. WNIOSKI

Przedstawione w artykule wyniki badań miały na celu wykazanie czy zastosowanie standardowych ogniw fotowoltaicznych zasilanych skoncentrowanym promieniowaniem słonecznym jest stosowne. Analiza przeprowadzonych pomiarów dowodzi, że wykorzystanie skupionego promieniowania świetlnego w celu zasilenia ogniwa fotowoltaicznego przynosi pozytywny efekt i powoduje zwiększenie ilości generowanej przez moduł PV mocy, a zasięg odbicia promieni słonecznych przez koncentrator jest dosyć szeroki. Osiągane wartości natężenia prądu oraz mocy są w tym przypadku wyższe niż dla takiego samego modułu fotowoltaicznego skierowanego bezpośrednio na tarczę słoneczną. Wykorzystanie jednak tej technologii wiąże się z pewnym zasadniczym problemem. Mianowicie, skierowanie na powierzchnię ogniwa fotowoltaicznego większego natężenia promieniowania słonecznego powoduje podniesienie jego temperatury. Objawia się to znacznym spadkiem sprawności konwersji energii promieniowania na energię elektryczną. Zjawisko to zaprezentowane zostało na wykresach rys.8 i rys.9 gdzie widoczne jest, że moc modułu umieszczonego w pewnej „bezpiecznej” dla niego odległości od ogniska jest dość wysoka, natomiast dla sytuacji w której moduł zbliżany był do punktu skupienia jego sprawność obniżała się, a w krytycznym momencie, na skutek wysokich temperatur, moduł uległ zniszczeniu. Gdyby jednak panel fotowoltaiczny poddać ciągłemu i wydajnemu procesowi chłodzenia w trakcie jego pracy, to efektywność konwersji energii promieniowania słonecznego na energię elektryczną byłaby na pewno dużo wyższa. Analiza wyników pozyskanych z przeprowadzonych pomiarów jest podstawą do prowadzenia dalszych badań w kierunku wykorzystania urządzeń koncentrujących promienie słoneczne w celu zasilania ogniw PV, przy czym dalsze badania powinny być prowadzone z zastosowaniem dodatkowego układu chłodzącego modułu fotowoltaicznego.

*Opiekun naukowy: dr hab. inż. Mariusz Filipowicz, Prof. AGH
Praca wykonana w ramach działalności statutowej WEiP, AGH
„Badania uwarunkowań zrównoważonego rozwoju energetycznego”*

LITERATURA

- [1] GODLEWSKI J., *Wydajna fotowoltaika – potencjalne możliwości*, [w:] Czysta Energia - nr 5/2013, Poznań 2013.
- [2] CHANDLER D. L., *How to tap the sun's energy through heat as well as light*, [w:] <http://www.mit.edu/newsoffice/2014/how-to-tap-the-suns-energy-through-heat-as-well-as-light-0119.html>. [ostatni dostęp: 30.01.2014r]
- [3] <http://tehaco-energy.com/produkty/kolektory-sloneczne/hybrydowe-kolektory-sloneczne-pvt/> [ostatni dostęp: 30.01.2014r]

- [4] FILIPOWICZ M., WAJSS P., TOMSKI M., SZUBEL M., SORNEK K, GASTOŁ M., BOŹEK E., *Wykorzystanie skoncentrowanego promieniowania słonecznego w warunkach polskich*, Rynek Instalacyjny 12/2012, Warszawa 2012, s.30-32.

ANALYSIS OF ELECTRIC POWER GENERATED BY PHOTOVOLTAIC CELLS IN CONCENTRATED SOLAR RADIATION

Solar power engineering is rapidly developing nowadays. The researches focused on the possibilities of the use of concentrated solar radiation are in progress at the Department of Energy and Fuels AGH in Krakow. One of the possibilities is to power a photovoltaic modules. This technology allows to increase the amount of electrical power generated by the PV module compared to the module of the same area positioned in the standard way. This article presents the results of research on increasing the efficiency of photovoltaic cells through the use of solar radiation concentrator. First of all three cases were compared: a module located stationarily, rotatably and in concentrated light. This study demonstrated that the use of this technology its justified. It was also shown that it is important to properly cool the photovoltaic cell which is powered by concentrated solar radiation, as indicated by results presented in Section 3.2 of this article.

Łukasz BRATEK*, Marianna CZAPLIKA*, Katarzyna JAWOREK*

BADANIA MOŻLIWOŚCI OBNIŻENIA STĘŻENIA KWASU FENYLOARSENOWEGO Z KWAŚNYCH ROZTWORÓW WODNYCH PRZY UŻYCIU TECHNIK FOTOUTLENIANIA I FOTODEGRADACJI

W pracy przedstawiono wyniki badań możliwości obniżenia stężenia kwasu fenoloarsenowego z kwaśnych roztworów wodnych przy zastosowaniu technik fotodegradacji, utleniania oraz fotoutleniania. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano zróżnicowanie efektywności procesów rozkładu kwasu w zależności od rodzaju utleniacza tj. promieniowania UV, nadtlenu wodoru oraz układu skojarzonego UV/H₂O₂. Wyznaczono stałe szybkości reakcji rozkładu kwasu, przy założeniu reakcji pseudopierwszorzędowych w środowisku kwaśnym, które wynosiły odpowiednio $1,09 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dla procesu fotodegradacji, $1,10 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ w przypadku utleniania nadtlentem wodoru oraz $2,72 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dla procesu skojarzonego UV/H₂O₂. W procesie fotodegradacji kwasu fenoloarsenowego stwierdzono powstawanie fazy stałej. Masę wytrąconego osadu określono na poziomie $0,0374 \text{ g/dm}^3$.

1. WPROWADZENIE

Arsen w środowisku naturalnym występuje w postaci związków na różnym stopniu utlenienia: As(V), As(III), As(0) i As(-III). Ze względu na swoje właściwości toksykologiczne nieorganiczne związki arsenu zostały w 1987 r. wpisane na listę związków kancerogennych. Zgodnie z zaleceniem WHO, w większości krajów rozwiniętych dopuszczalne stężenie arsenu w wodzie przeznaczonej do spożycia wynosi $10 \mu\text{g/dm}^3$. Zwiększone stężenie arsenu w środowisku ma zarówno przyczyny naturalne, jak i antropogeniczne, związane z obecną i realizowaną w przeszłości działalnością gospodarczą i przemysłową. Arsen jest składnikiem ponad 300 minerałów i przeważnie występuje razem z rudami metali nieżelaznych takich jak miedzi, ołowiu, cynku, złota

* Instytut Metali Nieżelaznych, 44-100 Gliwice, ul. Sowińskiego 5, Tel. 32 2380 200, e-mail lukaszbr@imn.gliwice.pl

i uranu (np. energit Cu_3AsS_4) [5]. W wodach naturalnych arsen występuje głównie w formie anionowej, nie tworzy związków kompleksowych z kwasami humusowymi. Liczne badania wód pozwoliły na identyfikację 25 różnych związków tego pierwiastka. W środowisku wodnym o pH zbliżonym do obojętnego arseniany(III) występują w postaci cząstek obojętnych H_3AsO_3 (pK 9,2), a arseniany(V) jako jony H_2AsO_4^- i HAsO_4^{2-} (pK 2,2; 6,8; 11,6). W zależności od potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (Eh) i pH arsen w wodach powierzchniowych może występować w różnych formach. Wysoki potencjał sprzyja występowaniu stabilnych form, takich jak: H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{3-} . Przy średnim Eh w warunkach lekko redukujących dominują H_3AsO_4 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} , natomiast przy niższych wartościach Eh stabilną formą jest arsen metaliczny. Przy bardzo niskim Eh pierwiastek ten może tworzyć AsH_3 . W wodach o charakterze kwaśnym i w obecności siarczków stwierdzono obecność HAsS_2 . Przy pH powyżej 3,7 przeważa forma AsS_2^- . W warunkach tlenowych arsen występuje głównie jako As(V), zaś w warunkach beztlenowych jako As(III). Organiczne związki arsenu takie jak: kwasy mono – i dimetyloarsenowe, arsenocholina oraz trimetyloarsyna i jej tlenki, a także substancje podobne do arsenobetainy [2], spotykane są przede wszystkim w glebach, jednakże mogą znajdować się w także w środowisku wodnym, częściej w ściekach i wodach powierzchniowych. Związki arsenoorganiczne zwykle występuje na piątym stopniu utlenienia i zostały wprowadzone do środowiska w wyniku stosowania ich jako broni chemicznej w I i II Wojnie Światowej oraz używania w przemyśle rolniczym. Kwasy p-arsanilowy i roxarsone są stosowane jako dodatki do pasz dla trzody chlewnej i drobiu, natomiast nitarson i karbarson używano ich w fermach indyków do zwalczania choroby wągrzycy. Kwas fenylarsenowy jest produktem przemian środowiskowych Pfiffkusa, broni chemicznej wykorzystywanej podczas I i II wojny światowej [9].

W obecnych czasach są poszukiwane efektywne metody usuwania związków arsenoorganicznych i arsenu z wód naturalnych i przemysłowych za pomocą procesów pogłębionego utleniania (AOP) z wykorzystaniem ozonu, nadtlenu wodoru, reakcji Fentona oraz promieniowania UV. Ponadto poszukuje się skutecznych metod, które mają na celu zatrzymanie związków arsenoorganicznych i arsenu w odpadach stałych przed deponowaniem ich w środowisku, usprawniania procesów technologicznych, w wyniku których związki arsenu i arsenoorganiczne przedostają się do środowiska (metalurgia metali kolorowych, spalanie paliw węglowych). Jedną z technik umożliwiającą usunięcie związków arsenoorganicznych z roztworów wodnych i uzyskanie stałych osadów są metody adsorpcyjne. W tym celu stosuje się takie materiały jak: węgiel aktywny, aktywny tlenek glinu oraz tlenki, wodorotlenki i uwodnione tlenki żelaza. Usuwanie arsenu z roztworów wodnych następuje w wyniku tworzenia kompleksów powierzchniowych poprzez wymianę ligandów (jonów arsenianów(V) i arsenianów(III) obecnych w roztworach wodnych na grupy hydroksylowe, znajdujące się na powierzchni adsorbentu [3]. W pracy [1] autorzy przeprowadzili badania

adsorpcji na getycie (FeOOH) i tlenkach aluminium (Al_2O_3) wybranych związków arsenoorganicznych tj. kwasu p-arsalinowego oraz Roxarsonu.

Z danych literaturowych wynika, że usuwanie z roztworów związków arsenu(III) jest trudniejsze niż usuwanie arsenu(V), dlatego też zasadnym i stosowanym powszechnie procesem poprzedzającym usuwanie związków arsenu z roztworów technikami adsorpcyjnymi, absorpcyjnymi jest przeprowadzenie arsenu(III) w arsen(V) techniką utleniania lub techniką fotoutleniania. Techniką stosowaną w celu obniżenia stężenia związków arsenoorganicznych i arsenu z roztworów wodnych jest metoda utleniania w obecności promieniowania UV/VIS [6, 11, 12]. Fotoutlenianie As(III) zachodzi pod wpływem wysoce reaktywnych rodników jak $\text{OH}\cdot$, $\text{O}_2\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ powstających w wyniku fotolizy związków absorbujących promieniowanie w zakresie UV/VIS. Wolne rodniki szybko utleniają As(III) do As(V), wykorzystując w tym celu tlen rozpuszczony w wodzie. Ważną rolę w tym procesie odgrywa tworzący się nadtlenek wodoru, posiadający zdolność bezpośredniego utleniania arsenu oraz generowania rodników $\text{OH}\cdot$. W pracy [13] przedstawiono możliwości usuwania kwasów monometyloarsenowego (MMA) oraz dimetyloarsenowego (DMA) z roztworów wodnych stosując techniki fotoutleniania promieniami UV w obecności związków silnie utleniających H_2O_2 , TiO_2 oraz $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Wyniki badań wykazały, że reakcje fotoutleniania kwasów DMA i MMA najefektywniej przebiegają w układzie skojarzonym UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ - autorzy uzyskali 99,4% skuteczność utlenienia kwasu MMA do As(V) w czasie 21 minut oraz odpowiednio dla kwasu DMA 96,7% skuteczność w czasie 35 minut. Przeprowadzone testy wykazały, że procesy fotoutleniania kwasów DMA i MMA w roztworach wodnych w układach UV/ TiO_2 oraz UV/ H_2O_2 są mniej efektywne w porównaniu do układu UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Uzyskane wyniki wynoszą odpowiednio dla kwasu DMA 41,8% i 9,1% skuteczności przemiany do As(V) natomiast dla kwasu MMA 94,6% po 60 minutach i 16,4% skuteczności przemiany do As(V) gdy zastosowano fotoutlenianie UV/ H_2O_2 . Autorzy wykazali, że procesy utleniania związków arsenu (MMA, DMA i As(III)) zachodzą z wyższą efektywnością wtedy, gdy H_2O_2 , TiO_2 oraz $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ są stosowane w układach skojarzonych z radiacją promieniami UV. Lescano et al.[10] wykazali, że skojarzenie nadtlenu wodoru i promieniowania UV jest bardzo efektywnym procesem utlenienia arsenu (III) do arsenu (V) w wodzie. Autorzy określili stałą szybkości reakcji utlenienia As(III) przez nadtlenek wodoru oraz stałą szybkości ataku rodników hydroksylowych i porównali uzyskane wyniki z wynikami referencyjnymi literaturowymi (tabela 1 i 2).

Tabela 1. Porównanie wartości oszacowanej stałej k_1 szybkości reakcji utleniania As(III) przez H_2O_2 do wartości literaturowych

Parametr	Wartość oszacowana	Wartości odniesienia
k_1 ($\text{mol}^{-1}\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)	$1,46 \cdot 10^3 \pm 9,70 \cdot 10^2$ (pH = 6,5) [10]	$5,5 \cdot 10^3$ (pH = 7,5) [10] $1,53 \cdot 10^4$ (pH = 10) [10]

gdzie k_1 określono:

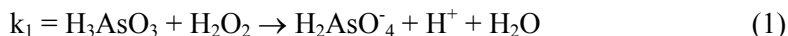
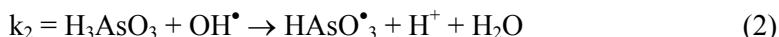


Tabela 2. Porównanie wartości oszacowanej stałej k_2 szybkości reakcji utleniania As(III) przez atak rodników hydroksylowych do wartości literaturowych

Parametr	Wartość oszacowana	Wartości odniesienia
k_2 ($\text{mol}^{-1}\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)	$2,42 \cdot 10^{12}$ (pH = 5,6 – 6,7) [10]	$1,8 \cdot 10^{12}$ (pH = 1) [10] $1,0 \cdot 10^{12}$ (pH = 1-3) [10] $9,0 \cdot 10^{12}$ (pH = 10,6) [10]

gdzie k_2 określono:



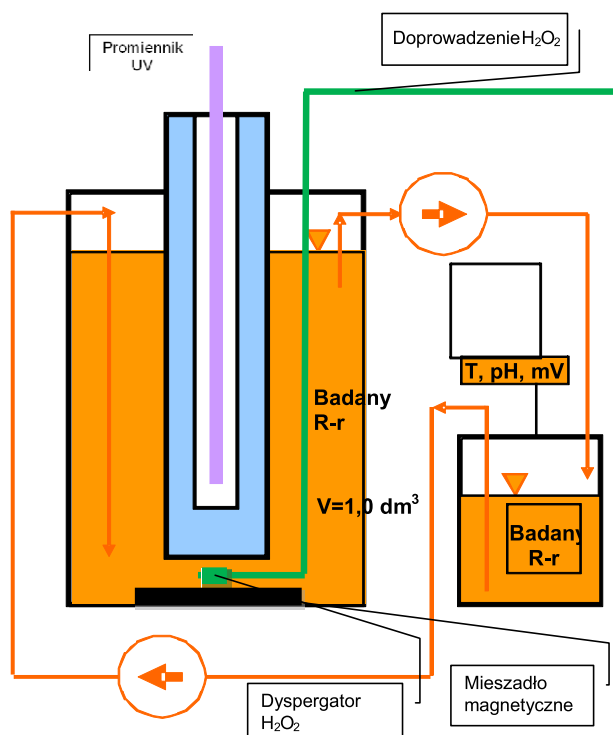
Badania [10] wykazały, że skojarzenie w procesach utleniania związków arsenu w roztworach wodnych radiacji promieniowania UV z nadtlakiem wodoru zwiększa wydajność procesu. Pod wpływem promieni UV tworzą się rodniki hydroksylowe, które przyspieszają reakcję utleniania związków organicznych oraz nieorganicznych arsenu. W związku z wyżej przytoczonymi danymi literaturowymi podjęto badania mające na celu określenie możliwości obniżenia stężenia związków arsenoorganicznych z roztworów wodnych.

Celem niniejszych badań było określenie podstawowych parametrów kinetycznych procesu fotodegradacji, utleniania i fotoutleniania kwasu fenyloarsenowego w środowisku kwaśnym. Jako utleniacze zastosowano nadtlenek wodoru i promieniowanie UV. Przedstawiono zróżnicowane efektywności procesów w zależności od warunków i rodzaju utleniacza. Stwierdzono powstawanie fazy stałej dla procesu fotodegradacji.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badania prowadzono przy użyciu roztworu kwasu fenyloarsenowego $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}(\text{OH})_2$ o stężeniu $2,74 \text{ g/dm}^3$, co odpowiada stężeniu arsenu w roztworze około 1 g/dm^3 . Roztwór bazowy przygotowano przy użyciu kwasu fenyloarsenowego o czystości cz.d.a. oraz wody zdemineralizowanej, korygując w razie konieczności pH roztworu do poziomu ok. 2 kwasem solnym (1:1). Badania fotodegradacji i fotoutleniania z wykorzystaniem promieniowania UV, prowadzono w laboratoryjnym reaktorze UV „System 4”, firmy Kendrolab składającym się z niskociśnieniowej lampy rtęciowej charakteryzującej się emisją promieniowania o długości fali $\lambda = 254 \text{ nm}$, reaktora o objętości $V = 750 \text{ cm}^3$ z pompą cyrkulacyjną, oraz mieszadła magnetycznego. Czynnikiem utleniającym - nadtlakiem wodoru wprowadzono do reaktora w rejon mie-

szadła magnetycznego. Dawkę H_2O_2 określono na poziomie $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ (18,5 g) w stosunku do 1 dm^3 roztworu wejściowego o stężeniu arsenu 1 g/dm^3 i podawano do reaktora w 10 równych dawkach, w 10 minutowych odstępach czasu. W trakcie prowadzenia procesów fotodegradacji, utleniania nadtlaniem wodoru oraz w układzie skojarzonym UV/ H_2O_2 mierzono w sposób ciągły pH, temperaturę używając pH-metru CP - 401 firmy Elmetron, potencjał redoks mierzono przy pomocy pH-metru CP - 315M firmy Elmetron. Natomiast przewodność elektrolityczną mierzono stosując konduktometru CDM 83 firmy Radiometer Copenhagen. Każdy eksperyment prowadzono przez 4 godziny. Próbkę roztworu do analizy ilościowej pobierano w odstępach 10 minutowych w pierwszych dwóch godzinach przebiegu testów. Następnie pobierano próbkę roztworu w trzeciej i czwartej godzinie trwania badań w celu określenia kinetyki rozkładu kwasu feniloarsenowego. Po każdym z cykli pozostawiano roztwory poreakcyjne w ciemnym naczyniu na okres 72 godzin. W przypadku, gdy stwierdzono powstawanie fazy stałej sączone je, a powstały osad suszono w temperaturze $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Długość czasu pozostawienia roztworów poprocesowych wynikała z kinetyki wytrącania osadów. Ideowy schemat stanowiska badawczego wykorzystywanego w badaniach kinetyki reakcji rozkładu kwasu feniloarsenowego przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Ideowy schemat stanowiska badawczego

2.1. PROCEDURY ANALITYCZNE

Próbki z badań kinetyki rozkładu kwasu fenyloarsenowego poddawano bezpośredniej analizie stosując metodę wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją DAD (HPLC/DAD) (Perkin Elmer Series 200)

Kolumna: Aquapore OD-300 (7 μm , 250 x 4,6 mm) (Perkin Elmer)

Faza ruchoma: 100 % 50mM buforu fosforanowego (pH 2,6)

Szybkość przepływu: 1 cm^3/min

Długość fal detekcji: 260 nm; 200 nm

Skład chemiczny wytrąconego osadu oznaczano w Zakładzie Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Proszków IMN przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego JXA 8230 firmy JEOL. Próbki osadu naniesiono na przewodzące plasterki węglowe i napyłono dodatkowo węglem, aby zapobiec gromadzeniu się ładunku elektrycznego na badanej powierzchni. Wykonano obrazy elektronowe badanej powierzchni próbek w świetle elektronów wtórnych, na których zaznaczono miejsca wykonywanych analiz. Analizy składu chemicznego przeprowadzono dwoma metodami: z dyspersją energii (EDS), mniej czułą na rozwinięcie powierzchni oraz z dyspersją długości fali (WDS) charakteryzującą się znacznie większą dokładnością dla pierwiastków lekkich.

Efektywność procesu rozkładu kwasu fenyloarsenowego, określano w oparciu o efektywność procesu „ Ef_s ” zdefiniowaną wzorem:

$$Ef_s = \frac{C_{we} - C_{wy}}{C_{we}} \cdot 100\% \quad (3)$$

gdzie:

C_{we} - stężenie czynnika w analizowanej próbce na wejściu do procesu,

C_{wy} - stężenie czynnika w analizowanej próbce na końcu procesu.

Stałą szybkości reakcji rozkładu k , kwasu fenyloarsenowego dla procesów fotodegradacji, utleniania i fotoutleniania określano w oparciu o równanie kinetyczne reakcji pseudopierwszorzędowej (wzór (4)):

$$k = \frac{\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)}{t} \quad (4)$$

gdzie:

C - stężenie analitu w danej próbce mmol/dm^3

C_0 - stężenie analitu w próbce na początku procesu mmol/dm^3

t - czas po którym pobierano analizowaną próbkę

Cechami charakterystycznymi reakcji I rzędu są:

wykładnicze zmiany stężeń reagentów

stała szybkości reakcji nie zależy od stężenia

Zgodnie ze wzorem (5) wyznaczono czasy połowicznej przemiany τ

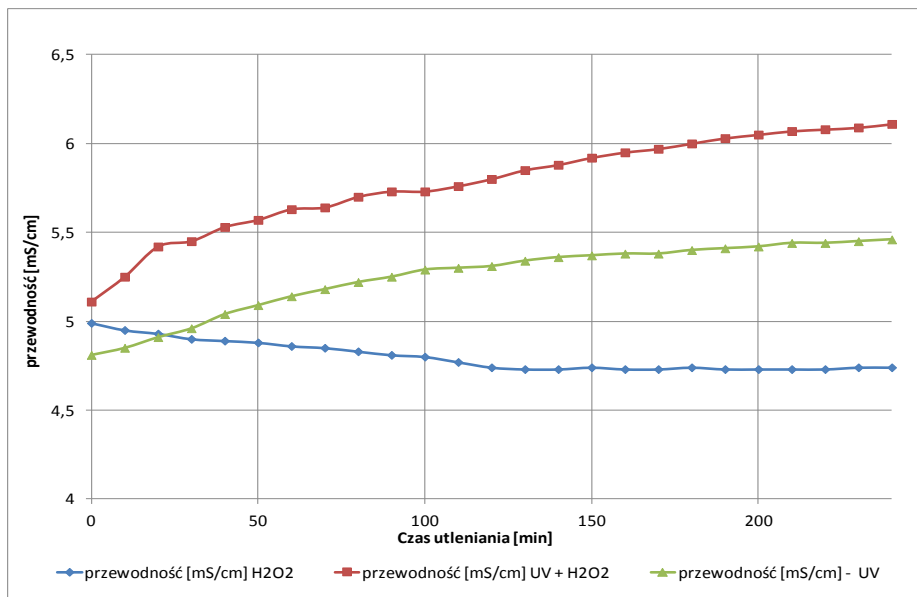
$$\tau = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \text{ [s]} \quad (5)$$

3. WYNIKI BADAŃ

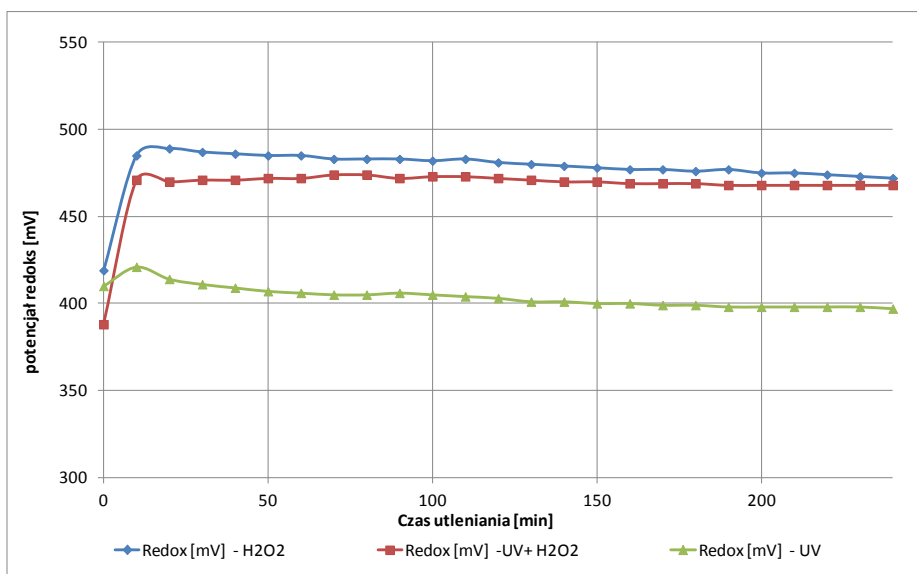
W ramach niniejszej pracy wykonano badania mające na celu określenie możliwości obniżenia stężenia kwasu fenyloarsenowego w kwaśnych roztworach wodnych stosując jako utleniacze promienie UV, nadtlenek wodoru oraz układ skojarzony UV/H₂O₂. Badania przeprowadzono na roztworach syntetycznych, w których źródłem arsenu organicznego był kwas fenyloarsenowy.

W trakcie prowadzenia badań monitorowano parametry procesu tj. odczyn pH roztworu, potencjał redoks, przewodność, temperaturę czynnika w reaktorze. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzono krzywe zmienności tych parametrów w czasie trwania testów (rys. 2 i rys. 3). Zmiany przewodności elektrolitycznej w zależności od rodzaju użytego utleniacza w czasie procesu fotodegradacji, fotoutleniania i utleniania kwasu fenyloarsenowego zostały zaprezentowane na rysunku 2. Uzyskane wyniki (rys.2) wskazują na wzrost przewodności roztworu w funkcji czasu w przypadku procesów fotodegradacji, fotoutleniania nadtlakiem wodoru. Zjawisko to można wyjaśnić powstawaniem w wyniku działania promieniowania łatwo dysocjujących produktów pośrednich reakcji zarówno pierwotnych jak i wtórnych. Wzrost ten ściśle zależy do rodzaju procesu, w przypadku fotoutleniania nadtlakiem wodoru jest on większy w porównaniu do fotodegradacji. W procesie utleniania z użyciem H₂O₂ nie stwierdzono takiej zależności, w tym przypadku obserwujemy nieznaczny spadek wartości przewodnictwa w czasie trwania procesu.

Kolejnym parametrem fizykochemicznym monitorowanym w czasie trwania procesów był potencjał redoks roztworu. W każdym z omawianych przypadków w roztworze reakcyjnym panują warunki utleniające ($E_h > 200 \text{ mV}$), jednakże obserwowane zmiany potencjału redoks roztworu reakcyjnego w funkcji czasu są zróżnicowane w zależności od procesu. W przypadku fotodegradacji obserwujemy praktycznie stałą wartość tego parametru (około 400 mV) w czasie trwania procesu. Charakterystycznym dla procesów utleniania nadtlakiem wodoru i fotoutleniania UV/H₂O₂ jest szybki wzrost potencjału redoks w pierwszym minutach trwania testów z poziomu około 400 mV do poziomu około 480 mV (rys.3). Natomiast w późniejszym czasie trwania badań obserwujemy stabilizację wartości potencjału redoks na poziomie około 470 mV.

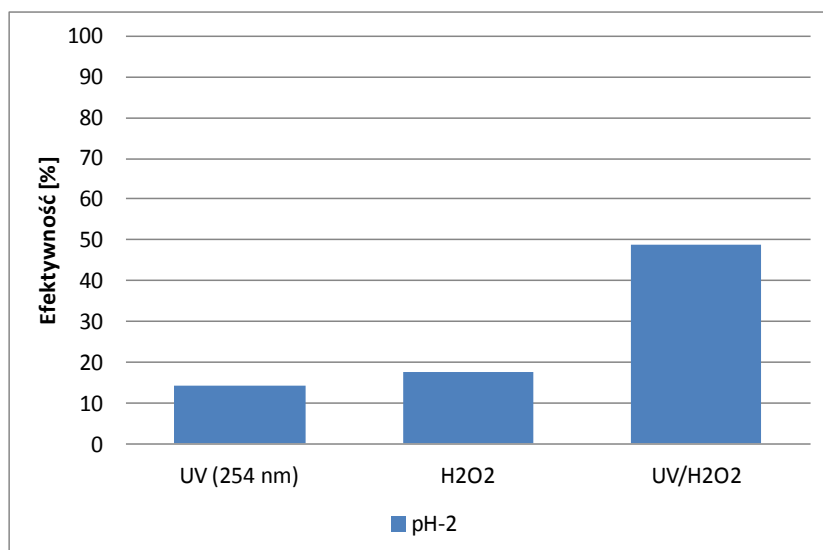


Rys. 2. Zmiany przewodności w zależności od rodzaju użytego utleniacza w czasie procesu fotodegradacji, fotoutleniania i utleniania kwasu fenoloarsenowego o stężeniu As 1 g/dm^3 , przy $\text{pH}=2$



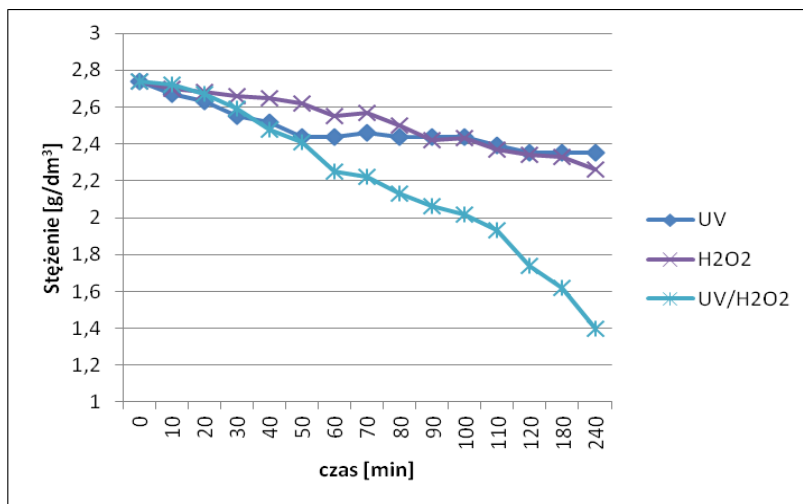
Rys. 3. Zmiany potencjału redoks w zależności od rodzaju użytego utleniacza w czasie procesu fotodegradacji, fotoutleniania i utleniania kwasu fenoloarsenowego o stężeniu As 1 g/dm^3 , przy $\text{pH}=2$

Wyniki badań efektywności rozkładu kwasu fenyloarsenowego w środowisku kwaśnym w zależności od rodzaju zastosowanego utleniacza przedstawiono na rysunku 4. Zależą one od warunków, rodzaju procesu i użytego utleniacza. Najniższą efektywnością wyznaczoną zgodnie ze wzorem (3) charakteryzuje się proces fotodegradacji. W procesie tym stwierdzono 14,23% rozkład kwasu fenyloarsenowego. Zastosowanie jako utleniacza nadtlenu wodoru skutkowało 17,52% rozkładem tego związku w roztworze o pH 2. Użycie układu skojarzonego UV/H₂O₂ umożliwiło zwiększenie efektywności rozkładu kwasu fenyloarsenowego do poziomu 48,91%. Istotne zwiększenie efektywności rozkładu kwasu fenyloarsenowego w procesie fotoutleniania wskazuje na efekt synergii wynikający z połączenia promieniowania UV o długości fali $\lambda = 254$ nm z procesem utleniania nadtlentkiem wodoru. Promieniowanie o tej długości fali sprzyjać będzie generowaniu rodników hydroksylowych, które inicjują szybkie reakcje rodnikowe.



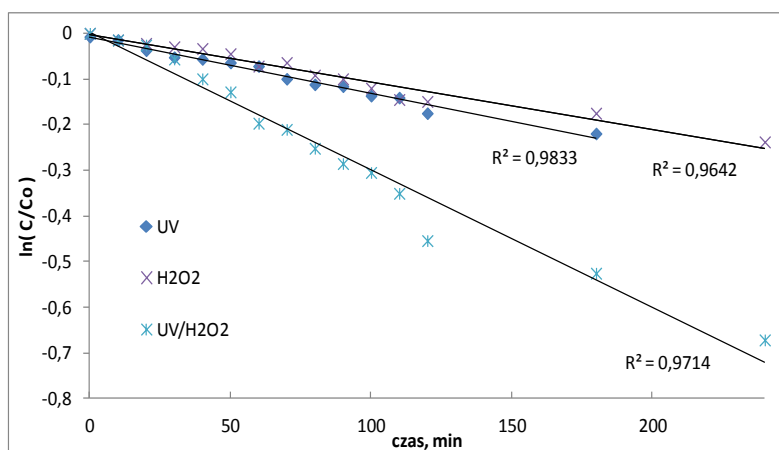
Rys. 4. Zależność efektywności rozkładu kwasu fenyloarsenowego w procesach fotodegradacji, utleniania i fotoutleniania przy pH=2

Na podstawie wyników analiz stężenia kwasu fenyloarsenowego w pobranych próbkach wyznaczono krzywe rozkładu kwasu fenyloarsenowego w funkcji czasu (rys. 5).



Rys. 5. Krzywe rozkładu kwasu feniloarsenowego w procesach fotodegradacji, utleniania i fotoutleniania przy pH=2

Warunkiem poprawności założenia, że reakcje rozkładu kwasu feniloarsenowego w środowisku kwaśnym przebiegają zgodnie z równaniem kinetycznym pseudo I rzędu jest wykazanie zależności liniowej między $\ln(C/C_0)$ w funkcji czasu. Przedstawione na rysunku 6 zależności wykazały spełnienie zależności liniowej charakteryzujących się współczynnikami regresji R^2 powyżej 0,95, co potwierdza poprawność przyjętego założenia. Zgodnie ze wzorem (4) wyznaczono stałe szybkości reakcji fotodegradacji, utleniania oraz fotoutleniania oraz połowicznego czasu przemiany przedstawiono w tabeli 3.



Rys. 6. Zależność $\ln(C/C_0)$ w czasie trwania procesów fotodegradacji, utleniania i fotoutleniania kwasu feniloarsenowego przy pH=2

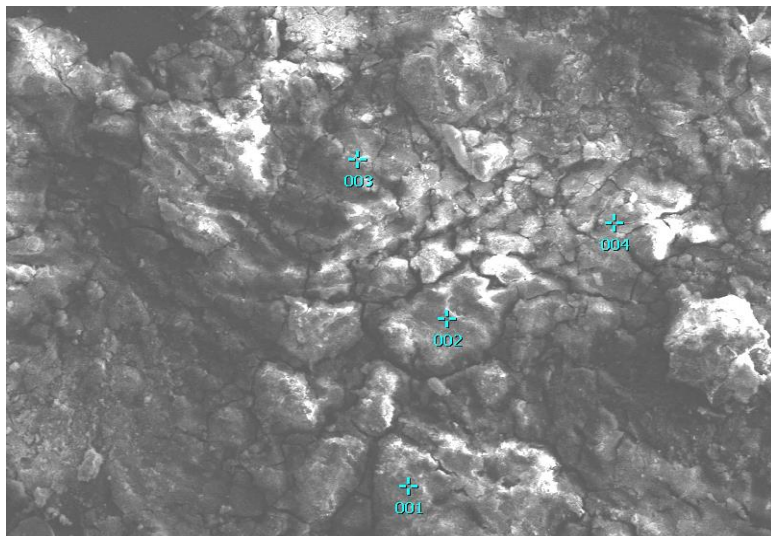
Wyniki wyznaczonych stałych szybkości reakcji rozkładu kwasu fenyloarsenowego w środowisku kwaśnym wskazują na silną zależność jej wartości od rodzaju zastosowanego utleniacza. Stwierdzono, że wśród badanych procesów rozkładu kwasu fenyloarsenowego (FA), najwolniej przebiega reakcja rozkładu z zastosowaniem promieniowania UV o długości fali $\lambda < 254$ nm. W procesie tym stałą szybkości rozkładu przy założeniu reakcji pseudo-pierwszorzędowej wyznaczono na poziomie $1,09 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (tabela 3), a połowiczny czas rozpadu określono na poziomie 635 min^{-1} . Zastosowanie jako utleniacza nadtlenuku wodoru spowodowało wzrost stałej szybkości rozkładu kwasu do poziomu $1,10 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, a połowiczny czas rozpadu dla tego procesu wyniósł 630 min^{-1} . Zastosowanie układu skojarzonego UV/H₂O₂ skutkowało dwukrotnym wzrostem wartości stałej szybkości rozkładu w porównaniu do warunków, w których użyto tylko samego utleniacza. W tym przypadku wyznaczono wartość stałej szybkości reakcji na poziomie $2,72 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, a czas połowicznego rozpadu określono na poziomie 254 min^{-1} .

Tabela 3. Parametry procesu fotodegradacji, utleniania i fotoutleniania roztworów kwasu fenyloarsenowego(FA), stężenie początkowe (FA) - 2,74 g/dm³

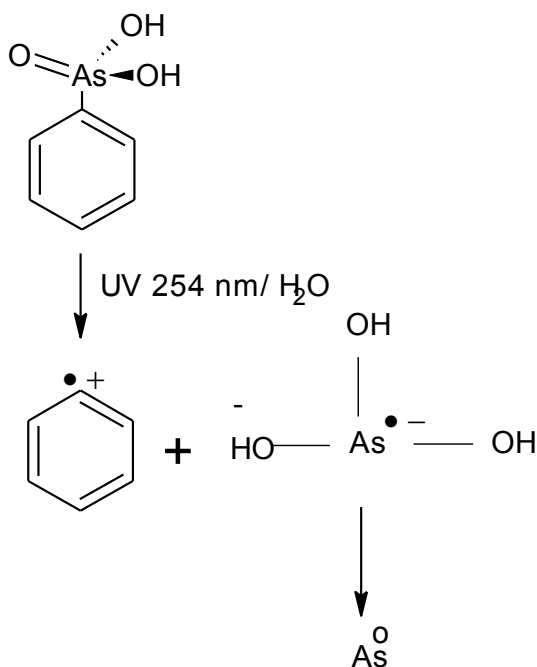
Czynnik utleniający	pH początkowe	pH końcowe	Stała szybkości rozkładu, [min ⁻¹]	Połowiczny czas rozpadu t _{1/2} , [min ⁻¹]	Względne odchylenie standardowe RSD, [%]
UV (254 nm)	1,95	1,82	$1,09 \cdot 10^{-3}$	635,7	17,2
H ₂ O ₂	1,94	1,84	$1,10 \cdot 10^{-3}$	630,0	16,6
UV/H ₂ O ₂	1,93	1,75	$2,72 \cdot 10^{-3}$	254,7	27,4

W trakcie badań stwierdzono powstawanie fazy stałej tylko w warunkach fotodegradacji kwaśnego roztworu kwasu fenyloarsenowego. W środowisku tym związek występuje w formie zjonizowanej. Masa powstałego w procesie osadu wynosiła 0,0374 g/dm³. Analiza fazy stałej metodami rentgenowskimi wykazała, że głównymi jego składnikami były As (92%) oraz O₂ (5,7%). Na rysunku 7 przedstawiono strukturę uzyskanego osadu oraz punkty, w których wykonano analizę rentgenowską. Taki skład fazy stałej sugeruje, że reakcja fotodegradacji w pierwszym etapie powoduje wzbudzenie cząsteczki, a następnie fotolityczne rozerwanie wiązania pierścieni - arsen, a powstające jonorodniki benzenowy i AsO₃³⁺ ulegają dalszym reakcjom wtórnym.

W wyniku takiego mechanizmu powstają produkty przejściowe obejmujące pierścieniowe związki organiczne ([4, 7, 8]) oraz związki arsenu, z których część wytrącana jest w formie arsenu pierwiastkowego lub tlenku arsenu. Ze względu na stosunek molowy As:O w osadzie można stwierdzić, że jedna z reakcji następczych lub wtórnych prowadzi do wytrącania As⁰. Proponowany schemat reakcji prowadzących do powstawania fazy stałej przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 7. Obraz elektronowy badanej powierzchni próbki osadu uzyskanego w trakcie fotodegradacji UV kwaśnego roztworu kwasu fenylarsenowego o stężeniu wejściowym arsenu $1\text{g}/\text{dm}^3$



Rys. 8. Proponowany schemat przebiegu reakcji fotodegradacji kwasu fenylarsenowego

3. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Efektywność rozkładu kwasu fenylarsenowego w procesach prowadzonych przy pH 2 zależy od warunków, rodzaju procesu i użytego utleniacza. Stwierdzono, że wśród badanych procesów rozkładu kwasu fenylarsenowego, najmniej efektywna jest fotodegradacja. W procesie tym nastąpiło usunięcie 14,23 % kwasu fenylarsenowego, a stała szybkości rozkładu przy założeniu reakcji pseudo-pierwszorzędowej wynosiła $1,09 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Zastosowanie jako utleniacza nadtlenu wodoru skutkowało 17,52% rozkładem tego związku. Użycie promieniowania UV w układzie skojarzonym UV/H₂O₂ umożliwiło zwiększenie efektywności rozkładu kwasu do poziomu 48,91%. Stałą szybkości reakcji rozkładu dla układu skojarzonego wyznaczono na poziomie $2,72 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Użycie promieniowania UV o długości promieniowania fal $\lambda < 254 \text{ nm}$ w procesie fotodegradacji kwasu fenylarsenowego, skutkowało wytrąceniem osadu zbudowanego głównie z arsenu (92%). Masę powstałego w procesie osadu określono na poziomie $0,0374 \text{ g/dm}^3$.

LITERATURA

- [1] CHEN WAN-RU, HUANG CHING-HUA „*Surface adsorption of organoarsenic roxarsone and arsilinic acid on iron and aluminium oxides*” *Journal of Hazardous Materials*, 227-228, 28 May 2012, Pages 378-385.
- [2] CHOONGA THOMAS S.Y., CHUAH T.G., ROBIAHA Y., GREGORY KOAY F.L., AZNI I. „*Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview*” – *Desalination* 217 (2007) 139–166.
- [3] CLIFFORD D.A., GHURYE G.L, w: red. Frankenberger W.T., *Environmental chemistry of arsenic*, Marcel Dekker, New York 2002, 217.
- [4] CZAPLIKA M., KUROWSKI R., FIJAŁKOWSKA A., BRATEK Ł. „*Usuwanie zanieczyszczeń w wodach technologicznych metalurgii metali nieżelaznych za pomocą reakcji Fentona*” – *Rudy i Metale Nieżelazne* R58 / 2013 nr.7 str 365-369.
- [5] DZIUBEK J. „*Badania technologiczne nad usuwaniem związków arsenu ze ścieków przemysłowych*” – *Ochrona Środowiska* Nr4, 2006.
- [6] GARCÍA M.G., D’HIRIART J., GIULLITTI J., LIN H., CUSTO G., DEL V M., HIDALGO, LITTER M.I. AND BLESA M.A., „*Solar light induced removal of arsenic from contaminated groundwater: the interplay of solar energy and chemical variables*”. *Solar Energy*, 77 (2004) 601–613.
- [7] JAWOREK K., CZAPLIKA M. „*Optymalizacja metod oznaczania wybranych związków arsenoorganicznych w środowisku wodnym*” *Sprawozdanie IMN nr 7203/13*.
- [8] JAWOREK K., CZAPLIKA M. „*Opracowanie metod oznaczania wybranych związków arsenoorganicznych technikami chromatografii gazowej i wysokosprawnej chromatografii cieczowej*” *Sprawozdanie IMN nr 6987/11*.
- [9] Kinoshita K., Shida Y., Sakuma C., Ishizaki M., Kiso K., Shikino O., Ito H., Morita M, Ochi T., Kaise T. (2005) *Determination of diphenylarsinic acid and phenylarsonic acid, the degradation products of organoarsenic chemical warfare agents, in well water by HPLC – ICP – MS; Appl. Organ. Chem.* 19: 287- 293.

- [10] LESCANO M., ZALAZAR C., CASSANO A., BRANDI R. „*Kinetic modeling of Arsenic (III) oxidation i water employing the UV/H₂O₂ process*” Chemical Engineering Journal 211-212, 5 October 2012, Pages 360-368.
- [11] MAREET T. EMETT AND GING H. KHOE „*Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions*” Wat. Res. Vol. 35, No. 3, pp. 649 - 656, 2001.
- [12] WEGELIN M., GECHTER D., HUG S., MAHMUD A. AND MOTALEB A., „*SORAS a simple arsenic removal process, in Rural and Peri-urban Water Treatment*”, EAWAG, 2005
- [13] YOON SUNG-HWAN, LEE SEOCKHEON, KIM TAE-HUN, LEE MYUNJOO, YU SEUNGHO „*Oxidation of methylated arsenic species by UV/S₂O₈²⁻*” Chemical Engineering Journal 173, 28 April 2011, Pages 290-295.

STUDIES INTO POSSIBILITIES TO REDUCE THE CONCENTRATION OF PHENYL ARSENIC
ACID IN ACIDIC AQUEOUS SOLUTIONS BY APPLICATION OF PHOTOOXIDATION
AND PHOTODEGRADATION TECHNIQUES

The paper presents research results concerning the possibility to decrease the concentration of phenyl arsenic acid from aqueous acid solutions by application of photodegradation techniques, oxidation and photooxidation processes. Basing on the conducted research it was shown a differentiation of the effectiveness of acid decomposition processes depending on the type of oxidizing agent i.e. UV radiation, hydrogen peroxide and UV/H₂O₂ combined system. Assuming the pseudo first-order reactions in the acidic environment, the constant reaction rates were determined at the following levels $1.09 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for photodegradation, $1.10 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ in case of oxidation by hydrogen peroxide and $2.72 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for UV/H₂O₂ combined process. It was found that the solid phase is formed during the photodegradation of phenyl arsenic acid. The mass of precipitated deposit is determined at the level of $0,0374 \text{ g/dm}^3$.

Andrzej BRUDNIAK*, Marcin DĘBOWSKI, Marcin ZIELIŃSKI,
Aleksandra BRUDNIAK, Karina NIEDŹWIEDZKA

IDENITYFIKACJA I ANALIZA PRZYCZYŃ UCIAŹLIWOŚCI ODOROWEJ OBIEKTÓW GOSPODARKI ŚCIEKOWEJ (OGŚ) MIASTA OLSZTYNA

Celem prezentowanych badań była identyfikacja obiektów gospodarki ściekowej (OGŚ) w mieście Olsztynie, będących źródłem uciążliwości zapachowej. Na podstawie analizy studyjnej dokumentacji technicznej wstępnie wytypowano OGŚ, będące potencjalnym źródłem emisji odorantów. W wyniku badań terenowych dokonano weryfikacji założeń studyjnych oraz przeanalizowano przyczyny uciążliwości zapachowej OGŚ. Jako newralgiczne punkty systemu gospodarki ściekowej w Olsztynie, oddziałujące zapachowo na środowisko zidentyfikowano: przepompownie ścieków, studzienki rozprężne, punkty zlewne nieczystości oraz oczyszczalnia ścieków.

1. WSTĘP

Dynamiczny rozwój skupisk ludności oraz związana z tym rozbudowa infrastruktury komunalnej powoduje coraz częściej problemy związane z negatywnym oddziaływaniem tych obiektów na środowisko. Na szczególną uwagę zasługuje zanieczyszczenie atmosfery, wywołane emisją odorów, będące w ostatnich latach jedną z głównych przyczyn skarg ludności, na funkcjonowanie systemu odprowadzania i oczyszczania ścieków. W skład systemu odprowadzania ścieków wchodzi urządzenie kanalizacyjne tj. przewody wraz z uzbrojeniem i urządzeniami, którymi odprowadzane są ścieki, wyloty urządzeń kanalizacyjnych służących do wprowadzania ścieków do wód lub do ziemi, urządzenia podczyszczające i oczyszczające ścieki oraz przepompownie [16]. Przyczyną uciążliwości zapachowej obiektów gospodarki ściekowej (OGŚ) są odoranty powstałe w procesie beztlenowego rozkładu substancji organicznych zawartych w ściekach, tj. amoniak, siarkowodór, merkaptany, siarczki,

* Katedra Inżynierii Środowiska, ul. Warszawska 117a, 10-719 Olsztyn, andrzej.brudniak@uwm.edu.pl

aminy alifatyczne, indol, aldehydy, katony oraz kwasy tłuszczowe [4]. Ich oddziaływanie zapachowe uzależnione jest przede wszystkim od jakości ścieków (stężenia w ściekach substancji odorotwórczych), tempa procesów biochemicznych (pory roku, dnia) oraz rozwiązań techniczno-technologicznych OGŚ (czasu zatrzymania ścieków w komorach przepompowni, hermetyzacji obiektów).

Bardzo ważnym aspektem środowiskowym jest ograniczenie uciążliwości zapachowej OGŚ. Działania zmierzające w tym kierunku pozytywnie wpływają na człowieka, gdyż odory mogą powodować złe samopoczucie, bóle głowy, trudności z koncentracją, zasypianiem. Ponadto emisja odorów do atmosfery skutkuje obniżeniem atrakcyjności obszarów znajdujących się w zasięgu oddziaływania OGŚ, co również pociąga za sobą niekorzystne skutki ekonomiczne i gospodarcze [1]. W celu przeciwdziałania nadmiernej emisji odorantów należy: zidentyfikować emitory i przyczyny emisji odorów, dokonać pomiarów poziomu emisji, usunąć lub zminimalizować przyczynę emisji.

Prezentowane w niniejszej publikacji wyniki, stanowią pierwszy etap projektu, którego celem finalnym jest eliminacja niekorzystnego oddziaływania zapachowego OGŚ w Olsztynie. Etap ten obejmuje identyfikację źródeł emisji substancji odorowych oraz analizę prawdopodobnych przyczyn jej występowania.

2. METODYKA BADAŃ

W celu identyfikacji potencjalnych miejsc uciążliwości zapachowej OGŚ przeanalizowano układ sieci kanalizacyjnej miasta Olsztyna, strukturę techniczno-technologiczną oraz skargi ludności na uciążliwość zapachową, wpływające do Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji oraz Urzędu Miasta w Olsztynie. Wzięto pod uwagę zarówno skargi składane pisemnie jak i telefonicznie. Analiza materiału wykazała, że ponad 90% skarg w latach 2011-2014 wpłynęło w okresie od kwietnia do września. Od października do marca dyskomfort wywołany zapachami występował incydentalnie. Zestawienie ilości skarg mieszkańców na uciążliwość OGŚ w latach 2011-2014 przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Liczba skarg mieszkańców na uciążliwość OGŚ w latach 2011-2014

OBIEKT	Liczba skarg			
	2011	2012	2013	2014
Studzienki rozprężne	-	-	22	1
Przepompownie ścieków	4	4	5	-
Oczyszczania ścieków	3	4	11	2
Punkty zlewne nieczystości	4	3	5	-

Przystępując do prac, mających na celu wyselekcjonowanie źródeł emisji odorów, przeanalizowano piśmiennictwo przedmiotu [1, 4, 5, 6, 14, 17]. Na planie systemu kanalizacyjnego miasta Olsztyna naniesiono wszystkie potencjalne miejsca uciążliwości zapachowej, o których była mowa w literaturze. Następnie na planie oznaczono punkty, na które wpływały skargi okolicznej ludności. Prace studyjne nad schematem techniczno-technologicznym systemu odprowadzania i oczyszczania ścieków, pozwoliły wyłonić punkty, analogiczne do już wytypowanych, na które nie składano skarg. Brak skarg na te obiekty prawdopodobnie był spowodowany znacznym oddaleniem zabudowań. Analiza teoretyczna doprowadziła do wytypowania następujących obiektów, stanowiących potencjalne źródła odorantów: przepompownie ścieków, punkty zlewnie nieczystości, studzienki rozprężne, oczyszczalnia ścieków.

Wszystkie obiekty, wytypowane w toku prac studyjnych poddano weryfikacji poprzez rekonesans terenowy oraz wywiady środowiskowe wśród okolicznych mieszkańców. Wykonano również analizę chemiczną ścieków, która obejmowała podstawowe parametry jakościowe, wpływające na odorotwórczość ścieków tj. BZT₅, ChZT, zawiesinę ogólną, zawiesina łatwo opadająca, substancje ekstrahujące się eterem naftowym.

Kolejnym etapem badań był monitoring uciążliwości zapachowej wytypowanych OGŚ. Inspekcje przeprowadzano w okresie od czerwca do sierpnia, średnio dwa razy w tygodniu, w godzinach 9:00-14:00. W wyznaczonych OGŚ czteroosobowy zespół inspektorów terenowych dokonywał oceny uciążliwości zapachowej metodą sensoryczną skalowania intensywności zapachu. Stosowano w tym celu skalę werbalno-punktową. Skala punktowa zawierała trzy objaśnienia werbalne: brak zapachu (0), słaby (½), wyraźny (1) (tab. 2).

Tabela. 2. Formularz rejestracji wyników intensywności zapachu powietrza

OBIEKT			
Intensywność zapachu	brak	słaby	wyraźny
Waga	0	½	1
OCENA INDYWIDUALNA		X	

Zespół inspektorów terenowych składał się z osób, które wcześniej zostały zweryfikowane pod kątem wrażliwości węchowej przy użyciu olfaktometru ECOMA TO 8. Każda osoba, wchodząca w skład zespołu oceniającego, posiadała 10 ważnych indywidualnych pomiarów progu wyczuwalności (ITE_{n-butanol}), przeprowadzonych zgodnie z normą PN-EN 13725. Selekcji członków zespołu oceniającego dokonano w laboratorium olfaktometrycznym Katedry Inżynierii Środowiska UWM w Olsztynie. Wrażliwość węchowa osób oceniających była regularnie kontrolowana i weryfikowana.

Miarą stopnia uciążliwości zapachowej OGŚ była średnia ważona wyników indywidualnych ocen inspektorów terenowych obliczona ze wzoru:

$$S = \frac{\sum_{i=1}^3 W_i \cdot n_i}{\sum_{i=1}^3 n_i}$$

gdzie:

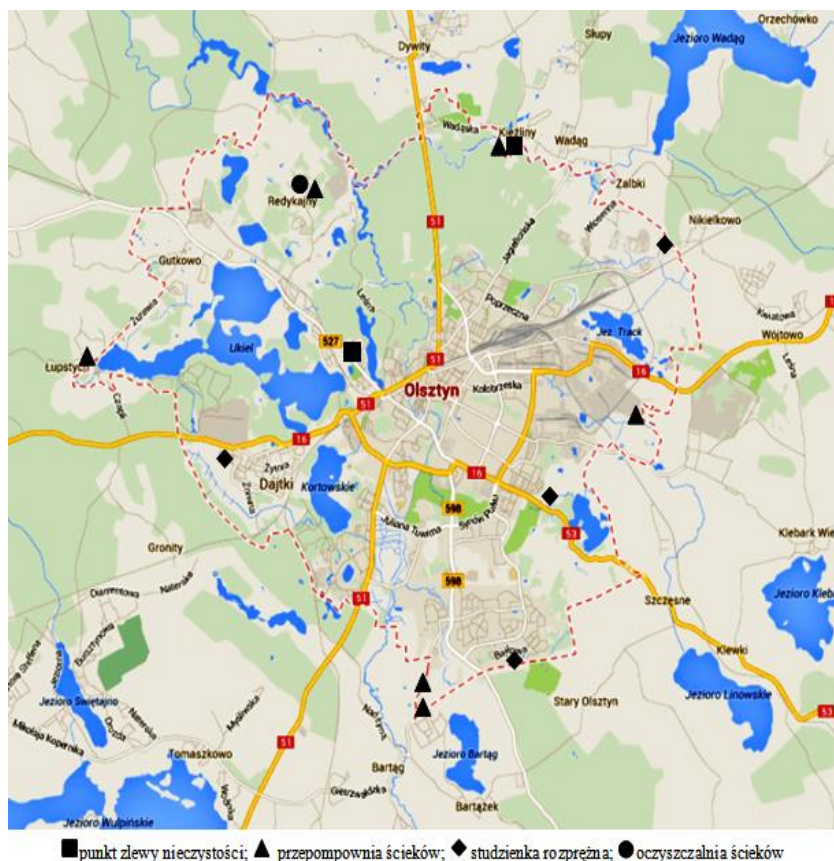
S – stopień uciążliwości zapachowej,

W_i – i -ta waga,

n_i – liczba i -tych ocen.

Za obiekty szczególnie uciążliwe zapachowo uznano te, których stopień uciążliwości zapachowej był nie mniejszy niż 0,5 ($S \geq 0,5$).

Synteza zgromadzonego podczas badań materiału, tj. inspekcji terenowych, indywidualnych ocen jakości zapachowej powietrza oraz analiz składu chemicznego ścieków, pozwoliła na wyłonienie 13 punktów systemu gospodarki ściekowej miasta Olsztyna, będących przyczyną uciążliwości zapachowej, tj. 6 przepompowni ścieków, 2 punkty zlewne nieczystości, 4 studzienki rozprężne oraz oczyszczalnia ścieków. Lokalizację tych obiektów przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Lokalizacja OGŚ będących przyczyną uciążliwości zapachowej na terenie [2]

3. PRZYCZYNY UCIAŹLIWOŚCI ODOROWEJ W OGK

3.1. ŹÓDŁA EMISJI ODORÓW

Źródłem odorantów o charakterze pierwotnym są mikrobiologiczne procesy rozkładu materii organicznej, zawartej w ściekach i osadach. W biologicznym cyklu obiegu związków węgla, azotu i siarki powstają substancje, charakteryzujące się uciążliwym oddziaływaniem zapachowym. Do najbardziej znanych należą lotne kwasy tłuszczowe, amoniak i siarkowodór [4, 6, 8, 14, 17].

Wielkość emisji pierwotnej uzależniona jest od tempa przemian biochemicznych, na które wpływają temperatura oraz skład ścieków [8, 14]. Podstawowe związki zawarte w ściekach oraz rodzaje mikroorganizmów je rozkładających zaprezentowano w tabeli 3.

Tabela 3. Mikroorganizmy odpowiedzialne za oddziaływanie zapachowe OGŚ wg [8, 14]

Związek	Mikroorganizmy biorące udział w rozkładzie	
Węglowodany	<i>Eubacteriales, Actinomycelaes, Clostridium pasteurianum, Pseudomonas, Bacillus</i>	<i>Rhodostorula sp.</i>
Błonnik	<i>Cytophaga sp., Sporocythophaga, Micrococcus, Pseudomonas, Vibrio, Bacillus, Nocardia</i>	<i>Streptomyces, Aspergillus, Penicillium, Mucor</i>
Białka	<i>Micrococcus albus, Serratia marcescens, Pseudomonas fluorescens, Proteus vulgaris, Pseudomonas aeruginosa, Bacillus mycooides, Bacillus subtilis, Clostridium perfringens, Nitrosomonas, Nitrobacter</i>	-
Tłuszcze	<i>Pseudomonas, Sarcina, Serratia, Bacillus</i>	-
Węglowodory	<i>Pseudomonas, Flavobacterium, Nocardia, Pseudomonas, Vibrio, Flavobacterium, Achromobacter, Bacillus, Pseudomonas fluorescens</i>	-

Pośrednią przyczyną emisji odorów są rozwiązania techniczne, technologiczne, lokalizacja oraz eksploatacja OGŚ. W przypadku zapobiegania uciążliwości zapachowej kluczowym jest nie lokalizowanie osiedli mieszkaniowych w bezpośrednim sąsiedztwie OGŚ [1, 5, 14]. Błędnym wydaje się tutaj zniesienie przepisów ustanawiających obligatoryjnie szerokości stref ochronnych dla obiektów komunalnych, które w większości rozpatrywanych przypadków rozwiązałyby problem skarg ludności na uciążliwość zapachową OGŚ [9, 16, 17]. Bardzo ważnym aspektem eliminacji uciążliwości zapachowej jest dobór technologii, które minimalizują emisję. Chodzi tu przede wszystkim o eliminację powierzchniowych źródeł emisji na rzecz punktowych np. przejście z kompostowania na rzecz fermentacji, suche przepompownie ścieków. Wśród rozwiązań technicznych najistotniejsza jest hermetyzacja istniejących obiektów

tów oraz oczyszczanie gazów odlotowych [4, 6, 14, 17]. Czynnikiem wpływającym na wielkość zjawiska emisji odorantów jest odpowiednia eksploatacja urządzeń np. systematyczne opróżnianie pojemników ze skratkami, zapobieganie osadzaniu się osadów w kanałach i zbiornikach, zamykanie pomieszczeń, utrzymanie obiektów w dobrym stanie [4].

3.2. CHARAKTERYSTYKA WYTYPOWANYCH OGŚ

3.2.1. PRZEPOMPOWNIE

Przepompownie są pierwszym obiektem systemu przesyłu ścieków. Wszystkie wykonane są w technologii „mokrej”. Ich niewralgicznym punktem jest przestrzeń retencyjna martwa, w której zawsze stagnuje pewna objętość ścieków, narażonych na zagniwanie. Problemy, związane z emisją odorów, występują zwłaszcza w przepompowniach „granicznych”, do których doprowadzane są ścieki z gmin ościennych. Obecność odorantów powodowana jest przez dopływające, najczęściej zagniłe, ścieki. Pomimo, że są to ścieki bytowe [15, 16] stężenia poszczególnych substancji są znacznie wyższe niż dopuszczalne zawarte w aktach prawnych [9]. Na uwagę zasługują wartości wskaźników tj. ChZT, BZT₅, substancje ekstrahujące się eterem naftowym, zawiesina ogólna i zawiesina łatwo opadająca (tab. 4).

Tabela 4. Parametry ścieków dopływających z gmin ościennych do kanalizacji miejskiej

Gmina	BZT ₅	ChZT	Substancje ekstrahujące się eterem naftowym	Zawiesina łatwo opadająca	Zawiesina ogólna
	[mg O ₂ /l]	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[ml/l]	[ml/l]
NORMA	1000	1700	100	10	700
Barzewo	1450	2973	322	30	1802
Dywity	1675	2190	549	30	930
Stawiguda	1050	1564	113	45	586
Jonkowo	660	1154	149	33	1663
Gietrzwałd	2183	2980	772	150	967

Duża zawartość substancji organicznych zawieszonych i rozpuszczonych w ściekach powoduje ich szybkie odtlenienie, czego konsekwencją jest powstawanie siarkowodoru, merkaptanów, amoniaku, lotnych kwasów tłuszczowych, odpowiedzialnych za uciążliwość zapachową [4, 5, 14]. Również skratki, wydzielane w kanałach przepompowni, pomimo pakowania w rękawy z tworzywa sztucznego, przechowywania w hermetycznych pojemnikach oraz codziennego odbioru, powodują emisję substancji odorowych, zwłaszcza w upalne letnie dni. W przypadku pozostałych prze-

pompowni, nie będących „granicznymi”, odpowiednie ustawienie czasów pompowań ścieków minimalizuje niemal do zera uciążliwe oddziaływanie tych obiektów.

3.2.2. PUNKTY ZLEWNE NIECZYSTOŚCI

Uciążliwość zapachową OGŚ potęguje zrzut oraz dowóz nieczystości taborem aseptycznym ze zbiorników bezodpływowych. Dzięki hermetyzacji punktów odbioru ścieków oraz zbiorników uśredniających, zapach zagniętych ścieków wyczuwalny jest wyłącznie podczas przejazdu beczkowozów oraz w momencie zrzutu ścieków.

3.2.3. STUDZIENKI ROZPRĘŻNE

Studzienki rozprężne zlokalizowane są na końcach przewodów ciśnieniowych. Ich zadaniem jest wytracenie energii nadanej ściekom podczas przepływu. Uciążliwość zapachową tych obiektów odnotowano w przypadku wprowadzania ścieków z gmin ościennych do kanalizacji miejskiej. Pierwszym z powodów emisji odorów, podobnie jak w przypadku przepompowni, jest jakość ścieków. Ścieki te dodatkowo poddawane są długiemu czasowi zatrzymania w komorach przepompowni, dlatego bardzo często dopływają do studzienek rozprężnych zagnięte. Turbulentny ruch ścieków w tych obiektach potęguje ich odgazowanie, a tym samym wydzielanie substancji odorotwórczych. Znaczna ilość zawiesiny oraz substancji ekstrahujących się eterem naftowym powoduje oblepianie ścian studzienek oraz zaleganie na dnie, gdzie następuje rozkład, generując nieprzyjemne zapachy [7, 17].

3.2.4. OCZYSZCZALNIA ŚCIEKÓW

Końcowym obiektem systemu gospodarki ściekowej jest oczyszczalnia ścieków. Stanowi ona zespół urządzeń mających na celu dostosowanie jakości ścieków do standardów środowiskowych lub innych norm jakości w zakresie ich recyklingu i ponownego wykorzystania [10]. Wyniki badań stopnia uciążliwości zapachowej, przeprowadzonych w okresie od czerwca do sierpnia 2013 przez zespół ekspertów na terenie oczyszczalni ścieków „Łyna” w Olsztynie, przedstawiono w tabeli 5.

Na podstawie badań terenowych wytypowano w ciągu technologicznym oczyszczania ścieków i przeróbki osadów 10 obiektów dla których stopień uciążliwości zapachowej S były większy/równy od 0,5. Źródłami emisji odorantów w części ściekowej były: kolektor główny, komora krat, piaskownik, zaś w części osadowej: stacja separacji tłuszczu i cząstek pływających, stacja zagęszczania osadu nadmiernego, otwarte baseny fermentacji (OBF), stacja odwadniania osadów, suszarnia i spalarnia

osadów ściekowych (ITPO), punkt zlewny nieczystości z wozów czyszczących kanalizację oraz komory naturalnego przystosowania osadu (KNPO) (rys. 3).

Tabela 5. Wyniki oceny uciążliwości zapachowej obiektów OŚ „Lyna”

OBIEKT	Liczba ocen			Stopień uciążliwości
	brak	słaby	wyraźny	
Kolektor główny	0	25	79	0,88
Komora krat	0	0	104	1,00
Piaskowniki	23	43	38	0,57
Osadniki wstępne	94	10	0	0,05
Komory osadu czynnego	89	15	0	0,07
Osadniki wtórne	104	0	0	0,00
Stacja separacji tłuszczu i cząstek pływających	0	6	98	0,97
Stacja zagęszczania osadu nadmiernego	0	50	54	0,76
OBF	0	28	76	0,87
Stacja odwadniania osadów	0	0	104	1,00
ITPO	0	0	104	1,00
Punkt zlewny nieczystości z wozów czyszczących kanalizację	0	0	104	1,00
KNPO	0	15	89	0,93

Emisja odorantów z kolektora głównego powodowana jest napływem zagnitych ścieków do oczyszczalni. Nieprzyjemne zapachy wyczuwalne są wzdłuż kolektora na dystansie około 150 m tj. od ogrodzenia oczyszczalni do budynku krat. Emisja odorantów następuje przez szczeliny pomiędzy płytami żelbetowymi, którymi przykryty jest kolektor.

Pomieszczenie krat pomimo hermetyzacji jest obiektem najbardziej uciążliwym zapachowo, znajdującym się w części ściekowej. Powodem wydzielania nieprzyjemnych zapachów jest przede wszystkim proces separacji, przemywania i pakowania skratek. Magazynowanie skratek w rękawach z tworzyw sztucznych oraz przechowywanie ich w hermetycznych pojemnikach powoduje ich uciążliwość zapachową tylko w okresie letnich upałów. Emisja odorantów dodatkowo ograniczana jest dzięki regularnym wywozom skratek z terenu oczyszczalni.

Piaskowniki są obiektami otwartymi, w których następuje wydzielanie cząstek mineralnych. Tu również najbardziej odorotwórczym procesem jest przemywanie i pakowanie odpadów, odbywające się w pomieszczeniu krat. Ograniczenie emisji substancji złoonych z procesu magazynowania odbywa się analogicznie jak w przypadku skratek.



1-kolektor główny; 2-komorakrat; 3-piaskowniki; 4-stacja separacji tłuszczu i cząstek pływających; 5-stacja zagęszczania osadu nadmiernego; 6-OBF-y; 7-stacja odwadniania osadów; 8-ITPO; 9-punkt zlewny nieczystości z wozów czyszczących kanalizację; 10 - KNPO

Rys. 3. Plan sytuacyjny oczyszczalni ścieków „Łyna” w Olsztynie [3]

Dominującym źródłem emisji odorów w oczyszczalni ścieków są obiekty wchodzące w skład gospodarki osadowej. Jednakże ich udział w emisji substancji złownonych jest przede wszystkim uzależniony od rodzaju przetwarzanego osadu oraz charakteru emitora. Newralgicznymi punktami systemu gospodarki osadami są obiekty będące emitorami powierzchniowymi oraz obiekty, w których osady przefermentowane poddawane są obróbce.

Pierwszym obiektem systemu przeróbki osadów jest stacja zagęszczania osadu nadmiernego. Proces odwadniania prowadzony jest na zagęszczaczach taśmowych. Charakteryzuje się niewielkim oddziaływaniem zapachowym ze względu na rodzaj przetwarzanego medium oraz zlokalizowanie w budynku zamkniętym.

Objektami będącymi częścią układu generującego lotne kwasy tłuszczowe (LKT) są stacja zagęszczania osadu oraz stacja separacji tłuszczu i części pływających. Powodem uciążliwości zapachowej tych obiektów jest zagęszczany grawitacyjnie, przefermentowany osad wstępny oraz cedzenie na sicie ślimakowym kożucha. Sposób postępowania z wydzielonymi częściami stałymi oraz tłuszczami jest identyczny jak w przypadku skratek, dzięki czemu ich uciążliwość zapachowa jest znikoma.

Kolejnym punktowym źródłem emisji odorantów jest stacja odwadniania, wyposażona w dwie prasy taśmowe, umieszczone w pomieszczeniu zamkniętym. Pomimo tego obiekt ten cechuje znacząca uciążliwość odorową, powodowana odgazowaniem przefermentowanych osadów oraz odcieków spod pras.

Powodem nieprzyjemnego zapachu pochodzącego z ITPO jest transport osadów podajnikami ślimakowymi oraz ich suszenie, podczas którego substancje odorowe ulatniają się wraz z parą wodną. Dzięki zastosowaniu biofiltracji powietrza z hali spalarni nieprzyjemny zapach mocznika wyczuwalny jest wyłącznie w bezpośrednim sąsiedztwie ITPO. Składowanie popiołu oraz sam proces spalania, dzięki oczyszczaniu spalin, jest neutralny pod względem emisji odorantów.

Źródłami powierzchniowej emisji odorantów są OBF-y, KNPO oraz punkt zlewny nieczystości z wozów czyszczących kanalizację, do których odprowadzane są osady o różnym stopniu uwodnienia. Procesem odpowiedzialnym za emisję jest tu odgazowanie przefermentowanych osadów oraz dalej postępujący rozkład substancji organicznych. Dodatkowo emisję wtórną z tych obiektach powoduje manipulacja osadami podczas ich usuwania.

4. PODSUMOWANIE

Z przeprowadzonych badań studyjnych i terenowych jednoznacznie wynika, że głównymi źródłami emisji substancji zapachowych, pochodzących z OGS w mieście Olsztynie, są: przepompownie ścieków, punkty zlewnie nieczystości, studzienki rozprężne oraz oczyszczalnia ścieków. W niniejszej pracy przeanalizowano przyczyny uciążliwości zapachowej wytypowanych obiektów.

W kolejnym etapie autorzy zaplanowali szczegółowe badania olfaktometryczne poziomu emisji odorantów z w.w. obiektów. Zakończenie podjętego projektu stanowić będzie zaplanowanie optymalnych działań, mających na celu eliminację nadmiernej emisji substancji odorotwórczych.

Większość zidentyfikowanych obiektów jest emitorami punktowymi, a więc ich uciążliwość zapachową można w znacznym stopniu ograniczyć poprzez dezodoryzację i/lub hermetyzację.

Najpoważniejszym problemem na terenie OGK są powierzchniowe źródła emisji. Hermetyzacja tych obiektów pociągałaby za sobą olbrzymie nakłady finansowe.

Z tego powodu ograniczenie oddziaływania zapachowego realizowane jest przez odpowiednio zaplanowaną gospodarkę osadową i okresowo trwającą kompensację zapachu preparatami antyodorowymi.

LITERATURA

- [1] BRUDNIAK A., DĘBOWSKI M., ZIELIŃSKI M., *Określenie zapachowego oddziaływania wybranej oczyszczalni ścieków na tereny objęte opracowaniem planu zagospodarowania przestrzennego*, Annual Set The Environment Protection, 2013, Vol. 15: 1759–1771.
- [2] <https://www.google.com/maps/@53.8147621,20.448758,905m/data=!3m1!1e3> (25.03.2014)
- [3] <https://www.google.com/maps/place/Olsztyn/@53.7760107,20.4656988,12z/data=!3m1!4b1!4m2!3m1!1s0x46e2792d071419c7:0x106a8126cf54c20f> (25.03.2014)
- [2] KULIG A., LECIŃSKA-SERFIN K., PODEDWORNA J., SINICYN G., HEIDRICH Z., CZYŻYKOWSKI B., *Identyfikacja, inwentaryzacja i charakterystyka źródeł odorantów w gospodarce komunalnej*, [w]: Współczesna problematyka odorów, pod red. M. I. Szyrkowska, J. Zwoździak, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne WNT, Warszawa 2010: 14-53.
- [3] KULIG A., LECIŃSKA-SERFIN K., PODEDWORNA J., SINICYN G., HEIDRICH Z., CZYŻYKOWSKI B., *Charakterystyka i ocena oddziaływania zapachowego źródeł odorantów w gospodarce ściekowej i odpadowej w Polsce na podstawie badań ankietowych*, Chemik, 2009, Vol. 62, No. 11:414-420.
- [4] KULIG A., *Źródła i oddziaływanie odorantów emitowanych z obiektów gospodarki ściekowej*, Przegląd komunalny, 2005, Vol. 11, No. 34, 99-103.
- [5] MATERIAŁY INFORMACYJNE FIRMY KENWOD-INVEST, <http://www.kanwod-invest.pl/index.php?opcja=produkty&jakie=studniowytracajace&title=STUDNIE+WYTR%C4%84CAJ%C4%84CE+ENERGI%C4%98+%2F+ROZPR%C4%98%C5%BBNE&rodzaj=ROZPR%C4%98%C5%BBNE> (30.01.2014).
- [6] OSSOWSKA-CYPRYK K., KULIG A., *Oddziaływanie zapachowe procesów mikrobiologicznych w obiektach gospodarki komunalnej*, Przegląd komunalny, 2006, Vol. 10, No. 169, 75-82.
- [7] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA BUDOWNICTWA z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych Dz. U. 2006.146.964.
- [8] ROZPORZĄDZENIE RADY MINISTRÓW z dnia 2 marca 1999 r. w sprawie polskiej klasyfikacji statystycznej dotyczącej działalności i urzędzeń związanych z ochroną środowiska Dz. U. 1999.25.218.
- [9] ROZPORZĄDZENIE RADY MINISTRÓW z dnia 30 września 1980 r. w sprawie zasad tworzenia i zagospodarowania stref ochronnych Dz. U. 1980 nr 24 poz. 92.
- [10] SÓWKA I., SZKLARCZYK M., ZWOŹDZIAK P., ZWOŹDZIAK J., *Dezodoryzacja gazów*, Ekologia przemysłowa, 2008, No. 3: 58-61.
- [11] SÓWKA I., ZWOŹDZIAK P., D SZKLARCZYK M., ZWOŹDZIEK J., NYCH A., *Biofiltracja jako metoda dezodoryzacji gazów odlotowych wyzwalanych ze ścieków browarniczych*, [w]: Współczesne osiągnięcia w ochronie powietrza atmosferycznego, pod red. A. Musiałik-Piotrowska, J. D. Rutkowski, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych. Sekcja Główna Inżynierii Ochrony Atmosfery, Wrocław 2010: 339-342.

- [12] SÓWKA I., ZWOŹDZIAK P., ZWOŹDZIAK A., ZWOŹDZIEK J., *Problemy uciążliwości zapachowej wybranych obiektów gospodarki komunalnej*, [w]: Ekotoksykologia w ochronie środowiska, pod red. B. Kołwzan, K. Grabas, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych. Oddział Dolnośląski, Wrocław 2008: 409-414.
- [13] USTAWA z dnia 18 lipca 2001 r. *Prawo wodne* Dz. U. 2012.145.
- [14] USTAWA z dnia 7 czerwca 2001 r. *o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków* Dz. U. 2006.123.858.
- [15] WORONA J., *Śmierdzi w kanale Zagniwanie ścieków w kanalizacji tłocznej*, *Ochrona środowiska*, 2012, Vol. 5, No. 527: 20-23.
- [16] ZARZĄDZENIE MINISTRA ADMINISTRACJI, GOSPODARKI TERENOWEJ I OCHRONY ŚRODOWISKA z dnia 9 listopada 1982 r. *w sprawie szczegółowych zasad wyznaczania granic i obszarów stref ochronnych oraz orientacyjnych wskaźników ich szerokości* M.P. 1982 nr 27 poz. 241.
- [17] ZARZĄDZENIE PREZESA CENTRALNEGO URZĘDU GOSPODARKI WODNEJ z dnia 30 maja 1967 r. *w sprawie szerokości stref ochronnych ustanawianych dla ochrony powietrza atmosferycznego przed zanieczyszczeniem* M.P. 1967 nr 32 poz. 152.

THE IDENTIFICATION AND ANALYSIS CONCERNING REASONS OF ARDUOUSNESS
CAUSED BY WASTEWATER MANAGEMENT OBJECTS IN THE CITY OF OLSZTYN

In the presented paper the identification of wastewater management objects, which are the source of odor nuisance, was performed. What is more, the analysis concerning reasons of odorants emission in those objects was done.

*energia gruntu, energia naturalna, wymiennik powietrzny gruntowy,
efektywność, ergooszczędność,*

Wojciech CEPIŃSKI*

EFEKTYWNOŚĆ POWIETRZNEJ POMPY CIEPŁA

W artykule rozważono współpracę pompy ciepła typu powietrze-woda oraz typu powietrze-powietrze z bezprzeponowym gruntowym wymiennikiem ciepła i masy (BGWCiM), wg patentu Politechniki Wrocławskiej, jako dolnym źródłem ciepła dla potrzeb ogrzewania pomieszczeń. Opisano konstrukcję oraz przeanalizowano i porównano opłacalność pozyskiwania energii z gruntu proponowanym sposobem, w trybie pracy bez udziału oraz z udziałem BGWCiM dla całego okresu grzewczego.

1. WPROWADZENIE

1.1. GENEZA PODJĘCIA TEMATU

W sytuacji ogólnoświatowego niedoboru energii i równoczesnego wyczerpywania tradycyjnych surowców energetycznych istnieje pilna potrzeba szukania rozwiązań kładących nacisk na większe wykorzystanie naturalnych, odnawialnych jej źródeł, których zwiększona eksploatacja służy istotnemu ograniczeniu skażenia środowiska pozostałościami procesów spalania, będącego konsekwencją stosowania tradycyjnych systemów wytwarzania energii opartych na paliwach kopalnych. Z tego względu wzrosło w sposób istotny na świecie (w tym także w Polsce) zainteresowanie urządzeniami umożliwiającymi zarówno grzanie jak i chłodzenie pomieszczeń ze znacznym wykorzystaniem naturalnej energii odnawialnej - tzw. pompami ciepła. Urządzenia te znane są od dawna, jednakże obecnie dzięki postępowi technicznemu i istotnym unowocześnieniom konstrukcyjnym stały się trwalsze, niezawodne i bardziej efektywne.

Oczekiwane są jednak dalsze działania prowadzące do skutecznego podwyższenia efektywności działania tych pozyskujących energię odnawialną urządzeń, zwłaszcza dla celów

* Instytut Klimatyzacji i Ogrzewnictwa Politechniki Wrocławskiej, ul. C.K. Norwida 4/6 50-373 Wrocław, wojciech.cepinski@pwr.edu.pl

utrzymania mikroklimatu pomieszczeń, gdyż warto przypomnieć, że w naszej strefie klimatycznej na te potrzeby konsumuje się prawie 40% wytworzonej mocy.

1.2. DOLNE ŹRÓDŁO POMPY CIEPŁA

Wybór dolnego źródła ciepła ma duże znaczenie dla efektywności i ekonomiczności działania pompy ciepła. Jednocześnie narzuca to odpowiednie rozwiązania techniczne wiążące się z kosztami inwestycyjnymi. Źródło dostarczające ciepło do parowacza winno się charakteryzować: dużą pojemnością cieplną, możliwie wysoką i stałą temperaturą, brakiem zanieczyszczeń powodujących korozję elementów instalacji i powstawaniem osadów, łatwą dostępnością i niskimi kosztami instalacji służącej do pozyskiwania i transportu ciepła.

Źródłem dolnym może być woda podziemna (studnie wiercone) bądź powierzchniowa - ze zbiorników wodnych (stawy, jeziora, rzeki). Temperatura wód gruntowych waha się w granicach 8-10 °C, co umożliwi projektowanie układów dla warunków obliczeniowych i całoroczną eksploatację. Woda powierzchniowa zaś może być wykorzystywana do momentu, gdy wynikająca z jej parametrów temperatura odparowania nie spadnie poniżej zera. Jednostkowy strumień ciepła uzyskiwany w parowaczu zasilanym zarówno wodą podziemną jak i powierzchniową wynosi 4,5-5,9 kWh/m³, stąd wydajność grzewcza na 1 m³ wody osiąga 6,8 do 9 kW. Wadą jest ograniczona dostępność do wody (odległość do zbiornika wody, poziom wód gruntowych, istnienie cieków wodnych, itp.), a także występujące problemy, związane z jej zanieczyszczeniem i korozyjnością. Zachodzi więc potrzeba stosowania lepszych i droższych materiałów, konieczność okresowego czyszczenia parownika i konserwacji studni oraz stosowanie wymienników pośredniczących.

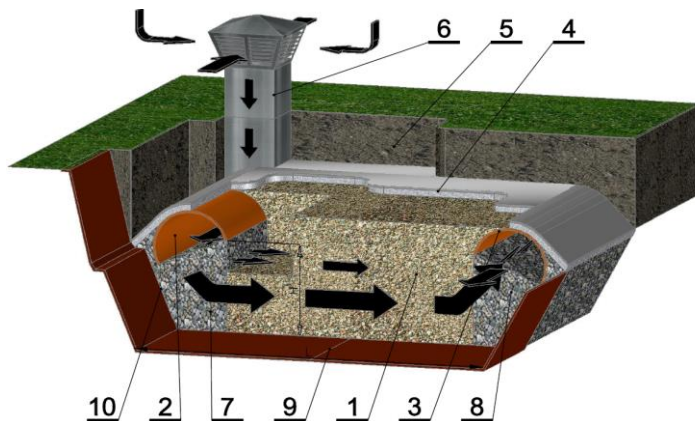
Najbardziej popularne w Polsce są obecnie gruntowe pompy ciepła typu solanka/woda i glikol/woda. Grunt, ze względu na swoją prawie stałą temperaturę w ciągu roku równą w przybliżeniu średniorocznej temperaturze powietrza, stanowi doskonały zasobnik energii. Ciepło pobierane jest z gruntu za pomocą przepływających, gruntowych wymienników ciepła (pionowych lub poziomych) połączonych w różnych konfiguracjach. Gęstość strumienia pobieranego ciepła, zależnie od rodzaju gruntu, dla wymienników poziomych wynosi 10-40 W/m² a dla wymienników pionowych 55-100 W/m. Kolektory poziome kładzione na głębokości ok. 1,5-2,0 m potrzebują dużych wykopów i dużej powierzchni (3-4 razy większej od powierzchni ogrzewanej). Wymienniki pionowe, zależnie warunków hydrogeologicznych, wymagają z kolei kosztownych odwiertów do głębokości 50-150 m, poprzedzonych odpowiednimi badaniami i stosownymi zezwoleniami.

Najtańszym pod względem instalacyjnym i ogólnie dostępnym źródłem dolnym jest powietrze atmosferyczne. Niekorzystną jego cechą jest zmienność temperatury zarówno w przekroju dobowym jak i sezonowym. Dodatkowo z powodu małej koherentności wraz ze spadkiem temperatury zewnętrznej, rośnie zapotrzebowanie na moc

cieplną, a moc grzewcza powietrznej pompy ciepła spada. Konsekwencją tego zjawiska, przy racjonalnie - ekonomicznie zaprojektowanym układzie, jest potrzeba wspomaganie pompy ciepła dodatkowym źródłem ciepła. Jeżeli będzie nim grzałka elektryczna (zasilana również prądem), pompa ciepła będzie pracować w układzie biwalentnym monoenergetycznym, jeżeli kocioł szczytowy jest w układzie biwalentnym. Układ biwalentny może być rozdzielony, równoległy i mieszany. W układzie rozdzielonym pompa ciepła pracuje tylko do pewnej, ustalonej na etapie projektowania temperatury zewnętrznej, poniżej której ogrzewanie w budynku zapewnia samodzielnie inne źródło ciepła. W układzie równoległym pompa pracuje przez cały okres, nawet poniżej temperatury, do której jest w stanie sama pokryć zapotrzebowanie na ciepło, a niedobory uzupełniane są drugim źródłem ciepła. W układzie mieszanym pompa ciepła najpierw samodzielnie pokrywa zapotrzebowanie na ciepło budynku (w wyższych temperaturach zewnętrznych), następnie wraz z dodatkowym źródłem pracuje do temperatury, poniżej której jej praca jest nieopłacalna, po czym następuje jej wyłączenie i przejście ogrzewania przez drugie źródło energii.

1.3. BEZPRZEPONOWY GRUNTOWY WYMIENNIK CIEPŁA I MASY (BGWCIM)

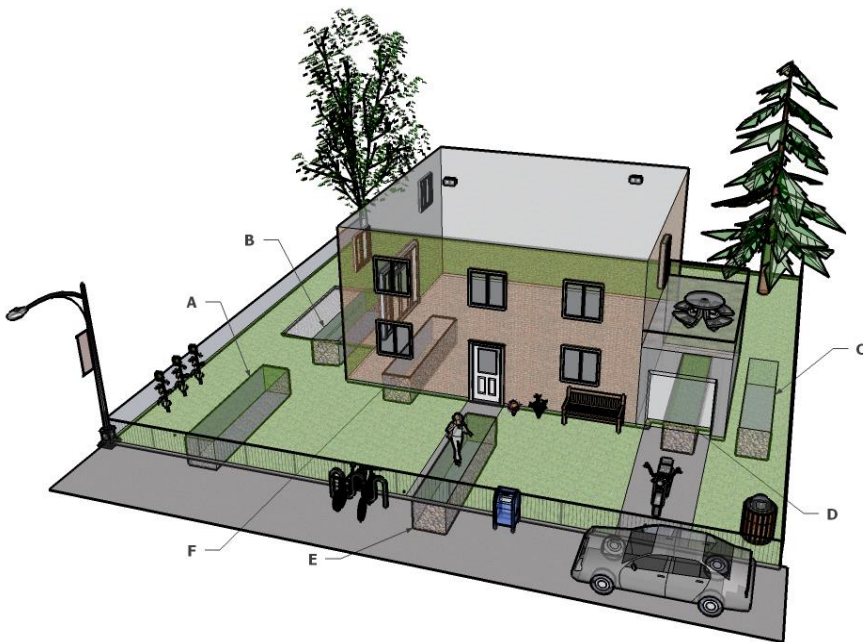
W Instytucie Klimatyzacji i Ogrzewnictwa Politechniki Wrocławskiej od ponad 30 lat prowadzone są badania nad efektywnym pozyskiwaniem naturalnej energii cieplnej (a także chłodu) z nieznacznej głębokości gruntu, w bezprzeponowym gruntowym wymienniku ciepła i masy dla celów wentylacji i klimatyzacji [1-3].



Rys. 1. Przykładowe wykonanie wymiennika: 1 - złożo akumulacyjne, 2 - kanał rozprowadzający, 3 - kanał zbierający, 4 - izolacja cieplno-wilgotnościowa, 5 - przykrycie wymiennika, 6 - czerpnia powietrza, 7 - złożo rozprowadzające, 8 - złożo zbierające, 9 - grunt rodzimy, 10 – geowłóknina

W klimacie śródkowoeuropejskim temperatura gruntu na głębokości 4–5 m jest prawie stała przez cały rok i zbliżona do średniej rocznej temperatury powietrza zewnętrznego wynoszącej ok. $+10 (\pm 1,5) ^\circ\text{C}$. Umieszczając na takiej głębokości wypełnienie naturalne o odpowiedniej objętości można skonstruować urządzenie podgrzewające powietrze w zimie i ochładzające latem. Na takiej zasadzie pracuje zaprojektowany, zbudowany i opatentowany w latach osiemdziesiątych poprzedniego wieku przez Politechnikę Wrocławską w kraju i za granicą, bezprzeponowy gruntowy wymiennik ciepła i masy – BGWCiM (rys. 1).

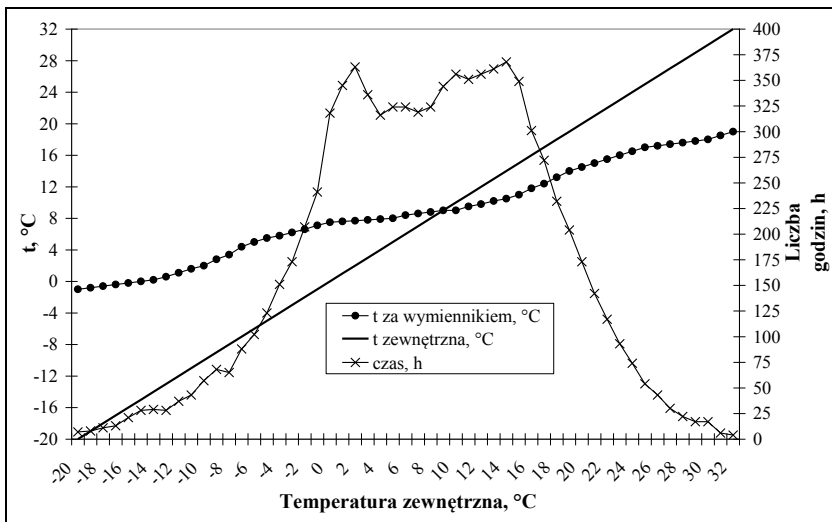
Ze względu na istotę działania i sposób regeneracji, wymiennik może być zlokalizowany praktycznie w dowolnym miejscu działki (rys. 2).



Rys. 2. Możliwe lokalizacje wymiennika: A – w trawniku, B – pod tarasem, C – wzdłuż ogrodzenia, D – pod garażem, E – pod chodnikiem, F – pod budynkiem

W wymienniku powietrze zewnętrzne prowadzone jest poziomo przez złożo akumulacyjne o długości 3-5 m (rys. 1) [1]. W wyniku kontaktu powietrza przepływającego pomiędzy wypełnieniem złoża następuje zbliżenie jego temperatury do temperatury wypełnienia, czego efektem jest w okresach szczytowych obciążeń podgrzanie powietrza zewnętrznego zimą od $-18 ^\circ\text{C}$ do około $0 ^\circ\text{C}$, a w lecie ochłodzenie go od $+30 ^\circ\text{C}$ do około $+20 ^\circ\text{C}$. Spadek ciśnienia na elementach doprowadzających powietrze do złoża jest pomijalnie mały, a na samym złożu, zależnie od rodzaju wypełnienia i sposobu eksploatacji, niewielki w granicach od 100 do 300 Pa.

Na rysunku 3 przedstawiono średnie wartości temperatury powietrza po przejściu przez BGWCiM oraz średnie czasy występowania danych temperatur zewnętrznych dla miasta Wrocławia [2], wyznaczone i opracowane statystycznie na podstawie wieloletnich pomiarów. Wykres ten może być wykorzystany w projektowaniu oraz stanowić podstawę do przeprowadzania wszelkich analiz związanych z całorocznym działaniem urządzenia.



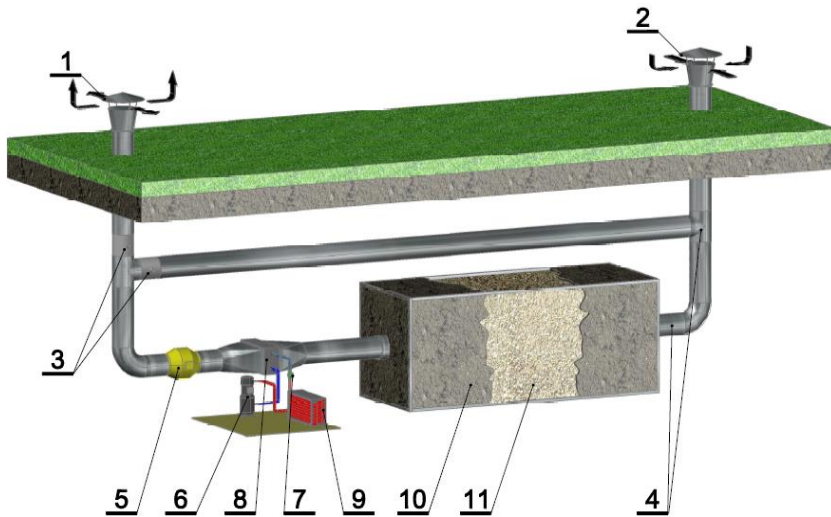
Rys. 3. Średnie wartości temperatury powietrza za wymiennikiem gruntowym oraz liczba godzin występowania danych temperatur zewnętrznych w ciągu roku [3]

Moc i sprawność wymiennika gruntowego maleją w okresie zimnym i ciepłym, a ma to związek ze zmienną temperaturą otaczającego gruntu, w wyniku wyczerpywania się energii w nim zakumulowanej. Konsekwencją powyższego jest uzyskiwanie niższych temperatur powietrza za wymiennikiem w porównaniu do ich średniej wartości w okresie przejściowym wiosennym i początkowym letnim oraz wyższych w okresie przejściowym jesiennym i początkowym zimowym. Przesunięcie to wynika - przy założeniu stałego ładowania z „wnętrza ziemi” - z bezwładności gruntu, będącego rezerwuarem energii, wpływu zmiennych warunków zewnętrznych na jego parametry oraz z pracy wymiennika, dodatkowo wpływającej na parametry gruntu. Powyższą właściwość należy uwzględnić podczas obliczania i projektowania mocy urządzeń współpracujących z BGWCiM oraz uwzględnić w algorytmie działania automatyki.

2. WYMIENNIK GRUNTOWY JAKO DOLNE ŹRÓDŁO POMPY CIEPŁA

2.1. IDEA ROZWIĄZANIA

Oryginalnym pomysłem na zwiększenie efektywności pozyskiwania energii cieplnej przy pomocy pompy ciepła typu powietrze/powietrze i powietrze/woda i uczynienie jej monowalentnym źródłem ciepła jest możliwość współdziałania z bezprzeponowym gruntowym wymiennikiem ciepła i masy - patentu Politechniki Wrocławskiej (BGWCiM). Schemat takiego rozwiązania przedstawiono na rysunku 4 [3].



Rys. 4. Bezprzeponowy gruntowy wymiennik ciepła i masy we współpracy z powietrzną pompą ciepła:
 1 - wyrzutnia powietrza, 2 - czerpnia powietrza, 3 - przepustnice regulacyjne, 4 - przewody powietrzne,
 5 - wentylator, 6 - sprężarka, 7 - zawór rozprężny, 8 - parowacz, 9 - skraplacz, 10 - wymiennik gruntowy,
 11 - wypełnienie (złoże) wymiennika

W wyniku takiej współpracy wahania temperatury powietrza dopływającego do parowacza lub skraplacza, zarówno w cyklu dobowym jak i w sezonowym, są znacznie mniejsze, co wyraźnie wpływa na poprawę warunków pracy i efektywność działania urządzenia. Jednocześnie w wyniku nie występowania ekstremalnych parametrów funkcjonowania (obliczeniowe (projektowe) temperatury zewnętrzne i jednocześnie obliczeniowe temperatury zasilania instalacji wewnętrznych wynikające z krzywej grzania) czyli największych obciążeń poszczególnych elementów układu (mechanicznych części sprężarki, zaworów itp.) znacząco zwiększa się jego żywotność i bezawaryjność.

Układ taki pozbawiony jest wad cieczowych i freonowych wymienników gruntowych zarówno pionowych jak i poziomych. Nie ma ryzyka rozszczelnienia instalacji z poważnymi konsekwencjami zanieczyszczenia gleby i konieczności, wiążącej się z pracami ziemnymi i wymianą zniszczonych elementów, kosztownej naprawy oraz uzdatniania i uzupełniania czynnika, a potem ponownych rozruchów i prób ciśnieniowych. Dodać należy, że napraw tych dokonywać mogą jedynie wyspecjalizowane firmy, a wydatki z tytułu ich prac są znaczące. Również koszty wykonania i niezbędna powierzchnia działki na umieszczenie wymiennika są mniejsze.

Powietrze jako medium dostępne jest w dowolnej ilości i nieodpłatnie, a sama konstrukcja wymiennika jest na tyle nieskomplikowana, że poprawne jej wykonanie praktycznie wyklucza ewentualną awarię. Ponieważ uzdatnione powietrze w BGWCiM nie jest kierowane do pomieszczeń można stosować mniej restrykcyjne wymagania co do projektowania jak i wykonania samego urządzenia. Dopuszczalne byłoby nawet okresowe zalanie go wodami gruntowymi. Również ewentualny powstały nieprzyjemny zapach nie będzie powodował przerwy w działaniu, gdyż z powietrza wykorzystywane będą jedynie jego cieplne właściwości. Do kosztów eksploatacyjnych takiego układu należy doliczyć dodatkową moc wentylatora na pokonanie oporów wymiennika, które przy współpracy z pompą ciepła lub agregatem chłodniczym powinny wynosić do 100-200 Pa oraz, zależnie od wybranego wariantu współpracy, niezbędne są dodatkowe elementy układu regulacji i sterowania.

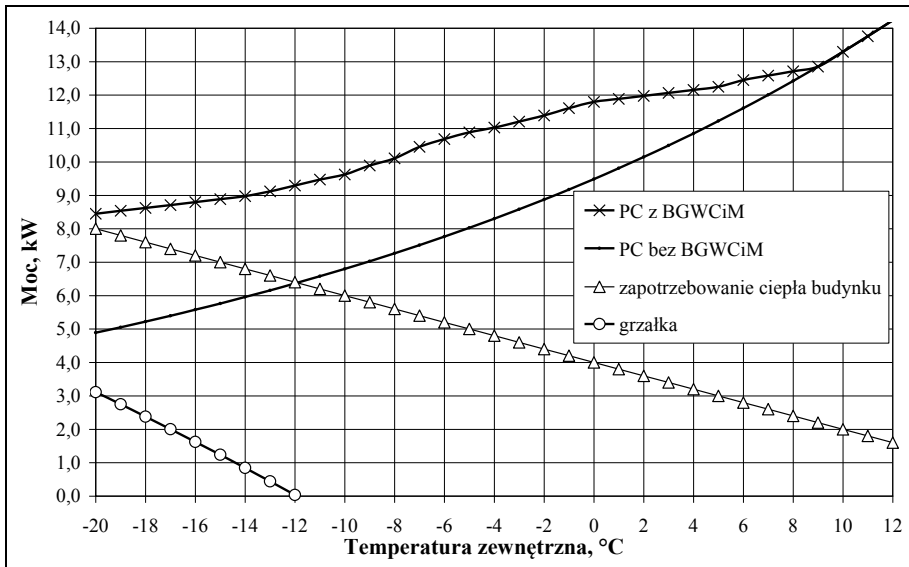
Stosowanie takich układów pozwala ponadto na wykorzystanie wyjątkowych możliwości BGWCiM w budynkach, w których do tej pory ze względu na brak odpowiedniej przestrzeni na prowadzenie kanałów powietrznych, niemożliwe było stosowanie centralnych układów klimatyzacyjnych i wentylacyjnych zapewniających odpowiedni mikroklimat pomieszczeń. Zastosowanie BGWCiM na poziomie źródła ciepła i chłodu pozwala na wykorzystanie prawie wszystkich zalet termodynamicznych wynikających z użytkowania w instalacjach wentylacyjnych i klimatyzacyjnych oraz nowych będących konsekwencją uzyskania przez uzdatnione powietrze parametrów zwiększających wymianę ciepła w parowniku (przez wzrost wilgotności względnej powietrza w okresie przejściowym i zimnym, a w efekcie zwiększenie mocy urządzenia).

W istniejących instalacjach dodanie BGWCiM powodować będzie oszczędności oraz lepszą, bardziej efektywną pracę zamontowanych urządzeń, a w rozwiązaniach, które zostały niedowymiarowane lub do których dołączono nowe urządzenia lub pomieszczenia, odpowiednie dołożenie wymiennika gruntowego pozwoli na zwiększenie mocy układu i w rezultacie uniknięcie zakupu nowego lub też dokupienia dodatkowych źródeł ciepła czy chłodu.

3. ANALIZA DZIAŁANIA

3.1. MOC POWIETRZNEJ POMPY CIEPŁA

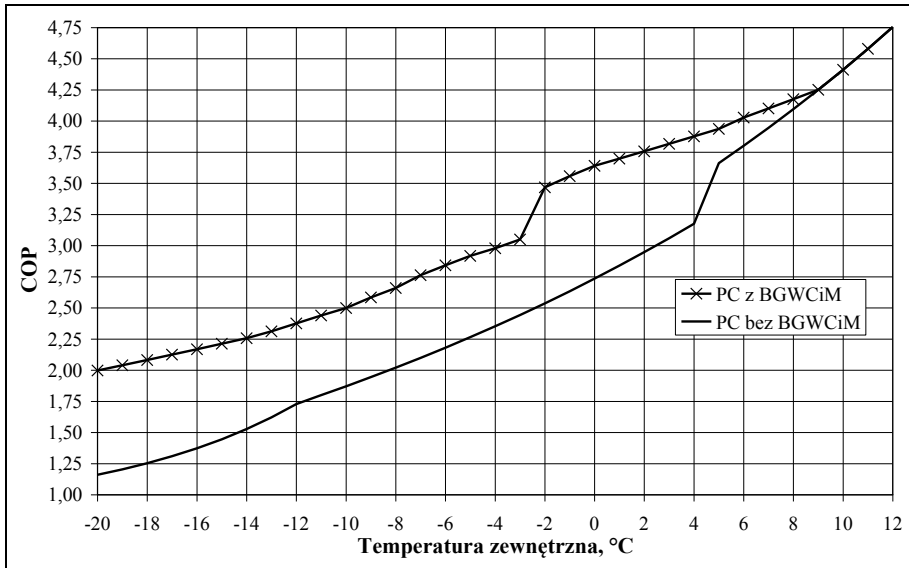
Przykładową zależność mocy pompy ciepła pracującej na powietrzu zewnętrznym oraz współpracującej z BGWCiM przedstawiono na rysunku 5. Dodatkowo zamieszczono krzywą zapotrzebowania na ciepło budynku zasilanego przez PC w zależności od temperatury zewnętrznej. Jak widać zwiększenie mocy pompy ciepła we współpracy z BGWCiM, dla warunków obliczeniowych w stosunku do pracy na powietrzu atmosferycznym, pozwala jej na monowalentną pracę w ciągu całego sezonu grzewczego.



Rys. 5. Moc pompy ciepła oraz zapotrzebowanie ciepła budynku w funkcji temperatury zewnętrznej

3.2. WSPÓŁCZYNNIK EFEKTYWNOŚCI GRZEWczej COP

Efektywność pracy sprężarkowej pompy ciepła definiuje współczynnik efektywności cieplnej COP, reprezentujący stosunek mocy grzewczej do mocy elektrycznej pobieranej przez urządzenie. Zależność współczynnika efektywności COP od temperatury zewnętrznej przy współpracy z i bez BGWCiM przedstawiono na rysunku 6. Uwzględniono spadek efektywności działania pompy ciepła w trybie pracy z odszranianiem parownika. Zakładając, zgodnie z deklaracjami producentów, dziesięcioprocentowy wzrost zapotrzebowania na energię dla takiego układu.



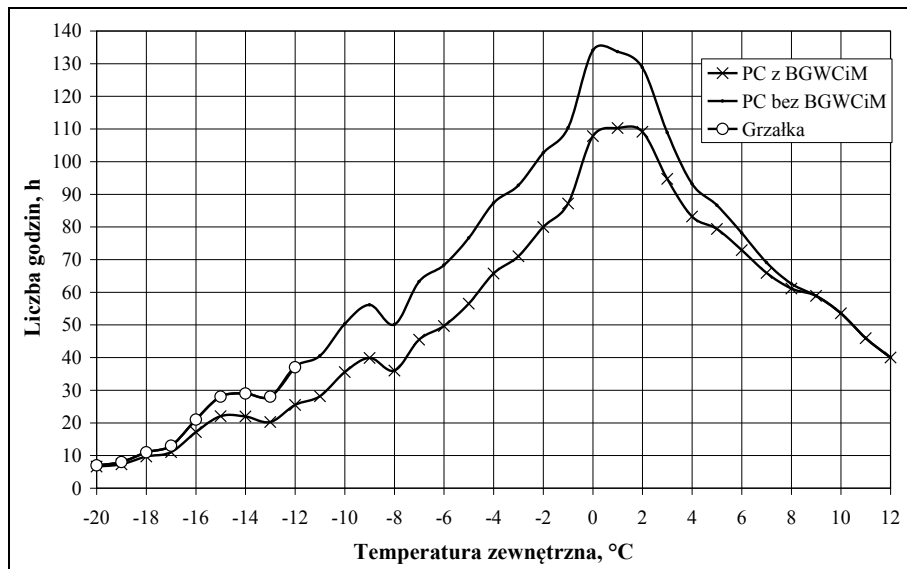
Rys. 6. Współczynnik COP w funkcji temperatury zewnętrznej

Współpraca PC z BGWCiM powoduje wzrost współczynnika efektywności grzewczej powietrznej pompy ciepła dla temperatur niższych od 9 °C, rosnący ze spadkiem temperatury. Zważywszy na częstość występowania poszczególnych temperatur w ciągu okresu zimnego (wg rys. 3) i ich udziału w bilansie całkowitym, odsunięcie procesu odszraniania z poziomu temperatury 4 °C do temperatury -2 °C znacząco wpływa na wzrost średniorocznego współczynnika efektywności grzewczej pompy ciepła.

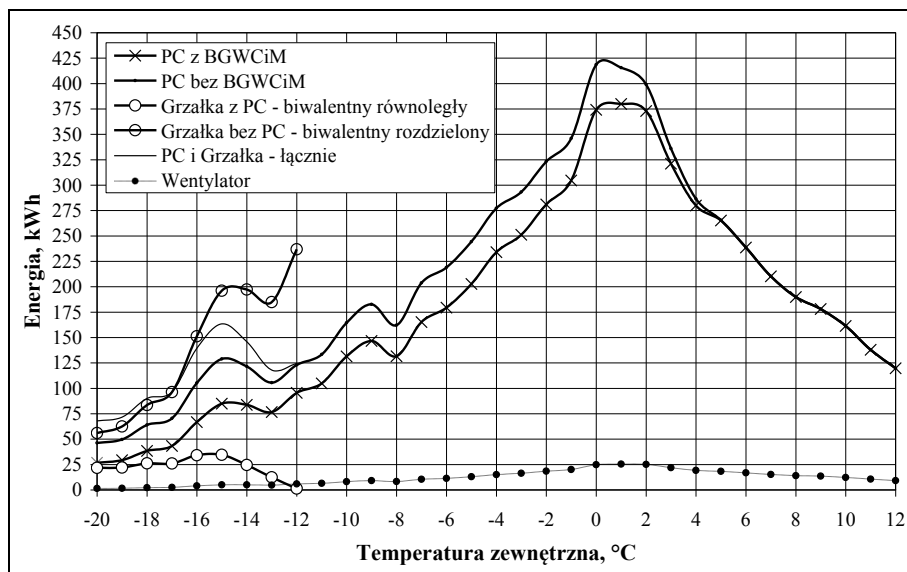
3.3. ENERGIA ZUŻYWANA PODCZAS SEZONU GRZEWczego

Na rysunku 7 przedstawiono sumaryczny czas pracy pompy ciepła przy danych temperaturach zewnętrznych w ciągu roku. Dodatkowo przedstawiono czas pracy grzałki elektrycznej w układzie bez BGWCiM.

Bardziej czytelnym przedstawieniem korzyści ze współdziałania pompy ciepła z BGWCiM jest rysunek 8, który obrazuje sumaryczną liczbę kilowatogodzin pobieranych przez urządzenia, przy różnych konfiguracjach współpracy, działające przy danych temperaturach zewnętrznych w ciągu roku. Pokazano również dodatkowe zapotrzebowanie energii na pracę wentylatora przetwarzającego powietrze przez BGWCiM.



Rys. 7. Czas pracy urządzenia w sezonie przy danych temperaturach zewnętrznych



Rys. 8. Energia pobierana przez urządzenia przy danych temperaturach zewnętrznych

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Współdziałanie z BGWCiM znacząco zmienia sposób oraz warunki działania urządzenia w ciągu sezonu grzewczego, co przekłada się na wyraźny wzrost średniorocznego współczynnika wydajności grzewczej.

W przypadku pomp ciepła, żywotność ich zależy głównie od „serca układu”, czyli sprężarki. Przeciętny czas eksploatacji dla najczęściej obecnie stosowanych sprężarek skrollowych wynosi 80000 godzin. Jak widać współpraca z BGWCiM skraca niezbędny czas działania urządzenia w ciągu roku, a tym samym wydłuża żywotność sprężarki. Co więcej, nie powoduje konieczności jej pracy przy wysokim stopniu sprężania, gdy jej elementy konstrukcyjne pracują w warunkach największego obciążenia mechanicznego i termicznego.

Współpraca z BGWCiM znacząco skraca okres, w którym pompa musi pracować w trybie odszraniania parownika. Proces odszraniania obniża efektywność pozyskiwania ciepła o około 10%, co jest znaczące w całorocznym bilansie pracy urządzenia, tym bardziej, że dotyczy okresu o największym zapotrzebowaniu na ciepło.

Dzięki współpracy z BGWCiM możliwa staje się eksploatacja powietrznej pompy ciepła w trybie monowalentnym w ciągu całego sezonu grzewczego, bez używania grzałki elektrycznej, której praca, w układzie bez BGWCiM odbywa się w czasie największego poboru ciepła i wiąże się ze znacznymi kosztami oraz znacznym spadkiem efektywności pracy całego układu.

Zaprezentowany sposób współpracy BGWCiM z powietrzną pompą ciepła daje istotne korzyści w pozyskiwaniu energii odnawialnej i tym samym pozwala w przyjazny dla środowiska sposób ograniczyć zużycie energii pierwotnej dla potrzeb kształtowania mikroklimatu pomieszczeń.

LITERATURA

- [1] Besler G.J. i inni: Bezprzeponowy gruntowy wymiennik ciepła i masy, Patent PRL Nr 128261 Politechniki Wrocławskiej - BGWCiM, Wrocław 1980 r.
- [2] Besler M.: Badania efektywności wykorzystania energii gruntu w inżynierii środowiska. Praca doktorska, Wydział Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997 r.
- [3] Cepiński W.: Efektywność pozyskiwania energii naturalnej. Praca doktorska, Wydział Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2010 r.

EFFICIENCY OF THE AIR HEAT PUMP

The paper describes the issue of the combined work of the air-to-water and air-to-air heat pump with the direct-contact, gravel, ground heat exchanger (Polish acronym BGWCiM), patented for the Wrocław University of Technology as the lower heat source for the indoor heating systems.

Dorian CZARNIECKI*, Vyacheslav PISAREV**, Józef DZIOPAK*, Daniel SŁYŚ*

ANALIZA TECHNICZNA I FINANSOWA INSTALACJI DO ODZYSKU CIEPŁA ZE ŚCIEKÓW W BUDYNKACH WIELORODZINNYCH

Jednym z nowoczesnych i efektywnych sposobów dbania o energię i ochronę środowiska jest wykorzystanie ciepła ze źródeł odpadowych. Malejące zasoby paliw kopalnych i rosnące zanieczyszczenie środowiska naturalnego związane z ich stosowaniem to jedne z problemów współczesnej energetyki. Rozwiązuje się je przez rozwój technik umożliwiających pozyskiwanie i przetwarzanie energii oraz racjonalizację jej wykorzystania. Odpowiedzią na taki trend jest system odzysku ciepła ze ścieków odprowadzanych z natrysków i pralek. Celem niniejszego artykułu było porównanie instalacji umożliwiających odzysk ciepła ze ścieków szarych do zaopatrzenia budynku wielorodzinnego w ciepłą wodę użytkową, jak również analiza finansowa ich zastosowania w ustalonych uwarunkowaniach.

1. WSTĘP

Prognozy i ogólnoświatowe trendy wskazują, że w najbliższych latach, a i także w dalszej przyszłości, trzeba się liczyć ze znacznym wzrostem kosztów energii w stosunku do kosztów budowli, konstrukcji czy samych urządzeń, w tym grzewczych. W wyniku tego budownictwo energooszczędne i pasywne uległo w ostatnim okresie zdecydowanemu ożywieniu. Daje się zauważyć tendencje do stosowania rozwiązań energooszczędnych, które umożliwiają przede wszystkim obniżenie kosztów przygotowania ciepłej wody użytkowej, ale również ochronę środowiska naturalnego. Główną przyczyną tego podejścia są właśnie rosnące ceny tradycyjnych nośników energii oraz poprawa świadomości ekologicznej społeczeństwa.

* Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Katedra Infrastruktury i Ekorozwoju, Al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów.

** Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Zakład Ciepłownictwa i Klimatyzacji, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów.

Na skutek wprowadzenia świadectw energetycznych w Polsce, zwracana jest również uwaga na zastosowanie rozwiązań energooszczędnych w celu uzyskania lepszej oceny energetycznej budynku, co przekłada się na korzystniejszą wycenę nieruchomości. Mając to na względzie należy dać pierwszeństwo wszystkim systemom oszczędzającym energię i obniżającym koszty jej wytwarzania lub umożliwiającym jej pozyskanie w sposób tani z nowych źródeł, nawet w sytuacji, gdy obecnie koszty te wydają się nieco wyższe. W związku z powyższym coraz częściej stosuje się wymienniki oraz pompy ciepła odzyskujące zdeponowane w ściekach ciepło odpadowe, zwłaszcza jeżeli rozwiązanie to wspomaga i uzupełnia system przygotowania ciepłej wody użytkowej.

W Polsce odzysk ciepła ze ścieków szarych w instalacjach kanalizacyjnych jest spotykany niezwykle rzadko, jednakże przedstawione w literaturze [15] przykłady uzasadniają celowość zainteresowania się tą formą wykorzystania energii odpadowej niesionej przez ścieki. Przybliżono wyniki analiz zagospodarowania energii cieplnej zgromadzonej w ściekach odpływających z takich obiektów, jak: hotelowa sauna, szkolne prysznice, obiekt gastronomiczny czy budynek jednorodzinny.

Celem opracowania było porównanie różnych systemów z instalacją do odzysku ciepła ze ścieków szarych w małych i średnich budynkach wielorodzinnych w południowo-wschodniej Polsce.

2. WARIANTY ROZWIĄZAŃ INSTALACJI Z ODZYSKIEM CIEPŁA NA POTRZEBY PRZYGOTOWANIA CIEPŁEJ WODY UŻYTKOWEJ

2.1. WPROWADZENIE

Obiekty wielorodzinne charakteryzują się nierównomiernym rozłożeniem obciążenia zrzutu ścieków do kanalizacji w ciągu doby. Zależy to od liczby działających jednocześnie natrysków i urządzeń pralniczych. W związku z tym, w instalacji należy zastosować zbiornik retencyjny na ścieki, który umożliwi stały ich dopływ do układu odzysku ciepła. Z kolei przekazane ciepło do wody świeżej należy akumulować w zasobnikach ciepłej wody użytkowej. Dla odzysku ciepła ze ścieków szarych może być wykorzystana efektywna pompa ciepła. Należy zastosować filtr wstępny ścieków (łapacz włosów i włókien). W związku z powyższym układ do odzysku ciepła ze ścieków szarych może się składać z następujących elementów: zbiornika retencyjnego ścieków szarych, filtra wstępnego ścieków, pompy ścieków, wymiennika lub pompy ciepła oraz orurowania i zaworów, a także automatyki umożliwiającej współpracę z układami wodno-kanalizacyjnymi i przyłączy ścieków [1]. W budownictwie mieszkaniowym istnieje teoretycznie możliwość odzyskania części ciepła odprowadzanego w postaci ścieków. Na przykład, zasoby ciepła usuwanego z pomieszczeń wraz ze

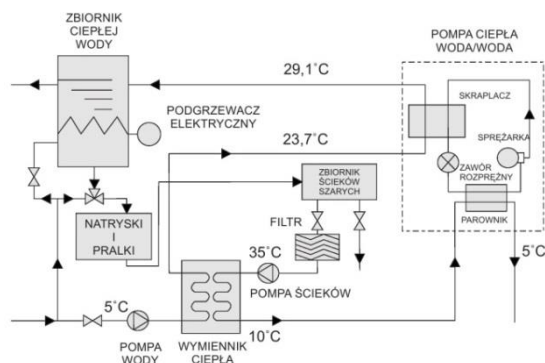
ściekami przy zużyciu c.w.u. około $80 \text{ dm}^3/(\text{Mk}\cdot\text{d})$, wynoszą prawie $90 \text{ MJ}/(\text{m}^3\cdot\text{rok})$ [13]. Jednak wykorzystanie tych zasobów wymaga zmiany rozwiązań instalacji kanalizacyjnej, polegającej na oddzieleniu pionów kanalizacji fekalnej od kanalizacji odprowadzającej ścieki bytowe zwane ściekami szarymi (np. wanna, natryski, pralki). Instalację odzysku ciepła dla nowobudowanego budynku wielorodzinnego z uwzględnieniem różnej liczby mieszkańców przeanalizowano dla trzech wariantów:

- Wariant I - z pompą ciepła i wymiennikiem ciepła,
- Wariant II - z wymiennikiem ciepła,
- Wariant III - z pompą ciepła.

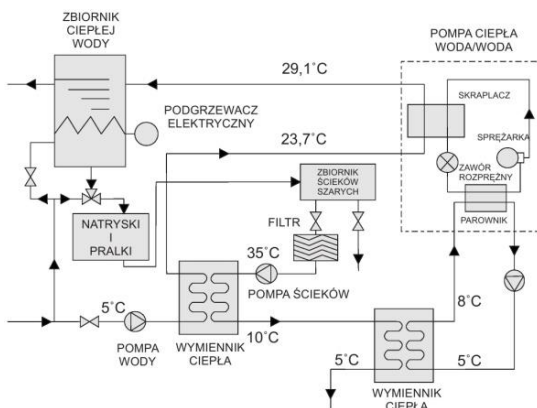
W związku ze stratami ciepła w instalacjach kanalizacyjnych można założyć, że średnia temperatura ścieków odprowadzanych z urządzeń pralniczych i natrysków, odprowadzanych dalej do zbiornika retencyjnego, wynosi $35 \text{ }^\circ\text{C}$ [15].

2.2. OPIS WARIANTU I

Zakłada się, że wykorzystywana do użytku jest ciepła woda zgromadzona w zbiorniku. Woda w zbiorniku ścieków szarych ma temperaturę $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Oddaje zdeponowane w nich ciepło w wymienniku ścieki/woda ochładzając się do temperatury $10 \text{ }^\circ\text{C}$, a w dalszej kolejności, w parowniku pompy ciepła, do $5 \text{ }^\circ\text{C}$. Jednocześnie woda świeża podgrzewana jest na wymienniku z $5 \text{ }^\circ\text{C}$ do $23,7 \text{ }^\circ\text{C}$, a następnie w skraplaczu pompy ciepła do $29,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Ochłodzone w ten sposób ścieki trafiają do sieci kanalizacyjnej i kierowane są do oczyszczalni. Poniżej przedstawiono schemat analizowanego układu odzysku ciepła (rys. 1). W przypadku dużej ilości domieszek w ściekach szarych rekomendowany jest system z wykorzystaniem dodatkowego wymiennika ciepła dla polepszenia warunków eksploatacji (rys. 2). Założono spadek temperatury na dodatkowym wymienniku ciepła, który przyjęto na $2 \text{ }^\circ\text{C}$, co jest charakterystyczne dla wymienników ciepła rozpatrywanego typu.



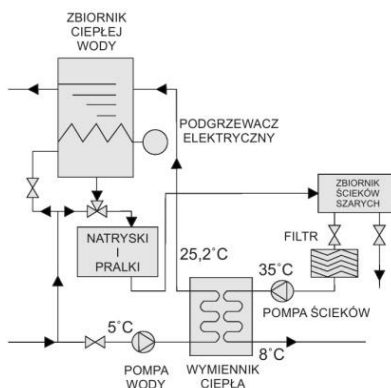
Rys. 1. Schemat systemu odzysku ciepła ze ścieków w celu podgrzewania wody użytkowej w budynku wielorodzinnym z wykorzystaniem wymiennika ciepła i pompy ciepła (wariant I) według [15]



Rys. 2. Schemat systemu odzysku ciepła ze ścieków rekomendowany w przypadku dużej ilości domieszek w ściekach szarych

2.3. OPIS WARIANTU II

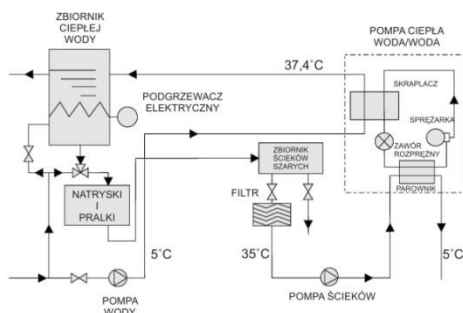
W wariantcie drugim dokonano analizy przy zastosowaniu jedynie wymiennika ciepła ścieki/woda (rys. 3) jako sposobu na odzysk ciepła. Ścieki szare o temperaturze 35 °C oddają zdeponowane w nich ciepło ochładzając się do temperatury 8 °C, co wynika z zasad wymiany ciepła w wymiennikach ciepła. Odzyskane w ten sposób ciepło umożliwia podgrzanie zimnej wody z sieci o temperaturze 5 °C na poziom 25,2 °C. Szare ścieki po przejściu przez wymiennik ciepła odprowadzone są do sieci kanalizacyjnej.



Rys. 3. Schemat systemu odzysku ciepła ze ścieków w celu podgrzewania wody użytkowej w budynku wielorodzinnym z wykorzystaniem wymiennika ciepła (wariant II)

2.4. OPIS WARIANTU III

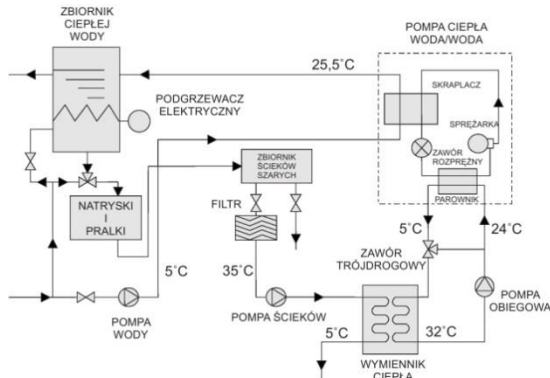
Wariant trzeci polega na zastosowaniu jedynie pompy ciepła odzyskującej ciepło odpadowe ze ścieków szarych. Podgrzewanie świeżej wody z sieci następuje w skraplaczu pompy ciepła (rys. 4). Podczas odprowadzania do kanalizacji ścieków szarych o temperaturze $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ następuje ich schłodzenie w parowniku ścieków pompy ciepła do $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jednocześnie następuje podgrzanie wody świeżej w skraplaczu pompy ciepła z $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $37,4\text{ }^{\circ}\text{C}$.



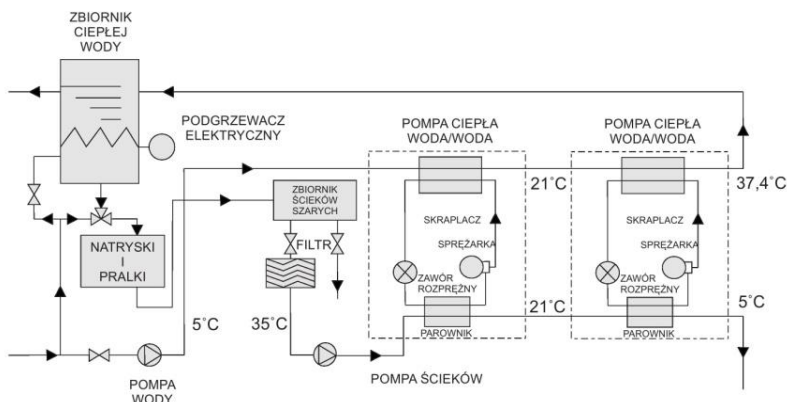
Rys. 4. Schemat systemu odzysku ciepła ze ścieków w celu podgrzewania wody użytkowej w budynku wielorodzinnym z wykorzystaniem pompy ciepła (wariant III)

W informacjach uzyskanych od producentów pomp ciepła, dostępne urządzenia posiadają ograniczony zakres temperatury dolnego nośnika ciepła. Przykładowo pompy ciepła firmy Viessmann posiadają ograniczenie do $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ [8], na co należy zwrócić uwagę i co stanowi warunek przy prowadzeniu analizy. Schemat takiego systemu przedstawiono na rysunku 5. Czynnik w obiegu pośredniczącym przepływa w przeciwnym kierunku w wymienniku parownika pompy ciepła. Wysoka temperatura czynnika w obiegu pośredniczącym w przypadku przeciwnieprądu daje możliwość jej wykorzystania do przegrzania pary czynnika chłodniczego w pompie ciepła, co jest połączone z warunkami eksploatacji sprężarek (rys. 5).

Warunki działania pompy ciepła w analizowanym wariantcie są niekorzystne na skutek dużych różnic temperatur, zarówno po stronie dolnego, jak i górnego źródła ciepła. Pompa ciepła musi ogrzać wodę z $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $37,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ochładzając przy tym ścieki z $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Interesująca może okazać się analiza techniczna i finansowa układu z zastosowaniem dwóch mniejszych pomp ciepła w miejsce jednej większej. Pompa ciepła 1 podgrzewałaby wodę z sieci z $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ do temperatury $21\text{ }^{\circ}\text{C}$, natomiast pompa ciepła 2 podgrzewałaby ją dalej do wymaganej temperatury, co mogłoby znacznie wpłynąć na poprawę współczynników wydajności grzejnych tych urządzeń technicznych. Schemat tego rozwiązania przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 5. Schemat systemu z uwzględnieniem warunków eksploatacyjnych pomp ciepła według zaleceń producentów



Rys. 6. Schemat systemu odzysku ciepła ze ścieków w celu podgrzewania wody użytkowej w budynku wielorodzinnym z wykorzystaniem dwóch pomp ciepła o mniejszej mocy

3. OBLICZENIA WARIANTÓW INSTALACJI Z ODZYSKIEM CIEPŁA ZE ŚCIEKÓW SZARYCH

3.1. DANE WYJŚCIOWE

Poniżej przedstawiono analizę techniczną i finansową różnych wariantów układów odzysku ciepła w budynku wielorodzinnym, dokonując wstępnych założeń i bazując na danych wyjściowych, którymi są:

- liczba mieszkańców budynku wielorodzinnego: $M_1 = 40$ osób, $M_2 = 200$ osób;
- parametry instalacji ciepłej wody użytkowej zgodnie z normą PN-92/B-01706: temperatura wody zimnej $T_z = 5$ °C [11], woda podgrzana jest do odpowiedniej temperatury,
- dolne źródło ciepła - ścieki szare o temperaturze $T_{\text{śc}} = 35$ °C [15];
- górne źródło ciepła - instalacja zasilająca pojemnościowy zasobnik ciepłej wody.

3.2. ZAPOTRZEBOWANIE NA MOC CIEPLNĄ DO PRZYGOTOWANIA CIEPŁEJ WODY UŻYTKOWEJ W BUDYNKU WIELORODZINNYM

Obliczenie zapotrzebowania na moc cieplną do przygotowania ciepłej wody użytkowej w budynku wielorodzinnym wykonano według [10]. Stanowi ona część wspólną dla trzech rozpatrywanych sposobów odzysku ciepła. W obliczeniach uwzględniono 18 godzin na użytkowanie instalacji w przedziale od 6⁰⁰ do 24⁰⁰.

W tabeli 1 dokonano zestawienia wyników obliczeń zapotrzebowania na ciepło na cele ciepłej wody użytkowej.

Tabela 1. Zestawienie wyników obliczeń zapotrzebowania na moc cieplną do przygotowania ciepłej wody użytkowej w budynku wielorodzinnym

Zestawienie wyników zapotrzebowania na ciepło w celu przygotowania ciepłej wody użytkowej		
Liczba mieszkańców [Mk]	40	200
Średnie dobowe zapotrzebowanie na ciepłą wodę użytkową $q_{\text{sr,d}}$ [dm ³ /d]	4800	24000
Średnie godzinowe zapotrzebowanie na ciepłą wodę użytkową $q_{\text{sr,h}}$ [dm ³ /h]	266,7	1333,3
Średnia moc układu ciepłej wody użytkowej $Q_{\text{sr,h}}$ [kW]	13,84	68,96
Maksymalne godzinowe zapotrzebowanie na ciepłą wodę użytkową $q_{\text{max,h}}$ [dm ³ /h]	1010,79	3413,32
Maksymalna moc układu ciepłej wody użytkowej $Q_{\text{max,h}}$ [kW]	52,37	176,80
Objętość zasobnika ciepłej wody użytkowej V_z [dm ³]	625	2205
Typ zasobnika ciepłej wody użytkowej	Vitocell 100-L o pojemności 750 l z grzałką elektryczną [8]	3 x Vitocell 100-L o pojemności 750 l z grzałką elektryczną [8]
Współczynnik redukcji ψ [-]	0,54	0,68
Zredukowana moc układu do przygotowania ciepłej wody Q_z [kW]	31,78	135,08

3.3. STRUMIEŃ PRZEPLYWU ŚCIEKÓW SZARYCH W BUDYNKU WIELORODZINNYM

W obliczeniach przyjęto dane przedstawione w [6], z których wynika, że na potrzeby kąpieli pod prysznicem zużywane jest w Polsce około $40 \text{ dm}^3/(\text{Mk}\cdot\text{d})$ wody i są to dane uśrednione. W rzeczywistości na wartość tą wpływa wiele czynników, a głównymi są: region, cena wody, przyzwyczajenia mieszkańców, rodzaj stosowanej słuchawki prysznicowej czy stosowane ograniczniki wypływu wody, i zużycie to może się różnić w poszczególnych mieszkaniach. W obliczeniach uwzględniono czas użytkowania instalacji w godzinach od 6^{00} do 10^{00} i 18^{00} do 24^{00} , co stanowi 10 godzin dziennie.

Przyjęto założenie, że dziennie wykonywane będą 4 prania po dwa wsady w obiekcie 40 osobowym i 20 prań po dwa wsady w obiekcie 200 osobowym (Mk). Dla potrzeb obliczeń założono dane z [16], które zakładają że pralka przy wypełnieniu 80% zużywa średnio podczas jednego prania 50 dm^3 wody.

Wyniki przeprowadzonych obliczeń zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Zestawienie wyników obliczeń przepływu ścieków w budynku wielorodzinnym

Strumień objętości ścieków szarych		
Liczba mieszkańców [Mk]	40	200
Średni dobowy przepływ obliczeniowy ścieków szarych z pryszniców $q_{\text{sr d}} [\text{dm}^3/\text{d}]$	1600	8000
Średni dobowy przepływ obliczeniowy ścieków szarych z pralek $q_{\text{sr d}} [\text{dm}^3/\text{d}]$	400	2000
Średni godzinowy przepływ ścieków szarych $q_{\text{sr h}} [\text{dm}^3/\text{h}]$	200	1000

3.4. DOBÓR WYMIENNIKA CIEPŁA

Obliczenia i dobór wymiennika ciepła ścieki/woda dokonano wykorzystując program obliczeniowy wymienników ciepła firmy Danfoss „Danfoss Hexact 1.5.7” [12], zgodnie z zaleceniami producenta. Dla powyższych parametrów strumieni przepływu wody z sieci (tab. 1) i ścieków szarych (tab. 2) oraz temperatur obu mediów dobrano wymienniki płytowe skręcane XG10-1-60 oraz XG20H-1-70 firmy Danfoss, w zależności od liczby użytkowników instalacji, a uzyskane wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 3. Aby zwiększyć wydajność odzysku ciepła ze ścieków w wariantcie II przyjęto, że ścieki szare ochładzać się będą na wymienniku płytowym nie do 10°C , jak w przypadku wariantu I, a do 8°C .

3.5. DOBÓR POMPY CIEPŁA WODA/WODA WSPÓŁPRACUJĄCEJ ZE ŚCIEKAMI

Moc grzejną pompy ciepła Q_{pc} obliczono ze wzoru [3]:

$$Q_{pc} = \frac{24}{24-t_z} \cdot Q_z \quad (1)$$

gdzie:

Q_z – obliczeniowe zapotrzebowanie na moc cieplną do przygotowania c.w.u., kW;

t_z – czas wykorzystania zasobnika (postój pompy ciepła), przyjęto $t_z = 9$ h.

Tabela 3. Zestawienie wyników obliczeń do doboru wymiennika ciepła

Typ	Wymiennik ciepła XG10-1-60				Wymiennik ciepła XG20H-1-70			
Liczba mieszkań-ców	40				200			
Wariant obliczeń	I		II		I		II	
Obliczone parametry	Strona wody siec.	Strona ścieków szarych	Strona wody siec.	Strona ścieków szarych	Strona wody siec.	Strona ścieków szarych	Strona wody siec.	Strona ścieków szarych
Temperatura na wlocie [°C]	5	35	5	35	5	35	5	35
Temperatura na wylocie [°C]	23,6	10	25,1	8	23,7	10	25,2	8
Strumień masy [kg/h]	266,07	198,57	266,04	198,47	1328,55	994,02	1328,38	993,57
Strumień objętości [dm ³ /min]	4,43	3,33	4,43	3,33	22,13	16,65	22,13	16,65
Moc cieplna [kW]	5,77		6,23		28,87		31,18	
LMTD [K]	7,76		5,77		7,74		5,76	
Strumień cieplny [kW/m ²]	3,682		3,977		2,908		3,140	

Moc cieplną Q_d , którą należy pozyskać ze źródła niskotemperaturowego obliczono ze wzoru [13]:

$$Q_d = Q_{pc} \cdot \frac{\varphi-1}{\varphi} \quad (2)$$

gdzie:

Q_{pc} – moc grzejna pompy ciepła (moc oddawana na skraplaczu), kW;

φ – współczynnik wydajności grzewczej pompy ciepła na podstawie obiegu Carnota (bez uwzględnienia charakterystyki silnika), który wyznacza się ze wzoru (3):

$$\varphi = COP_c \cdot \eta_{pc} \quad (3)$$

gdzie:

COP_c – wydajność pompy ciepła obiegu Carnota, -;

η_{pc} – stopień doskonałości rzeczywistego obiegu pompy ciepła, który przyjęto o $\eta_{pc} = 0,5$ [9, 13].

Natomiast wydajność pompy ciepła można ustalić ze wzoru (4):

$$COP_c = \frac{T_c}{T_c - T_e} \quad (4)$$

gdzie:

T_c – temperatura skraplania, °C;

T_e – temperatura odparowania, °C.

Określenie mocy dolnego źródła ciepła dla obliczonego strumienia przepływu ścieków szarych, które ustalono jako $q_{śc} = 200 \text{ dm}^3/\text{h}$ dla budynku wielorodzinnego zamieszkanego przez 40 osób i $1000 \text{ dm}^3/\text{h}$ dla obiektu przeznaczanego dla 200 osób wyznaczono ze wzoru:

$$Q_d = \frac{q_{śr h}}{3600} \cdot c_{śc} \cdot \rho_{śc} \cdot (T_c - T_z) \quad (5)$$

gdzie:

$q_{śr h}$ – średni godzinowy przepływ ścieków szarych, m^3/h ;

$c_{śc}$ – ciepło właściwe ścieków szarych, $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$;

$\rho_{śc}$ – gęstość ścieków szarych, kg/m^3 ;

T_c – temperatura na wejściu do parownika, °C;

T_z – temperatura na wyjściu z parownika, °C.

Rzeczywistą moc grzewczą dla obliczonego strumienia ścieków można określić przekształcając wzór (2) w zależność:

$$Q_{pc} = Q_d \cdot \frac{\varphi}{\varphi - 1} \quad (6)$$

Analizując wyniki zamieszczone w tabeli 4 można zauważyć, że przy takich warunkach eksploatacji zastosowanie pompy ciepła (wariant I dla 40 osób) jest nierealne, ponieważ nie produkuje się pomp ciepła woda/woda o tak małej wydajności. Dobrany płytowy wymiennik ciepła odbiera całe ciepło ze ścieków szarych. Pompa ciepła jest wobec powyższych obliczeń niepotrzebna dla tak małego przepływu ścieków szarych.

Przekształcając wzór (5) można obliczyć wymagany strumień objętości ścieków w celu całkowitego pokrycia zapotrzebowania na ciepłą wodę użytkową:

$$q_{sr\ h} = \frac{Q_d}{c_s \cdot \rho_s \cdot (T_c - T_z)} \cdot 3600 \quad (7)$$

Wyniki obliczeń doboru pomp ciepła dla poszczególnych wariantów zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Zestawienie wyników obliczeń doboru pomp ciepła zgodnie z [13]

Zestawienie obliczeń doboru pompy ciepła				
Liczba mieszkańców [Mk]	40		200	
Wariant obliczeniowy	I	III	I	III
Obliczeniowa moc grzewcza pompy ciepła [kW]	29,71	50,85	125,92	216,13
Obliczeniowy współczynnik wydajności grzewczej φ [kW]	3,26			
Obliczeniowa moc dolnego źródła Q_d [kW]	20,60	35,25	87,29	149,83
Wymagane natężenia przepływów ścieków [m ³ /h]	3,56	1,02	15,07	4,32
Rzeczywista moc dolnego źródła dla przepływu ścieków szarych Q_d [kW]	1,16	6,93	5,79	34,64
Rzeczywista moc grzewcza pompy ciepła dla przepływu ścieków szarych Q_{pc} [kW]	1,67	10,00	8,35	49,97
Rzeczywista temperatura do jakiej możliwe jest podgrzanie c.w.u. T_c [°C]	29,0	37,3	29,1	37,4
Rzeczywisty współczynnik efektywności grzewczej na podstawie obiegu Carnota φ	6,29	4,80	6,27	4,79

Z danych zamieszczonych w tabeli 4, strumienie ścieków rzędu 3,56 m³/h i 1,0 m³/h - w przypadku obiektu zamieszkanego przez 40 osób oraz dla 15,07 m³/h i 4,32 m³/h - w obiekcie przeznaczonym dla 200 osób, nie są możliwe do uzyskania w analizowanych budynkach wielorodzinnych. Rozwiązaniem tego problemu może być wykorzystanie ścieków z kilku budynków jako źródła niskotemperaturowego dla potrzeb pompy ciepła zainstalowanej w jednym z nich. W innym przypadku pompa ciepła pokryje zapotrzebowanie na ciepłą wodę tylko w ograniczonym stopniu, które można ustalić z wzoru:

$$Q_{pc} = \frac{q_{sr\ h}}{3600} \cdot c_w \cdot \rho \cdot (T_c - T_z) \quad (8)$$

gdzie:

$q_{sr\ h}$ – średni godzinowy przepływ zimnej wody, dm³/h;

c_w – ciepło właściwe wody, kJ/(kg·K);

ρ – gęstość wody, kg/m³;

T_c – temperatura na wyjściu ze skraplacza, °C;

T_z – temperatura na wejściu do skraplacza, °C.

Przekształcenie wzoru (8) pozwala określić temperaturę do jakiej możliwe jest podgrzanie zimnej wody sieciowej przy obliczonych parametrach strumienia ścieków:

$$T_c = \frac{Q_{pc}}{\frac{q_{sr,h}}{3600} \cdot c_w \cdot \rho} + T_z \quad (9)$$

Rzeczywiste współczynniki wydajności grzewczej φ obliczono ze wzorów (3) i (4).

4. OCENA EFEKTYWNOŚCI FINANSOWEJ INWESTYCJI

W celu oceny efektywności finansowej zastosowania omówionych wariantów odzysku ciepła ze ścieków przeprowadzono analizę finansową zgodnie z metodą z [15]. W tabeli 5 zestawiono wyniki obliczeń zapotrzebowania na ciepło dla celów przygotowania ciepłej wody użytkowej, przy wykorzystaniu odzysku ciepła ze ścieków szarych.

Tabela 5. Zestawienie wyników zapotrzebowania na ciepło dla celów przygotowania ciepłej wody użytkowej dla budynku wielorodzinnego przy wykorzystaniu odzysku ciepła ze ścieków

Liczba mieszkańców [Mk]	40		200		
Wariant	II	III	I	II	III
Średnie dobowe zapotrzebowanie na ciepłą wodę użytkową $q_{sr,d}$ [dm ³ /d]	4800		24000		
Średnie godzinowe zapotrzebowanie na ciepłą wodę użytkową $q_{sr,h}$ [dm ³ /h]	266,7		1333,33		
Średnia moc układu ciepłej wody użytkowej $Q_{sr,h}$ [kW]	7,63	3,89	32,00	38,01	19,25
Maksymalne godzinowe zapotrzebowanie na ciepłą wodę użytkową $q_{max,h}$ [dm ³ /h]	1010,79		3413,32		
Maksymalna moc układu ciepłej wody użytkowej $Q_{max,h}$ [kW]	28,85	14,70	81,83	97,2	49,24
Objętość zasobnika ciepłej wody użytkowej V_z [dm ³]	625		2205		
Typ zasobnika ciepłej wody użytkowej	Vitocell 100-L o pojemności 750 l z grzałką elektryczną [8]		3 x Vitocell 100-L o pojemności 750 l z grzałką elektryczną [8]		
Współczynnik redukcji ψ [-]	0,54		0,68		
Zredukowana moc układu do przygotowania ciepłej wody Q_z [kW]	17,50	8,92	62,52	74,27	37,62

Z przedstawionych powyżej wyników obliczeń wynika, że dzięki zainstalowaniu systemu do odzysku ciepła ze ścieków szarych możliwe jest znaczne obniżenie zredu-

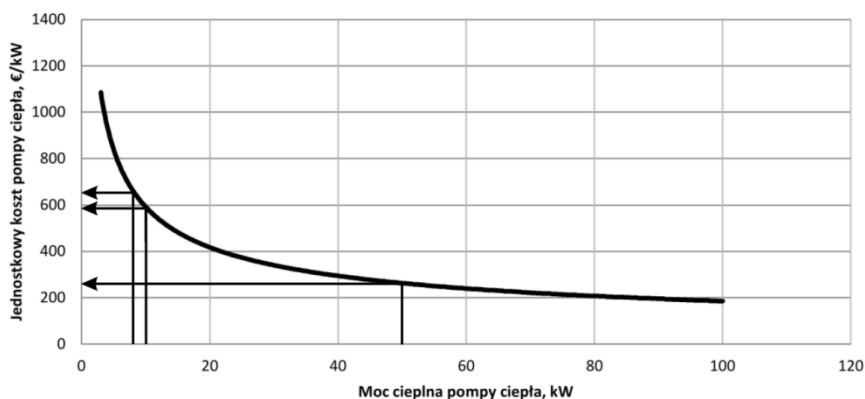
owanej mocy układu do podgrzewania ciepłej wody. W tabeli 6 przedstawiono porównanie mocy układów bez i z systemem odzysku ciepła.

Tabela 6. Porównanie mocy układów do przygotowywania ciepłej wody użytkowej

Liczba mieszkańców [Mk]	40		200		
	II	III	I	II	III
Wariant					
Zredukowana moc układu do przygotowania ciepłej wody bez odzysku ciepła Q_z [kW]	31,78		135,08		
Zredukowana moc układu do przygotowania ciepłej wody z odzyskiem ciepła Q_z [kW]	17,50	8,92	62,52	74,27	37,62
Obniżka mocy [kW]	14,28	22,86	72,56	60,81	97,46

Analizując wyniki zamieszczone w tabeli 6 można zauważyć, że największa obniżka mocy do przygotowywania ciepłej wody użytkowej występuje w przypadku zastosowania wariantu III instalacji odzysku ciepła ze ścieków szarych czyli pompy ciepła.

Na rysunku 7 przedstawiono przykładowy wykres jednostkowych kosztów pompy ciepła w zależności od mocy cieplnej urządzenia. Na jego podstawie określono koszty inwestycyjne pomp ciepła.



Rys. 7. Jednostkowy koszt pompy ciepła w zależności od mocy cieplnej urządzenia według [7]

W tabeli 7 zamieszczono koszty poszczególnych elementów układu składających się na całkowite koszty inwestycyjne. Założono, że koszt osprzętu i materiałów dla instalacji wynosi 20% według propozycji [9], armatury kontrolno-pomiarowej i układów sterujących - 40%, natomiast koszt montażu - 60% całkowitych kosztów zakupu środków trwałych wchodzących w skład systemu do odzysku ciepła, według własnych opracowań materiałów [14]. Przyjęto, że koszt filtra ścieków szarych wynosi 1000 zł. W informacjach uzyskanych w firmach budowlanych i biurach projektowych koszt prac budowlanych, ziemnych i architektonicznych wynosi 30%, koszt

nadzoru robót i konsultacji 40% całkowitych kosztów zakupu środków trwałych, natomiast koszt projektu wynosi orientacyjnie 50000 zł - w budynku zamieszkanym przez 40 osób i 250000 zł - w budynku przeznaczonym dla 200 osób ze względu na indywidualność. Założono również koszty uruchomienia i wydatków nieprzewidzianych, kolejno 12% i 20% całkowitych nakładów inwestycyjnych według propozycji [14].

Tabela 7. Zestawienie kosztów inwestycyjnych systemów odzysku ciepła

Liczba mieszkańców [Mk]	40		200		
Wariant	II	III	I	II	III
Płyty wymiennik ciepła [zł]	4750,08 [3]	-	14800,41 [3]	14800,41 [3]	-
Pompa ciepła [zł]	-	24810,94	21770,55	-	52954,53
Pompa ścieków szarych MAGNA3 [zł]	4575,78 [2]				
Zasobnik ciepłej wody użytkowej z podgrzewaczem elektrycznym [zł]	17264 [8]		51792 [8]		
Filtr [zł]	1000				
Zbiornik akumulacyjny ścieków szarych [zł]	1200 [4]		3333 [4]		
Koszt osprzętu i materiałów dla instalacji układu odzysku ciepła [zł]	5757,97	9770,14	19454,35	15100,24	22731,06
Koszt montażu urządzeń [zł]	17273,92	29310,43	58363,04	45300,71	68193,19
Aparatura kontrolno-pomiarowa i układy sterujące [zł]	11515,94	19540,29	38908,70	30200,48	45462,12
Prace budowlane, ziemne i architektoniczne [zł]	8636,96	14655,22	29181,52	22650,36	34096,59
Koszty nadzoru robót i konsultacji [zł]	11515,94	19540,29	38908,70	30200,48	45462,12
Koszty projektu [zł]	50000	50000	250000	250000	250000
Koszty uruchomienia [zł]	13618,87	23000,05	63850,57	56274,42	63552,05
Wydatki nieprzewidziane [zł]	22698,12	38333,42	106417,61	93790,69	105920,08
Koszt sumaryczny Σ [zł]	169807,58	253000,56	702356,23	619018,57	699072,52

Pobór mocy elektrycznej przez pompę ścieków szarych wynosi 27,4 - w budynku zamieszkanym przez 40 osób i 32,3 W - w budynku przeznaczonym dla 200 osób. Realizacja analizowanego przedsięwzięcia zapewni oszczędności wynikające ze zmniejszenia zapotrzebowania na energię w celu przygotowania ciepłej wody użytkowej, a co za tym idzie nastąpi zredukowanie opłat za pobór energii elektrycznej.

Czas eksploatacji opisanego systemu, który odpowiada czasowi bezawaryjnej pracy sprężarek pomp ciepła przyjęto na 25 lat, zgodnie z zaleceniami producentów. Do

obliczeń przyjęto aktualną cenę energii elektrycznej w taryfie G11, która w Rzeszowie wynosi 0,59 zł/kWh [5]. Natomiast obliczenia wartości zaktualizowanej netto przedsięwzięcia przeprowadzono przy założeniu wartości stopy dyskontowej na poziomie 8%. Wyniki tych obliczeń przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Zestawienie wyników analizy efektywności finansowej analizowanej inwestycji

Liczba mieszkańców [Mk]	40		200		
Wariant	II	III	I	II	III
Koszt energii elektrycznej zużytej przez system odzysku ciepła [zł/rok]	59,01	4544,75	2933,71	69,56	22530,56
Koszt odzyskanego ciepła [zł/rok]	30751,98	49229,01	156257,96	130954,34	209880,11
Zaoszczędzona kwota [zł/rok]	30692,97	44684,26	153324,25	130884,78	187349,55
NPV [zł]	157833,01	223993,91	934345,82	778147,16	1300842,00
IRR [%]	17,77	17,34	121,25	133,35	126,80
Prosty okres zwrotu inwestycji [lata]	5,53	5,66	4,58	4,73	3,73

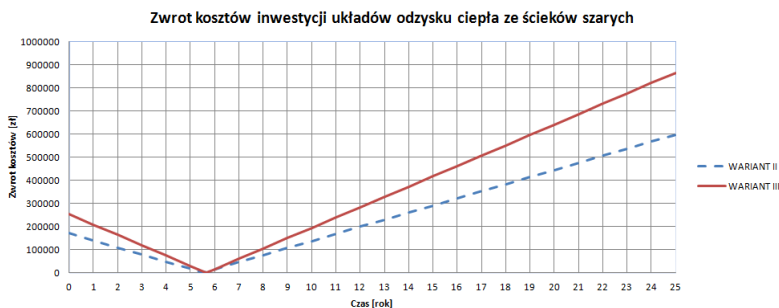
Wartość zaktualizowana netto analizowanego wariantu NPV, wewnętrzna stopa zwrotu IRR oraz prosty okres zwrotu wyznaczono na podstawie [15], przy założonej wartości stopy dyskontowej $r = 8\%$. Otrzymane wyniki obliczeń wykazały, że prognozowane zdyskontowane wpływy z realizacji projektu przewyższają swą wartością nakłady inwestycyjne. Potwierdza to finansową zasadność realizacji inwestycji. Również otrzymane wartości IRR świadczą o tym, że inwestycja powinna zostać zrealizowana, gdyż przewyższa ona przyjętą do obliczeń stopę dyskontową.

Okres zwrotu inwestycji dla rozpatrywanych wariantów systemów odzysku ciepła jest stosunkowo szybki i wynosi on poniżej 6 lat - w budynku zamieszkanym przez 40 osób (rys. 8) i 5 lat - w budynku przeznaczonym dla 200 osób (rys. 9). Jednak wariant III, polegający na zastosowaniu pompy ciepła, pozwala po kolejnych 6 latach zaoszczędzić o 39% większą kwotę w stosunku do wariantu II - w budynku zamieszkanym przez 40 osób, natomiast w obiekcie przeznaczonym dla 200 osób - kwotę większą o 16% w stosunku do wariantu I i o 43% w porównaniu do wariantu II.

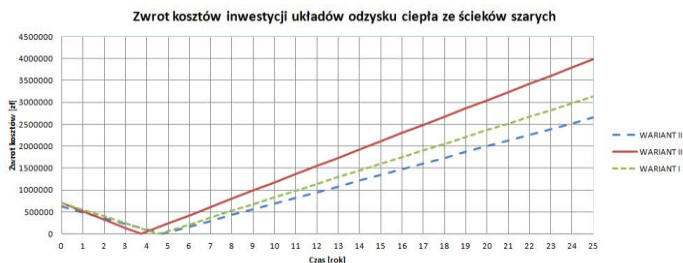
5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Układ odzysku ciepła z wymiennikiem płytowym, pompą ciepła jak również z dwoma tymi urządzeniami jednocześnie, to inwestycja, w której finansowanie i zwrot poniesionych kosztów na termomodernizację instalacji następuje ze środków uzyskanych z ciepła odzyskanego ze ścieków. Zastosowanie systemów odzysku ciepła w obiektach wielorodzinnych może nie pokryje całkowitego zapotrzebowania na cie-

płą wodę użytkową, ale przyniesie znaczne oszczędności w zakresie podgrzewania wody wodociągowej przy wykorzystaniu ciepła odpadowego. Należy podkreślić, że płytowy wymiennik ciepła jest stosunkowo tani i prosty w montażu, i może przynieść znaczne oszczędności energii.



Rys. 8. Zwrot kosztów inwestycji układów odzysku ciepła w budynku wielorodzinnym o liczbie mieszkańców 40 osób



Rys. 9. Zwrot kosztów inwestycji układów odzysku ciepła w budynku wielorodzinnym o liczbie mieszkańców 200 osób

Przedstawione w niniejszym artykule wyniki obliczeń efektywności finansowej zastosowania systemu odzysku ciepła w budynkach wielorodzinnych uzasadniają celowość ich użycia w celu redukcji ilości zużywanej energii. Czas zwrotu inwestycji w instalację odzysku ciepła ze ścieków jest bardzo krótki, bowiem wynosi on mniej niż 6 lat funkcjonowania układu. Najszybciej zwrócą się koszty zastosowania pompy ciepła w budynku przeznaczonym dla 200 osób, bo już po 3 latach i 9 miesiącach. Wykazano, że najbardziej efektywny pod względem energetycznym i ekonomicznym jest wariant III, w którym zastosowano samą pompę ciepła. Porównując ustalone dane należy zaznaczyć, że im większy jest strumień objętościowy ścieków szarych, tym system odzysku ciepła działa efektywniej.

Odzysk ciepła ze ścieków szarych przy użyciu pompy ciepła jest technicznie możliwy i ma sens głównie tam, gdzie usuwane są odpowiednio duże strumienie tych ścieków. Rozwiązaniem tego problemu może być wykorzystanie ścieków z kilku bu-

dynków jako źródła niskotemperaturowego dla potrzeb pompy ciepła zainstalowanej w jednym z nich.

LITERATURA

- [1] BOROWIECKI M, KOLASZEWSKI A, WIĘCEK K., *Odzysk ciepła ze ścieków w pralniach przemysłowych*, Rynek Instalacyjny, 2012, Nr. 10, 80-83.
- [2] *Cennik pomp firmy Grundfos*, 2013, www.pl.grundfos.com.
- [3] *Cennik wymienników ciepła firmy Danfoss*, 2013, <http://www.danfoss.com/poland>.
- [4] *Cennik zbiorników akumulacyjnych*, www.bojlery.pl.
- [5] *Ceny prądu w Polsce* [dostęp 17 listopada 2013]. Dostępny w Internecie: <http://zaklad.energetyczny.w.interia.pl>.
- [6] CHUDZICKI J., SOSNOWSKI S., *Instalacje wodociągowe: projektowanie, wykonanie, eksploatacja*, Wydawnictwo „Seidel-Przywecki”, Warszawa 2011.
- [7] GROCHAL B. J., *Pompy ciepła małe i duże, racjonalizacja użytkowania energii* [dostęp 17 listopada 2013]. Dostępny w Internecie: <http://www.ozewortal.pl>.
- [8] *Katalog firmy Viessmann*, www.viessmann.pl.
- [9] KUSTO Z., *Uwarunkowania ekonomicznej efektywności pomp ciepła*, IMP PAN, Gdańsk 2006.
- [10] PISAREV V., *Projektowanie instalacji grzewczych z pompami ciepła*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2013.
- [11] PN-92/B-01706: *Instalacje wodociągowe – wymagania w projektowaniu*.
- [12] Program Danfoss Hexact (1.5.7b) do doboru wymienników ciepła firmy Danfoss, wersja elektryczna.
- [13] RUBIK M., *Pompy ciepła. Poradnik*, Ośrodek Informacji: „Technika instalacyjna w budownictwie” Warszawa 2000.
- [14] SKOREK J., *Ocena efektywności energetycznej i ekonomicznej gazowych układów ko generacyjnych małej mocy*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [15] SŁYŚ D., KORDANA S., *Odzysk ciepła odpadowego w instalacjach i systemach kanalizacyjnych*, Wydawnictwo i Handel Książkami „KaBe”, Krosno 2013.
- [16] *Water saving products. Water efficient washing machines* [dostęp 17 listopada 2013]. Dostępny w Internecie: <http://www.which.co.uk>.

TECHNICAL AND ECONOMIC ANALYSIS OF THE APPLICATION OF THE WASTEWATER HEAT RECOVERY SYSTEM IN A APARTMENT BUILDING

This thesis contains issues related to the applying heat recovery systems with greywater in multifamily buildings. The author presented the principle of a heat recovery system using the heat pump, heat exchanger and also both devices simultaneously. A comparison of the discussed systems with others, without the use of heat recovery, together with the underlying financial and technical analysis of their application has been done.

Dominika DĄBROWSKA*, Andrzej J. WITKOWSKI

ZMIENNOŚĆ CZASOWA WYBRANYCH WSKAŹNIKÓW ZANIECZYSZCZEŃ W WODACH PODZIEMNYCH W REJONIE NIECZYNNEGO SKŁADOWISKA ODPADÓW KOMUNALNYCH W TYCHACH-URBANOWICACH

Zespół składowisk odpadów komunalnych w Tychach-Urbanowicach składający się z czynnego i nieczynnego składowiska to obiekt będący zarówno potencjalnym i rzeczywistym ogniskiem zanieczyszczeń wód podziemnych. Zespół ten posiada w miarę dobrze rozwiniętą podwójną sieć monitoringu wód podziemnych. W rejonie omawianego obiektu występują dosyć proste warunki hydrogeologiczne, w tym leżący w podłożu odkryty i bardzo podatny na zanieczyszczenie czwartorzędowy poziom wodonośny co pozwala na wieloaspektowe badania nad negatywnym oddziaływaniem starych składowisk odpadów komunalnych na wody podziemne. Niniejszy artykuł prezentuje przebieg zmian wybranych wskaźników zanieczyszczeń w wodach podziemnych w rejonie nieczynnego składowiska w oparciu o dane z realizowanego w rejonie tych składowisk w latach 1995-2013 lokalnego monitoringu.

1. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA SKŁADOWISK

W skład badanego zespołu składowisk odpadów komunalnych w Tychach-Urbanowicach wchodzi składowisko nieczynne o uszczelnionym podłożu i zrehabilitowane, nowe składowisko oraz sortownia odpadów, system ujmowania i wykorzystywania gazu składowiskowego i budynek administracyjno-dydaktyczny zajmujące łączną powierzchnię 12,7 ha.

Nieczynne składowisko o powierzchni 3,5 ha istniało przed 1988 rokiem i pełniło funkcję składowiska odpadów budowlanych. W 1988 roku składowisko przekształcono w składowisko odpadów komunalnych miasta Tychy. Z uwagi na brak posiadania zabez-

* Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Uniwersytetu Śląskiego, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec, ddabrowska@us.edu.pl

pieczeń przed infiltracją zanieczyszczeń do wód podziemnych spowodowanym brakiem uszczelnienia podłoża, składowisko zostało zamknięte.

W 1994 r. wybudowano nowe składowisko (zlokalizowane ok. 15-25 m na wschód od starego składowiska). Budowę nowego składowiska, składającego się dwóch oddzielnych kwater, realizowano w dwóch etapach z wykorzystaniem różnych technik uszczelniania podłoża. Kwatera pierwsza (KW-1/1) oddana do użytku w 1994 roku wyposażona jest w system uszczelnień złożony z dwóch folii PEHD o grubości 1,5 mm każda, rozdzielonych 30 centymetrową warstwą piasku. System uszczelnień obejmuje również skarpy (warstwa piasku o grubości 10 cm oraz folia PEHD o grubości 1,5 mm). Kwatera ta posiada potrójny system drenażu: drenaż odcieków (nadfoliowy), drenaż międzyfoliowy oraz podfoliowy (w gruncie rodzimym).

W 1996 roku rozpoczęła się rekultywacja powierzchni nieczynnego składowiska. Wierzchowinę przykryto wyrównaną warstwą piasku, folią PEHD o grubości 1,5 mm i warstwą ziemi o grubości od 30 do 70 cm. Folia ta przykrywa skarpy składowiska na długość ok. 1 m. Czas rekultywacji starego składowiska trwał niespełna rok.

W 2004 roku została otwarta druga kwatera nowego składowiska (KW-1/2). Kwaterę o nieckowatym kształcie ukształtowano przez niwelację terenu i obwałowanie. Niecka pokryta jest kolejno od spodu warstwą bentonitu o grubości 6 mm, folią PEHD o grubości 2 mm, geowłókniną o gramaturze 800 g/m² i piaskową warstwą osłonowo-filtracyjną o grubości 40 cm. W obrębie tej kwatery działa system drenażu składający się z drenażu nadfoliowego (odcieków) i drenażu podfoliowego. Ujmowane odcieki odprowadzane są kolektorem do położonej na południe oczyszczalni ścieków. Obecnie obydwie kwatery są połączone w jedno nadpoziomowe składowisko [2].

2. BUDOWA GEOLOGICZNA I WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

Zespół składowisk położony jest w centralnej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, w obrębie zapadliska przedkarpackiego. Profil geologiczny stanowią utwory karbonu, lokalnie triasu, trzeciorzędu (miocen) i czwartorzędu.

Karbon (warstw łaziskie) zbudowany z piaskowców oraz z mułowców stanowi podłoże dla osadów młodszych. Lokalnie na utworach karbonu zalegają wyerodowane fragmenty platformy Triasu Śląskiego. Osady trzeciorzędu tworzone są przez słabo-przepuszczalny kompleks ilasty z wkładkami gipsów, piaskowców i żwirów [5]. Osady czwartorzędowe występują tu w formie plejstoceńskich utworów akumulacji rzecznej i zastoiskowej i wykształcone są w postaci piasków różnoziarnistych o barwie żółtej do szarżółtej, niekiedy gliniastych i zwięzłych. Mniejsze znaczenie mają tu żwiry. Lokalnie pojawiają się także gliny piaszczyste i pylaste oraz pyły. Miąższość osadów czwartorzędowych waha się od 12,5 do 17m [7].

W rejonie opisywanego zespołu składowisk występują: piętro wodonośne czwartorzędu, triasu i karbonu. Ze względu na charakter pracy warte uwagi jest pierwsze z nich. Najbardziej narażona na czynniki zewnętrzne, czwartorzędowe piętro wodonośne jest odizolowane, od pozostałych, miąższym na ok. 80 m kompleksem słaboprzepuszczalnych utworów ilastych miocenu. Tworzy ono jeden poziom wodonośny związany z utworami piaszczysto-żwirowymi praktycznie niez izolowanymi od powierzchni terenu. Lokalnie poziom ten dzięki słaboprzepuszczalnym utworom gliniasto-ilastym rozdziela się na dwie warstwy pozostające w łączności hydraulicznej. Generalny przepływ wód podziemnych piętra czwartorzędowego odbywa się w kierunku południowym (rys. 1) a podstawę drenażu stanowi rzeka Gostynia.

Zwierciadło wody ma przeważnie charakter swobodny i zgodnie z wynikami pomiarów z 2013 roku, jest położone na głębokości od ok. 2 m ppt. (na północ od składowisk w rejonie piezometru P15) do ok. 8 m ppt. (w części południowej, w rejonie piezometru P80 [6]. Największą głębokość (ok. 11,5 m ppt) odnotowano w piezometrze P18 zlokalizowanym na wierzcholinie nieczynnego składowiska. Zwierciadło napięte występuje w rejonie piezometrów P1, P16 i P18, gdzie utwory gliniastopylaste rozdzielają poziom wodonośny czwartorzędu.

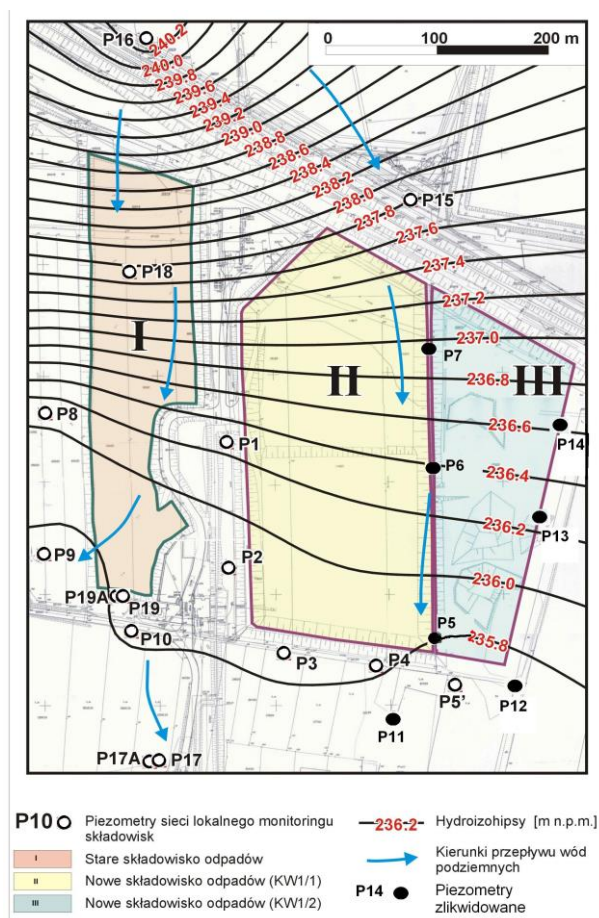
3. SIEĆ MONITORINGU JAKOŚCI WÓD PODZIEMNYCH

Zespół składowisk w Tychach-Urbanowicach jest objęty monitoringiem wód podziemnych od 1995 roku. Pierwotna sieć piezometrów obserwacyjnych czwartorzędowego piętra wodonośnego została wykonana pod koniec 1993 i na początku roku 1994.

Pierwsze pomiary miały miejsce w czerwcu 1995 roku. Sieć liczyła wtedy 14 piezometrów od P1 do P14. Wszystkie te piezometry, za wyjątkiem P7 (ok. 12 m), posiadały głębokość około 16 m i ujmowały całą miąższość czwartorzędowego piętra wodonośnego. Sieć ta w 2000 roku została uzupełniona o dwa piezometry (P15 i P16) zlokalizowane w strefie dopływu wód w rejon składowisk. W prawie dwudziestoletniej historii sieć ta podlegała wielokrotnej modyfikacji obejmującej zarówno odwiercenie nowych piezometrów (np. P18 usytuowany na wierzcholinie nieczynnego składowiska oraz 4 piezometry gniazdowe - P17, P17A, P18, P19, P19A) jak i ich likwidację (P5, P6, P7, P11, P12, P13 i P14) (rys. 1.) i aktualnie tworzy ona praktycznie dwa oddzielne, jednak nakładające się, systemy monitoringu. Pierwszy z podsystemów obejmujący monitoring starego składowiska, złożony jest z piezometrów P1, P2, P8, P9, P10, P16, P17, P17A, P18, P19i P19A. Z kolei drugi stanowi sieć lokalnego monitoringu jakości wód podziemnych czynnego składowiska obejmującą aktualnie 7 piezometrów: P1, P2, P3, P4, P5', P15 i P16 [1].

Likwidacja trzech piezometrów od wschodniej i południowo-wschodniej strony nowego składowiska (P14, P13 i P12) powoduje brak aktualnych danych do określenia zasięgu ewentualnego negatywnego oddziaływania składowiska w tym kierunku i także znacznie zmniejsza wskaźnik reprezentatywności sieci monitoringowej, wynoszący obecnie około 34% [3].

Piezometry P15 i P16 zlokalizowane są na dopływie wód podziemnych w rejon składowisk przy czym pierwszy z nich monitoruje dopływ wód do nowych kwater. Na odpływie wód podziemnych z rejonu nowego składowiska umieszczone są piezometry P3, P4, P5 natomiast z nieczynnego piezometr P10 oraz piezometry gniazdowe usytuowane dwóch grupach (P17, P17A i P19, P19A) ujmujących stropowe (P17 i P19) oraz spągowe (P17A i P19A) partie warstwy wodonośnej. Jedynym piezometrem ujmującym wody pod nieczynnym składowiskiem jest piezometr P18 (rys. 1).



Rys. 1. Sieć monitoringu wód podziemnych w rejonie składowiska odpadów w Tychach-Urbanowicach na tle układu hydrodynamicznego (Witkowski i inni, 2013)

Sieć monitoringu nieczynnego i czynnego składowiska opróbowywana była, zgodnie z obowiązującym do roku 2013, Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2002 r. w sprawie zakresu, czasu, sposobu oraz warunków prowadzenia monitoringu składowisk odpadów /Dz. U. Nr 220, poz. 1858/.

4. ZMIANY CZASOWE WYBRANYCH WSKAŹNIKÓW ZANIECZYSZCZEŃ WÓD PODZIEMNYCH

Wyniki pomiarów jakości wód podziemnych w rejonie nieczynnego składowiska wykazują się przekroczeniem stężeń dopuszczalnych wartości wielu parametrów chemicznych. Mineralizacja wód podziemnych jest tu zmienna i zależy od położenia piezometru na tle układu hydrodynamicznego. Ogólnie wody w obrębie składowiska zalicza się do wód od słodkich do silnie zmineralizowanych [4]. Wody silnie zmineralizowane występują pod nieczynnym składowiskiem- piezometr P18 oraz w głębszych partiach monitorowanego poziomu wodonośnego w strefie odpływu wód – piezometry gniazdowe ujmujące dolną partię warstwy wodonośnej.

Obecnie budowane składowiska odpadów muszą spełniać szereg warunków określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2013 r. w sprawie składowisk odpadów /Dz. U. Nr 523, poz. 21/. Składowiska, które nie spełniają poszczególnych wymagań, powinny zostać odpowiednio zabezpieczone i zrehabilitowane.

Brak uszczelnień podłoża starego składowiska negatywnie wpływał na jakość wód podziemnych na opisywanym obszarze. Obecnie widoczne jest pewne ograniczenie infiltracji zanieczyszczeń do wód podziemnych, ale wody podziemne w rejonie tego obiektu nadal zalicza się do słabego stanu chemicznego (zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych /Dz. U. Nr 143, poz. 896/).

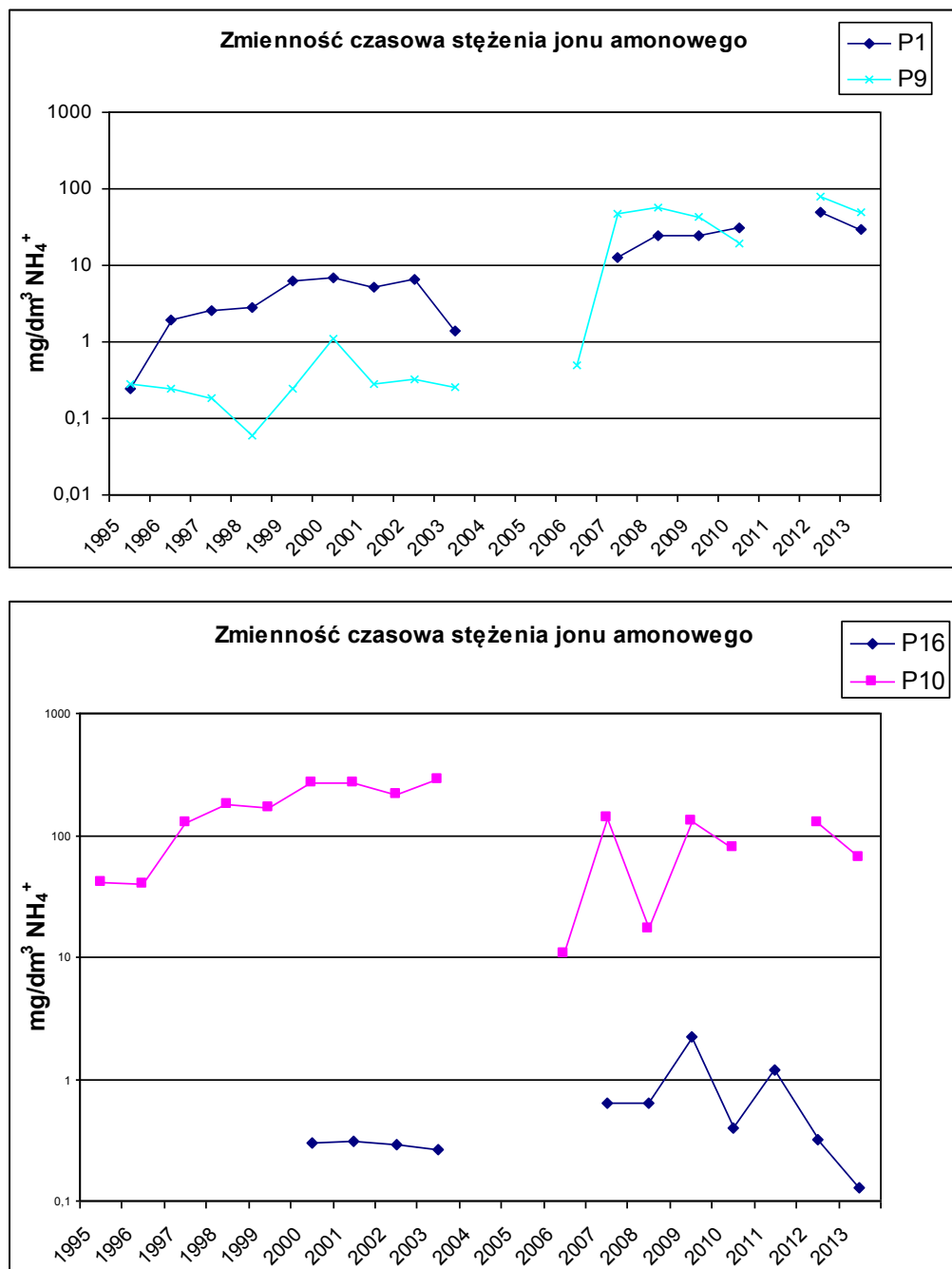
Wyniki badań dla różnych starych obiektów wskazują, że wody podziemne w sąsiedztwie składowisk są niejednokrotnie zanieczyszczone związkami azotu, siarczanami, chlorkami, borem, żelazem, rtęcią [6]. Na drodze przepływu wód za składowiskiem stężenie szeregu zanieczyszczeń stopniowo ulegają zmniejszeniu za sprawą różnych procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych wynikających głównie ze zróżnicowanych warunków utleniająco- redukcyjnych występujących w podłożu składowiska i na jego przedpolu. W tym kontekście w niniejszym artykule dla ww. wymienionych piezometrów przedstawiono zmiany wartości stężeń takich wskaźników zanieczyszczeń jak siarczany, azotany, jon amonowy i żelazo (rys. 2-6). Dodatkowo, w celach porównawczych, przedstawiono zmienność w monitorowanych wodach podziemnych zawartości konserwatywnych i łatwomigrujących chlorków (rys. 6.).

Przy analizie zmienności tych wskaźników uwzględniono średnie roczne wyniki ich pomiarów z lat 1995-2013 (oznaczenia wykonywano 4, 3 lub 2 razy w ciągu roku) w wybranych 4 piezometrach (P1 – na wschód od składowiska, P9 – na zachód od składowiska, P10 – na odpływie wód, P16 – na dopływie wód) o różnej reprezentatywności z punktu widzenia ich usytuowania w stosunku do nieczynnego składowiska oraz układu hydrodynamicznego czwartorzędowego piętra wodonośnego (rys. 1.). Należy dodać, iż w latach 2004-2006 nie wykonywano większości oznaczeń w związku z tym ciągi obserwacji są niepełne i można je podzielić na dwa okresy czasowe: 1995-2003 i 2007-2013. Dla piezometru P16 przedstawione zmiany wartości stężeń wskaźników zanieczyszczeń obejmują lata 2000-2013.

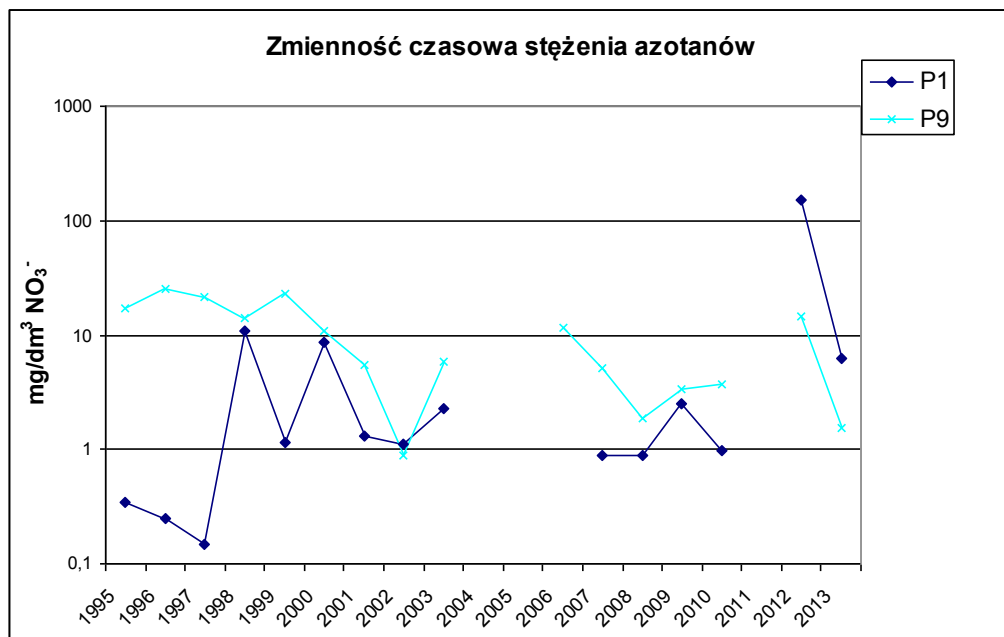
Oddziaływanie nieczynnego składowiska uwidacznia się podwyższoną mineralizacją wód podziemnych odpływających z jego obszaru (np. P10) w stosunku do wód nie będących pod jego wpływem (P5'). Suma substancji rozpuszczonych w wodach podziemnych pod składowiskiem (P18) jest nawet 60 razy większa niż w piezometrach znajdujących się poza wpływem składowiska. Przykładowo suma substancji rozpuszczonych wyniosła 30773 mg/dm³ (czerwiec 2012) w piezometrze P18 przy 462 mg/dm³ (czerwiec 2009) w piezometrze P16 (w strefie dopływu wód, poza strefą negatywnego oddziaływania składowiska) oraz 2430 mg/dm³ w P10 (październik 2009) (w strefie odpływu i negatywnego oddziaływania składowiska).

Zgodnie z wynikami badań dla wybranych piezometrów wartości stężenia jonu amonowego w badanym okresie czasu mieszczą się w przedziale od 0,14 mg/dm³ w piezometrze P1 (grudzień 1995) znajdującym się na wschód od nieczynnego składowiska do 3985,5 mg/dm³ (wrzesień 2012) w P18 na wierzchołku składowiska i 403,14 mg/dm³ w piezometrze P10 (październik 2000) na odpływie. Na dopływie wód w rejon składowiska stężenie tych jonów wykazuje trend malejący. Na pozostałym obszarze stężenie jonu amonowego jest ustabilizowane.

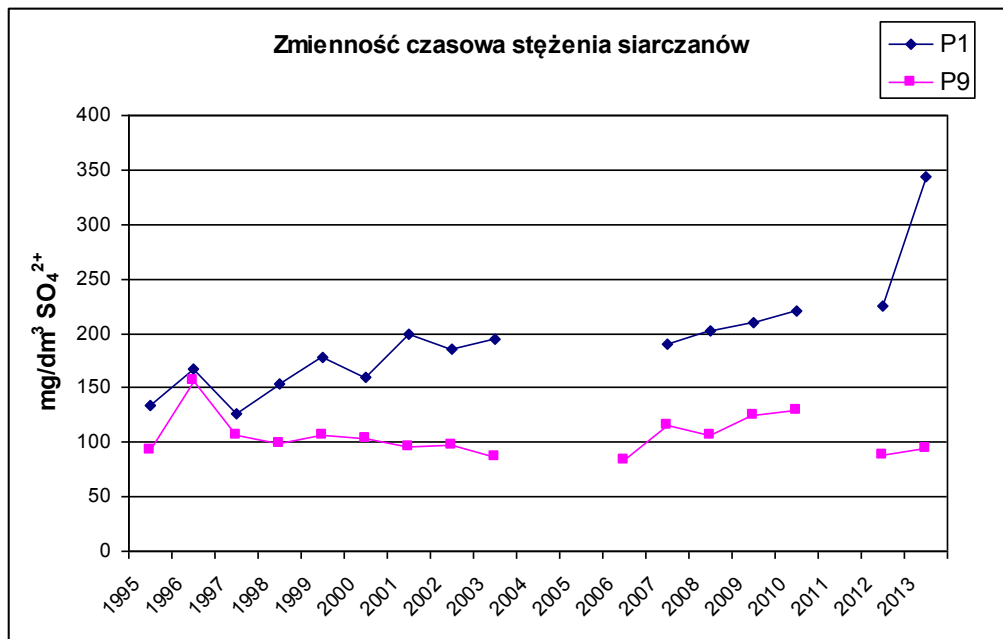
Wahania zawartości azotanów widoczne są w wodach we wszystkich piezometrach wokół składowiska. Azotany w obrębie nieczynnego składowiska występują w zakresie od 0,04 mg/dm³ w piezometrze P1 (maj 1997) do 160 mg/dm³ również w P1 (wrzesień 2012). W wodach pod składowiskiem maksymalne stężenie wyniosło 25,2 mg/dm³ (lipiec 2011). Na dopływie wód do składowiska w piezometrze P16 stężenie azotanów nie przekroczyło 112 mg/dm³ (maj 2010). Skokowe zmiany zawartości tych jonów można było zaobserwować w pierwszym okresie pomiarowym. W drugim okresie pomiarowym daje się zauważyć wzrost zawartości tych jonów na dopływie wód do składowiska. Na odpływie wód azotany utrzymują się na podobnym, stosunkowo niskim poziomie (rys. 3.). Jest to związane z generalnie redukcyjnym charakterem środowiska gruntowo-wodnego w obrębie składowiska i jego podłożu i zachodzących tam procesów denitryfikacyjnych.



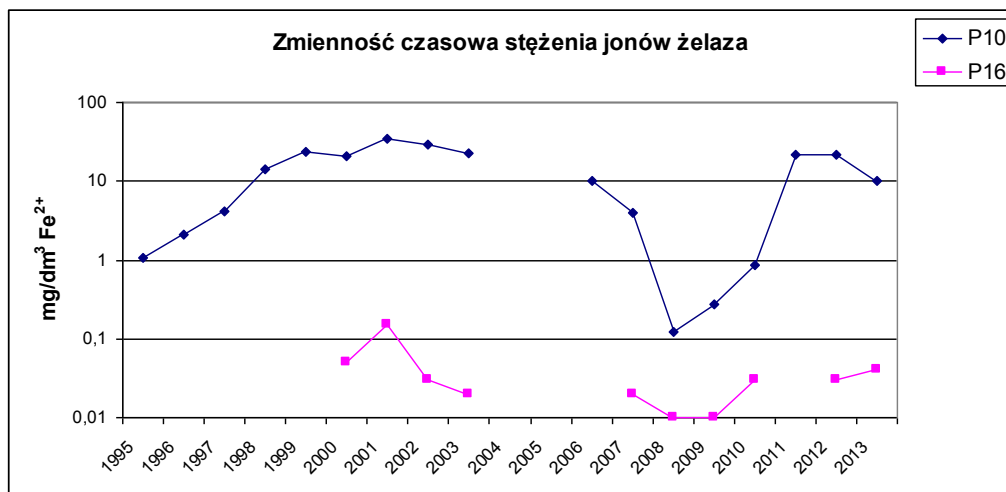
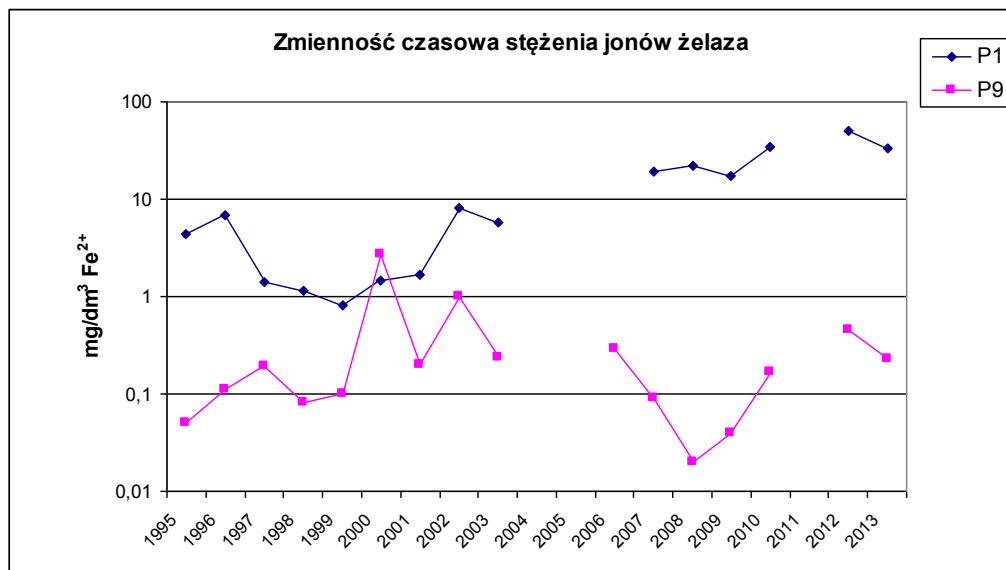
Rys. 2. Zmienność czasowa stężenia jonu amonowego w wodach podziemnych w rejonie nieczynnego składowiska w Tychach-Urbanowicach w latach 1995-2013



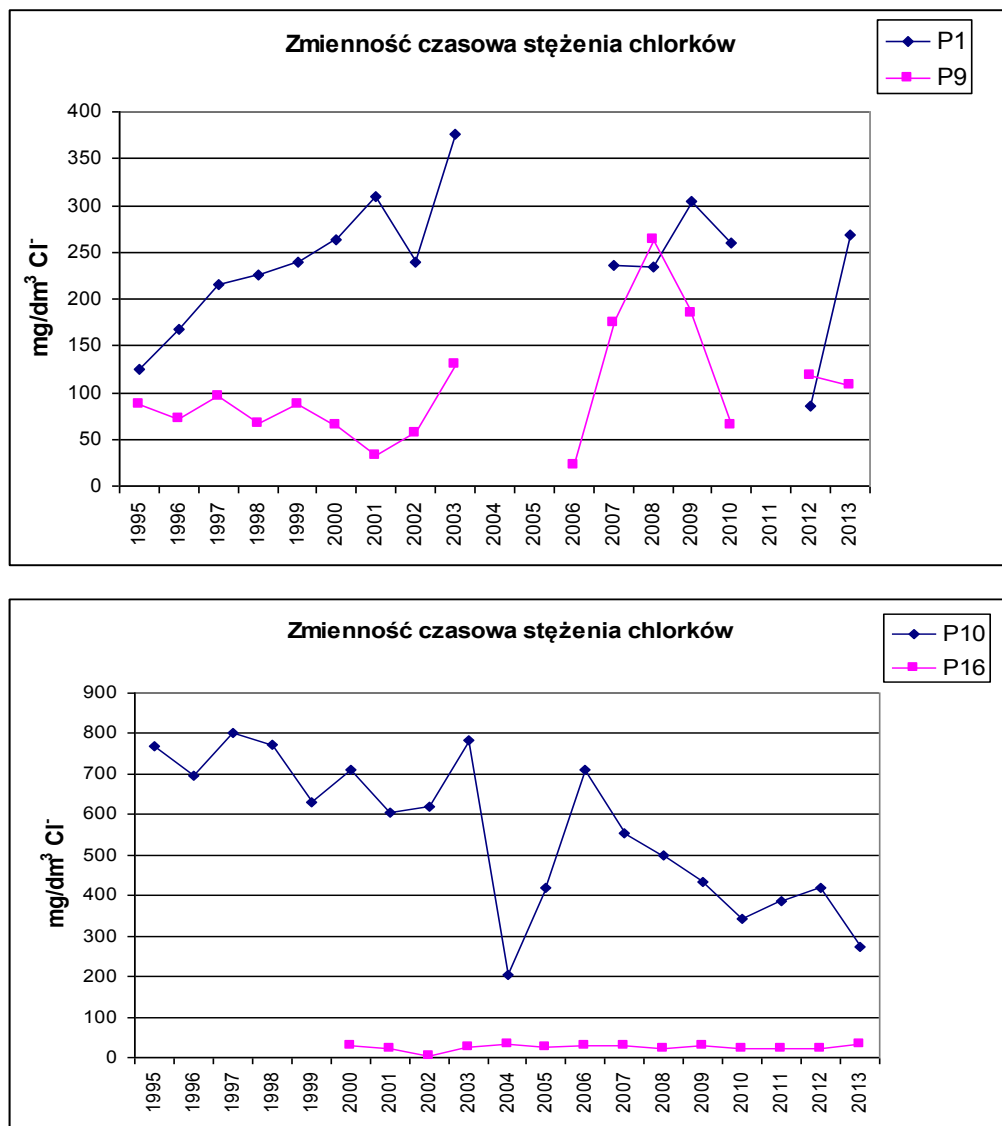
Rys. 3. Zmienność czasowa stężenia azotanów w wodach podziemnych w rejonie nieczynnego składowiska w Tychach-Urbanowicach w latach 1995-2013



Rys. 4. Zmienność czasowa stężenia siarczanów w wodach podziemnych w rejonie nieczynnego składowiska w Tychach-Urbanowicach w latach 1995-2013



Rys. 5. Zmienność czasowa stężenia żelaza w wodach podziemnych w rejonie nieczynnego składowiska w Tychach-Urbanowicach w latach 1995-2013



Rys. 6. Zmienność czasowa stężenia chlorków w wodach podziemnych w rejonie nieczynnego składowiska w Tychach-Urbanowicach w latach 1995-2013.

Stężenie siarczanów zmienia się od 14,55 mg/dm³ w piezometrze P10 (wrzesień 2004) do 676 mg/dm³ w tym samym piezometrze (kwiecień 1996). W piezometrze P1 widoczny jest łagodny wzrost zawartości tych jonów w obu okresach pomiarowych. Na dopływie wód do składowiska zawartość tych jonów nie przekroczyła 160 mg/dm³ (czerwiec 2005). W wodach podziemnych pod składowiskiem stężenie siarczanów

osiągnęło wartość 250 mg/dm^3 (październik 2009). Stabilizację zawartości siarczanów można zaobserwować w przypadku piezometrów zlokalizowanych na zachód od składowiska (np. P9) natomiast ich spadek zarówno na dopływie (np. w P16) jak i na odpływie (np. w P10) (rys. 4.). Szczególnie wyraźny spadek zawartości siarczanów, z ponad 400 mg/dm^3 w początkowym okresie obserwacji do ok. 50 mg/dm^3 w 2013 roku, odnotowano w piezometrze P-10 (rys. 4). Warto wspomnieć również fakt, iż w ostatnich latach zarówno na dopływie (P-16) jak i na odpływie (P-10) w monitorowanych wodach notowane są zbliżone (generalnie nieco niższe na dopływie) wartości siarczanów, co wskazuje na nie generowanie przez składowisko dodatkowego ich ładunku, a wręcz na możliwość zachodzenia w jego podłożu procesów desulfatyacji.

Duże zmiany zachodzą w przypadku zawartości jonu żelaza. Zawartość jonów żelaza mieści się w przedziale od $0,004 \text{ mg/dm}^3$ w piezometrze P16 (czerwiec 2009) do $53,7 \text{ mg/dm}^3$ w piezometrze P1 (czerwiec 2013). W wodach podziemnych pod składowiskiem wartości tego jonu nie przekroczyły 20 mg/dm^3 (październik 2008). Na odpływie wód największą jak dotąd wartością jonu żelaza było $44,8 \text{ mg/dm}^3$ (październik 2002) (rys. 5.). Na wschód od składowiska widać nieznaczny trend rosnący zawartości jonów żelaza. Po stronie zachodniej i na dopływie można zauważyć stabilizację stężenia tego składnika. W wodach za składowiskiem, w pierwszym okresie pomiarów widoczna była tendencja rosnąca. Na początku drugiego okresu pomiarowego widoczny jest spadek zawartości jonów żelaza w wodach podziemnych. Od roku 2011 wartości te się stabilizują.

W rejonie analizowanego składowiska w wodach podziemnych stwierdzono także podwyższone zawartości chlorków. Zawartość chlorków jako składnika konserwatywnego praktycznie niepodlegającego sorpcji oraz niewrażliwego na zmianę warunków utleniająco-redukcyjnych jest uzależniona od rodzaju środowiska skalnego oraz wielkości dodatkowego ich ładunku generowanego przez działalność antropogeniczną, w tym składowisko.

Minimalne stężenie chlorków wynosi $14,29 \text{ mg/dm}^3$ w piezometrze P16 (czerwiec 2004) a maksymalne 6630 mg/dm^3 w piezometrze P18 (maj 2010). W piezometrze na odpływie maksymalną wartością było 970 mg/dm^3 w piezometrze P10 (wrzesień 2003). Na zachód od składowiska widoczna jest stabilizacja zawartości tych jonów. W piezometrach na wschód od składowiska w pierwszym okresie pomiarowym był widoczny wzrost stężeń, a w drugim okresie stabilizacja. W wodach piezometru P16 poza wpływem składowiska, w całym okresie pomiarowym, wartości chlorków utrzymują się na tym samym, niskim poziomie nie przekraczającym 53 mg/dm^3 . Z kolei w monitorowanym otoczeniu składowiska obserwujemy duże okresowe wahania zawartości chlorków, których wartości stężeń są znacznie wyższe. Tendencje spadkowe ich zawartości obserwuje się w wodach podziemnych w strefie ich odpływu z obszaru składowiska (w P-10) (rys. 6) co może świadczyć o zmniejszającym się ich ładunku dopływającym ze składowiska po jego rekultywacji.

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Wyniki realizowanego od 19 lat monitoringu jakości wód podziemnych w rejonie zespołu składowisk odpadów komunalnych w Tychach-Urbanowicach wskazują na duży negatywny wpływ nieczynnego składowiska na jakość wód podziemnych czwartorzędowego piętra wodonośnego. Zawartość jonów amonowych w wodach piezometru P18 i piezometru P10 wskazuje, na występowanie warunków redukcyjnych pod składowiskiem i na odpływie wód ze składowiska. Jednocześnie w wodach podziemnych na dopływie do składowiska panują warunki utleniające, o czym świadczą wyniki pomiarów dla azotanów w piezometrze P16.

Widoczne są duże wzrosty stężeń wybranych wskaźników zanieczyszczeń w wodach podziemnych w rejonie nieczynnego składowiska. Zmiany te uwidaczniają się głównie w wynikach pomiarów chlorków, siarczanów, jonu amonowego czy żelaza z lat 1995-2003 dla piezometru P1 zlokalizowanego na wschód od składowiska i piezometru P10 zlokalizowanego na odpływie wód. W okresie od 2007 do 2013 roku wartości stężenia większości wskaźników zanieczyszczeń uległy stabilizacji. W przypadku piezometru P18 zlokalizowanego na wierzcholinie nieczynnego składowiska, wody podziemne ujmowane w jego podłożu charakteryzują się nawet kilkudziesięciokrotnie większymi zawartościami szeregu wskaźników zanieczyszczeń w stosunku do wód otaczających składowisko i to zarówno w strefie ich dopływu (np. w P-16) jak i odpływu (np. w P-10).

LITERATURA

- [1] DĄBROWSKA D., *Zmienność składu chemicznego wód podziemnych w rejonie nieczynnego składowiska odpadów komunalnych w Tychach-Urbanowicach, Praca magisterska.*, Uniwersytet Śląski, Sosnowiec, 2012
- [2] DĄBROWSKA D., WITKOWSKI A. J., *Skład chemiczny i jakość wód podziemnych czwartorzędowego piętra wodonośnego w rejonie zespołu składowisk w Tychach-Urbanowicach*, V Międzynarodowe Warsztaty dla Młodych Hydrogeologów, Łądek Zdrój, 2013
- [3] DĄBROWSKA D., KUCHARSKI R., WITKOWSKI A. J., *Wskaźnik reprezentatywności sieci monitoringowej dla składowiska odpadów komunalnych w Tychach- Urbanowicach*, Sosnowiec, niepublikowane; 2013
- [4] PAZDRO Z., KOZERSKI B., *Hydrogeologia ogólna*, Wydawnictwa geologiczne, Warszawa, 1990
- [5] WITKOWSKI A. J. i inni, *Monitoring wód podziemnych na składowisku odpadów komunalnych w Tychach-Urbanowicach – Sprawozdania z badań wykonanych w latach 1995-2001*, Uniwersytet Śląski Sosnowiec; 2001
- [6] WITKOWSKI A. J. i inni, *Monitoring jakości wód podziemnych dla fazy poeksploatacyjnej składowiska odpadów komunalnych w Tychach-Urbanowicach w 2013 roku*; ZBU Intergeo Sp. z o.o. Sosnowiec; 2013
- [7] WITKOWSKI A. J., ŻUREK A. M., *Wpływ starych, zrehabilitowanych składowisk odpadów komunalnych na wody podziemne*. [w]: Współczesne Problemy Hydrogeologii., T.13., Red. A. Szczepański, E. Kmieciak, A. Żurek, Kraków, 2007

- [8] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2013 r. w sprawie składowisk odpadów /Dz. U. Nr 523, poz. 21/
- [9] Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych /Dz. U. Nr 143, poz. 896/
- [10] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2002r. w sprawie zakresu, czasu, sposobu oraz warunków prowadzenia monitoringu składowisk odpadów /Dz. U. Nr 220, poz. 1858/

TEMPORAL VARIATIONS OF SELECTED INDICATORS OF GROUNDWATER POLLUTION IN THE AREA OF THE LANDFILL IN TYCHY-URBANOWICE

The system of landfills in Tychy-Urbnowice consists of an active and an inactive landfill. It is a potential and actual source of pollution of groundwater. The results obtained from 19 years of monitoring groundwater quality indicate a strong negative impact of the inactive landfill on groundwater quality of the quaternary aquifer. The content of ammonium ions in the waters under the landfill and in the outflow indicates the occurrence of the reducing conditions.

There are visible large increase in the concentration of selected indicators of pollution in groundwater in the area of the inactive landfill. These changes are reflected mainly in the results of measurements of chloride, sulfur, ammonium ion or iron.

In the case of the piezometers located on the plateau of the inactive landfill, groundwater include repeatedly higher concentration of selected pollution indicators.

Maciej DOBRZAŃSKI, Andrzej JODŁOWSKI*

OCZYSZCZANIE SZAREJ WODY POCHODZĄCEJ Z GOSPODARSTWA DOMOWEGO

Przeprowadzone badania miały na celu określenie objętości szarej wody powstającej w wybranym gospodarstwie domowym, ocenę możliwości pokrycia zapotrzebowania na wodę do spłukiwania toalety wodą odzyskaną z szarej wody oraz sprawdzenie skuteczności zaproponowanego systemu oczyszczania. Badania zrealizowano wykorzystując zmodyfikowaną wewnętrzną instalację wodociągowo-kanalizacyjną w budynku jednorodzinny. Ścieki z umywalki, pralki i prysznicza były gromadzone i poddawane oczyszczaniu w układzie obejmującym filtrację wstępną i moduł ultrafiltracyjny. Obserwacje oraz pomiary prowadzono w ciągu 6 miesięcy. Stwierdzono, że odzyskana woda stwarzała możliwość jej ponownego wykorzystania do spłukiwania toalety.

1. WSTĘP

Tematyka oszczędzania wody przeznaczonej do konsumpcji jest już szeroko rozpozsechniona. Obecnie prowadzone są liczne badania nad różnymi systemami umożliwiającymi wykorzystanie wód deszczowych, szarej wody lub oczyszczonych ścieków do różnych celów, w tym do spłukiwania miski ustępowej. Ogólna efektywność systemów odzysku wody zależy między innymi od sprawności systemu podczyszczenia oraz bilansu ekonomiczno-objętościowego. Odpowiednie oczyszczenie szarej wody powstającej podczas wykorzystywania prysznicza, umywalki i pralki stwarza możliwość powtórnego jej wykorzystania, a tym samym zmniejszenia zapotrzebowania na wodę wodociągową [5, 8]. Jak podają Ghisi i Ferreira [3] możliwe jest osiągnięcie oszczędności na poziomie 29 do 35% całkowitego zużycia wody. Jednakże, aby uzyskać tak wysoką skuteczność należy prawidłowo zaprojektować układ instalacji dualnej i dodatkowo sprawdzić jego uwarunkowania ekonomiczne. W tym celu należy określić szereg parametrów charakteryzujących obiekt, w którym taki układ miałby być zainstalowany. Do najważniejszych parametrów można zaliczyć liczbę użytkowników, a także rodzaj przyborów sanitarnych,

* Politechnika Łódzka, Instytut Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych, al. Politechniki 6

częstotliwość korzystania z nich oraz objętość wody zużywanej w poszczególnych przyborach sanitarnych [6]. W literaturze można znaleźć niewiele opracowań dotyczących szczegółowego monitorowania zużycia wody i częstotliwości wykorzystywania poszczególnych przyborów sanitarnych w obiektach budowlanych. Należy zwrócić uwagę, że ten sam typ i rodzaj budynku będzie odznaczał się odmiennymi cechami z punktu widzenia zużycia wody również ze względu na czynności w nim wykonywane, styl życia użytkowników, charakter obiektu i warunki klimatyczne [2].

W pracy przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych w istniejącym budynku jednorodzinny, zamieszkałym przez czteroosobową rodzinę. Celem pracy było określenie ilości powstającej szarej wody oraz ocena możliwości pokrycia zapotrzebowania na wodę do spłukiwania toalety wodą odzyskaną z szarej wody. Badania prowadzono w ciągu sześciu miesięcy, wykorzystując kaskadowy system oczyszczania obejmujący filtrację przez filtry polipropylenowe i membranę ultrafiltracyjną [4].

2. METODYKA BADAŃ

2.1. PRZEDMIOT BADAŃ

Analizowany obiekt stanowił dom jednorodzinny oraz zainstalowany w nim układ odzysku wody. Budynek wyposażony był w umywalkę, prysznic, pralkę oraz miskę ustępową. Umywalka zaopatrzona była w baterię czerpalną z mieszaczem i perlatozem, przyłącze zimnej i ciepłej wody 1/2", prysznic wyposażony był w baterię z mieszaczem, hydromasażem oraz deszczownicę (przyłącze 1/2"). Woda do pralki doprowadzona była poprzez zawór czerpalny 1/2". Płuczka zbiornikowa o pojemności 9,5 dm³ była wyposażona w systemem dualnego spłukiwania 3/6 dm³.

W obiekcie tym został zainstalowany układ odzysku wody zużytej w przyborach sanitarnych z wyłączeniem miski ustępowej. System składał się z dwóch zbiorników na surową i oczyszczoną szarą wodę, każdy o pojemności 110 dm³, kaskadowego układu filtracyjnego złożonego z filtra siatkowego samopłuczającego o prześwitach 100 µm, filtra polipropylenowego sznurkowego z porami o wielkości 20 µm oraz membrany kapilarnej 0,02 µm. Elementami układu były pompy zatapialne. Jedna z nich służyła do podawania nadawy do układu filtracyjnego, druga do dostarczania oczyszczonej szarej wody do spłuczki toaletowej. Z badań przeprowadzonych przez Jodłowskiego i Dobrzańskiego [4] wynika, że układ kaskadowych filtrów zapewnia odpowiednie oczyszczenie szarej wody pod warunkiem zastosowania dezynfekcji. Odzyskana woda była więc okresowo dezynfekowana podchlorynem sodowym.

System odzysku szarej wody działał w układzie 24 godzinnego gromadzenia szarej wody i oczyszczanie przebiegające w ciągu ok. 30 minut. Szarą wodę zbierano w zbiorniku, a następnie (o północy) poddawano oczyszczaniu. Odzyskaną wodę ma-

gazynowano w drugim zbiorniku, z którego następnie w ciągu dnia pobierano ją do spłukiwania toalety. W przypadku stwierdzenia przez układ sterujący nadmiernego spadku ciśnienia spowodowanego blokowaniem się filtrów, filtr siatkowy oraz filtr polipropylenowy stanowiące układ wstępnego oczyszczania poddawany był płukaniu w przeciwną stronę wodociągową. Zabezpieczenie przed brakiem odzyskanej wody stanowiło zasilanie płuczki zbiornikowej w wodę wodociągową, a przed nadmiarem wody układ zabezpieczał przelew awaryjny zbiornika.

2.2. ANALIZA WIELKOŚCI I CZĘSTOTLIWOŚCI POBORU WODY

Zainstalowany w budynku system gromadzenia zużytej wody umożliwił szczegółową analizę objętości wytwarzanych wód zużytych z podziałem na poszczególne przybory sanitarne znajdujące się w budynku. W okresie 6 miesięcy każdy użytkownik zapisywał czas wykorzystywania (interwał 30 min) oraz rodzaj użytego przyboru w tym także miski ustępowej. Ilość wody zużytej do spłukiwania toalety określono na podstawie odnotowywanego przez użytkowników rodzaju użytego klawisza spłukiwania. Objętość wytwarzanych ścieków podczas korzystania z prysznicza, pralki oraz umywalki określono na podstawie obserwacji objętości zebranych odpływów w zbiorniku przeznaczonym do gromadzenia szarej wody.

Zebrane dane dotyczące zużycia wody pozwoliły na obliczenie jej jednostkowego zużycia w przyborze sanitarnym w czasie jednego użycia (U) według równania (1)

$$U = \frac{V}{X} [dm^3 / użycie] \quad (1)$$

w którym:

V – całkowita objętość zużytej wody w danym przyborze sanitarnym w okresie obserwacji [dm^3]

X – liczba użyc danego przyboru sanitarnego w okresie obserwacji [użycie]

Obliczono także wskaźnik częstotliwości korzystania z poszczególnych przyborów w ciągu doby przez jedną osobę (F) według równania (2)

$$F = \frac{X}{t \cdot O} [użycie / os / d] \quad (2)$$

w którym:

X – liczba użyc danego przyboru sanitarnego w okresie obserwacji [użycie]

t – liczba dni w okresie obserwacji [d]

O – liczba osób użytkujących system w okresie obserwacji [os.]

3. OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

3.1. OBJĘTOŚĆ I STRUKTURA SZAREJ WODY POWSTAJĄCEJ W GOSPODARSTWIE DOMOWYM

Na podstawie obserwacji i danych pomiarowych przedstawionych w tabeli 1 można stwierdzić, że najczęściej korzystano z umywalki, używając jednak najmniej wody wodociągowej, jedynie ok. 10% ogólnego zużycia wody (rys 1). Najrzadziej natomiast wykorzystywano pralkę. Najwięcej szarej wody w badanym okresie powstało podczas korzystania z prysznicy (ok. 9962 dm³). Natomiast największą objętość zużytej wody wodociągowej w okresie badań odnotowano podczas korzystania z miski ustępowej (15685 dm³), z której skorzystano 2990 razy. Z ogólnej objętości wody zużytej podczas użytkowania wszystkich przyborów sanitarnych wynika, że 53% wody wodociągowej używano podczas korzystania z umywalki, pralki i prysznicy, czyli przyborów będących źródłem szarej wody, a tylko 47% wody zużyto do spłukiwania miski ustępowej. Biorąc pod uwagę cały analizowany okres 6 miesięcy w badanym obiekcie uzyskano pokrycie zapotrzebowania na wodę do spłukiwania toalety wytwarzaną szarą wodą. Można więc przypuszczać, że zastosowany system nie wymagał zasilania spłuczki wodą wodociągową.

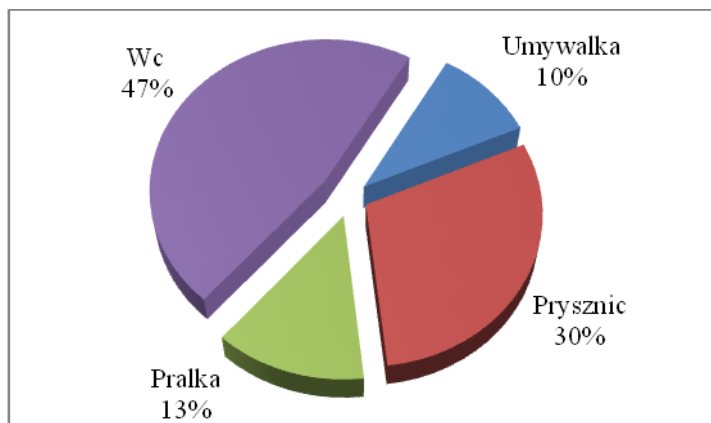
Tabela 1. Objętość szarej wody i liczba użyczeń przyborów sanitarnych w ciągu 6 miesięcy w gospodarstwie 4-os

Przybór sanitarny	Objętość szarej wody [dm ³]	Liczba użyczeń przyboru
Umywalka	3367	3823
Prysznic	9962	297
Pralka	4395	87
Razem	<u>17724</u>	---

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono znaczną różnicę między ilością wody używanej do spłukiwania miski ustępowej a danymi producenta. Według specyfikacji technicznej objętość ta powinna wynosić 3 i 6 dm³, w zależności od użytego klawisza spłukiwania. Natomiast w rzeczywistości zmierzono zużycie wynoszące odpowiednio 4,5 i 8,5 dm³. Wartości tych nie udało się zmniejszyć pomimo prób regulacji spłuczki. Rozbieżność ta miała decydujący wpływ na skumulowaną objętość używanej wody oraz stopień pokrycia zapotrzebowania na wodę do spłukiwania toalety wodą odzyskaną.

Ostatecznie na podstawie zebranych danych obliczono wskaźniki jednostkowego zużycia wody oraz częstotliwości korzystania z przyborów (tabela 2). Można stwierdzić, że w analizowanym gospodarstwie statystycznie jedna osoba korzystała z umy-

walki w ciągu doby aż 5,28 razy zużywając jednorazowo jedynie 0,88 dm³ wody, z prysznic co drugi dzień zużywając 33,54 dm³, a z pralki co ok. 8 dni zużywając średnio 50,52 dm³.



Rys. 1. Bilans zużycia wody w gospodarstwie domowym z wyłączeniem kuchni

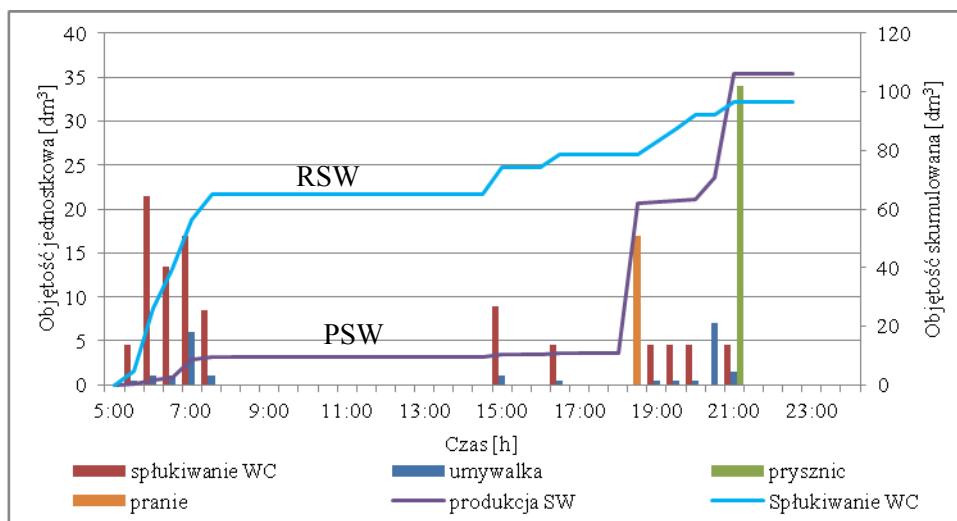
Uzyskane wartości są zbliżone do danych dostępnych w literaturze. Szeroki zakres wartości, jakie mogą przyjmować wskaźniki jednostkowego zużycia wody (np. dla umywalki może on wynosić od 3,2 do 8,7 dm³/(os·d) [8,9]), świadczy o znacznym zróżnicowaniu zużycia wody w budynkach mieszkalnych wynikającym z odmiennych przyzwyczajzeń użytkowników.

Tabela 2. Wartości wskaźników zużycia wody w 4-os gospodarstwie domowym z okresu 6 miesięcy

Rodzaj przyboru sanitarnego		Częstotliwość korzystania, użycie/(os·d)	Jednostkowe zużycie wody		
			dm ³ /użycie	dm ³ /(os·d)	dm ³ /(g.dom·d)
Umywarka	Wg tych badań	5,28	0,88	4,65	18,60
	Wg literatur.	3,80 [1]	2,00 [1]	3,20 – 8,70 [8,9]	-
Prysznic	Wg tych badań	0,41	33,54	13,75	55,04
	Wg literatur.	0,23 – 0,60 [1,5]	22,60 – 35,00 [1,5]	44,20 – 56,30 [8,9]	-
Pralka	Wg tych badań	0,12	50,52	6,06	24,28
	Wg literatur.	0,12 [5]	60 [5]	14,40 – 53,00 [8,9]	-
Wc	Wg tych badań	4,13	5,25	21,68	86,66
	Wg literatur.	3,70 – 4,10 [1,5]	8,90 – 9,50 [1,5]	14,50 – 33,00 [8,9]	-

3.2. WYKORZYSTANIE WODY ODZYSKANEJ DO SPLUKIWANIA TOALETY

Na rys. 2 i 3 przedstawiono zużycie wody podczas korzystania z poszczególnych przyborów w ciągu doby. Można zauważyć, że w dniach roboczych największe zużycie szarej wody do splukiwania toalety przypadało na godziny poranne. Natomiast najwięcej szarej wody (ponad 81%) powstawało po godzinie 18:00, kiedy to korzystano z pralki oraz prysznica. Ilość szarej wody pochodzącej z umywalki była w całym okresie niewielka i w większości przypadków wiązała się z korzystaniem z toalety. W przypadku dni wolnych od pracy rozkład zużycia wody splukiwania miski ustępowej i korzystania z umywalki był bardziej równomierny w ciągu całego dnia.

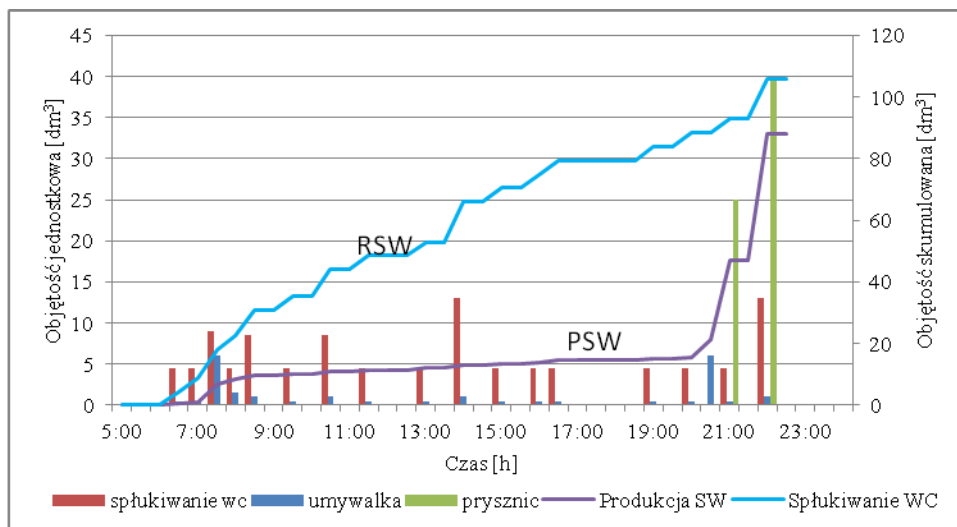


Rys. 2. Objętość jednostkowa zużywanego wody w poszczególnych przyborach sanitarnych oraz objętość produkcji i rozbioru szarej wody w czasie dnia (czwartek, interwał 30 min)

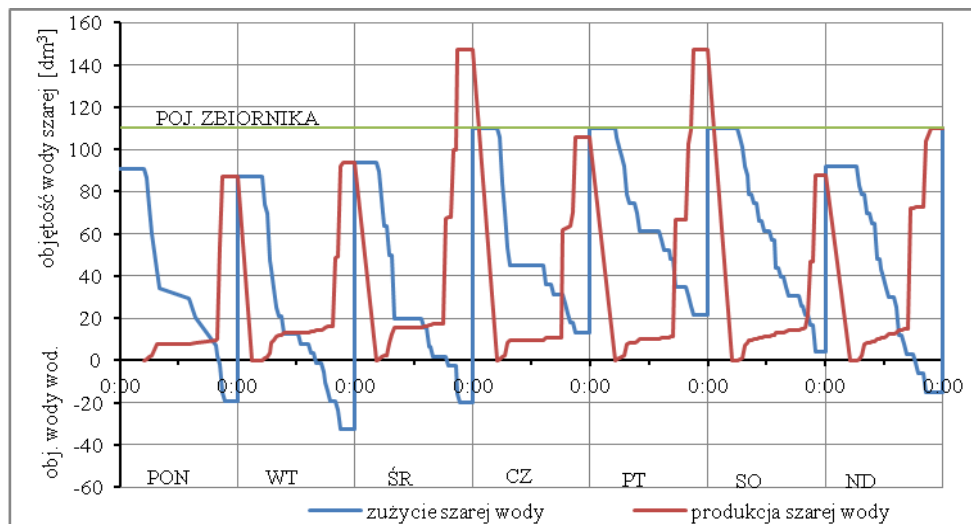
Rozpatrując przedstawione wartości skumulowane objętości szarej wody i wody wykorzystanej do splukiwania WC w wybranych dniach tygodnia (rys. 2 i 3), stwierdzono niedobór szarej wody w stosunku do objętości wody zużywanego do splukiwania toalety w ciągu doby. Obrazuje to linia produkcji szarej wody (PSW) biegnąca poniżej linii odnoszącej się do rozbioru RSW. Na podstawie zaobserwowanych różnic w okresach produkcji i rozbioru szarej wody w ciągu dnia stwierdzono, że ważnym elementem układu był zbiornik przeznaczony do gromadzenia szarej wody. Zapewniając magazynowanie szarej wody stanowił element wyrównawczy między rozbiorem a produkcją.

Stwierdzono jednak, że nie w każdym dniu tygodnia objętość szarej wody wystarczała na pokrycie zapotrzebowania na wodę do splukiwania miski ustępowej pomimo zainstalowanego zbiornika wyrównawczego. Jak wynika z przedstawionych

na rys. 4 skumulowanych objętości produkcji i zużycia szarej wody w ciągu przykładowego tygodnia, w badanym okresie występowały dni, w których odnotowano niedobór objętości szarej wody (oznaczony jako wartości ujemne na rys. 4). Spowodowane to było niewielką objętością wytworzonej szarej wody w dniu poprzedzającym oraz zwiększoną częstotliwością korzystania z miski ustępowej.



Rys. 3. Objętość jednostkowa zużywanej wody w poszczególnych przyborach sanitarnych oraz objętość produkcji i rozbioru szarej wody w czasie dnia (sobota, interwał 30 min)



Rys. 4. Zmiana objętości produkowanej i zużywanej szarej wody w czasie przykładowego tygodnia

Ponadto odnotowano również dni, w których objętość wyprodukowanej szarej wody w ciągu doby była większa niż maksymalna pojemność zastosowanego zbiornika (środa, piątek). Wówczas nadmiar wody był odprowadzany do kanalizacji poprzez przelew w zbiorniku. Jednak w większości dni w analizowanym okresie objętość odzyskanej wody nie przekraczała 110 dm³.

3.3. SKUTECZNOŚĆ OCZYSZCZANIA SZAREJ WODY

Ważnym problemem funkcjonowania dualnych instalacji wodociągowo-kanalizacyjnych jest skuteczność oczyszczania szarej wody. Nieodpowiednio oczyszczona szara woda może powodować szereg problemów eksploatacyjnych, takich jak blokowanie przewodów dystrybucyjnych, pomp czy utrudniać utrzymanie czystości misek ustępowych. Może również negatywnie wpływać na zdrowie użytkowników z uwagi na obecność mikroorganizmów chorobotwórczych, mogących pojawić się w aerozolu podczas splukiwania miski ustępowej. Dlatego należy zapewnić wysoki stopień oczyszczania oraz krótki czas przetrzymania nieoczyszczonej szarej wody. W tym celu w zainstalowanym systemie zastosowano układ kaskadowy filtrów.

Tabela 3. Stopień zatrzymania zanieczyszczeń po procesach oczyszczania szarej wody

Wskaźniki	Surowa szara woda	Filtr 100 µm + Filtr 20 µm	Stopień usuwania	Membrana kapilarna 0,02 µm	Calkowity stopień usuwania	Niemieckie wytyczne dot. jakości wody do splukiwania toalet [7]	
		oczyszczona	[%]	oczyszczona	[%]		
pH	7,33	7,29	1	7,23	1	6-9	
ChZT _{Cr} , mg O ₂ /dm ³	1240	1000	19	400	68	-	
BZT ₅ , mg O ₂ /dm ³	305	210	31	19	94	20	
Barwa, mg Pt/dm ³	820	620	24	65	92	-	
Mętność, NTU	114	56	51	0,39	100	1-2 / 20	
OWO, mg/dm ³	275	238	13	65,2	76	-	
Przewodność, µS/cm	675	670	1	600	11	-	
Detergenty mg/dm ³	anionowe	150,2	132,2	12	22,7	85	-
	niejonowe	0,08	0,06	25	0,01	88	-
Zawiesiny mg/dm ³	360	47	87	0	100	30	
Azot ogólny, mg N/dm ³	6,2	5,1	18	0	100	-	

Pierwszy etap stanowiący filtrację wstępną spełnił swoje zadanie zatrzymując głównie zawiesiny (w 87%) oraz eliminując mętność (w 51%). Zabezpieczyło to przed nadmiernym blokowaniem membrany ultrafiltracyjnej, która pozwoliła ostatecznie na

zatrzymanie zanieczyszczeń charakteryzowanych wskaźnikiem BZT₅ w 94%, mętność i zawiesiny w 100% oraz detergenty w 88%.

Z wyników, przeprowadzonych analiz fizyko-chemicznych oczyszczonej szarej wody wynika, że odzyskana woda spełniała niemieckie wytyczne [7] dotyczące wody do spłukiwania toalet po uwzględnieniu dezynfekcji.

4. WNIOSKI

1. Ze względu na przyzwyczajenia i obyczaje użytkowników, eksploatowane obiekty budowlane mają zróżnicowaną charakterystykę pod względem wskaźników zużycia wody, na co wskazały różnice pomiędzy wartościami wskaźników określonych w trakcie przeprowadzonych badań a wartościami podanymi w literaturze.
2. Ilość powstającej szarej wody pokrywała na ogół zapotrzebowanie na wodę do spłukiwania toalety.
3. Najwięcej szarej wody w całym okresie badawczym powstawało podczas korzystania z prysznicza, następnie pralki, najmniej zaś z umywalki.
4. Z uwagi na zaobserwowany niedobór szarej wody w stosunku do jej rozbioru w czasie doby istotnym elementem systemu był zastosowany zbiornik magazynujący szarą wodę. Odpowiednio dobrana objętość stanowiła bufor pomiędzy największym rozbiorem odzyskanej wody w godzinach porannych i największą jej produkcją w godzinach wieczornych.
5. W celu prawidłowego zaprojektowania systemu odzysku szarej wody należy w odniesieniu do obiektu istniejącego przeprowadzić szczegółową analizę zużycia wody, a w przypadku obiektu nowo projektowanego należy przyjąć wskaźniki pochodzące z danych literaturowych określonych dla obiektu o podobnej funkcji.
6. Określone w toku badań wskaźniki pozwolą na dokładną analizę ekonomiczną systemu i dobór wielkości urządzeń do oczyszczania szarej wody.
7. Jakość wody odzyskanej w wyniku zastosowania kaskadowego układu filtracyjnego obejmującego filtr samopłuczający, filtr polipropylenowy oraz moduł UF, spełniania wymagania określone w niemieckich wytycznych dotyczących wody przeznaczonych do spłukiwania toalety po uwzględnieniu warunku jej dezynfekcji.

Badania naukowe zostały wykonane w ramach realizacji Projektu „Innowacyjne środki i efektywne metody poprawy bezpieczeństwa i trwałości obiektów budowlanych i infrastruktury transportowej w strategii zrównoważonego rozwoju” współfinansowanego przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.

LITERATURA

- [1] ANTONOPOULOU G., KIRKOU A., STASINAKIS A.S.; *Quantitative and qualitative grey-water characterization in Greek households and investigation of their treatment using physico-chemical methods*; Science of the Total Environment; 454–455 (2013) 426–432.
- [2] DONNER E, ERIKSSON E, REVITT DM, SCHOLES L, LUTZHOFT H, LEDIN A., *Presence and fate of priority substances in domestic greywater treatment and reuse systems*, Sci Total Environ (2010) 408:2444–51.
- [3] GHISI, E., FERREIRA, D.F., *Potential for potable water savings by using rainwater and grey-water in a multi-storey residential building in southern Brazil*, Build. Environ. (2007) 42, 2512-2522.
- [4] JODŁOWSKI A., DOBRZAŃSKI M.; *Zastosowanie filtrów narurowych i membran ultrafiltracyjnych do oczyszczania wody z prania*; IV Ogólnopolska konferencja naukowo-techniczna „Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody”; Gliwice 2013: 3: 199-209.
- [5] MUTHUKUMARANA S., BASKARANA K., SEXTON N.; *Quantification of potable water savings by residential water conservation and reuse – A case study*; Resources, Conservation and Recycling; 55 (2011) 945– 952.
- [6] MOURAD K.A., BERNDTSSON J.C., BERNDTSSON R.; *Potential fresh water saving using greywater in toilet flushing in Syria*; Journal of Environmental Management; 92 (2011) 2447-2453.
- [7] WHEATLEY, A. D., SURENDRAN, S.; *Grey water reclamation for non-potable reuse*; J. CIWEM, 12 (1998), 406-413.
- [8] WILLIS R., STEWART R.A., GIURCO D.P., TALEBPOUR M.R., MOUSAVINEJAD A.; *End use water consumption in households: impact of socio-demographic factors and efficient devices*; Journal of Cleaner Production; xxx (2011) 1-9.
- [9] WILLIS R., STEWART R.A., PANUWATWANICH K., CAPATI B., GIURCO D.; *Gold Coast domestic water end use study*; Water: Journal of Australian Water Association; 36 (2009) 79-85.

GREY WATER TREATMENT FROM THE HOUSEHOLD

The research aimed to determine the volume of grey water produced in the selected household, assess the possibility of covering demand for water for flushing the toilet with water recovered and verify the effectiveness of the proposed treatment system. The research was carried out using an plumbing system in a 4-person family building. Grey water from sinks, washing machines and showers were accumulated and subjected to the treatment in the system consisted of pre-filtration and ultrafiltration. Investigations were carried within 6 months. Recovered water posed the possibility of re-using for flushing the toilet.

Dorota DOMARADZKA, Urszula GUZIK, Danuta WOJCIESZYŃSKA*

BIOTRANSFORMACJA NAPROKSENU PRZEZ SZCZEP *PSEUDOMONAS STUTZERI*

Szczep *Pseudomonas stutzeri* wykazywał zdolność do biotransformacji 6 mg/l naproksenu w ciągu 35 dni. W hodowli gdzie jedynym źródłem węgla i energii był badany lek obserwowano ok. 32% ubytek związku, natomiast w hodowlach kometabolicznych z fenolem i glukozą wynosił on odpowiednio 37% i 59%. Ponadto oznaczono enzymy biorące udział w biotransformacji związków aromatycznych. Stwierdzono aktywność 3 enzymów z pośród 8 badanych, które brały udział w transformacji naproksenu w hodowlach kometabolicznych zarówno z fenolem, jak i z glukozą: monooksygenazy fenolowej, 1,2-dioksygenazy hydroksyhydrochinonowej i 1,2-dioksygenazy gentyzynowej. Na tej podstawie zaproponowano transformacje leku poprzez etapy hydroksylacji i rozszczepienia pierścienia aromatycznego.

1. WSTĘP

Naproksen (kwas 2-(6-metoksynaftaleno-2-ilo)propionowy) jest związkiem dwupierścieniowym, pochodną kwasu arylopropionowego i należy do zróżnicowanej pod względem chemicznym grupy niesterydowych leków przeciwzapalnych (NLPZ) dostępnych bez recepty. Ze względu na łatwą dostępność jak i duże zapotrzebowanie na leki o działaniu przeciwbólowym, przeciwgorączkowym i przeciwzapalnym, w ostatnich latach obserwuje się wzrost ich produkcji i sprzedaży. Skutkiem tego jest zanieczyszczenie wód powierzchniowych, podziemnych oraz wody przeznaczonej do picia. Można wyróżnić wiele dróg przedostawania się tych związków do środowiska wodnego, a głównym źródłem tych farmaceutyków są ścieki [1, 25, 31]. NLPZ występujące w środowisku mogą akumulować się w tkankach organizmów, prowadząc do zaburzenia pracy ich organów, dlatego najbardziej niebezpieczna jest długotrwała ekspozycja na działanie tych farmaceutyków nawet w małych dawkach [28]. Naproksen będąc stosunkowo trwałym związkiem chemicznym

* Uniwersytet Śląski, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Katedra Biochemii, ul. Jagiellońska 28, 40-032 Katowice

nie jest całkowicie eliminowany podczas procesów oczyszczania ścieków w oczyszczalni. Metody fizyko-chemiczne skutecznie eliminują naproksen, jednak prowadzą do akumulacji półproduktów – szczególnie hydroksylowanych pochodnych, które są bardziej toksyczne od związku wyjściowego [3, 12, 21]. Alternatywą jest więc jego biologiczna degradacja. Dotychczas poznano jedynie organizmy, które skutecznie transformują naproksen. Należą one przede wszystkim do grzybów białej zgnilizny [17, 23]. Ze względu na coraz większe stężenie naproksenu w środowisku (w wodach powierzchniowych Polski jego stężenie waha się od 0,08 do 0,75 $\mu\text{g/l}$ [13]) i brak skutecznych metod jego eliminacji podjęto badania nad biotransformacją naproksenu przez szczep *Pseudomonas stutzeri*.

2. METODYKA BADAŃ

2.1. PROWADZENIE HODOWLI BAKTERYJNYCH

W badaniach nad biotransformacją naproksenu zastosowano Gram-ujemną pałeczkę *Pseudomonas stutzeri*, pozyskaną z Instytutu Immunologii i Terapii Doświadczalnej PAN we Wrocławiu, ze względu na zdolność tego szczepu do degradacji naftalenu, którego pochodną jest naproksen [19]. Bakterie namnażano jak i adaptowano do wzrastających stężeń naproksenu w pożywce bulionowej (BIOMED, Warszawa), a następnie przenoszono do kolb o objętości 1000 ml zawierających 500 ml pożywki mineralnej o składzie: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - 3,78 g/l; KH_2PO_4 - 0,5 g/l; NH_4Cl - 5,0 g/l; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 0,2 g/l; ekstrakt drożdżowy - 0,01 g/l i pH 7,1-7,3. Jako źródło węgla i energii, w hodowlach monosubstratowych, stosowano naproksen (SIGMA-ALDRICH; USA) w stężeniu 6 mg/l, natomiast w hodowlach kometabolicznych 282 mg/l fenolu lub 1 mg/l glukozy. Naproksen do hodowli dodawano jednorazowo w ilości 6 mg/l, natomiast odpowiednią dawkę glukozy lub fenolu wprowadzano co 7 dni. Równocześnie założono hodowlę abiotyczną, w której badany szczep poddano sterylizacji. Do tak przygotowanej hodowli, wprowadzano naproksen w stężeniu 6 mg/l. Hodowle prowadzono przez 35 dni w 30°C w warunkach wytrząsania - 130 rpm. Co siedem dni oznaczano gęstość hodowli, przez pomiar absorbancji światła przy długości fali $\lambda=600$ nm (OD_{600}), stężenie substratów wzrostowych (glukozy lub fenolu), oraz stężenie naproksenu. Jeśli wartość OD_{600} była większa lub równa 0,8 to do hodowli nie dodawano substratu wzrostowego. Ponadto w 35 dniu prowadzenia hodowli oznaczano enzymy zaangażowane w biotransformację naproksenu.

2.2. OZNACZENIE STĘŻENIA SUBSTRATÓW IZOLACJA I OZNACZENIE AKTYWNOŚCI ENZYMÓW

Stężenie naproksenu w hodowli oznaczano metodą HPLC w odwróconym układzie faz. W tym celu pobierano 1,5 ml hodowli bakteryjnej i odwirowywano. Przygotowaną

próbkę analizowano z użyciem chromatografu cieczowego firmy Merck, wyposażonego w kolumnę kapilarną LiChrospher® RP-18 (250x4mm) i przedkolumnę LiChroCART® 250-4 Nucleosil 5 C 18 oraz detektor UV/VIS typu DAD. Objętość nastrzyku na kolumnę wynosiła 10 µl. Faza ruchoma zawierała kwas octowy oraz 50% v/v acetonitryl. Detekcję związku obserwowano przy długości fali $\lambda=260$ nm i czasie retencji 2,30 min. Stężenie fenolu oznaczano metodą z *p*-nitroaniliną [15], natomiast stężenie glukozy metodą Miller'a [18].

2.3. OZTYNACZENIE AKTYWNOŚCI ENZYMÓW

Izolację enzymów zaangażowanych w biotransformację naproksenu przeprowadzono metodą Hegeman'a [10]. Stężenie białka w surowej frakcji enzymatycznej oznaczano metodą Bradford [4]. Aktywności enzymów oznaczano odpowiednio: monoooksygenazę fenolową – metodą Lechner'a [14], dioksygenazę naftalenową – metodą Cidaria [5], 1,2-dioksygenazę hydroksyhydrochinonową – metodą Wei [27], 1,2-dioksygenazę katecholową i 2,3-dioksygenazę katecholową – metodą Hegeman'a [10], 1,2-dioksygenazę gentyzynową – metodą Feng [7], 4,5-dioksygenazę protokatechową – metodą Stanier i Ingraham [26] oraz 3,4-dioksygenazę kwasu protokatechowego – metodą Hou [11].

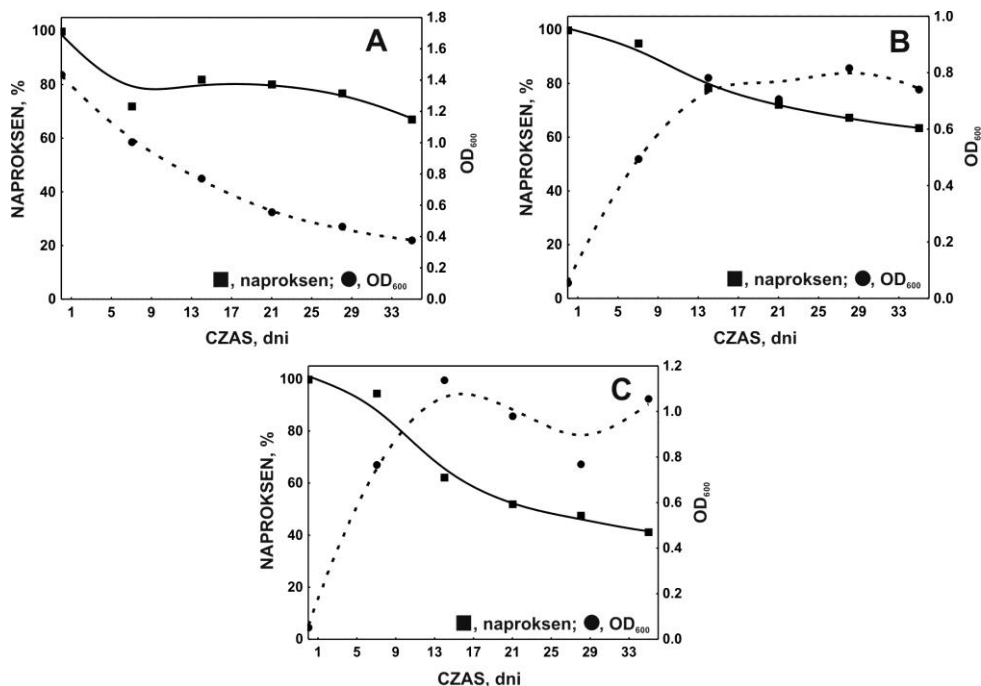
3. WYNIKI I DYSKUSJA

W wyniku przeprowadzonych badań wykazano, że szczep *Pseudomonas stutzeri* transformował 32,59% naproksenu (hodowla monosubstratowa), w ciągu 35 dni (rys. 1A.). Ze względu na obserwowaną w środowisku naturalnym fotodegradację leku [29] równocześnie prowadzono kultury abiotyczne. Nie obserwowano w nich spadku stężenia naproksenu, co wskazywało, że jego ubytek w hodowlach z żywymi bakteriami zachodził w całości na drodze biologicznego utleniania. W hodowli monosubstratowej równocześnie zaobserwowano spadek gęstości bakterii, co świadczyło o tym, że naproksen nie był wystarczającym źródłem węgla i energii w stężeniu 6 mg/l dla szczepu *Pseudomonas stutzeri*.

Ze względu na spadek biomasy zastosowano hodowle kometaboliczne z fenolem lub glukozą jako substratami wzrostowymi. Kometabolitem w tych układach był naproksen. Zasadność stosowania takich układów wynika z faktu, że w warunkach naturalnych ksenobiotyki występują w obecności innych związków, zarówno toksycznych jak i nie toksycznych, które mogą stanowić dodatkowe źródło węgla. Substrat wzrostowy przyczynia się do przyrostu biomasy hodowli, co zwiększa zdolności biotransformacyjne, a także może wpłynąć na zmniejszenie toksycznego oddziaływania ksenobiotyku [6,24]. Ze względu na obecność struktury aromatycznej zastosowano jako substrat wzrostowy fenol. Obecność tego związku w badanych układach mogła przyczynić się do indukcji enzymów zaangażowanych w rozkład struktury aromatycznej, co w kon-

sekwencji prowadziło do wydajniejszej biotransformacji naproksenu. Drugim z zastosowanych substratów wzrostowych była glukoza. Spodziewano się, że w obecności tego łatwo przyswajalnego źródła węgla, będzie dochodzić do szybkiego wzrostu badanego szczepu oraz do syntezy kofaktorów niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania enzymów zaangażowanych w procesy transformacji. Ponadto zastosowanie substratu o całkowicie odmiennej strukturze od kometabolitu uniemożliwia zachodzenie efektu inhibicji kompetycyjnej, do którego może dochodzić podczas konkurencji o miejsce aktywne enzymu pomiędzy substratem wzrostowym, a kometabolitem o podobnej budowie. Stymulacja biotransformacji niesterydowych leków przeciwpalnych, w tym naproksenu, w obecności glukozy była wcześniej obserwowana w hodowlach kometabolicznych z udziałem *Phanerochaete chrysosporium* [23].

Pseudomonas stutzeri wykazywał większą zdolność do transformacji naproksenu w układach kometabolicznych niż w monosubstratowych. W hodowli z fenolem naproksen był eliminowany w 36,59% (rys. 1B.), natomiast w układzie z glukozą w 58,75% (rys. 1C.). Mniejsza wydajność biotransformacji naproksenu w układzie z fenolem, w porównaniu z układami prowadzonymi w obecności glukozy, była najprawdopodobniej spowodowana konkurencją o miejsce aktywne enzymu. W wyniku zastosowania układów kometabolicznych zaobserwowano stały wzrost hodowli bakteryjnych w badanych układach.



Rys. 1. Biotransformacja naproksenu przez *Pseudomonas stutzeri* (A – hodowla monosubstratowa, B – hodowla kometaboliczna z fenolem, C – hodowla kometaboliczna z glukozą)

W badaniach podjęto także próbę identyfikacji enzymów zaangażowanych w biotransformację badanego leku. W tym celu przeprowadzono izolację i oznaczono aktywność ośmiu najczęściej indukowanych enzymów podczas biotransformacji struktury aromatycznej, w hodowlach z fenolem oraz glukozą. Nie przeprowadzono izolacji enzymów z hodowli monosubstratowej ze względu na niską biomasę bakterii. W tabeli 1 przedstawiono aktywność właściwą czterech spośród 8 badanych biokatalizatorów.

Tabela 1. Aktywność właściwa wybranych enzymów degradacyjnych indukowanych podczas biotransformacji naproksenu w hodowlach kometabolicznych z fenolem lub glukozą

Badany enzym	Aktywność właściwa enzymu [U/mg]	
	fenol+naproksen.	glukoza+naproksen
monooksygenaza fenolowa	22,02±2,4	25,32±4,9
1,2-dioksygenaza hydroksyhydrochinonowa	470,72±9,4	45,95±15,5
2,3-dioksygenaza katecholową	426,75±58,6	0,0±0,0
1,2-dioksygenaza gentyzynowa	20,91±8,4	189,39±0,0

W hodowlach nie stwierdzono aktywności pozostałych czterech enzymów: dioksygenazy naftalenowej, zaangażowanej w dihydroksylację związków aromatycznych, 1,2-dioksygenazy katecholowej, enzymu zaangażowanego w rozszczepienie intardiolowe hydroksylowanych związków aromatycznych, takich jak katechol, do kwasu *cis,cis*-mukonowego, 3,4-dioksygenazy kwasu protokatechowego, rozszczepiającej strukturę kwasów aromatycznych pomiędzy 3 i 4 węglem pierścienia oraz 4,5-dioksygenazy protokatechowej, enzymu katalizującego rozszczepienie kwasu protokatechowego oraz jego pochodnych w pozycji 4,5 [2, 8, 16, 26]. Zazwyczaj w biotransformacji ksenobiotyków pierwszym etapem jest hydroksylacja pierścienia aromatycznego, który następnie ulega rozszczepieniu z udziałem odpowiednich dioksygenaz rozszczepiających [20]. Oznaczona aktywność enzymów sugeruje, że za hydroksylację pierścienia aromatycznego naproksenu w hodowli *Pseudomonas stutzeri* odpowiada monooksygenaza fenolowa, której aktywność wykazano zarówno w hodowli kometabolicznej z fenolem jak i z glukozą. W następnym etapie badany lek ulega rozszczepieniu, o czym świadczy wysoka aktywność enzymów rozszczepiających: intradiolowej 1,2-dioksygenazy hydroksyhydrochinonowej oraz ekstradiolowej 1,2-dioksygenazy gentyzynowej. W hodowli z fenolem i naproksem obserwowano dodatkowo aktywność ekstradiolowej 2,3-dioksygenazy katecholowej, której aktywności nie stwierdzono w hodowli z glukozą i naproksem, co sugeruje rozkład fenolu drogą ekstradiolową do aldehydu 4-hydroksymukonowego.

W trakcie prowadzenia hodowli analizowano również uzyskiwane chromatogramy. W hodowli z glukozą zaobserwowano pojawienie się dodatkowych pików świadczących o pojawieniu się intermediatów rozkładu naproksenu (tab.2).

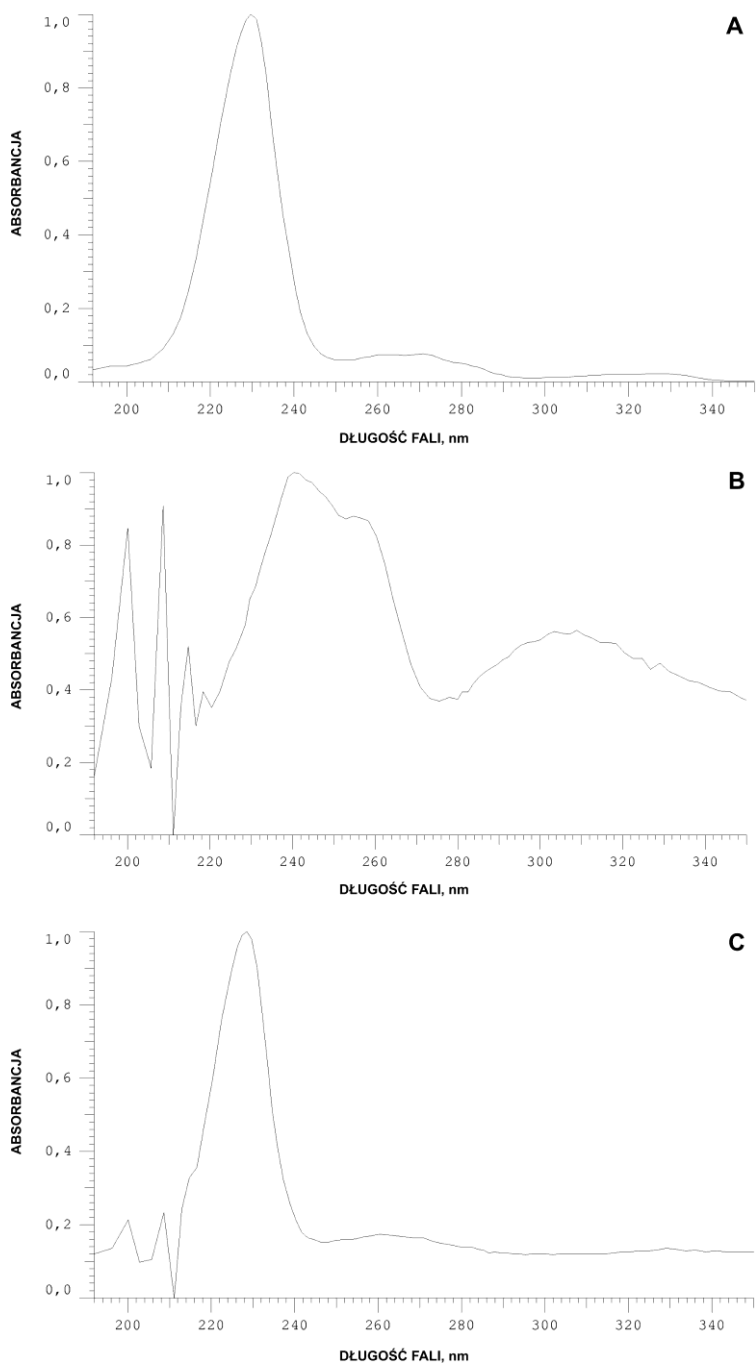
Tabela 2. Zmiany powierzchni pików produktów pośrednich rozkładu naproksenu pojawiających się w czasie prowadzenia hodowli kometabolicznych z glukozą (detekcja przy $\lambda=260$ nm)

Czas, dzień	Powierzchnia pików dla metabolitu 1 o czasie retencji RT = 3,28 min	Powierzchnia pików dla metabolitu 2 o czasie retencji RT = 2,05 min
7	23310	7110
14	-	4220
21	-	5180
28	-	3390
35	-	1580

Pierwszy identyfikowany produkt o czasie retencji RT = 3,28 min wykazano w pierwszym tygodniu badań. Obecności tego związku nie obserwowano w 14 dniu hodowli, co świadczy o biotransformacji tego intermediatu. Drugi metabolit o czasie retencji RT = 2,05 min pojawił się w pierwszym tygodniu, a w kolejnych następowało zmniejszenie jego stężenia w hodowli. Analiza uzyskanych widm i czasów retencji obserwowanych metabolitów wskazuje na ich podobną do naproksenu strukturę i właściwości fizykochemiczne (rys.2.), stąd sugeruje się, że szczep *P. stutzeri* przeprowadza biotransformację naproksenu do intermediatów o nieznacznie zmienionej budowie.

W hodowli z fenolem obserwowano zmniejszanie powierzchni pików naproksenu, co wskazuje na jego biotransformację. Podczas zastosowanych warunków rozdziału nie obserwowano dodatkowych pików, co prawdopodobnie może być związane z inną strukturą i właściwościami fizykochemicznymi powstających intermediatów.

Z dostępnej literatury wiadomo, że naproksen może być biotransformowany przez grzyby białej zgnilizny: *Trametes versicolor* i *Phanerochaete chrysosporium*. Grzyby białej zgnilizny syntetyzują enzymy ligninolityczne (lakazy, peroksydazy) oraz wewnątrzkomórkowy cytochrom P-450, które prawdopodobnie odgrywają rolę w biotransformacji naproksenu [17,23]. Podczas prowadzenia hodowli *Trametes versicolor* z naproksemem Marco-Urrea i in. [17] obserwowali pojawienie się dwóch metabolitów leku: 6-O-desmetylonaproksenu oraz 1-(6-metoksynaftalen-2-ilo) etanonu. Pierwszy metabolit powstawał w wyniku hydroksylacji z udziałem cytochromu P-450, natomiast drugi pojawiał się w układach z komercyjną lakazą. W trakcie dalszego prowadzenia hodowli oba metabolity zanikały. Na tej podstawie autorzy zasugerowali całkowity rozkład naproksenu pomimo, iż nie wykazano rozszczepienia pierścienia aromatycznego [17].



Rys. 2. Widmo naproksenu (A) oraz widma metabolitu 1 (B) i metabolitu 2 (C) uzyskane w trakcie analizy chromatograficznej z zastosowaniem detektora DAD

Rodarte-Morales i in. [23] w trakcie kometabolicznej hodowli *Phanerochaete chrysosporium*, w obecności glukozy jako substratu wzrostowego, obserwowali pojawienie się dwóch niezidentyfikowanych metabolitów naproksenu. Kluczowym enzymem biorącym udział w biotransformacji leku według autorów była peroksydaza manganowa [23]. Naproksen transformują również grzyby z rodzaju *Cunninghamella* (*Cunninghamella blakeslesna*, *Cunninghamella echinulata*, *Cunninghamella elegant*). Zhong i in. [30] wykazali, że w proces przekształcania naproksenu przez te grzyby zaangażowany jest układ enzymatyczny analogiczny do ssaczego systemu detoksykacji, o czym świadczą obecność 6-O-desmetylonaproksenu oraz siarczaniu 6-O-desmetylonaproksenu, produktów reakcji z udziałem odpowiednio cytochromu P-450 oraz transferazy siarczaniowej [30]. 6-O-desmetylonaproksen identyfikowano również w osadzie czynnym, prowadzonym w układzie kometabolicznym z naprokse- nem i mlekiem w proszku oraz monosubstratowej w hodowli z naprokse- nem szczepu *Aspergillus niger* [9,22]. W hodowli *Aspergillus niger* oznaczono również dwa wcześniej nieznanne metabolity naproksenu: 7-hydroksynaproksen oraz 7-hydroksy-6-O-desmetylonaproksen [9]. Na podstawie analizy dostępnej literatury można stwierdzić, że procesy przekształcania naproksenu prowadzą do jego pochodnych o strukturze aromatycznej i są prowadzone jedynie przez grzyby. Nie opisano dotychczas szczepów bakterii zaangażowanych w procesy biotransformacji/biodegradacji naproksenu jak również pełnego rozkładu tego związku w układach biologicznych. Przedstawiona praca jest pierwszym doniesieniem dotyczącym udziału czystego szczepu *Pseudomonas stutzeri* w procesach przekształcania naproksenu. Obecność enzymów rozszczepiających strukturę aromatyczną może sugerować pełny rozkład tego leku, jednak aby stwierdzić to jedno- znaczenie niezbędna jest identyfikacja powstających produktów pośrednich.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2013/09/B/NZ9/00244.

LITERATURA

- [1] BENOTTI M.J., TRENHOLM R.A., VANDERFORD B.J., HOLADY J.C., STANFORD B.D., SNYDER S.A., *Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water*, Environmental Science and Technology, 2009, Vol. 3, No. 43, 597-603.
- [2] BOROWSKI T., SIEGBAHN P.E.M., *Mechanism for catechol ring cleavage by non-heme iron intradiol dioxygenases: a hybrid DFT study*, Journal of the American Chemical Society, 2006, Vol. 39, No. 128, 12941-12953.
- [3] BOYD G.R., ZHANG S., GRIMM D.A., *Naproxen removal from water by chlorination and bio-film processes*, Water Research, 2005, Vol. 4, No. 39, 668-676.
- [4] BRADFORD M.M., *A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding*, 1976, Analytical Chemistry, Vol. 7, No. 72, 248-254.

- [5] CIDARIA D., DEIDDA F., BOSETTI A., *A rapid method for naphthalene dioxygenase assay in whole cell of naphthalene cis-dihydrodiol dehydrogenase blocked Pseudomonas fluorescens: screening of potential inducers of dioxygenase activity*, 1994, Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 41, No. 6, 689-693.
- [6] EL-SAYED A.B.D., EL-HAMEID SHALABY M., *Biological degradation of substrate mixtures composed of phenol, benzoate and acetate by Burkholderia capacia G4*, [w:] Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Facultat, Technischen Universitat Carolo-Wilhemina, Braunschweig 2003, 1-142.
- [7] FENG Y., KHOO H.E., POCH C.L., *Purification and characterization of gentisate 1,2-dioxygenases from Pseudomonas alcaligenes NCBI 9867 and Pseudomonas putida NCBI 9869*, 1999, Applied and Environmental Microbiology, Vol., 65, No. 3, 946-950.
- [8] HAIGLER B.E., GIBSON D.T., *Purification and properties of NADH-ferredoxin_{NAD} reductase, a component of naphthalene dioxygenase from Pseudomonas sp. strain NCIB 9816*, 1990, Journal of Bacteriology, Vol. 172, No. 1, 457-464.
- [9] HE A., ROSAZZA J.P.N., *Microbial transformations of S-naproxen by Aspergillus niger ATCC 9142*, 2003, Pharmazie, Vol., 58, No. 6, 420-422.
- [10] HEGEMAN G.D., *Synthesis of the enzymes of the mandelate pathway by Pseudomonas putida*, 1966, Journal of Bacteriology, Vol. 91, No. 3, 1161-1167.
- [11] HOU C.T., LILLARD M.O., SCHWARTZ R.D., *Protocatechuate 3,4-dioxygenase from Acinetobacter calcoaceticus*, 1976, Biochemistry, Vol. 15, No. 3, 582-588.
- [12] ISIDORI M., LAVORGNÀ M., NARDELLI A., PARRELLA A., PREVITERA L., RUBINO M., *Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products*, 2005, Science of the Total Environment, Vol. 348, No. 1-3, 93-101.
- [13] KOWALSKI B., *Oznaczanie wybranych leków z różnych grup terapeutycznych w wodach powierzchniowych z zastosowaniem technik chromatograficznych*, [w:] Rozprawa doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 2011, 6-122.
- [14] LECHNER U., BAUMBACH R., BECKER D., KITUNEN V., AULIG G., SALKINOJASALONEN M., *Degradation of 4-chloro-2-methylphenol by an activated sludge isolate and its taxonomic description*, 1995, Biodegradation Vol. 6, No. 2, 83-92.
- [15] ŁURIE J.J., RYBNIKOVA A.J. *Chimiczeskij analiz proizvodstvennyh stocznyh vod* Goschimizat, Moskwa 1968.
- [16] MAMPEL J., PROVIDENTI M.A., COOK A.M., *Protocatechuate 4,5-dioxygenase from Comamonas testosteroni T-2: biochemical and molecular properties of a new subgroup within class III of extradiol dioxygenases*, 2005, Archives of Microbiology, Vol. 183, No. 2, 130-139.
- [17] MARCO-URREA E., PÉREZ-TRUJILLO M., BLÁNQUEZ P., VICENT T., CAMINAL G., *Biodegradation of the analgesic naproxen by Trametes versicolor and identification of intermediates using HPLC-DAD-MS and NMR*, 2010, Bioresource Technology, Vol. 101, No. 7, 2159-2166.
- [18] MILLER G.L., *Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar*, 1959, Analytical Chemistry, Vol. 31, No.3, 426-428.
- [19] MROZIK A., ŁABUŹEK S., PIOTROWSKA-SEGET S., *Changes in fatty acid composition in Pseudomonas putida and Pseudomonas stutzeri during naphthalene degradation*, 2005, Microbiological Research, Vol. 160, No2, 149-157.
- [20] NAIR C.I., JAYACHANDRAN K., SHASHIDHAR S., *Biodegradation of phenol*, 2008, African Journal of Biotechnology, Vol. 7, No. 25, 4951-4958.
- [21] NAKADA N., SHINOHARA H., MURATA A., KIRI K., MANAGAKI S., SATO N., TAKADA H., *Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant*, 2007, Water Research, Vol. 41, No. 19, 4373-4382.

- [22] QUINTANA J.B., WEISS S., REEMTSMA T., *Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by membrane bioreactor*, 2005, Water Research, Vol. 39, No. 12, 2654-2664.
- [23] RODARTE-MORALES A.I., FEIJOO G., MOREIRA M.T., LEMA M.J., *Biotransformation of three pharmaceutical active compounds by the fungus Phanerochaete chrysosporium in a fed batch stirred reactor under air and oxygen supply*, 2012, Biodegradation, Vol. 23, No. 1, 145-156.
- [24] SCHMIDT S., SCOW K., ALEXANDER M., *Kinetics of p-nitrophenol mineralization by a Pseudomonas sp.: effects of second substrates*, 1987, Applied and Environmental Microbiology, Vol. 53, No. 11, 2617-2623.
- [25] SOSNOWSKA K., STYCZKO-GROCHOWIAK K., GOŁAS J., *Leki w środowisku – źródła przemiany, zagrożenia*, Krakowska Konferencja Młodych Uczonych, 2009, 395-404.
- [26] STANIER R.Y., INGRAHAM J.L., *Protocatechuic acid oxidase*, 1954, The Journal of Biological Chemistry, Vol. 210, No. 2, 799-808.
- [27] WEI M., ZHANG J.J., LIU H., ZHOU N.Y., *para-Nitrophenol 4-monoxygenase and hydroxyquinol 1,2-dioxygenase catalyze sequential transformation of 4-nitrocatechol in Pseudomonas sp. strain WBC-3*, 2010, Biodegradation Vol. 21, No. 6, 915-921.
- [28] YOUNG Z., SVEN-WE G., CARMEN G., *Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies*, 2008, Chemosphere, Vol. 73, No. 8, 1151-1161.
- [29] YU-CHEN L.A., REINHARD M., *Photodegradation environmental of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water*, 2005, Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 24, No. 6, 1303-1309.
- [30] ZHONG Z.D.F., SUN L.L., HUANG H.H., *Microbial transformation of naproxen by Cunninghamella species*, 2003, Acta Pharmacologica Sinica, Vol. 24, No. 5, 442-447.
- [31] <http://www.drugbank.ca/>

BIOTRANSFORMATION OF NAPROXEN BY *PSEUDOMONAS STUTZERI* STRAIN

Pseudomonas stutzeri strain transformed 6 mg/l naproxen during 35 days. It was observed 32% transformation of drug in culture where naproxen was carbon and energy source. Whereas naproxen was eliminated of 37% and 59% in phenol and glucose cometabolic cultures, respectively. Moreover it was indicated enzymes take part in biotransformation of the drug: phenol monoxygenase, hydroxyquinol 1,2-dioxygenase and gentisate 1,2-dioxygenase. It was proposed that biotransformation of naproxen by *Pseudomonas stutzeri* proceeded by hydroxylation and aromatic ring cleavage.

Nina DOSKOCZ, Monika ZAŁĘSKA-RADZIWIŁŁ*

OCENA ODDZIAŁYWANIA NANOCZĄSTEK ZrO_2 NA WZROST RZĘSY WODNEJ *LEMNA MINOR*

Wzrost produkcji nanomateriałów oraz ich szerokie wykorzystanie przyczynia się do rozprzestrzeniania nanocząstek w środowisku. Z opublikowanych danych wynika, iż są one stabilne w wodzie, wysoce reaktywne a ich niewielkie wymiary umożliwiają szybką penetrację do tkanek i narządów, stąd też mogą wywoływać szkodliwe efekty u organizmów wodnych i lądowych. W pracy zbadano ekotoksyczność nanocząstek tlenku cyrkonu w stosunku do rzęsy wodnej *Lemna minor* (rzęsa drobna). Badania przeprowadzono w zakresie stężeń od 500 mg/l do 0,34 mg/l. Wykazano, iż nanocząstki tlenku cyrkonu wpływały szkodliwie na wzrost rzęsy drobnej *Lemna minor*. W najwyższych badanych stężeniach (500–3,9 mg/l) badane nanocząstki hamowały zarówno wzrost liczby listków jak również i ich powierzchnię. Wyznaczona wartość stężenia EC_{50} po 168h dla nano- ZrO_2 w stosunku do powierzchni listków rośliny wynosiła 277 mg/L, natomiast w stosunku do liczby listków > 500 mg/L. Dodatkowo, w zakresie stężeń 1,9–0,9 mg/l zaobserwowano niewielką stymulację wzrostu rzęsy drobnej *Lemna minor* w obecności badanego nanozwiązku. Uzyskane wyniki wskazują także, iż badany nanozwiązek w stosunku do rzęsy drobnej *Lemna minor* jest bardziej toksyczny od tego samego związku w „makro” postaci. Wskazuje to, że forma nano danej substancji może wskazywać inne właściwości i stanowić dużo większe zagrożenie dla środowiska niż ta sama substancja w dużej formie

1. WSTĘP

Szybki rozwój nanotechnologii zwiększa ryzyko uwalniania nanomateriałów do środowiska podczas ich produkcji czy stosowania [4, 19, 8]. Nanocząstki (NP) dzięki swoim wyjątkowym właściwościom chemicznym i fizycznym stały się atrakcyjnym materiałem dla zastosowań komercyjnych, w ochronie środowiska i energetyce czy terapeutycznych. Wykorzystuje się je m.in. do produkcji bardziej wydajnych i opłacalnych technologii produkcji energii jak ogniw słonecznych, ogniw paliwowych, baterii, biopaliwa. W ochronie środowiska nanocząstki są wykorzystywane w proce-

* Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Zakład Biologii ul. Nowowiejska 20, 00-653 Warszawa, nr tel. (22) 2347903, nina.chrzanowska@is.pw.edu.pl, monika.radziwill@is.pw.edu.pl

sach oczyszczania ścieków i uzdatniania wody, czy zmniejszenia emisji zanieczyszczeń. W medycynie stosuje się je, jako nośniki leków, w produkcji narzędzi chirurgicznych, testów diagnostycznych. Znajdują również zastosowanie w produkcji farb, różnego rodzaju powłok antybakteryjnych, katalizatorów, filtrów słonecznych kremów, różnych środków przeciwbakteryjnych. Tak powszechne stosowanie nanocząstek wzbudziło szereg obaw dotyczących zagrożeń zarówno dla środowiska jak i dla ludzi [15]. Nanocząstki ze względu na swoje niewielkie rozmiary i wysoką reaktywność, w porównaniu z cząstkami o większych rozmiarach mają zupełnie inny profil toksyczności [5].

Stąd też trudne do przewidzenia są skutki ekologiczne, jakie mogą wywołać. Konieczne są, więc szeroko zakrojone badania ekotoksykologiczne nanomateriałów, które nie tylko przyczynią się do zapewnienia bezpieczeństwa zastosowań nanotechnologii, ale pomogą również opracować materiały, najmniej szkodliwe dla organizmów [3].

Obecnie pojawiają się dane dotyczące ekotoksyczności nanocząstek w stosunku do takich organizmów jak: bakterie, glony i ryby, zooplankton czy rośliny wyższe. Wykazano m.in., iż nanocząstki TiO_2 hamowały wzrost glonów, skorupiaków *Daphnia magna* oraz powodowały zaburzenia reprodukcji *Danio rerio* [17, 20, 22].

Dane dotyczące toksyczności nanocząstek w stosunku do roślin, nadal są jednak nieliczne [14]. Rośliny stanowią zasadnicze elementy wszystkich ekosystemów i odgrywają kluczową rolę w losach i transporcie nanocząstek w środowisku i mogą być przyczyną ich bioakumulacji w łańcuchu pokarmowym [16, 6]. Wpływ NP na procesy fizjologiczne roślin są bardzo istotne do oceny bezpieczeństwa stosowanych materiałów.

Ograniczona liczba publikacji odnośnie fitotoksyczności wykazała zróżnicowany wpływ nanocząstek na rośliny wyższe. Stwierdzono m.in., że mieszanina nanokrztenu (SiO_2) i ditlenku tytanu (TiO_2) w niskich stężeniach, powodowała przyspieszenie kiełkowania i wzrostu soi [11], z kolei badania przeprowadzone przez Song i wsp. (2012) wykazały, że nanocząstki ditlenku tytanu w niskich stężeniach stymulowały wzrost *Lemna minor*, natomiast w wysokich stężeniach hamowały wzrost tych roślin [18]. Stwierdzono również, że nanocząstki tlenu glinu znacznie zwiększały biomasę *L. minor*, przy czym dodatkowo zaobserwowano zmiany morfologiczne m.in. zwiększenie długości korzeni, liczby liści oraz zwiększona wydajność fotosyntezy [12].

Celem w niniejszej pracy, było badanie fitotoksyczności nanocząstek tlenu cyrkonu (nano- ZrO_2) w odniesieniu do rzęsy drobnej *Lemna minor*. Rzęsa drobna jest odpowiednią rośliną do oceny ekotoksyczności związków chemicznych. Jest rośliną słodkowodną, szeroko rozpowszechnioną na świecie. Należy do organizmów łatwo przystosowujących się do zmieniających się warunków środowiska. Z drugiej strony jest wrażliwa na zanieczyszczenia substancjami toksycznymi. Cechami, które sprawiają, że jest ona organizmem bardzo wygodnym w badaniach laboratoryjnych są jej małe rozmiary, prosta budowa, wegetatywny sposób rozmnażania i krótki czas między

kolejnymi podziałami [2]. Badania pokazują, iż *Lemna minor*, jest wrażliwa na wiele toksyn stąd też należy do najchętniej stosowanych w badaniach ekotoksyczności roślin wyższych, co znajduje potwierdzenie w licznych rozporządzeniach dotyczących oceny ryzyka w środowisku wodnym [13, 12].

Nanocząstki tlenku cyrkonu są wykorzystywane do usuwania zanieczyszczeń z wodny m.in. arsenu, jako katalizator i w bioinżynierii – do produkcji protez i implantów. Tak szerokie wykorzystanie nano- ZrO_2 stwarza możliwości ich migracji w środowisku i interakcji z organizmami w tym z roślinami wyższymi, stąd też zainteresowanie tym rodzajem nanocząstek w niniejszej pracy. W pracy dokonano porównania efektu oddziaływania na rzęsę drobną formy nanocząsteczkowej tlenku cyrkonu z tlenkiem tego związku.

2. MATERIAŁY I METODY

2.1. BADANE ZWIĄZKI

Nanocząstki tlenku cyrkonu, nanoproszek < 100 nm, o powierzchni właściwej ≥ 25 m²/g uzyskano z firmy Sigma-Aldrich. Roztwory wyjściowe nano- ZrO_2 oraz ZrO_2 (Sigma-Aldrich) sporządzano w wodzie dejonizowanej. Ze względu na tendencję tworzenia agregatów przez związki, uzyskane roztwory związków sonikowano przez 30 min za pomocą ultradźwiękowego dezintegratora typu MDM-10 (0,4 kW z częstotliwością 20kHz). Tak przygotowane roztwory rozcieńczano (wykorzystując medium odpowiednio do procedur testu) w szeregu malejącym o ilorazie postępu geometrycznego rozcieńczeń $q=2$. W ten sposób uzyskano roztwory w zakresie stężeń 500–0,9 mg/l.

2.2. TEST WZROSTOWY Z *LEMNA MINOR*

Test wzrostowy z *Lemna minor* wykonano według procedury PN-EN ISO 20079 [PN-EN ISO 20079 2004]. Do wykonania określonych stężeń nano- ZrO_2 zastosowano mineralną pożywkę wzrostową Steinberga (zmodyfikowaną przez Altenburgera). W każdym badanym stężeniu i kontroli umieszczano po trzy rośliny zawierające po 3 listki (frondy). Hodowle testowe prowadzono przez 7 dni w aparacie Fitotron przy oświetleniu ciągłym 3000 lx i w temperaturze 25°C. Pomiarów powierzchni i liczby listków na początku i na końcu testu dokonano przy użyciu oprogramowania komputerowego do cyfrowej analizy obrazu UTHSCA ImageTool wersja 3.0.

3. PROCEDURY OBLICZENIOWE

Określenie inhibicji *Lemna minor*. Szybkość wzrostu rzęsy wodnej określono na podstawie równania:

$$\mu = \frac{\ln N_n - \ln N_o}{t_n} \quad (1)$$

gdzie:

N_o – liczba komórek glonów w 1 cm³ w czasie t_o ;

N_n – liczba komórek glonów w 1 cm³ w czasie t ;

t_n – czas ($t - t_o$).

Inhibicję wzrostu obliczano zgodnie z równaniem:

$$I\mu_i = \frac{\mu_c - \mu_i}{\mu_c} \cdot 100 \quad (2)$$

gdzie:

$I\mu_i$ – procent inhibicji;

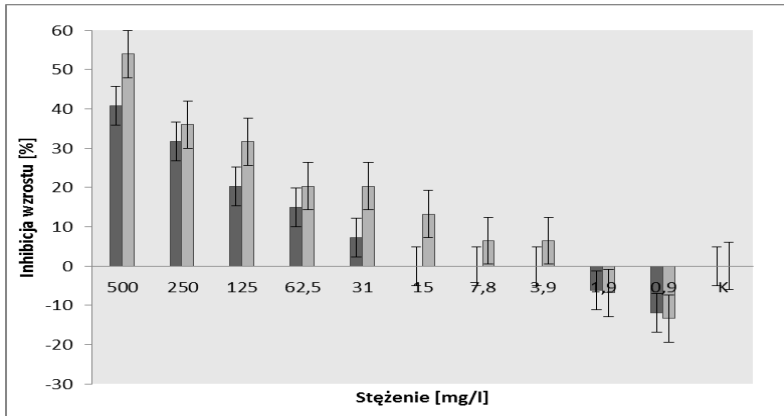
μ_i – średnie tempo wzrostu glonów w badanym stężeniu;

μ_c – średnie tempo wzrostu glonów w próbie kontrolnej.

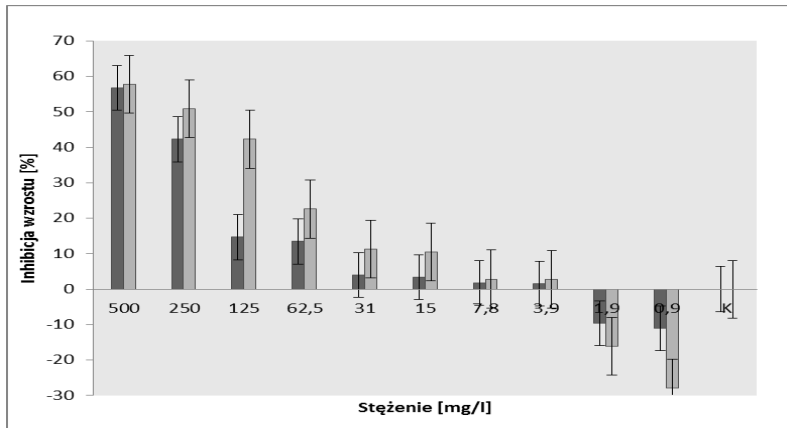
Obliczenie stężeń. Stężenia efektywne EC50-t obliczono metodą probitową, określając 95-procentowe przedziały ufności [21]. Najwyższe stężenia niewywołujące efektów szkodliwych (NOEC) wyznaczono stosując jednoczynnikową analizę wariancji i test Tukey'a [1]

4. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Wyniki badań wpływu nanocząstek tlenku cyrkonu i tlenku cyrkonu na wzrost rzęsy wodnej *Lemna minor* przedstawiono na wykresach 1–2, oraz tabeli 1. Badane związki wpływały niekorzystnie na wzrost roślin zarówno w odniesieniu do przyrostu liczby listków jak i ich powierzchni.



Rys. 1. Wpływ nanocząstek tlenku cyrkonu (jasny kolor) i tlenku cyrkonu (kolor ciemny) na wzrost rzęsy wodnej *Lemna minor*- liczba listków rośliny.



Rys. 2. Wpływ nanocząstek tlenku cyrkonu (jasny kolor) i tlenku cyrkonu (kolor ciemny) na wzrost rzęsy wodnej *Lemna minor*- powierzchnia listków rośliny.

Tabela 1. Wartości $EC_{50-168h}$ i $NOEC_{168h}$ w odniesieniu do wzrostu *Lemna minor*

Rodzaj próbki	Zakres stężeń [mg/l]	<i>Lemna minor</i>			
		Liczba listków		Powierzchnia	
		$EC_{50-168h}$ [mg/l]	$NOEC_{168h}$ [mg/l]	$EC_{50-168h}$ [mg/l]	$NOEC_{168h}$ [mg/l]
Nano-ZrO ₂	500-0,9	>500	< 3,9	277	< 3,9
ZrO ₂		>500	≤ 3,9	401	< 3,9

Stwierdzono, iż najwyższe przebadane w teście stężenie nanocząstek tlenku cyrkonu – 500 mg/l powodowało ponad 57% inhibicję wzrostu powierzchni listków, natomiast w stosunku do liczby listków – 54% (rys. 1, rys. 2). Wyznaczona wartość stężenia EC_{50} po 168h dla nano-ZrO₂ wynosiła 277 mg/l w stosunku dla powierzchni listków rośliny i > 500 mg/l w stosunku do liczby listków i (tabela 1).

Badane organizmy okazały się mniej wrażliwe na działanie tlenku cyrkonu. Inhibicja wzrostu liczby listków w najwyższym badanym stężeniu wynosiła 40,87% (Rys. 1), natomiast, gdy badanym parametrem był wzrost powierzchni liści inhibicja wynosiła 56,81 % (Rys. 2). Stężenie efektywne ZrO₂ po 168h wobec rzęsy drobnej (powierzchnia listków rośliny) wynosiło 401 mg/L, natomiast wobec liczby listków *Lemna minor* > 500 mg/L (tabela 1).

Uzyskane wyniki wskazują, iż badany nanozwiązek jest bardziej toksyczny od tego samego związku w formie „makro” postaci (tabela 1). Należy pamiętać, że często forma *nano* danej substancji wykazuje inne właściwości i może stanowić dużo większe zagrożenie dla środowiska niż ta sama substancja w dużej formie [7, 23].

Dodatkowo, w zakresie stężeń 1,9–0,9 mg/l zaobserwowano niewielką stymulację wzrostu rzęsy drobnej *Lemna minor* w obecności badanego nanozwiązku (rys. 1 i 2). Wyniki te wskazują, iż nano-ZrO₂ zgodnie z zjawiskiem hormezy mają zdolność wywierania działania toksycznego przy wysokich stężeniach oraz promowanie wzrostu rośliny przy niższych stężeniach. Podobny efekt zaobserwowano u ZrO₂.

Wcześniejsze badania dotyczące wpływu ZrO₂ na wzrost roślin, również wskazały na stymulujące właściwości tych nanocząstek. Stwierdzono m.in., że nano-ZrO₂, w zakresie stężeń 10,93–0,34 mg/kg s.m. gleby, powodował większy niż w kontroli wzrost rzeżuchy (*Lepidium sativum*) oraz u gorczycy (*Sinapis alba*) w zakresie 21,87–0,34 mg/kg s.m. gleby [6].

Podobnie w badaniach Gao i wsp. (2008) wykazano, że nanocząstki ditlenku tytanu stymulują wzrost szpinaku, natomiast Song i wsp. (2012), udowodnili, iż nano-TiO₂ hamuje wzrost *Lemna minor* w wysokich stężeniach, i stymuluje w niskich (poniżej 200 mg/l) [9, 18]. JuheL i wsp. także potwierdzili stymulujący wpływ nanocząstek na procesy fizjologiczne roślin wyższych. Nanocząstki tlenku glinu powodowały zwiększanie akumulacji biomasy *Lemna minor*, oraz dodatkowo zaobserwowano zwiększoną wydajność fotosyntezy a także zmiany morfologiczne, takie jak: zwiększenie długości korzeni i liczby liści [9, 12].

Badania wskazują, iż prawdopodobnie dzieje się tak, gdyż komórki roślinne w obecności nanocząstek zwiększają aktywność obrony antyoksydacyjnej enzymów w celu wyeliminowania nagromadzonych reaktywnych form tlenu (ang. *reactive oxygen species*, ROS) w swoich komórkach [10, 12, 18].

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzone badania dotyczące określenia fitotoksyczności nanotlenku cyrkonu (nano- ZrO_2) wobec rzęsy drobnej *Lemna minor* pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Wykazano, iż nanocząstki tlenku cyrkonu wpływały szkodliwie na wzrost rzęsy drobnej *Lemna minor*; W najwyższych badanych stężeniach nanocząstki hamowały przyrost liczby listków jak i ich powierzchni, natomiast w niższych stężeniach obserwowano stymulację wzrostu rośliny;
2. Nanocząstki tlenku cyrkonu okazały się najbardziej toksyczne dla *Lemna minor*, kiedy badanym parametrem był wzrost powierzchni liści;
3. Toksyczność tlenku cyrkonu (ZrO_2) w ich cząsteczkowej postaci we wszystkich badanych stężeniach była niższa niż związków w formie nano.

Niniejsze badania potwierdziły dane z piśmiennictwa, wskazujące, na możliwości inhibicji i stymulacji procesów fizjologicznych roślin przez nanocząstki. Uzyskane wyniki potwierdzają, więc potrzebę unieszkodliwiania odpadów i osadów zawierających nanocząstki, a także konieczność stałego monitoringu tych zanieczyszczeń. Istnieje również konieczność rozwoju metod analitycznych oraz modelowania w celu dokładnego określania narażenia oraz wyjaśnienia mechanizmów oddziaływania nanocząstek na procesy fizjologiczne roślin. Bardzo ważne jest przeprowadzenie badań chronicznych efektów działania tych związków, również na poziomie molekularnym.

LITERATURA

- [1] BERTHOUEX P.M., BROWN L.C., *Statistic for environmental engineers*, Lewis Publishers, C.R.C. Press Inc. 1994.
- [2] BIELIŃSKA M., NAŁĘCZ-JAWRCKI G., *Ocena toksyczności trzech fluorochinolonów dla rzęsy drobnej Lemna minor*, Biuletyn Wydziału Farmaceutycznego Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego, 2009, Vol. 4, 24–30.
- [3] BING W., RICK H., MANORANJAN S., XUEYANG F., PRATIM B., YINJIE J.T., *Bacterial responses to Cu-doped TiO₂ nanoparticles*, Science of The Total Environment, 2010, Vol. 408, No. 7, 1755–1758.
- [4] BOXALL A.B., TIEDE K., CHAUDHRY Q., *Engineered nanomaterials in soils and water: how do they behave and could they pose a risk to human health?* Nanomedicine, 2007, Vo. 2, No. 6, 919–927.
- [5] BRAYNERC R., DAHOUMANE S.A., YEPREMIAN C., DJEDIAT C., MEYER M., COUTE A., FIEVET F., *ZnO Nanoparticles: Synthesis, characterization, and ecotoxicological studies*, Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids, 2010, Vol. 26, No. 9, 6522–6528.
- [6] CHRZANOWSKA N., ZAŁĘSKA-RADZIWIŁŁ M., *Oddziaływanie wybranych nanocząstek na rośliny wyższe*, [w:] Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska, pod red. T.M. Traczeńskiej, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2012, 111–122.
- [7] CHRZANOWSKA N., ZAŁĘSKA-RADZIWIŁŁ M., *The impacts of aluminum and zirconium nano-oxides on planktonic and biofilm bacteria*, Desalination and Water Treatment – w druku.

- [8] FARRÉ M., GAJDA-SCHRANTZ K., KANTIANI L., BARCELÓ D., *Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment*, Analytical and bioanalytical chemistry, 2009, Vol. 393, No. 1, 81–95.
- [9] GAO F., LIU C., QU C., ZHENG L., YANG F., SU M., HONG F., *Was improvement of spinach growth by nano-TiO₂ treatment related to the changes of rubisco activase?* Biometals, 2008, Vol. 21, No. 2, 211–217.
- [10] HAO L., WANG Z., XING B., *Effect of sub-acute exposure to TiO₂ nanoparticles on oxidative stress and histopathological changes in juvenile carp (Cyprinus carpio)*, Journal of environmental sciences, 2009, Vol. 21, No. 10, 1459–1466.
- [11] HONG F.S., YANG F., LIU C., GAO Q., WAN Z., GU F., WU C., MA Z., ZHOU J., YANG P., *Influence of nano-TiO₂ on the chloroplast aging of spinach under light*, Biological trace element research, 2005, Vol. 104, No. 3, 249–260.
- [12] JUHEL G., BATISSE E., HUGUES Q., DALY D., VAN PELT F.N., O'HALLORAN J., JANSEN M.A., *Alumina nanoparticles enhance growth of Lemna minor*, Aquatic toxicology, 2011, Vol. 105, No. (3-4), 328–336.
- [13] LAHIVE E., O'HALLORAN J., JANSEN M.A.K., *Differential sensitivity of four Lemnaceae species to zinc sulphate*, Environmental and Experimental Botany, 2011, Vol. 71, no. 1, 25–33
- [14] LANGERUD B. R., SANDVIK M., *Development of containerized Picea abies (L.) Karst. seedlings grown with heavy watering on various peat, perlite and mineral wool mixtures*, New Forest, 1987, Vol. 1, No. 2, 89–99.
- [15] Li L., Sillanpää M., Tuominen M., Lounatmaa K., Schultz E., *Behavior of titanium dioxide nanoparticles in Lemna minor growth test conditions*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 2013, Vol. 88, No. 1, 89–94.
- [16] ŁEBKOWSKA M., ZAŁĘSKA-RADZIWIŁŁ M., *Występowanie i ekotoksyczność nanocząstek*, Ochrona Środowiska, 2011, Vol. 33, No. 4, 23–26.
- [17] SADIQ I.M., DALAI S., CHANDRASEKARAN N., MUKHERJEE A., *Ecotoxicity study of titania (TiO₂) NPs on two microalgae species: Scenedesmus sp. and Chlorella sp.*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 2011, Vol. 74, No. 5, 1180–1118.
- [18] SONG G., GAO Y., WU H., HOU W., ZHANG C., MA H., *Physiological effect of anatase TiO₂ nanoparticles on Lemna minor*, Environmental toxicology and chemistry, 2012 Vol. 31, No. 9, 2147–2152.
- [19] TIEDE K., BOXALL A.B, TEAR S.P., LEWIS J., DAVID H., HASSELLÖV M., *Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment*, Food additives & contaminants, 2008, Vol. 25, No. 7, 795–821.
- [20] VELZEBOER I., HENDRIKS A.J, RAGAS A.M., VAN DE MEENT D., *Aquatic ecotoxicity tests of some nanomaterials*, Environmental toxicology and chemistry, 2008, Vol. 27, No. 9, 1942–1947.
- [21] WEBER E., *Grundriss der biologischen Statistik für Naturwissenschaftler, Landwirte und Mediziner*, Veb. Fischer Verlag. Jena, 1972.
- [22] WIENCH K., WOHLLEBEN W., HISGEN V., RADKE K., SALINAS E., ZOK S., *Acute and chronic effects of nano- and non-nano-scale TiO₂ and ZnO particles on mobility and reproduction of the freshwater invertebrate Daphnia magna*, Chemosphere, 2009, Vol. 76, No. 10, 1356–1365.
- [23] ZAŁĘSKA-RADZIWIŁŁ M., CHRZANOWSKA N., *Nanocząstki- nowe możliwości, nieznanne zagrożenia*, [w:] Ocena ryzyka zdrowotnego i ekologicznego na terenach rolniczych narażonych na oddziaływanie zanieczyszczeń chemicznych, Wydawnictwo Instytutu Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa - Państwowy Instytut Badawczy Puławy 2012, 31–33.

ASSESSING THE EFFECTS OF THE ZrO_2 NANOPARTICLES ON *LEMNA MINOR*

Increased production of nanomaterials and their widespread use contributes to the spread of nanoparticles in the environment. Published data indicate that, they are stable in water, chemical reactivity, and their small dimensions (Nanoparticles are molecules of dimensions below 100 nm, they are of colloidal particle size, and are often smaller than eukaryotic cells and bacteria) allow their rapid penetration into tissues and organs. Therefore, harmful effects may cause in aquatic and terrestrial organisms. This paper presents results of ecotoxicological assessment of zirconium nanoparticles (nano- ZrO_2) in relation to higher plant: *Lemna minor*: Studies have been conducted in the concentration range 500–0,34 mg/l. zirconium nanoparticles exerted harmful influence on *Lemna minor* (lesser duckweed). In the highest concentration tested (500–3,9 mg/l), nano- ZrO_2 in the highest concentration tested inhibited increase in the number of leaves and their surface. The EC_{50} value after 168 hours for surface of the leaves of the plant was 277 mg/l and > 500 mg/L for number of leaves of the *Lemna minor*. Furthermore, the stimulation of these processes was observed when the concentration decreases (in concentration ranges 1,9–0,9 mg/l); The obtained results also indicate that the studied zirconium oxide nanoparticles are more toxic than the same compound in their ‘macro’ forms for *Lemna minor*. This indicates that the nano form of a given substance displays different properties and can pose greater danger to the environment than the same substance in its ‘macro’ form.

Paulina DROŹDŹ*, Henryk G. SABINIAK

WPLYW BUDOWY ZASOBNIKÓW CIEPŁA NA ZJAWISKO STRATYFIKACJI TERMICZNEJ

Akumulowanie energii cieplnej jest procesem fizycznym. Magazynowanie ciepła głównie kojarzy się z akumulacją pary wodnej i gorącej wody. Może również dotyczyć systemów gromadzenia w zasobniku zimnej wody lub lodu. Magazynami ciepła mogą być jaskinie skalne, podziemne warstwy wodonośne, zbiorniki wodne, materiały zmieniające fazę skupienia [11]. Gromadzenie energii jest rezultatem rozbieżności czasowej między jej zapotrzebowaniem i produkcją. W pracy omówiono podstawowe parametry techniczne i eksploatacyjne mające wpływ na efektywność energetyczną akumulatorów ciepła.

1. ZASOBNIKI CIEPŁA

1.1. MAGAZYNOWANIE ENERGII CIEPLNEJ

Magazynowanie energii staje się konieczne, gdy czas jej wytwarzania nie pokrywa się z czasem wystąpienia zapotrzebowania na tą energię. Dotyczy to głównie energii elektrycznej, jak również pary i gorącej wody. Często potrzeba akumulacji wynika z potrzeby pokrycia szczytowego (chwilowego) zapotrzebowania na duży strumień nośnika energii. Akumulację ciepła stosuje się tam, gdzie właściwości urządzenia wytwórczego nie pozwalają na zapewnienie dostawy ciepła w każdej chwili, w dostatecznej ilości i odpowiedniej jakości. Urządzenia, w których magazynuje się ciepło noszą nazwę zasobników ciepła lub akumulatorów ciepła.

Zasobniki ciepła mogą służyć do wyrównywania obciążeń urządzeń wytwórczych produkujących energię cieplną i elektryczną przy zmiennym zapotrzebowaniu przez odbiorniki. Również mogą gromadzić nośnik energii, by następnie wydatkować go

* Politechnika Łódzka, Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych, Al. Politechniki 6, Łódź, paulina.drozdz@p.lodz.pl

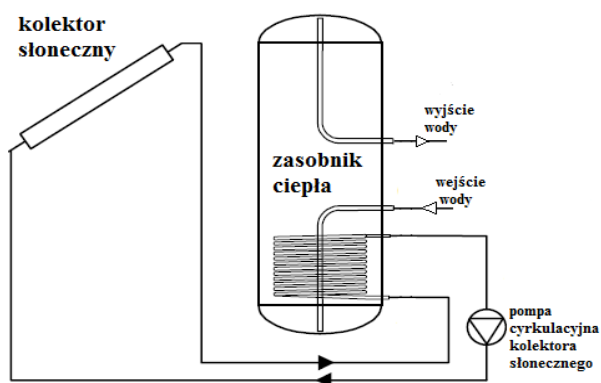
w czasie okresów wyłączenia urządzeń. Charakterystyczną cechą działania zasobników jest cykliczność ich pracy tzn. następujące po sobie kolejne fazy ładowania i rozładowania (rozładowanie i ładowanie może być w niektórych przypadkach rozdzielone fazą postoju zasobnika). Zasobniki magazynujące ciepło w okresie doby i do kilku dni nazywa się krótkoterminowymi, natomiast zasobniki długoterminowe wyrównują różnice w podaży i zapotrzebowaniu na energię w cyklu rocznym.

Zasobniki ciepła wykonuje się w postaci pionowych cylindrycznych zbiorników całkowicie wypełnionych wodą. Przeprowadzono także analizę możliwości wykorzystania zasobników o kształcie kulistym, umożliwiającym stosowanie wyższych wartości ciśnienia. Stwierdzono jednak, że zmieniający się kształt warstwy przyściennej w czasie ładowania i rozładowywania zasobnika o tym kształcie geometrycznym wpływał na pogorszenie sprawności działania zasobnika [1].

Woda jako czynnik termodynamiczny jest dobrym nośnikiem akumulującym energię cieplną, a przy tym tanim i powszechnym medium. Wykorzystuje się dużą pojemność cieplną wody i naturalny efekt wyporu wody w różnych temperaturach. Gorące strefy o niższej gęstości przemieszczają się do górnej części zbiornika, a zimne strefy o wyższej gęstości do dolnej.

Zasobniki ciepła można stosować w scentralizowanych źródłach ciepła, jakimi są elektrociepłownie miejskie produkujące energię cieplną i elektryczną w kogeneracji. W systemie ciepłowniczym zbiorniki są w niego włączone pośrednio lub bezpośrednio. Mogą one osiągać pojemność powyżej 10 000 m³ [10].

Wraz z rozwojem wykorzystania odnawialnych źródeł energii wśród indywidualnych odbiorców na znaczeniu przybierają zasobniki ciepłej wody włączone w układ kolektorów słonecznych (rys.1) . Zbiorniki mogą być poziome lub pionowe. W przeciwieństwie do akumulatorów ciepła w elektrociepłowniach, w układach kolektorów z zasobnikami ciepła, występują niejednolite temperatury zasilające wymienniki ciepła (węzownice).



Rys. 1. Zasobnik ciepła z węzownicą w układzie z kolektorem słonecznym [4]

W obu przypadkach pożądanym jest powstawanie zjawiska stratyfikacji termicznej zwiększające efektywność energetyczną zasobników ciepła.

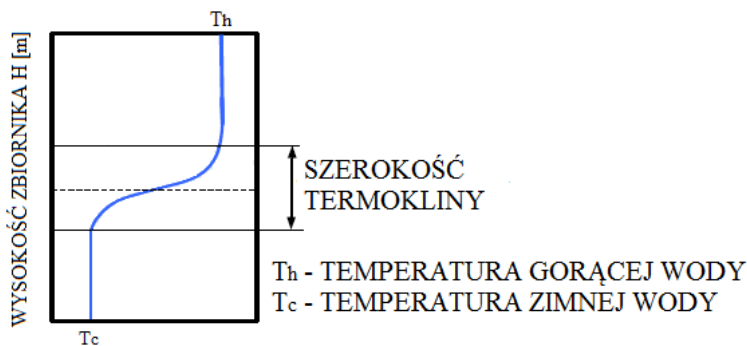
1.2. STRATYFIKACJA TERMICZNA

Samo zjawisko stratyfikacji polega na temperaturowym zróżnicowaniu ośrodka, co prowadzi do warstwowej struktury ośrodka, zaś wynika z gęstości wody gorącej i zimnej.

Idealny przypadek występuje wtedy, gdy gorące i zimne strefy są całkowicie oddzielone i gradient temperatury termokliny jest nieskończony.

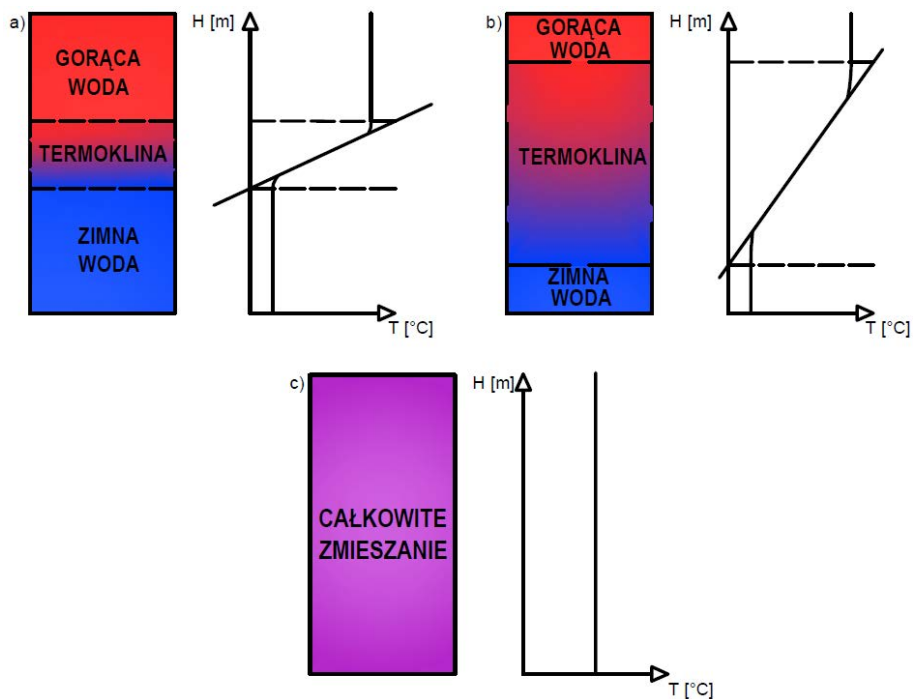
Woda gorąca, wypierana przez zimną wodę w dolnej części zbiornika, przemieszcza się do góry. Wytworzone warstwy wody zimnej i gorącej rozdziela warstwa pośrednia, w której następuje nagle zmiana temperatury magazynowanego czynnika, spowodowana intensywną wymianą ciepła między tymi warstwami (rys. 2). Grubość tej warstwy - termokliny powinna być możliwie jak najmniejsza. Celem jest zminimalizowanie procesu mieszania się zimnej i ciepłej wody.

Zespół zjawisk występujących w tym ośrodku płynnym ma złożony i zróżnicowany w czasie przebieg. Złożoność procesu polega na tym, że wymiana ciepła zależy od intensywności i natężenia zachodzących procesów, tj. intensywności mieszania się wód o różnych temperaturach w trakcie napełniania/oprózniania zbiornika, straty ciepła przez ściany zbiornika. Utrzymanie uwarstwienia wody w trakcie opróżniania zbiornika jest wskazane, aby przekazać największą ilość energii zmagazynowaną w poszczególnych warstwach wody.



Rys. 2. S-kształtna krzywa profilu

Z czasem, wskutek przebiegu złożonych procesów wymiany masy i energii (bez zaburzeń przepływowych) następuje całkowite ujednoczenie własności płynu (rys.3c), co całkowicie niszczy stratyfikację termiczną i powoduje jednolitą temperaturę w całej objętości zbiornika [2].



Rys. 3. Zróżnicowany poziom stratyfikacji termicznej w zasobniku ciepła z jednakową ilością zmagazynowanego ciepła: a) zbiornik z wysoką stratyfikacją termiczną, b) zbiornik z umiarkowaną stratyfikacją termiczną, c) zbiornik z jednolitą temperaturą [7]

1.3. TERMOKLINA

Stratyfikację w zasobniku ciepła charakteryzuje termoklina – strefa stromego gradientu temperatury rozdzielająca stref gorących i zimnych cieczy w zbiorniku. Grubość strefy termokliny jest wskaźnikiem prawidłowo zaprojektowanego zbiornika i powinna być możliwie jak najmniejsza, w celu zminimalizowania procesu mieszania się zimnej i ciepłej wody (rys.3a).

Głównym parametrem determinującym rolę termokliny w powstawaniu stratyfikacji jest smukłość zbiornika, czyli stosunek jego wysokości do średnicy - H/D , mającym wpływ na samoistne wytworzenie się warstw wody o zróżnicowanej temperaturze [10].

1.4. SMUKŁOŚĆ ZBIORNIKA

Smukłość zbiornika na poziomie $H/D = 4$ pozwala na uzyskanie maksymalnej stratyfikacji termicznej. Inne badania sugerują optymalną smukłość zbiornika w granicach między 3 a 4 [6]. W pracy [6] autorzy wykazali, że grubość warstwy przejściowej wzrasta wraz ze wzrostem stosunku H/D , jednakże po przekroczeniu wartości $H/D = 4$ zaczyna maleć.

Wyższa smukłość zbiornika zapewnia wyższy stopień stratyfikacji, co zwiększa także pole powierzchni zbiornika. Wywołuje to wzrost strat ciepła do otoczenia, co zmniejsza efektywność magazynowania [6,10].

Stosunek wysokości do średnicy zbiornika oprócz czynników technicznych i ekonomicznych, wyraźnie warunkują w przypadku zasobników w elektrociepłowni także takie czynniki jak lokalna rzeźba terenu, ciśnienie w zasobniku ciepła i ciśnienie w sieci ciepłowniczej konieczne do przetłoczenia wody grzewczej do najwyższej położonego odbiorcy, ilość dostępnego miejsca na terenie elektrociepłowni [6].

1.5. RÓŻNICA TEMPERATUR WODY GORĄCEJ I ZIMNEJ

Im większa różnica temperatur pomiędzy wodą gorącą a zimną w zbiorniku, tym skuteczniej powstaje zjawisko stratyfikacji. Temperatura pracy dla zasobników bezciśnieniowych powinna wynosić poniżej $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Odpowiednio do temperatury zasilania (bezpośrednio z bloków ciepłowniczych) temperatura zimnej wody wynosi około $40\text{-}55\text{ }^{\circ}\text{C}$. W przypadku zasobników ciepłej wody włączonych w układ kolektorów różnica temperatur jest odpowiednio niższa, w zależności od wielu czynników wpływających na wydajność kolektorów słonecznych, takich jak warunki atmosferyczne.

1.6. WLOT I WYLOT – PRĘDKOŚĆ PRZEPLYWU WODY

Rozpatrywano różne sposoby wprowadzania i odprowadzania wody ze zbiorników pod postacią dyfuzorów wlotowych i wylotowych w systemie kilku rur, zróżnicowanie kształtu rur doprowadzających, płaskich okrągłych talerzy i perforowanych talerzy, wprowadzanie ciepłej wody na różnych poziomach wysokości zbiornika [2, 8]. Wszystkie wymienione czynniki wpływają na rozkład temperatur w zbiorniku. Zastosowanie przegród może skutecznie zmniejszyć mieszanie się wód przy wlocie do zbiornika poprzez skierowanie płynu wpływającego. Dyfuzory są stosowane celem zmniejszenia szybkości i energii kinetycznej strumienia doprowadzanego do zasobnika ciepła. Przede wszystkim dążenie do utrzymania laminarnego przepływu wody, który nie dopuszcza do mieszania się wód o różnych temperaturach oraz umożliwia utrzymanie wąskiego pasma termokliny między nimi.

1.7. ŚCIANKI ZBIORNIKA - MATERIAL

Ze względów wytrzymałościowych i ekonomicznych zbiorniki zasobników ciepła wykonuje się ze stali, której współczynnik przewodzenia ciepła wynosi $\lambda = 50-60 \text{ W/(mK)}$. Ścianki zbiornika, charakteryzujące się dużym współczynnikiem przewodzenia ciepła, przyczyniają się to do tworzenia się gradientu temperatury w ich pobliżu. W zbiorniku aluminiowym ($\lambda = 206 \text{ W/(mK)}$) zanik stratyfikacji termicznej pojawił się w czasie dziesięciokrotnie krótszym w porównaniu z takim samym zbiornikiem, ale wykonanym ze szkła ($\lambda = 0,754 \text{ W/(mK)}$) [2].

Każdy zbiornik, aby uniknąć strat ciepła do otoczenia, powinien być odpowiednio zaizolowany termicznie. Przeważnie stosuje się wełnę mineralną o grubości od 5 cm, co prawie zupełnie pozwala na uniknięcie strat ciepła przez ścianki zbiornika do otoczenia.

1.8. PODSUMOWANIE

Niepożądane zaburzenia stratyfikacji termicznej w zasobnikach ciepła mogą nastąpić w wyniku:

- mieszania się wód podczas wprowadzania i odprowadzania wody ze zbiornika,
- przewodzenia ciepła i konwekcji swobodnej między gorącymi i zimnymi warstwami płynu wewnątrz zbiornika,
- mieszania podczas wlotu płynu do zbiornika,
- przewodzenie ciepła przez niedostatecznie zaizolowane ścianek zbiornika, powodujące nadmierne straty ciepła do otoczenia.

Na podstawie dostępnych rozważań i badań układów magazynujących ciepło stwierdzono, że stopień stratyfikacji termicznej zależy głównie od parametrów konstrukcyjnych zbiornika oraz od warunków eksploatacyjnych. Poprzez prawidłowo zaprojektowany kształt dyfuzorów wlotowych i wylotowych ze zbiornika, a także zachowania odpowiednich wartości dla parametrów charakteryzujących przepływ wody, można uniknąć strat energii w trakcie mieszania się wód o różnej temperaturze w zbiorniku zasobnika ciepła.

Zbędnej stracie ciepła przez ściany i podstawy zbiornika zasobnika ciepła można zapobiec stosując grubszą warstwę izolacji cieplnej. Zaizolowanie termiczne ścianek zbiornika od ich wewnętrznej strony, tworzące przegrodę wielowarstwową, może zmniejszyć straty ciepła do otoczenia. Warstwa zewnętrzna izolacji powinna być jak najbardziej szczelna.

LITERATURA

- [1] ALY S. L., EL-SHARKAWY A.I.: *Transient thermal analysis of spehercial liquid storage tank during charging*. Heat Reovery Systems &CHP, Vol. 10, No. 5/6. Pergamon Press, 1990.
- [2] SIUTA-OLCHA A., *Badania eksperymentalne i teoretyczne zasobnika cieplej wody ze stratyfikacją termiczną*, Polska Akademia Nauk Komitet Inżynierii Środowiska, Monografie Vol. 103, Politechnika Lubelska, Lublin 2012.
- [3] IWAMOTO S., TAKAYAMA N., IMANO M., NAKAHARA N. *Numerical prediction of hot water flow and temperature distribution in thermal storage tank*, Kanagawa University.
- [4] WALUYO J., M AMIN A MAJID *Temperature Profile and Thermocline Thickness Evaluation of a Stratified Thermal Energy Storage Tank* International Journal of Mechanical & Mechatronics Engineering IJMME-IJENS Vol:10 No:01, February 2010, 7-12.
- [5] CRUICKSHANK C.A. *Evaluation of a stratified multi-tank thermal storage for solar heating applications*, Queen's University Kingston, Ontario, Canada, June, 2009.
- [6] ZWIERZCHOWSKI R., KWESTARZ M., *Rola centralnych zasobników ciepła w miejskich systemach ciepłowniczych* VIII Forum Ciepłowników Polskich, str. 216-224. Międzyzdroje 13-15 września 2004.
- [7] CHAM Case Study *Flow in a Stratified Thermal Energy Storage Tank Demonstration example using Phoenix* 2012- May 2013.
- [8] BLANDIN D. *Thermal stratification in solar storage tanks* Centre Scientifique et Technique du Bâtiment.
- [9] SABINIAK H.G., PIOTROWSKA P. *Akumulatory ciepła w miejskim systemie ciepłowniczym*. Instalacje 2(58) 2012. s. 6-9.
- [10] PIOTROWSKA P. *Akumulatory ciepła w zastosowaniu praktycznym*. Praca magisterska pod kierownictwem Prof. dr hab. inż. Henryka G. Sabiniaaka, Politechnika Łódzka, czerwiec 2010.

ENERGY EFFICIENCY THERMAL STORAGE TANKS - ABSTRACT

Energy storage becomes necessary when the periods of its production does not coincide with the demand. Thermal storage tanks are used to solve that problem by storing heat water and its later effective use. Their efficiency increases if thermal stratification occurs within the storage tank. Stratification is important to maximise the amount of thermal energy that can be stored. It is essential to avoid mixing of waters with different temperatures. Desired thermocline depends on the design and operating conditions of the thermal storage tanks.

Magda DUDEK, Marcin DĘBOWSKI, Anna GRALA, Marcin ZIELIŃSKI,
Magdalena ROKICKA, Karolina KUPCZYK*

PRODUKCJA WODORU W PROCESACH BIOLOGICZNYCH PROWADZONYCH PRZEZ GLONY

Zainteresowanie wodorem jako wtórnym nośnikiem energii spowodowało w ostatnich latach rozwój technologii zajmujących się produkcją tego gazu. Energetyka wodorowa rozwija się obecnie w dwóch kierunkach. Większość światowej produkcji wodoru powstaje w procesach termochemicznych, które mają negatywny wpływ na środowisko a dodatkowo są energochłonne i kosztowne. Alternatywę stanowią systemy biologicznej produkcji wodoru, prowadzone głównie przez bakterie i glony. Szeroki aspekt wykorzystania glonów jako substratów do produkcji energii sprawił że obecnie są one obiektem wielu badań prowadzonych przez naukowców na całym świecie. Znalazły one swoje miejsce również w energetyce wodorowej jako bezpieczny surowiec do produkcji tego gazu. Zaprezentowany artykuł prezentuje doniesienia naukowe oraz wyniki badań prowadzonych nad produkcją wodoru przez mikroglony. Przybliży nam również metody pozyskiwania wodoru oraz trudności związane z rozwojem sektora energetyki wodorowej.

1. TECHNOLOGIE POZYSKIWANIA WODORU

Większość zapotrzebowania energetycznego naszego kraju jak i większości świata stanowią konwencjonalne źródła energii. Powszechnie stosowane surowce energetyczne przyczyniają się do degradacji środowiska naturalnego, powodują emisje zanieczyszczeń gazowych, są nieodnawialne a ich zasoby ograniczone. W związku z czym poszukuje się efektywnych i ekonomicznie uzasadnionych odnawialnych źródeł energii, które zapewniłyby państwom niezależność oraz bezpieczeństwo energetyczne. Do najpopularniejszych dotychczas odnawialnych źródeł zaliczono energię wiatru, wody, słońca, biomasę, energię geotermalną oraz biogaz będący produktem fermentacji materii organicznej.

* Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Katedra Inżynierii Środowiska, ul. Warszawska 117, 10-719 Olsztyn

W ostatnich latach coraz większe zainteresowanie budzi energetyka wodorowa i możliwość wykorzystania wodoru jako bezpośredniego nośnika energii. Wodór charakteryzuje się najwyższą spośród paliw energią właściwą 33 Wh/g i wartością opałową na poziomie 120 MJ/kg co przemawia na korzyść zastosowania tego gazu jako paliwa [37]. Obecnie wodór jest wykorzystywany głównie jako składnik paliw raketowych, w ogniwach paliwowych, w przemyśle chemicznym do syntezy metanolu i amoniaku. Wraz z rozwojem technologii produkcji wodoru poszerza się również wachlarz możliwości zastosowania go w przemyśle oraz energetyce.

Obecnie wodór jest produkowany i otrzymywany z takich surowców jak gaz ziemny, płynne paliwa węglowodorowe oraz węgiel. Tylko niewielki procent jest pozyskiwany z elektrolizy wody czy procesów biologicznych. W procesach przemysłowych gdzie wodór wykorzystuje się najczęściej większa część jego produkcji powstaje w procesach termochemicznych. Do najpowszechniejszych zalicza się reforming parowy SR (Steam reforming), proces częściowego utleniania PO (partial oxidation), reforming autotermiczny ATR (auto-thermal reforming) oraz gazyfikację węgla. Są to metody nieprzyjemne dla środowiska, powodujące powstawanie CO₂, dodatkowo energochłonne i kosztowne. Zarówno reforming parowy jak i proces częściowego utleniania są to technologie wysokotemperaturowe pozwalające na konwersję zarówno ciekłych jak i gazowych węglowodorów do wodoru i pozostałych produktów ubocznych całego procesu (CO₂, CO) [4, 2]. Substraty mogą stanowić oprócz gazu ziemnego i węgla także etanol, metanol, metan, butanol czy biodiesel [17, 34, 22, 1, 26]. Reforming autotermiczny łączy w sobie oba wspomniane wyżej procesy nie wymaga on jednak dostarczenia zewnętrznego źródła ciepła z uwagi na ciepło wewnętrzne wytwarzane podczas procesu. Surowiec w technologii ATR mogą stanowić benzyna i olej napędowy ale także etanol i metan. Coraz częściej preferuje się wykorzystanie etanolu i metanu w procesach termochemicznych ze względu na możliwość wyprodukowania ich z odnawialnych źródeł np. z biomasy w procesach fermentacji [24, 20, 44].

Wodór można produkować również z biomasy poprzez jej gazyfikację, pirolizę czy też nadkrytyczne przekształcenie substratu. W wyniku gazyfikacji biomasy produktem jest tutaj gaz syntezowy składający się głównie z H₂; CO; CO₂; CH₄ oraz różnego rodzaju zanieczyszczeń (smoły, cząstki węgla, popioły) związanych z warunkami technologicznymi prowadzonego procesu. Biomasa wykorzystywana w technologiach produkcji wodoru mogą stanowić zarówno rośliny lądowe jak i wodne w tym także glony charakteryzujące się szybkim przyrostem biomasy jak również odpady pochodzące z sektora rolno-spożywczego, leśnego, roślinność pochodząca z czyszczenia rowów melioracyjnych, czy odpady powstałe przy utrzymywaniu zieleni miejskiej [43, 40, 48, 19, 47, 12].

Jedną z bardziej znanych metod produkcji wodoru jest hydroliza wody. Proces ten jest dość dobrze poznany i pozwala na wyprodukowanie gazu w najczystszej jego formie. Minusem jest tu jednak niska wydajność. Elektroliza polega na rozbiciu czą-

steczki wody na dwa gazy: tlen i wodór poprzez przepuszczenie przez wodę oraz znajdujący się w niej przewodzący elektrolit prądu elektrycznego [39, 27].

Na znaczeniu coraz bardziej zyskują technologie oparte na procesach biologicznej produkcji wodoru do których możemy zaliczyć fermentacje prowadzoną przez bakterie heterotroficzne, które uwalniają wodór poprzez rozkład substancji organicznych oraz fotofermentację, podczas której przy udziale energii świetlnej bakterie purpurowe wytwarzają wodór w warunkach beztlenowych.

Glony są wykorzystywane do pozyskiwania energii odnawialnej pod różnym kątem. Najczęściej jako biomasa kierowana do spalania lub współspalania z węglem lub inną materią organiczną [45]. Najbardziej rozpowszechnioną i jednocześnie perspektywiczną metodą konwersji biomasy glonów do nośników energii jest proces fermentacji metanowej. Pozwala on na wytworzenie gazu o zawartości metanu na poziomie ok. 60% [21]. Algi mogą również stanowić substrat do produkcji biodiesla dzięki możliwości kumulowania lipidów w komórkach [36]. Ich zawartość może dochodzić nawet do 50% suchej masy. Stymulowanie produkcji lipidów przez glony wymaga jednak kontrolowania wielu parametrów procesu i w głównej mierze jest zależne od ilości związków azotu, natężenia światła czy ilości dostarczanego CO₂ [5, 13, 23].

2. ZASTOSOWANIE GLONÓW W PROCESACH WYTWARZANIA WODORU

Szeroki aspekt wykorzystania glonów jako substratów do produkcji energii sprawił że obecnie są one obiektem wielu badań prowadzonych przez naukowców na całym świecie. Znalazły one swoje miejsce również w energetyce wodorowej, która w perspektywie deficytu konwencjonalnych źródeł energii oraz postępującej degradacji środowiska staje się realną alternatywą. Nadal poszukuje się jednak ekonomicznie uzasadnionych technologii produkcji wodoru, które zapewniłyby stabilną dostawę gazu oraz nie stanowiłyby zagrożenia dla środowiska.

2.1. PROCES POŚREDNIEJ BIOFOTOLIZY

Proces pośredniej biofotolizy natomiast prowadzony jest głównie przez wielokomórkowe sinice, które w wyniku fotosyntezy redukują dwutlenek węgla do węglowodanów a te z kolei ulegają rozkładowi częściowo na drodze fermentacji a częściowo pod wpływem światła przy udziale fotosystemu I. W procesie pośredniej biofotolizy istotną rolę odgrywa dwutlenek węgla, który jest nośnikiem elektronów i protonów powstałym podczas rozpadu cząsteczki wody oraz enzymy, dwie hydrogenazy NiFe oraz nitrogenaza, która katalizuje reakcję redukcji azotu atmosferycznego do amoniaku z jednoczesną redukcją protonu i uwolnieniem wodoru [15, 16, 14].

Troshina et al. W badaniach do produkcji wodoru wykorzystywał jednokomórkowe sinice *Gloeocapsa alpicola* Calu 743 hodowane w warunkach ograniczenia dostępu do azotanów. Zaobserwowano intensywną produkcję wodoru w ciemnych warunkach beztlenowych (bez dostępu źródła światła), która była efektem fermentacji glikogenu zgromadzonego przez mikroorganizmy w czasie fotoautotroficznego wzrostu [42].

Podobne badania przeprowadzili także Aoyama K et al. który również w ciemnych warunkach beztlenowych przy głodzie azotu prowadził produkcję wodoru wykorzystując do tego celu nitkowate cyjanobakterie *Spirulina platensis* NIES-46. Oprócz wodoru produktami w procesie były etanol i niskocząsteczkowe kwasy organiczne [3].

Khetkorn W. et al. wykazali wysoki potencjał produkcji wodoru na poziomie $32\mu\text{mol/mg Chl}a \cdot \text{h}$ przez cyjanobakterię *Anabaena siamensis* TISTR8012. Jako źródło cukrów wykorzystano biomasę niełuskanego ryżu pochodzącego z Tajlandii [25].

Sinice stanowią bardzo obiecujące organizmy do produkcji wodoru. Dzięki coraz bardziej zaawansowanym technologiom oraz tworzeniu mutantów genetycznych sinice mogą stanowić potencjalne źródło wydajnej produkcji wodoru. Na ich korzyść przemawia również fakt, że są to organizmy, które nie mają wysokich wymagań jeżeli chodzi o warunki środowiskowe i dostarczenie odpowiednich składników pokarmowych.

2.2. PROCES BEZPOŚREDNIEJ BIOFOTOLIZY

Produkcja wodoru w procesach biologicznych prowadzonych przez glony oparta jest na bezpośredniej biofotolizie polegającej na fotosyntetycznej produkcji wodoru z wody w której wykorzystuje się energię świetlną do rozbitcia cząsteczki wody na wodor i tlen. W przypadku glonów wydaje się to być idealnym rozwiązaniem ze względu na fakt iż glony to najskuteczniejsze systemy do gromadzenia energii słonecznej.

Organizmy stosowane w tym procesie to głównie jednokomórkowe mikroglony posiadające niezbędne metaboliczne i enzymatyczne uwarunkowania do produkcji wodoru. Możliwości produkcji biowodoru poszerzają się również wraz ze zwiększającą się liczbą mikroglonów wykorzystywanych w tych technologiach. Do organizmów najczęściej stosowanych w technologiach produkcji H_2 zalicza się głównie *Chlamydomonas reinhardtii* powszechnie występujący w glebie i wodach słonych, *Platymonas subcordiformis* oraz glony z gatunku *Chlorella*. Tworzy się również organizmy modyfikowane genetycznie tak by ukierunkować ich metabolizm na jak najwydajniejszą produkcję gazu.

Do najszerzej opisywanego w literaturze gatunku glonów będącego substratem w produkcji wodoru jest *Chlamydomonas reinhardtii*. Badania donoszą że wydajność

produkcji H₂ przez ten organizm sięga 90-110 ml przy średniej produkcji wodoru na poziomie 2,0-2,8 ml/l·h [28].

Skjanes i In. [38] badali możliwość produkcji wodoru z 21 gatunków zielonych alg wyizolowanych w środowisku beztlenowym. Najlepsze rezultaty osiągnięto dla: *Chlamydomonas reinhardtii* (80-140 ml), *Chlamydomonas noctigama* (30-80 ml), *Chlamydomonas euryale*, *Chlamydomonas vectensis*, *Chlorella pyrenoidosa*, *Oocystis*, *Desmodesmus subspicatus* i *Pseudokirchneriella subcapitata*.

Ji et al. opisali produkcję wodoru przez *Platymonas subcordiformis* w specjalnym fotobioreaktorze wyposażonym w spektrometr mas umożliwiający analizę składu powstającego gazu. Kultura hodowana była w temp. 25 °C, przy pH 7,5 i natężeniu światła 100-250 μmol/foton/m²·s. Reaktor miał pojemność 1,5 l, zbudowany był ze stali nierdzewnej oraz powierzchni przezroczystej umożliwiającej dopływ światła do kultury glonów. Dodatkowo fotobioreaktor wyposażony był w mieszadło śmigłowe oraz czujniki temperatur, pH i tlenu. Po namnożeniu komórek glonów w celu indukcji hydrogenazy kulturę poddano ciemnej inkubacji przez okres 24 h. Warunki beztlenowe uzyskano poprzez przepłukanie hodowli czystym azotem. Proces produkcji gazu prowadzony był przy różnej gęstości glonów w reaktorze. Maksymalna wydajność produkcji wodoru osiągnęła 157,7 ml/l kultury przy gęstości komórek 3,2 g/l. Przy niższej gęstości komórek na poziomie 0,5 g/l uzyskano 30 razy niższą wydajność produkcji wodoru. dodatkowo wraz ze wzrostem gęstości komórek wydłużył się czas produkcji wodoru z 24 do 72 h [7].

Kolejni badacze przeprowadzili eksperyment nad wpływem ilości CO₂ na wzrost komórek glonów z gatunku *Platymonas subcordiformis* oraz produkcję wodoru. Zastosowano sześć wariantów wprowadzając do hodowli dla próbki kontrolnej czyste powietrze natomiast dla kolejnych wariantów odpowiednio 1, 3, 5, 10 i 15% CO₂. Badania prowadzone były w bioreaktorach kolumnowych, do których od spodu doprowadzone było powietrze i dwutlenek węgla, układ zawierał również dwie lampy umożliwiające oświetlanie kultury. Proces wzrostu mikroorganizmów prowadzony był w następujących po sobie cyklicznie warunkach zaciemnienie i oświetlenia. Wykazano że najlepsze efekty technologiczne zostały osiągnięte przy 3% objętości CO₂ w wprowadzanym do układu powietrzu. Zarówno gęstość komórek jak i ilości wyprodukowanego wodoru w ilości ok. 50 ml/l stanowiły najwyższe efekty technologiczne jakie autorom udało się osiągnąć podczas tak prowadzonych badań [49].

Aby osiągnąć wysokie rezultaty w procesie biologicznej produkcji wodoru przez glony należy nie tylko uzyskać efektywny przyrost biomasy jak wskazują źródła literaturowe ale przede wszystkim należy postąpić z kultura tak by zapewnić warunki beztlenowe. W przypadku glonów tlen jest naturalnym inhibitorem w procesie produkcji wodoru ze względu na znaczącą aktywność fotosyntezy tlenowej. Żeby doprowadzić do aktywności hydrogenazy, enzymu który katalizuje odwracalną reakcję utleniania H₂ konieczne są warunki beztlenowe. Zauważono, że pozbawienie składników odżywczych związków siarki może powodować odwracalne zahamowanie aktywności

tlenowej fotosyntezy [14]. W takich warunkach tlen w środowisku spada poniżej wartości zużywanej przez układ oddechowy. Można to osiągnąć na dwa sposoby, poprzez rozcieńczenie związków siarki oraz wirowania kultury i oddzielenia jej od medium hodowlanego. Pierwszy z tych procesów charakteryzuje się wysoką skutecznością wymaga jednak dużo więcej czasu potrzebnego glonom do całkowitego wyczerpania związków siarki. Metoda wirowania kultury jest dużo szybszym sposobem, pozwala na skuteczne oddzielenie kultury od pożywki i następnie zawieszenie jej w medium stosowanym do produkcji wodoru gdzie związki siarki zastąpiono związkami chloru. Wymaga to jednak wyprowadzenia substratu poza układ co może się przyczynić do zanieczyszczenia kultury [28]. Dodatkowo w procesie wirowania może dojść do zniszczenia części materiału biologicznego co prowadzi do obniżenia wydajności produkcji wodoru ze względu na mniejszą ilość aktywnych komórek mogących produkować gaz.

Guan et al. w swoich badaniach dowiedli, że dzięki usunięciu związków siarki i zastąpieniu ich chlorem w porównaniu do medium hodowlanego można uzyskać 13-krotnie wyższą zarówno koncentrację jak i ilość produkowanego gazu. Na 39000 nl wodoru wyprodukowanego przez *Platymonas subcordiformis* w warunkach wyeliminowania związków siarki przed ciemną inkubacją przypadało jedynie 3000 nl gazu uzyskanego w bezpośredniej produkcji z medium hodowlanego, w którym następował wzrost mikroorganizmów. Także czas produkcji wodoru był znacznie krótszy dla drugiego z wariantów i po 5h produkcja gazu była praktycznie nie wykrywalna przy trzykrotnie dłuższym czasie produkcji gazu dla medium pozbawionego siarki [46].

Do ciekawych wniosków doszedł Ji et al. dowodząc że glód azotanowy może się przyczynić do zwiększenia produkcji wodoru przez *Tetraselmis subcordiformis*. Z przeprowadzonych przez autorów badań wynika że ograniczenie dostępności związków azotu powoduje zwiększenie akumulacji węglowodanów w komórkach glonów co przekłada się na wydajniejszą produkcję wodoru. Maksymalna efektywność wytwarzania wodoru wynosiła w tym przypadku ok. 55 ml/l kultury [8].

Aby zintensyfikować wzrost i gęstość mikroorganizmów do prowadzonej kultury glonów można dostarczyć dodatkowego źródła węgla w postaci cukrów bądź octanu sodowego. Glony potrafią przyswajać i rozwijać się w obecności substratów organicznych zarówno w świetle (wzrost mikotroficzny) jak i w ciemności (wzrost heterotroficzny). Niektóre glony używają cukrów prostych jako źródło węgla i energii co pozwala komórkom przetrwać w trudnych warunkach ciemności [6]. W przypadku braku energii świetlnej zapasy te są metabolizowane jako źródło energii, która jest zużywana na potrzeby komórki a częściowo także na syntezę białek. Dodanie zewnętrznego źródła węgla w przypadku cyklicznego prowadzenia procesu w warunkach auto- i heterotroficznych zapobiega utracie biomasy w warunkach pozbawienia światła bądź negatywnemu wpływowi na skład biochemiczny komórek [31].

Xie et al. wykazali korzystny wpływ dodatku glukozy na poziomie 24g/l na mikotroficzny proces wzrostu glonów z gatunku *Platymonas subcordiformis* oraz później-

szą produkcje wodoru. Autorzy w stworzonych przez siebie warunkach prowadzenia procesu na zmodyfikowanej pożywce SK(IA) z dodatkiem glukozy przy natężeniu światła $95 \mu\text{mol/foton/m}^2 \cdot \text{s}$ osiągnęli maksymalną gęstość komórek $3,68 \text{ g/l}$ po upływie 14 dni eksperymentu przy czym praktycznie 90% całej biomasy uzyskano już po 8 dniach. Organiczne źródła węgla stosuje się przy procesach namnażania wielu rodzajów glonów [9]. Shi et al. stosując ilość wprowadzanej do medium glukozy od 10 do 80 g/l zwiększyli gęstość komórek *Chlorella protothecoides* z $4,9$ do $31,2 \text{ g/l}$ [33].

Oncel and Vardar-Sukan w ciągu 35 dni prowadzenia eksperymentu nad produkcją wodoru przez *Chlamydomonas reinhardtii* uzyskali 321 ml wodoru. Najaktywniejsza produkcja zachodziła przez pierwszych 10 dni z czego 4 dnia badań uzyskano $73,5 \text{ ml/d}$ [32].

Faraloni et al. badali natomiast możliwość wykorzystania w procesie namnażania glonów z gatunku *Chlamydomonas reinhardtii* ścieki pochodzące z produkcji oliwy z oliwek. Ścieki te charakteryzują się wysoką zawartością cukrów glukozy i fruktozy oraz kwasów organicznych (cytrynowy, octowy, jabłkowy). Składniki te jak dowodzą źródła literaturowe korzystnie wpływają na wzrost glonów hodowanych do produkcji wodoru. Ścieki wraz z pożywką TAP stosową do hodowli tych mikroorganizmów wymieszano w stosunku procentowym 0 - 100%, 25% - 75% oraz 50% - 50%. Najefektywniejsza produkcja wodoru nastąpiła przy stosunku 1:1 i wyniosła 150 ml/l kultury glonów. Okazało się że produkty odpadowe z przemysłu spożywczego mogą być wykorzystane jak substrat w procesie namnażania glonów do produkcji wodoru [18].

Tabela 1. Efektywność produkcji wodoru przez mikroglony

Autor	Czasopismo	Gatunek glonów	Wydajność produkcji wodoru
Ji C. F. et al.	International Journal of Hydrogen Energy (2010)	<i>Platymonas Subcordiformis</i>	$157,7 \text{ ml/l}$
Guo Z. et al.	Biotechnology Letters (2008)	<i>Platymonas Subcordiformis</i>	$50,0 \text{ ml/l}$
Ji C. F. et al.	International Journal of Hydrogen Energy (2011)	<i>Tetraselmis Subcordiformis</i>	$55,8 \text{ ml/l}$
Tamburic B. et al.	International Journal of Hydrogen Energy (2011)	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	$5,2 \text{ ml/l}$
Oncel S. et al.	Biomass and Bioenergy (2011)	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	$210,9 \text{ ml/l}$
Skjanes K. et al.	International Journal of Hydrogen Energy (2008)	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	$120,0 \text{ ml/l}$
Song W. et al.	Bioresource Technology (2011)	<i>Chlorella Sp.</i>	$150,0 \text{ ml/l}$

Prowadzenie hodowli glonów ukierunkowanej na produkcje wodoru wiąże się z wieloma trudnościami technologicznymi. Sama hodowla mikroorganizmów takich jak *Chlamydomonas reinhardtii* czy *Platymonas subcordiformis* wymaga zapewnienia odpowiednich parametrów prowadzonego procesu by umożliwić glonom jak najlepszy

rozwój przy jednoczesnym dążeniu do osiągnięcia jak najwyższej efektywności wzrostu i gęstości komórek. Badacze wciąż próbują i poszukują składników pożywkowych korzystnie wpływających na badaną kulturę glonów. Starają się przy tym wykorzystywać także produkty odpadowe pochodzące z przemysłu rolno-spożywczego bogate w cukry lub kwasy organiczne będące dla mikroorganizmów dodatkowym źródłem węgla i umożliwiające intensyfikację procesów wzrostu oraz ukierunkowanie metabolizmu na wydajniejszą produkcję węglowodanów a tym samym efektywniejsze wytwarzanie wodoru. Istotne znaczenie ma również stworzenie czy też wywołanie warunków beztlenowych niezbędnych glonom do przestawienia metabolizmu z produkcji tlenu na produkcję wodoru. W tej kwestii jest jeszcze niewiele rozwiązań a te, które są wydają się być mało precyzyjne i sprawiają trudności technologiczne bądź wydłużają czas oczekiwania na wyczerpanie tlenu poniżej poziomu zużywanego przez układ oddechowy. Konieczne wydaje się zatem poszukiwanie nowych rozwiązań pozwalających na skrócenie czasu prowadzenia procesu oraz skuteczne i bezinwazyjne dla komórek zahamowanie aktywności tlenowej fotosyntezy. Mówiąc o energetyce wodorowej nie da się pominąć biologicznej produkcji tego gazu. Mimo iż uzyskuje się niewielkie ilości wodoru to technologie te są ciągle rozwijane a sam proces jest praktycznie bezodpadowy i przyjazny dla środowiska [30].

3. METODY MAGAZYNOWANIA WODORU

Największym ograniczeniem w wykorzystaniu wodoru jako paliwa na szerszą skalę jest jego magazynowanie. Odpowiednia instalacja magazynowania wodoru powinna charakteryzować się prostotą i uniwersalnością tak by można było ja wykorzystać zarówno w technologiach przemysłowych jak również w transporcie czy urządzeniach codziennego użytku w gospodarstwach domowych. Tego rodzaju rozwiązania technologiczne muszą także spełniać wymogi związane z bezpieczeństwem stosowania. Podstawę stanowi jednak to żeby systemy te były ekonomicznie uzasadnione i opłacalne dla użytkowników oraz inwestorów.

Mimo wielu możliwości wykorzystania wodoru w energetyce metody jego magazynowania, gromadzenia i wykorzystania np. w samochodach wciąż napotykają na trudności uniemożliwiające wypromowanie wodoru jako paliwa zapewniającego stabilność i bezpieczeństwo energetyczne. Z dotychczas poznanych i opisanych metod magazynowania wodoru możemy wyróżnić:

- magazynowanie w postaci sprężonego gazu w zbiornikach kompozytowych
- magazynowanie w postaci ciekłej w zbiornikach kriogenicznych
- adsorpcyjne magazynowanie wodoru
- magazynowanie w wodorkach metali
- magazynowanie z wykorzystaniem odwracalnych reakcji chemicznych

Każda z wymienionych metod ma swoje zalety oraz wady związane czy to z kosztami instalacji, wydajnością, bezpieczeństwem czy też możliwością zastosowania do określonego celu. Najkorzystniej byłoby magazynować wodór w formie sprężonego gazu bądź w formie cieczy. W obu tych metodach trzeba zastosować jednak specjalne zbiorniki wytrzymałe zarówno na działanie wysokiego ciśnienia jak i temperatury. Szczególnie w przypadku gromadzenia wodoru w formie gazu, który zajmuje dużo miejsca i aby zmniejszyć objętość zbiornika należy znacznie zwiększyć ciśnienie nawet do 79 MPa co dodatkowo zwiększa niebezpieczeństwo korzystania z takiego systemu. Największym problemem jest w tym przypadku stworzenie układu technologicznego ze zbiornikiem magazynującym wodór o rozmiarach obecnie stosowanych w pojazdach mechanicznych zbiorników paliwowych. Skroplony wodór charakteryzuje się największą gęstością magazynową spośród wymienionych metod jednak jego wykorzystanie wiąże się z zapewnieniem dla układu stosunkowo wysokiej temperatury co dodatkowo zwiększa koszty izolacji zapewniające możliwości utrzymania tej temperatury [11, 41, 10].

Adsorpcyjne magazynowanie wodoru stanowi obecnie bardzo atrakcyjną alternatywę dla magazynowania wodoru ze względu na dużą pojemność magazynową co przekłada się na zmniejszenie wymiarów zbiorników do gromadzenia gazu. Koszty tego typu instalacji również nie są zbyt wysokie a obecnie rozwijające się technologie dostarczają coraz nowszych i wydajniejszych materiałów adsorpcyjnych takich jak nanorurki, nanowłókna węglowe czy fullereny. Szczególnym zainteresowaniem cieszą się systemy rurkowe ze względu na możliwość zarówno zewnętrznej jak i wewnętrznej adsorpcji co zwiększa wydajność procesu. Dotychczas najbardziej efektywnym materiałem do adsorpcji wodoru był węgiel aktywny. Wadę w technologii adsorpcji jest konieczność zapewnienia odpowiedniej izolacji układu [29].

Magazynowanie w wodorkach metali zapewnia względne bezpieczeństwo w związku z umiarkowanymi wartościami temperatury i ciśnienia oraz dużej gęstości magazynowania. Proces jest odwracalny co pozwala na odzyskanie ciepła i polega na połączeniu wodoru z metalami a następnie na przeprowadzeniu dysocjacji. Układy te uchodzą jednak za mało stabilne i kosztowne [35].

Sposób magazynowania wodoru przy wykorzystaniu reakcji chemicznych polega na uwodornieniu w odpowiednich warunkach danego związku do ciekłego wodorku, który można bezproblemowo transportować a następnie poddać odwodornieniu czyli odłączeniu atomów wodoru [10].

Wypracowanie bezpiecznych i ekonomicznie uzasadnionych technologii przechowywania wodoru stanowi obecnie największą przeszkodę do tego by wodór mógł stać się paliwem nowej generacji. Konieczne jest zatem rozwijanie zarówno metod jego produkcji jak również technologii wykorzystania i przechowywania paliwa.

„Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/03/N/ST8/06027”

LITERATURA

- [1] AL-HAMAMRE Z., *Thermodynamic and kinetic analysis of the thermal partial oxidation of n-heptane for the production of hydrogen rich gas mixtures*, International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 11458-11469.
- [2] AL-HAMAMRE Z., VOSS S., TRIMIS D., *Hydrogen production by thermal partial oxidation of hydrocarbon fuels in porous media based reformer*, International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 34, 827-832.
- [3] AOYAMA K., UEMURA I., MIYAKE J., ASADA Y., *Fermentative Metabolism to Produce Hydrogen Gas and Organic Compounds in a Cyanobacterium, Spirulina platensis*, Journal Fermentation and Bioengineering, 1997, 83, 17-20.
- [4] AVASTHI K.-S., REDDY R.-N., PATEL S., *Challenges in the production of hydrogen from glycerol-a biodiesel byproduct via steam reforming process*, Procedia Engineering, 2013, 51, 423 – 429.
- [5] AYHAN DEMIRBAS, M. FATIH DEMIRBAS, *Importance of algae oil as a source of biodiesel*, Energy Conversion and Management, 2011, 52, 163–170.
- [6] BOUARAB L., DAUTA A., LOUDIKI M., *Heterotrophic and mixotrophic growth of Micractinium pusillum Fresenius in the presence of acetate and glucose:effect of light and acetate gradient concentration*, Water Research, 2004, 38, 2706–2712.
- [7] CHAO-FAN JI, JACK LEGRAND, JE'REMY PRUVOST, ZHAO-AN CHEN, WEI ZHANG, *Characterization of hydrogen production by Platymonas Subcordiformis in torus photobioreactor*, International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35, 7200–7205.
- [8] CHAO-FAN JI, XING-JU YU, ZHAO-AN CHEN, SONG XUE, JACK LEGRAND, WEI ZHANG, *Effects of nutrient deprivation on biochemical compositions and photo-hydrogen production of Tetraselmis subcordiformis*, International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36, 5817-5821.
- [9] CHIEN-HUNG LIU, CHIN-YEN CHANG, QIANG LIAO, XUN ZHU, JO-SHU CHANG, *Photo-heterotrophic growth of Chlorella vulgaris ESP6 on organic acids from dark hydrogen fermentation effluents*, Bioresource Technology, 2013, 145, 331–336.
- [10] CZEPIRSKI L., BUCZEK B., *Adsorpcja wodoru na materiałach węglowych*, Węgiel aktywny w Ochronie Środowiska i przemyśle, pod red. Z. Dębowskiego, Wydawnictwa Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004, 338-343.
- [11] CZEPIRSKI L., *Magazynowanie wodoru w porowatych materiałach węglowych*, Rocznik informacyjny, 2007, 2, 36-40.
- [12] DAHMEN N., DINJUS E., KRUSE A., *Fuels – hydrogen production | Biomass: Thermochemical Processes*, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering Encyclopedia of Electrochemical Power Sources 2009, 259–267.
- [13] DE MORAIS M.G. AND COSTA J.A.V., *Isolation and selection of microalgae from coal fired thermoelectric power plant for biofixation of carbon dioxide*, Energy Conversion and Management, 2007, 48, 7, 2169-2173
- [14] DEBABRATA DAS T. NEJAT VEZIROGLU, *Hydrogen production by biological processes: a survey of Literature*, International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26, 13–28.
- [15] DEBAJYOTI DUTTA, DEBOJYOTI D.E., SURABHI CHAUDHURI AND SANJOY K. BHATTACHARYA, *Hydrogen production by Cyanobacteria*, Microbial Cell Factories, 2005, 4, 36.

- [16] DONG-HOON KIM, MI-SUN KIM, *Hydrogenases for biological hydrogen production*, Biore-source Technology, 2011, 102, 8423–8431.
- [17] DOU B., WANG C., CHEN H., SONG Y., XIE B., *Continuous sorption-enhanced steam reforming of glycerol to high-purity hydrogen production*, International Journal of hydrogen Energy, 2013, 38, 11902–11909.
- [18] FARALONI C., ENA A., PINTUCCI C., TORZILLO G., *Enhanced hydrogen production by means of sulfur-deprived *Chlamydomonas reinhardtii* cultures grown in pretreated olive mill wastewater*, International Journal of Hydrogen Energy, 2011, Vol. 36, No. 10, 5920–5931.
- [19] FARIZAN M.N., ERLICH C., FAKHRAI R., FRANSSON TORSTEN H., *Influence of water vapour and tar compound on laminar flame speed of gasified biomass gas*, Applied Energy, 2012; 98, 114–121.
- [20] GALLUCCI F., VAN SINT ANNALAND M., KUIPERS J.A.M., *Pure hydrogen production via autothermal reforming of ethanol in a fluidized bed membrane reactor: A simulation study*, International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35, 1659–1668.
- [21] GOLUEKE C., OSWALD W., GOTAAS H., *Anaerobic digestion of algae*, Appl. Environ. Microbiol., 1957, Vol. 5 No. 1, 47–55.
- [22] HAN S. J., BANG Y., YOO J., KANG K.-H., SONG J. H., SEO J.-G., SONG I.-K., *Hydrogen production by steam reforming of ethanol over mesoporous $NiAl_2O_3$ - ZrO_2 aerogel catalyst*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38, 15119–15127.
- [23] JIAN-MING LV, LI-HUA CHENG, XIN-HUA XU, LIN ZHANG, HUAN-LIN CHEN, *Enhanced lipid production of *Chlorella vulgaris* by adjustment of cultivation conditions*, Bioresource Technology, 2010, 101, 6797–6804.
- [24] KANG I., BAE J., BAE G., *Performance comparison of autothermal reforming for liquid hydrocarbons, gasoline and diesel for fuel cell applications*, Journal of Power Sources, 2006 Vol. 163, No.1, 538–546.
- [25] KHETKORN W., LINDBLAD P., INCHAROENSAKDI A., *Enhanced biohydrogen production by the N_2 -fixing cyanobacterium *Anabaena siamensis* strain TISTR 8012*, International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35, 12767–12776.
- [26] KRALEVA E., SOKOLOV S., SCHNEIDER M., EHRICH H., *Support effects on the properties of Co and Ni catalysts for the hydrogen production from bio-ethanol partial oxidation*, International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38, 4380–4388.
- [27] LAMY C., JAUBERT T., BARANTON S., COUTANCEAU C., *Clean hydrogen generation through the electrocatalytic oxidation of ethanol in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC): Effect of the nature and structure of the catalytic anode*, Journal of Power Sources, 2014, 245, 927–936.
- [28] LAURINAVICHENE T. V., TOLSTYGINA I. V., GALIULINA R. R., GHIRARDI M. L., SEIBERT M., TSYGANKOV A. A., *Dilution methods to deprive *Chlamydomonas reinhardtii* cultures of sulfur for subsequent hydrogen photoproduction*, International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27, 1245–1249.
- [29] MAHDIZADEH S.J., GOHARSHADI E.K., *Hydrogen storage on silicon, carbon, and silicon carbide nanotubes: A combined quantum mechanics and grand canonical Monte Carlo simulation study*, International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39, 1719–1731.
- [30] MELIS A., ZHANG L.P., FORESTIER M., MARIA L., GHIRARDI M.L., SEIBERT M. *Sustained photobiological hydrogen gas production upon reversible inactivation of oxygen evolution in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii**, Plant Physiology, 2000, 12, 127–135.
- [31] OGBONNA J. C., TANAKA H., *Night Biomass Loss and Changes in Biochemical Composition of Cells during Light/Dark Cyclic Culture of *Chlorella pyrenoidosa**, Journal of fermentation and bio-engineering, 1996, Vol. 82, No. 6, 558–564.

- [32] ONCEL S., VARDAR-SUKAN F., *Photo-bioproducton of hydrogen by Chlamydomonas reinhardtii using a semi-continuous process regime*, International Journal of Hydrogen Energy, 2009, Vol. 34, No. 18, 7592–7602.
- [33] SHI X. M., LIU H. J., ZHANG X. W., CHEN F., *Production of biomass and lutein by Chlorella protothecoides at various glucose concentrations in heterotrophic cultures*, Process Biochem., 1999, 34, 341–347.
- [34] SHI Y., DU X., YANG L., SUN Y., YANG Y., *Experiments on hydrogen production from methanol steam reforming in fluidized bed reactor*, International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38, 13974-13981.
- [35] SHOUQUAN LI, HONGWEI GE, QIDONG WANG, LIXIN CHEN. *Enhanced reversible hydrogen storage performance of NbCl₅ doped 2LiHeMgB₂ composite*, International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39, 2132-2141.
- [36] SIALVE B., BERNET N., BERNARD O., *Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgae biodiesel*, Biotechnol. Adv., 2009, Vol. 27 No. 4, 409-416.
- [37] SIKORA A., *Produkcja wodoru w procesach prowadzonych przez drobnoustroje*, Post. Mikrobiol. 2008, 47 (4), 465-482.
- [38] SKJANESA K., KNUTSENA G., KÄLLQVISTB T., LINDBLAD P., *H₂ production from marine and freshwater species of green algae during sulfur deprivation and considerations for bioreactor design*, International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33, 511-521.
- [39] SMOLINKA T., *Fuels – hydrogen production | Water Electrolysis*, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources 2009, 394–413.
- [40] SYRED N., ABDULSADA M., GRIFFITHS A., O'DOHERTY T., BOWEN P., *The effect of hydrogen containing fuel blends upon flashback in swirl burners*. Applied Energy, 2012, 89, 106–110.
- [41] TOMCZYK P., *Szanse i bariery rozwoju energetyki wodorowej*, Politechnika energetyczna, 2009, 12 (2/2), 593-607.
- [42] XU Z.R., ZHU W., LI M., ZHANG H.W., GONG M., *Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in solid residues from supercritical water gasification of wet sewage sludge*, Applied Energ., 2013, 102, 476–83.
- [43] XUEZHANG XIAO, SHUNKUI WANG, GUOPING TU, LIUTING ZHANG, XIULIN FAN, YAN Y., ZHAN J., ZHANG L., *Properties of thermodynamic equilibrium-based methane auto-thermal reforming to generate hydrogen*, International Journal of Hydrogen Energy, 2013, Vol. 38, No. 35, 15744–15750.
- [44] YEN H.-W., BRUNE D. E., *Anaerobic co-digestion of algae sludge and waste paper to produce methane*, Bioresour. Technol., 2007, Vol. 98, No. 1, 130-134.
- [45] YINGFU GUAN, MAICUN DENG, XINGJU YU, WEI ZHANG, *Two-stage photo-biological production of hydrogen by marine green alga Platymonas subcordiformis*, Biochemical Engineering Journal, 2004, 19, 69–73.
- [46] YOUNG DOO KIM, CHANG WON YANG, BEOM JONG KIM, KWANG SU KIM, JEUNG WOO LEE, JI HONG MOON, WON YANG, TAE U YU, UEN DO LEE; *Air-blown gasification of woody biomass in a bubbling fluidized bed gasifier*. Applied Energy, 2013, 112, 414-420.
- [47] ZHANG Q., DOR L., ZHANG L., WEIHONG Y., BLASIAK W., *Performance analysis of municipal solid waste gasification with steam in a plasma gasification melting reactor*, Applied Energy, 2012, 98, 219–229.
- [48] ZHEN GUO, ZHAOAN CHEN, WEI ZHANG, XINGJU YU, MEIFANG JIN., *Improved hydrogen photoproduction regulated by carbonylcyanide m-chlorophenylhrazone from marine green alga Platymonas subcordiformis grown in CO₂-supplemented air bubble column bioreactor*, Biotechnol Lett., 2008, 30, 877–883.

HYDROGEN PRODUCTION IN BIOLOGICAL PROCESSES BY ALGAE

Abstract: Interest in hydrogen as a secondary energy carrier resulted in recent years the development of technology involved in the production of this gas . Hydrogen power is currently growing in two directions. Most of the world production of hydrogen is formed in thermochemical processes , which have a negative impact on the environment and also are energy intensive and costly. An alternative form of biological systems, hydrogen production , carried out mainly by bacteria and algae. Wide aspect of the use of algae as a feedstock for energy production meant that they are now the subject of many studies conducted by scientists around the world . They have found their place also in the power of hydrogen as a safe raw material for the production of this gas .Presented paper presents scientific reports and the results of research conducted on the production of hydrogen by microalgae . Us familiar with methods for producing hydrogen and the difficulties associated with the development of hydrogen energy sector

Mariusz DUDZIAK*, Edyta BURDZIK*, Edyta KUDLEK-JELONEK*

WSTĘPNE BADANIA NAD USUWANIEM BISFENOLU A W PROCESACH UV, O₃ I UV-O₃

Wraz z rosnącym uprzemysłowieniem zwiększa się ilość zanieczyszczeń obecnych w środowisku wodnym, w tym również substancji o aktywności estrogenicznej takich jak bisfenol A. Z uwagi na antropogeniczne pochodzenie tego związku uważa się go za reprezentanta grupy ksenoestrogenów. Niebezpieczna aktywność biologiczna bisfenolu A (w tym również toksyczność), stwarza konieczność prowadzenia badań nad jego usuwaniem w procesach uzdatniania wody i oczyszczania ścieków. W ramach pracy do oczyszczania wody modelowej zawierającej bisfenol A w stałym stężeniu 500 µg/dm³ zastosowano proces fotolizy połączony z ozonowaniem. Jako próbę porównawczą potraktowano usunięcie badanego związku w pojedynczym procesie naświetlania wody promieniami ultrafioletowymi UV (fotoliza). Badania zmierzały w kierunku oceny stopnia usuwania związku w zależności od warunków i rodzaju procesu. Określono, że połączenie fotolizy z ozonowaniem powoduje wzrost usunięcia badanego związku do poziomu około 75%, podczas gdy w przypadku pojedynczego procesu fotolizy poziom ten wynosił ok. 60%. W drugiej części pracy przeprowadzono badania zmierzające do oceny wpływu różnych parametrów procesowych ozonowania na efektywność usuwania bisfenolu A tj. dawka ozonu, czas reakcji, wartość pH oczyszczanej wody. Wykazano, że największy wpływ na stopień usunięcia badanego związku ma czas ozonowania oraz zastosowana dawka ozonu. Wraz ze wzrostem dawki ozonu wzrasta stopień usunięcia bisfenolu A. Podobną tendencję zaobserwowano wraz z wzrostem czasu ozonowania. Pod względem odczynu wody, najbardziej korzystny dla procesu eliminacji związku okazał się odczyn obojętny i zasadowy. Usuwanie bisfenolu A dla wartości pH wody w zakresie od 7 do 9 przekraczało 70%.

1. WPROWADZENIE

W ostatnich latach wykrywanie, oznaczanie oraz badanie losu mikrozanieczyszczeń o aktywności biologicznej w poszczególnych elementach środowiska, a w szczególności

* Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Kolarskiego 18, 44-100 Gliwice

w ekosystemach wodnych traktowane jest jako jedno z priorytetowych zadań w inżynierii i ochronie środowiska [8, 10]. Na szczególną uwagę w grupie tych zanieczyszczeń zasługują ksenoestrogeny, wykazujące przede wszystkim aktywność estrogeniczną. Związki te są zdolne do łączenia się z receptorami estrogenowymi. Ich hormonalna aktywność jest wysoce niepożądana, ponieważ może prowadzić do szeregu zaburzeń hormonalnych i stanowić przyczynę wielu chorób. Bisfenol A, będący przedstawicielem grupy ksenoestrogenów, wchodzi w skład farb, lakierów, substancji pokrywających wewnątrz m.in. puszki z żywnością oraz wiele rodzajów tworzyw sztucznych [6, 9]. Stąd jego pochodzenie w środowisku przyrodniczym wynika z różnych źródeł. Związek ten również przenika z opakowań do żywności. W organizmie człowieka nie jest metabolizowany, tak więc w konsekwencji przedostaje się wraz z wydzielinami (mocz, kał) do ścieków bytowych. Aktualnie zdarza się, że oczyszczalnie mają problem z usunięciem mikrozanieczyszczeń organicznych,

co powoduje, że bisfenol A przedostaje się do środowiska wodnego [5]. Występowanie ksenoestrogenów w wodach rzecznych jest w bardzo szerokich granicach stężeń na poziomie od kilku ng/dm³ do kilku µg/dm³ [3]. Najwyższe stężenie bisfenolu A zarejestrowano w Walii i wynosiło ono 13 µg/dm³ [2].

W przypadku trudnobiodegradowalnych substancji, do których należy bisfenol A konwencjonalne metody oczyszczania ścieków, jak wcześniej wspomniano, często są nieskuteczne i nieefektywne. Alternatywę w takim przypadku stanowią np. zaawansowane metody utleniania (ang. Advance Oxigen Processes - AOP). Czynnikiem utleniającym w AOP są wolne rodniki, a zwłaszcza rodniki hydroksylowe (OH^{*}). Rodniki te, odznaczają się bardzo wysokim potencjałem redoks (2,8 V), co umożliwia im szybkie i nieselektywne utlenianie związków organicznych. Procesy AOP prowadzą zazwyczaj do mineralizacji zanieczyszczeń, polegającej na ich utlenieniu do dwutlenku węgla, wody i nieorganicznych związków. Do najczęściej stosowanych metod zaawansowanego utleniania zaliczamy utlenianie ozonem, nadtlenkiem wodoru lub odczynnikami Fentona. Obecnie w procesach zaawansowanego utleniania podejmowane są także próby wykorzystania zjawisko synergizmu działania utleniaczy (O₃, H₂O₂) oraz promieniowania UV, zwiększającego efekty i szybkość rozkładu substancji organicznych [4]. Są jednak przykłady wskazujące, że nie zawsze taki efekt się uzyskuje.

Obecność bisfenolu A w środowisku wodnym, z uwagi na biologiczną aktywność tego związku, stwarza konieczność badań nad jego usuwaniem ze strumieni wodnych. Niniejsza praca prezentuje wstępne badania nad efektywnością usuwania bisfenolu A w procesie fotolizy (UV) i ozonowania (O₃) jak i w układzie łączącym obie te metody (UV-O₃). W zakresie pracy badano także wpływ różnych parametrów procesowych ozonowania na eliminację bisfenolu A tj. dawka ozonu, czas reakcji, wartość pH oczyszczanej wody.

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

2.1. PROCES FOTOLIZY (UV) I OZONOWANIA (O₃)

Utlenianiu w procesie UV-O₃ poddano roztwór wody modelowej sporządzonej na bazie wody zdejonizowanej (pH = 7) z dodatkiem bisfenolu A w stałym stężeniu 500 µg/dm³. Odczyn wody korygowano roztworem kwasu solnego (HCl) o stężeniu 0,1 mol/dm³ lub roztworem wodorotlenku sodu (NaOH) 0,1 mol/dm³. Wzorec badanego zanieczyszczenia pochodził z firmy Sigma-Aldrich (Poznań, Polska). Proces fotolizy prowadzono w temperaturze 20°C w reaktorze porcjowym firmy Heraeus (Warszawa, Polska) ze średniociśnieniową lampą zanurzeniową o mocy 150 W. Naświetlanie prowadzono w sposób ciągły przez 30 minut. Z kolei ozon wprowadzano do reaktora poprzez dyfuzor ceramiczny po 10 minutowym czasie naświetlania. Ozon wytwarzano z powietrza w generatorze Ozoner FM 500 o wydajności 0,14 mg/s firmy WRC Multiozon (Gdańsk, Polska). Obrona do badań dawka ozonu wynosiła 3 mg/dm³, a czas kontaktu utleniacza z wodą wynosił 1 min. Wprowadzenie ozonu do reaktora z opóźnieniem czasowym w stosunku do naświetlania miało za zadanie umożliwić porównanie efektywności pojedynczego procesu naświetlania wody oraz procesu łącznego naświetlanie-ozonowanie.

2.2. OZONOWANIE WODY

W zakresie pracy badano także wpływ różnych parametrów procesowych ozonowania na stopień usuwania bisfenolu A tj. dawka ozonu, czas reakcji, wartość pH oczyszczanej wody. W tabeli 1 przedstawiono szczegóły dotyczące poszczególnych eksperymentów.

Tabela 1. Konfiguracja parametrów procesowych ozonowania

Eksperyment	Badany parametr	Dawka ozonu [mg/dm ³]	Czas reakcji [min]	Wartość pH
1	dawka ozonu	1-10	1	7
2	czas ozonowania	3	1-10	7
3	pH wody	3	1	4-9

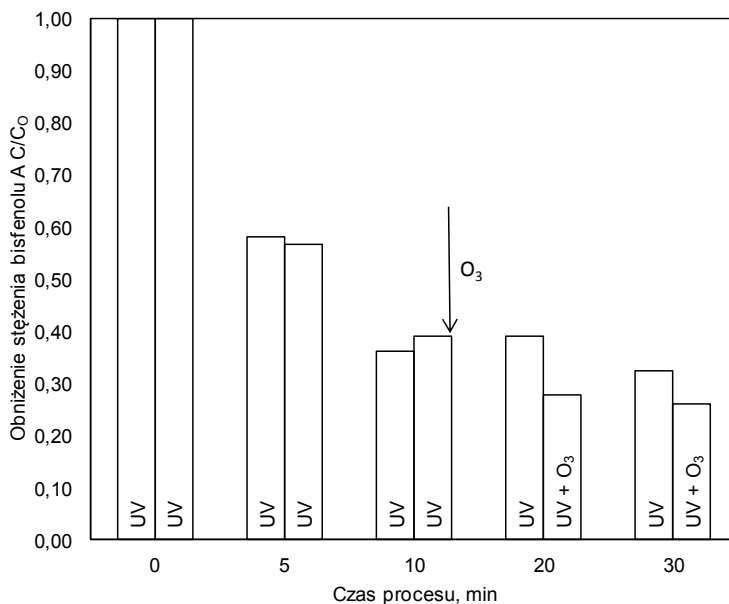
2.3. OZNACZANIE BISFENOLU A

Bisfenol A oznaczano z użyciem ekstrakcji do fazy stałej SPE oraz analizy chromatograficznej HPLC z detekcją UV. Do ekstrakcji wykorzystano kolumnienki Supelclean™ ENVI-18 (objętość 6 cm³ i 1,0 g fazy) firmy Supelco. Złoże kolumnienki przed ekstrakcją kondycjonowano acetonitrylem (5 cm³) i metanolem (5 cm³), a następnie przepłukano wodą zdejonizowaną (5 cm³). Wydzielone związki eluowano

mieszaniną acetonitrylu z metanolem (40/60, v/v) o objętości 1 cm³. Do analizy jakościowej ekstraktu wykorzystano system analityczny HPLC firmy Varian (detektor UV, długość fali 235 nm). Rozdział chromatograficzny przeprowadzono na kolumnie Microsorb 100 C18 o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm oraz uziarnieniu 5 μm. Jako fazę ruchomą stosowano acetonitryl firmy POCH.

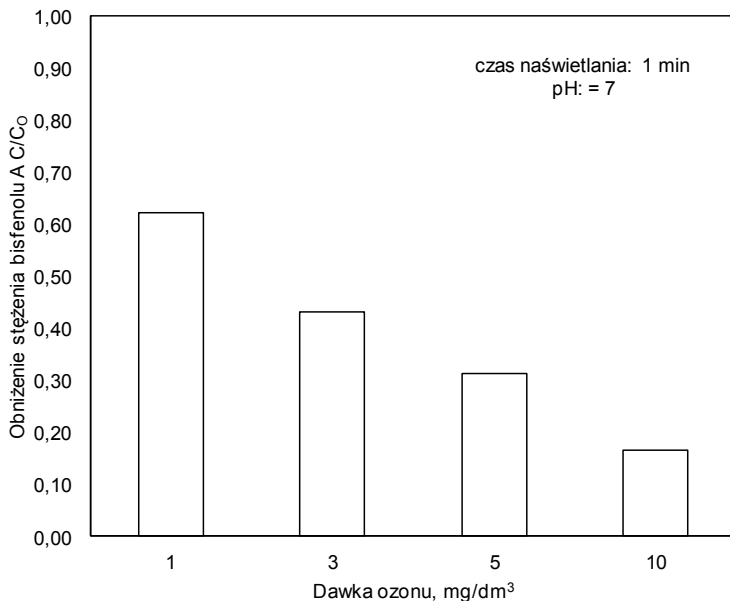
3. WYNIKI I DYSKUSJA

W procesie fotolizy, wraz z narastającym czasem naświetlania wody obniżało się stężenie bisfenolu A (rys. 1). Największe obniżenie stężenia związku zaobserwowano w początkowym czasie naświetlania, w zakresie od 0 do 10 minut. Dla przykładu dla czasu naświetlania 5 min stężenie związku obniżyło się o ok. 40%. Następnie, pomimo dalszego naświetlania wody stężenie ksenoestrogenu utrzymywało się na zbliżonym poziomie (około 60%). Natomiast, gdy w drugim realizowanym doświadczeniu w początkowym czasie naświetlania (10 min) wprowadzono do reaktora ozon, stopień obniżenia zanieczyszczenia wzrósł do 75%. Wyniki te dowodzą, że proces fotolizy połączony z ozonowaniem pozwala osiągnąć wyższy stopień usunięcia bisfenolu A, niż obserwowany jest w przypadku prowadzenia pojedynczego procesu fotolizy.



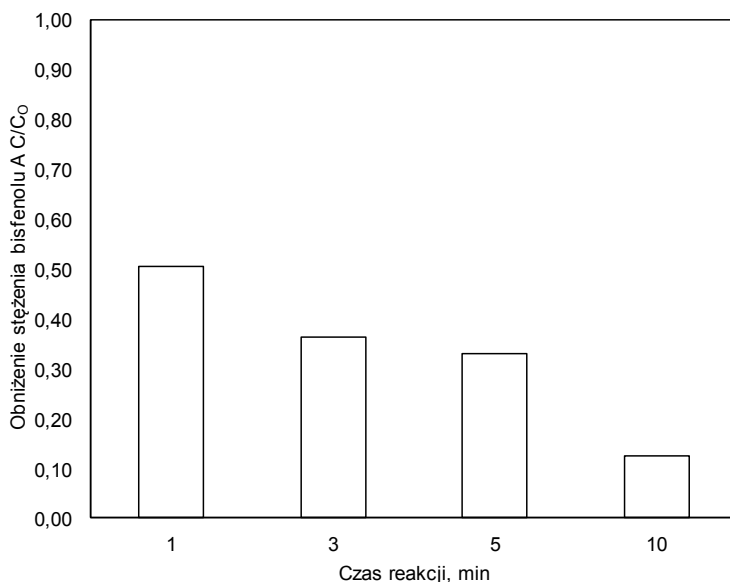
Rys. 1. Obniżenie stężenia bisfenolu A w procesie fotolizy bez i z ozonowaniem wody

Na rysunku 2 przedstawiono zależność pomiędzy dawką ozonu, a obniżeniem stężenia bisfenolu A. Określono, że stężenie bisfenolu A obniża się wraz z zwiększaniem dawki ozonu. Przy dawce ozonu 1 mg/dm^3 usunięcie badanego ksenoestrogenu wynosiło około 40%. Z kolei, gdy zastosowano pięciokrotnie wyższą dawkę ozonu (5 mg/dm^3) usunięcie związku wzrosło do 70%. Jednak zastosowanie dawki ozonu 10 mg/dm^3 spowodowało już nieznaczne obniżenie stężenia bisfenolu A w wodzie w odniesieniu do dawki ozonu 5 mg/dm^3 .



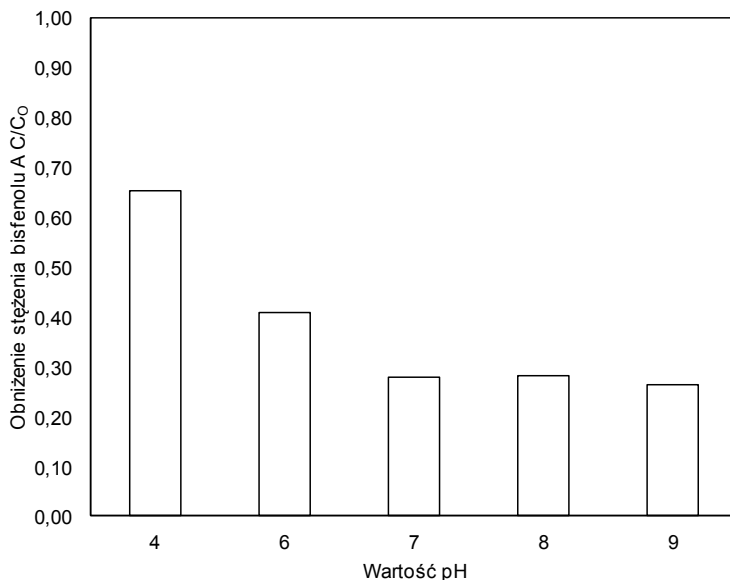
Rys. 2. Wpływ dawki ozonu na usunięcie bisfenolu A w procesie ozonowania

W dalszej kolejności badano wpływ czasu kontaktu ozonu z wodą na obniżenie stężenia bisfenolu A (rys. 3). W przypadku zastosowania dawki ozonu, wynoszącej odpowiednio $3 \text{ mg O}_3/\text{dm}^3$ i wydłużenia czasu reakcji do 10 minut nastąpiło obniżenie stężenia bisfenolu A do ok. 90%. Otrzymane wyniki dowodzą, że czas reakcji ma duży wpływ na efektywność usunięcia bisfenolu A w procesie ozonowania. Im dłuższy czas reakcji tym wyższy stopień usunięcia ksenoestrogenu.



Rys. 3. Wpływ ozonowania na usunięcie bisfenolu A w procesie ozonowania

Na rysunku 4 przedstawiono zależność pomiędzy wartością pH wody poddawanej ozonowaniu, a obniżeniem stężenia bisfenolu A. Na podstawie otrzymanych wyników można zauważyć, że efektywność procesu ozonowania jest wyższa w warunkach odczynu obojętnego i zasadowego, niż w środowisku kwaśnym. Wynika to z występującego różnego mechanizmu reakcji pomiędzy usuwaną substancją, a ozonem w zależności od odczynu wody. Teoretycznie, można wyróżnić dwa typy reakcji ozonu z zanieczyszczeniami zawartymi w wodzie tj. reakcje bezpośrednie ozonu cząsteczkowego i reakcje pośrednie poprzez rodniki tworzące się w procesie rozpadu ozonu w wodzie. Bezpośredni „atak” ozonu na cząsteczki substancji jest wysoce selektywny i ogranicza się wyłącznie do nienasyconych związków alifatycznych, aromatycznych oraz aminowych. Powstałe produkty są bardzo nietrwałe i przekształcają się w łatwo biodegradowalne związki karbonylowe [1]. Pośredni „atak” odbywa się poprzez wolne rodniki hydroksylowe HO[•] i hydroksynadtlenkowe HO₂[•] tworzone podczas reakcji ozonu z wodą. Działanie rodników w porównaniu z ozonem cząsteczkowym jest mniej selektywne [7]. Szybkość rozkładu ozonu do rodników HO[•] i HO₂[•] wzrasta ze wzrostem wartości pH wody. W środowisku zasadowym reakcje przebiegają głównie według mechanizmu rodnikowego. W konsekwencji obniżenie stężenia bisfenolu A po procesie ozonowania prowadzonego dla wody o pH w zakresie od 7-9 wyniosło około 70%, a w przypadku odczynu kwaśnego (pH = 4) obniżenie stężenia bisfenolu A było niskie na poziomie około 30%.



Rys. 4. Wpływ wartości pH wody na usunięcie bisfenolu A w procesie ozonowania

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych wstępnych badań dotyczących usuwania bisfenolu A wykazano, że łączne wykorzystanie naświetlania i ozonowania jest korzystniejsze niż stosowanie tych procesów w układach pojedynczych. W przypadku pojedynczego procesu naświetlania w celu uzyskania wysokiej skuteczności usuwania bisfenolu A niezbędne było zastosowanie długiego czasu naświetlania. Z kolei w procesie ozonowania obniżenie stężenia badanego związku wyraźnie uzależnione było od zastosowanej dawki ozonu, czasu reakcji oraz wartości pH oczyszczanej wody. Skuteczność usunięcia bisfenolu A wzrastała wraz ze wzrostem wartości powyżej wymienionych parametrów.

LITERATURA

- [1] BIŃ A.K., *Ozon w środowisku wodnym*, [w:] Występowanie i właściwości ozonu. Polska Akademia Nauk, Łódź, 2005, 140-187.
- [2] CZAPLIKA M.; Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment, [w:] Science of the Total Environment, 2004, 322, 21-39.

- [3] DUDZIAK M., BODZEK M.; *Removal of xenoestrogens from water during reverse osmosis and nanofiltration – effect of selected phenomena on separation of organic micropollutants*, [w:] Architecture Civil Environmental Engineering, 2008, 1, 95-101.
- [4] DUDZIAK M., *Separcja mikrozanieczyszczeń estrogenicznych wysokociśnieniowymi technikami membranowymi*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013.
- [5] KOWAL A.L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Oczyszczanie wody*, PWN, Warszawa 2009.
- [6] MATEJCZYK M., ZALEWSKI P., *Związki endokryjne aktywne i ich aktywność biologiczna*. Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych, 2011, 290-291, 17-32.
- [7] PERKOWSKI J., KOS L., *Wykorzystanie ozonu w technologii oczyszczania Ścieków*, [w:] Zastosowanie ozonu, Polska Akademia Nauk, Łódź 2005.
- [8] STUER-LAURIDSEN F., BIRKVED M., HANSEN L.P., HOLTEN LÜTZHØFT H.-C., HALLING-SØRENSEN B., *Chemosphere*, 2000, 40, 783-793.
- [9] TOYAMA Y., SUZUKI-TOYOTA F., MAEKAWA M, ITO C, TOSHIMORI K., *Adverse effects of bisphenol A to spermiogenesis in mice and rats*, [w:] Archives of Histology and Cytology, 2004, 67, 373-381.
- [10] ZUCCATO E., CALAMARIUM D., NATANGELO M., FANELLI R., *The Lancet*, 2000, 385, 1789-1790.

PRELIMINARY INVESTIGATIONS INTO THE REMOVAL OF BISPHENOL A WITH THE PROCESSES OF UV, O₃ I UV-O₃

The growth of industrialisation increases the amounts of water pollutants including the substances of estrogenic activity such as bisphenol A. In view of its anthropogenic origin this compound is classified as a representative of xenoestrogens. A dangerous biological activity of bisphenol A (including its toxicity) leads to investigations on its removal in the processes of water purification and sewage treatment. In this work a combined application of photolysis and ozonation was used to purify the model water containing bisphenol A with a constant concentration of a 500 µg/dm³. In a case control study the examined compound was removed in a separate process of water irradiation with UV light administration (photolysis) An attempt was made to assess the degree of bisphenol A removal depending on the conditions and type of the processes used. The results indicated that the combination of photolysis and ozonation increased the bisphenol A removal rate up to the level of 75% whereas in case of a separate photolysis performance the level of approximately 60% was maintained. The second part of this study aimed to assess the influence of different parameters of ozonation, i.e. the ozonation dosage, reaction time, pH value of the purified water on the efficacy of the investigated process. The research proved that the length of exposure to ozonation and the ozone dosage have the highest effect on the degree of bisphenol A removal. The micropollutant removal rate rose with ozone dosage increase. A similar pattern was observed for the increased exposure to ozonation. Neutral and alkaline water reactions were the most efficient in terms of the compound removal process. The removal of bisphenol A for the water pH ranges 7 to 9 exceeded the rate of 70%.

Jacek DZIUBEK*

ROZDZIELENIE OPŁAT ZA ŚCIEKI OPADOWO-ROZTOPOWE I BYTOWO-GOSPODARCZE NA PRZYKŁADZIE MIASTA GŁOGOWA

Niniejszy artykuł stanowi kontynuację i rozwinięcie pozycji opublikowanych w zeszłym roku. Opisuje kolejny rok funkcjonowania taryf na ścieki opadowe i roztopowe na terenie Głogowa. Analizuje stanowisko sądów (zarówno administracyjnych, jak i cywilnych), organów administracji państwowej (m. in. UOKiK) oraz Związku Miast Polskich dotyczących kwestii opłat za deszczówkę oraz omawia i komentuje poselską propozycję zmian w ustawie o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków.

1. WPROWADZENIE

Od powstania poprzednich tekstów, do których autor niniejszego artykułu przyłożył swoją rękę, a poruszających problematykę opłat za wody opadowe i roztopowe minął rok [1, 2]. Coraz więcej polskich miast decyduje się na wprowadzenie do taryf na zbiorowe zaopatrzenie opłat za deszczówkę [3, 4]. Napotykają one wszystkie na podobne problemy. Do najistotniejszych należą: niezrozumienie konieczności wprowadzania nowych obciążeń i związany z tym brak społecznej akceptacji, brak klarownych przepisów prawa, czy odmienne praktyki sądów i organów administracji państwowej w różnych częściach kraju. We wnioskach poprzednich prac znajdowało się stwierdzenie, które wlewało nieco optymizmu patrzącym w przyszłość, iż oto gotowa jest nowelizacja Ustawy o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków (u.z.z.w.), która dotyczy kontrowersyjnych kwestii. Przyjrzyjmy się więc, co w ciągu ostatniego roku wydarzyło się zarówno w Głogowie, jak i kraju.

* PWiK w Głogowie sp. z o.o.

2. NAJNOWSZE DZIAŁANIA PWIK W GŁOGOWIE

Wyodrębnienie w taryfie opłat za ścieki opadowe i roztopowe wpłynęło na wielkość indywidualnych rachunków. Przed wprowadzaniem do taryfy cen i stawek za ww. ścieki wszystkie koszty związane z odbiorem, oczyszczaniem i odprowadzaniem tych ścieków do środowiska ponosili ci klienci, którzy płacili za ścieki bytowe. Wyodrębnienie kosztów związanych ze ściekami deszczowymi i ich alokacja wg rzeczywistej ilości dostarczanych ścieków nie spowodowała wzrostu przychodów przedsiębiorstwa [1, 2], ale skutkowało obniżeniem opłat dla klientów odprowadzających głównie ścieki bytowe oraz ich wzrostem dla grupy klientów zrzucających duże ilości ścieków deszczowych. Gdyby opłat tych nie rozdzielono, to w roku 2014 cena metra sześciennego ścieków bytowych byłaby o ok. 1,60 zł wyższa.

Z drugiej strony systematyczny rozszerzanie grupy klientów objętych opłatami za ścieki deszczowe, a co za tym idzie, większą ilością fakturowanych ścieków, umożliwiło obniżanie stawek za usługę ich oczyszczania, co ilustruje tabela 1.

Tabela 1. Ceny taryfowe netto za ścieki deszczowe w latach 2010-2014

Grupa	Jedn.	2010	2011	2012	2013	2014
Grupa I	zł/m ³	4,44	5,07	5,07	5,09	5,08
Grupa II						4,32
Grupa III				4,75	4,40	3,85
Grupa IV				2,96	2,90	2,85

Taryfy na lata 2013 i 2014 sporządzono z uwzględnieniem uzasadnień wyroków sądowych (por. rozdz. 3 i 4). Co istotne taryf tych nie zatwierdziła Rada Miasta. Na mocy art.24 pkt.8 u.z.z.w [5] stały się one obowiązujące:

Jeżeli rada gminy nie podejmie uchwały w terminie ...taryfy zweryfikowane przez wójta (burmistrza, prezydenta) wchodzi w życie po upływie 70 dni od dnia złożenia wniosku o zatwierdzenie taryf.

Taki tryb wprowadzenia taryfy uniemożliwia zaskarżenie ich do sądu administracyjnego. Możliwe jest natomiast w dalszym ciągu złożenie skargi do UOKiK, czy dochodzenie praw na drodze cywilnej.

Na uwagę zasługuje fakt konsekwentnego poszerzania bazy klientów i weryfikacja powierzchni, z których ścieki spływają do kanalizacji, a co za tym idzie zwiększająca się ilość fakturowanych ścieków opadowych i roztopowych, co ilustruje tabela 2.

Tabela 2. Wzrost ilości klientów w latach 2010-2014

Wyszczególnione	2010	2011	2012	2013	2014 (28.02)
Ilość wystawionych umów	5	155	1 729	1928	2097
Ilość zawartych umów	5	94	1 605	1762	1872
Ilość zafakturowanych ścieków deszczowych	270 006	473 074	786 949	839 462	904 008 (plan)

3. STANOWISKO SĄDÓW I ORGANÓW ADMINISTRACJI PAŃSTWOWEJ

Część klientów nie zaakceptowała nowej sytuacji, w której inaczej zostały rozłożone koszty za korzystanie z kanalizacji. Konsekwencją tego był brak zgody na podpisanie stosownej umowy bądź nie regulowanie należności. Część klientów negowała zgodność z prawem uchwał Rady Miasta wprowadzających taryfy zawierające opłaty za ścieki opadowe, kierując stosowane skargi do sądów administracyjnych. Z innymi PWiK w Głogowie weszło na drogę sporu przed sądami cywilnymi domagając się zapłaty za świadczoną usługę.

Co ciekawe, w niektórych kwestiach sądy administracyjne i sądy cywilne miały ukształtowane, acz odmienne stanowisko. Za przykład niechaj posłuży zagadnienie czy wody opadowe spływające z dachów są ściekami.

Typowym rozstrzygnięciem sądów administracyjnych jest stanowisko [6], że wody z dachów nie są ściekami, gdyż „... ustawodawca używając pojęcia „powierzchnie zanieczyszczone” wiązał je z terenami, czyli powierzchnią ziemi, w tym również zabudowanej. Naliczanie zatem opłat ... nie miało oparcia w przepisach prawa.”

Sądy cywilne zajmują tutaj odmienne stanowisko, przy czym, zdaniem autora słusznie, nie wdają się w zbyt wyszukaną argumentację [7]: „...nie ulega zaś wątpliwości, że dach budynku jest powierzchnią zanieczyszczoną o trwałej nawierzchni”.

3.1. SĄDY ADMINISTRACYJNE

Do wrocławskiego WSA, a następnie w drodze odwołania do NSA skierowano trzy wnioski dotyczące uchwał Rady Miasta w Głogowie wprowadzających taryfy na lata 2010, 2011 i 2012. Wyroki dotyczące lat 2010 i 2011 są prawomocne, sprawa dotycząca roku 2012 jest w toku [8,9,10,11].

Skarżący uchwałę Rady Miasta podnosili, jako najistotniejsze, następujące argumenty:

- błędne zaliczenie powierzchni dachów do powierzchni zanieczyszczonych o trwałej nawierzchni,
- przyjęcie nieustawowej jednostki rozliczeniowej.

Sądy administracyjne, mimo stwierdzenia, iż zaskarżone uchwały zostały wydane z naruszeniem prawa, nie podzieliły zdania skarżących, co do zakresu naruszenia prawa. Nie podważyły, co do zasady, wprowadzenia opłat za ścieki deszczowe. Zwróciły natomiast uwagę na wskazany w taryfie sposób rozliczeń. Wygląda on następująco:

$$I = \text{Powierzchnia} \cdot \text{Opad} \cdot \text{Współczynnik spływu}$$

gdzie:

- I – ilość odprowadzonych wód opadowych lub roztopowych w m^3 ,
- *Powierzchnia* – powierzchnia o trwałej nawierzchni ujęta w systemy kanalizacyjne w m^2 ,
- *Opad* – wielkość opadów atmosferycznych za okres obliczeniowy, w m^3 na m^2 powierzchni,
- *Współczynnik spływu* – współczynnik spływu charakterystyczny dla danej powierzchni

Nie negując takiego sposobu, sądy wskazały, iż metodyka ta nie powinna znaleźć się we wniosku taryfowym, a w umowach z klientami. Uchybienie ma więc charakter techniczny, a nie zasadniczy. WSA nie kwestionował zasady pobierania opłat ani wysokości stawek.

Ze względu na terminy wydanych wyroków, wnioski z nich płynące PWiK mogła uwzględnić dopiero w taryfach opracowywanych na rok 2013.

Warto również w tym miejscu wskazać na dwa inne wyroki sądów administracyjnych: warszawskiego [12] i białostockiego [13].

Uzasadnienia obu wyroków są korzystne dla wodociągów. W tym pierwszym, wykraczając poza dotychczasową linię orzecznictwa sądów administracyjnych, sąd stwierdza:

Przede wszystkim stwierdzić należy, iż nie można podzielić poglądu skarżącej Wspólnoty, że w świetle przepisów ustawy o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków wody pochodzące z dachów nie są wodami opadowymi pochodzącymi z powierzchni zanieczyszczonych o trwałej nawierzchni.

Sąd w powyższym zdaniu wyraźnie dał sygnał, że deszcze pochodzące z dachów wyczerpują definicję ścieków opadowych lub roztopowych.

W wyroku tym sąd dość nieoczekiwanie wspiera także przedsiębiorstwa wodociągowe w metodach rozliczeń w przypadku braku urządzenia pomiarowego mierzącego ilość ścieków. W takim przypadku ustawa zezwala na określenie ilości ścieków, jako równej ilości pobranej wody. Sąd stwierdza: *„Ilość pobranej wody, która służy do określenia ilości odprowadzanych ścieków to nie tylko woda uzyskana ze źródeł sztucznych (kanalizacja miejska) ale również woda uzyskana ze źródeł naturalnych (deszcz).*

3.2. SĄDY CYWILNE

Już w roku 2011 PWiK skierowało do sądu cywilnego w Legnicy trzy sprawy przeciwko klientom. W dwóch przypadkach klienci nie płacili za ścieki pochodzące z dachów, w trzecim klient całkowicie negował opłatę za ścieki deszczowe. Ze względu na to, że w tym samym czasie uchwała wprowadzająca w życie taryfę została zażalenie, sąd zawiesił postępowania do czasu rozstrzygnięcia sądu administracyjnego.

Ponieważ ostatecznie uchwała wprowadzająca taryfę została, zdaniem sądu administracyjnego, wprowadzona z naruszeniem prawa, sąd cywilny stanął przed dodatkową trudnością.

W roku 2013 kolejny klient podał do sądu sprawę o zwrot zapłaconych kwot. Klient ów płacił za ścieki deszczowe, mimo, że nie podpisał z PWiK stosownej umowy.

Z czterech spraw, które toczyły się przed sądami cywilnymi dwie PWiK wygrało, dwie przegrało. W sprawach wygranych [14, 15] sąd podkreślił, że brak taryfy nie jest przeszkodą do pobierania opłat. Także brak pisemnej umowy takiej nie stanowi, a podstawą zapłaty są przepisy o bezpodstawnym wzbogaceniu, gdyż PWiK winno otrzymać wynagrodzenie odpowiadające wykonanej pracy. Co istotne, w sprawach przegranych [16, 17] sąd wskazał, że co do zasady opłaty za ścieki deszczowe przedsiębiorstwu się należą, jednak pewne uchybienia techniczne spowodowały oddalenie powództwa.

3.3. UOKiK

Klienci w ostatnim okresie dwukrotnie (w 2012 i 2013) złożyli skargę na PWiK w Głogowie do UOKiK-u. Podnoszono w nich między innymi zarzuty związane z wprowadzeniem do taryf cen za ścieki opadowe i roztopowe. W skargach tych podnoszono rzekome nadużywanie przez PWiK pozycji monopolistycznej, oprócz wymienionych w innych miejscach artykułu przytoczona także następujące:

- stosowaniu nieuczciwych, nadmiernie wygórowanych cen,
- pobieraniu opłat bez stosownego ekwiwalentu w postaci świadczonej usługi,
- pobieraniu opłat za oczyszczanie ścieków mimo nieposiadaniu stosownej ku temu infrastruktury (!).

UOKiK dwa razy prześwietlał dokładnie dokumentację, stan faktyczny i stan prawny związany z taryfami na ścieki deszczowe. W żadnej ze spraw nie zostało wszczęte postępowanie.

3.4. STANOWISKO ZWIĄZKU MIAST POLSKICH

Jako jeden z powodów, dla których zaledwie część gmin wprowadza opłaty za ścieki deszczowe wymienia się źle rozumiany interes własny tychże [1,2,18]. Gmina, jako właściciel dróg czy innych obiektów, z których ścieki dopływają do kanalizacji jest jednym z największych płatników za tę usługę. Czasem wskazuje się także na niechęć władarzy miast do przechodzenia swoistej „drogi przez mękę” związanej z wprowadzaniem opłat.

Tym ciekawsza wydaje się opinia prawna zamówiona w jednej z poznańskich kancelarii przez Związek Miast Polskich [18].

Opinia jednoznacznie wskazuje na konieczność wprowadzenia tego typu opłat, wskazuje na trudności prawne z tym związane i proponuje rozwiązania zmian w obowiązującym prawie. Warto przytoczyć jej najistotniejszy wniosek, cytując dosłownie:

W ocenie opiniujących treść przepisów rozporządzenia pozwala na sformułowanie wniosku, iż umieszczenie we właściwych taryfach stawki opłaty za odprowadzaną deszczówkę ma charakter obligatoryjny” (!)

3.5. ZAPOWIADANE ZMIANY W USTAWIE O ZBIOROWYM ZAOPATRZENIU W WODĘ I ZBIOROWYM ODPROWADZANIU ŚCIEKÓW

W poprzednich publikacjach [1, 2] wspomniano, że przygotowywana jest nowelizacja u.z.z.w. W dniu 02.10.2012 grupa posłów złożyła stosowny projekt zmian w ustawie [19].

Projekt ten przywidywał rozwiązanie problemów z rozliczaniem ilości wód opadowych oraz porządkował kwestię definicji wód opadowych, wyraźnie zaznaczając, iż wody pochodzące z powierzchni dachów są także ściekami. Zgodnie z informacją na stronie internetowej sejmu [20] 22.10.2013 wniosek ów został wycofany.

4. WNIOSKI

Mimo wielu trudności z tym związanych, coraz więcej gmin i przedsiębiorstw wodno-kanalizacyjnych decyduje się na wprowadzanie opłat za ścieki opadowe i roztopowe. Jest to związane z jednej strony z koniecznością zapewnienia czytelnego finansowania działań związanych z odbiorem, oczyszczaniem i odprowadzaniem do odbiornika tych ścieków. Z drugiej zaś strony analiza u.z.z.w. prowadzi do wniosku, że istnieje obowiązek wprowadzania tych opłat, chociażby w celu uniknięcia subsydiowania skrośnego.

Do kluczowych problemów w trakcie wprowadzania opłat za deszczówkę należą:

- wybór sposobu rozliczania się z klientami,
- kwalifikacja wód spływających do kanalizacji z powierzchni dachów,
- właściwa polityka informacyjna,
- formułowanie zapisów we wniosku taryfowym, w celu minimalizacji możliwości jego zaskarżenia.

Podmioty wprowadzające opłaty narażone są, nie tylko na krytykę lokalnej społeczności, nie rozumiejącej, iż w niektórych przypadkach zmniejsza im się miesięczne obciążenia za korzystanie z usług oczyszczania ścieków, ale także na skargi do sądów administracyjnych, cywilnych czy UOKiK.

Jednym ze sposobów uniknięcia zaskarżenia taryfy do sądu administracyjnego jest wejście jej życie bez przyjęcia uchwały przez radę gminy. Ze względu na niespójne

orzecznictwo tych sądów coraz więcej gmin świadomie decyduje się na ten krok, nie tylko w przypadku wprowadzania do taryfy stawek i cen za ścieki deszczowe.

Sądy administracyjne, we wcześniejszych wyrokach, bardzo zdecydowanie stawiały tamę niektórym praktykom przedsiębiorstw wod-kan czy gmin (zaliczanie wód z dachów do ścieków, stosowanie jako jednostki rozliczeniowej m² powierzchni). W ciągu ostatnich dwóch lat nastąpił wyłom w tym zakresie, co ułatwia dochodzenie należności za deszczówkę przed sądami cywilnymi.

Brak jest aktualnie zaawansowanych prac legislacyjnych, które uprościłyby procedurę wprowadzania opłat za deszczówkę oraz ujednoliciły praktyki stosowane w tym zakresie przez przedsiębiorstwa, a także doprowadziłyby do powstania spójnej praktyki sądowej, tak sądów administracyjnych, jak i cywilnych.

LITERATURA

- [1] DZIUBEK J. Z Opłaty za ścieki opadowe i roztopowe jako nowy element taryf za zbiorowe odprowadzanie ścieków na przykładzie miasta Głogowa [w:] Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska 3, Wrocław 2013.
- [2] DZIUBEK J., RYBAK L. *Wprowadzenie opłat za ścieki opadowe i roztopowe na przykładzie miasta Głogowa*. [w:] Samorządowe usługi publiczne w Głogowie. Dziś i perspektywa na jutro. Pod.red. A. Jeżowskiego, Głogów 2013, 35-58.
- [3] GAZETA WROCLAWSKA, *Wrocław: Miasto wprowadza opłaty... za deszcz i śnieg*, 16.12.2011
- [4] RZECZPOSPOLITA, *Samorządy sięgają do kieszeni mieszkańców*, 02.11.2011
- [5] Ustawa o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym usuwaniu ścieków. Dz.U.2001.123.858
- [6] II OSK 255/07
- [7] I A Ca 1644/04
- [8] II SA/Wr 929/11
- [9] II SA/Wr 812/12
- [10] II OSK 2239/12
- [11] II OSK 1451/13
- [12] IV SA/Wa 978/12
- [13] I SA/Bk 320/13
- [14] V GC 528/11
- [15] VI Ga 196/13
- [16] V GC 536/1
- [17] V GC 296/13
- [18] ZIEMSKI K.M., BUJNY J. *Opinia prawna*. Poznań 2013, niepublikowane
- [19] [http://orka.sejm.gov.pl/Druki7ka.nsf/Projekty/7-020-390-2012/\\$file/7-020-390-2012.pdf](http://orka.sejm.gov.pl/Druki7ka.nsf/Projekty/7-020-390-2012/$file/7-020-390-2012.pdf) dostęp 24.03.14.
- [20] <http://www.sejm.gov.pl/Sejm7.nsf/agent.xsp?symbol=PROJNOWEUST&NrKadencji=7&Kol=D&Typ=UST> dostęp 24.03.14.

THE SEPARATION OF CHARGES FOR RAINFALL-SNOWMELT AND SANITATION SEWAGE,
A CASE STUDY OF THE CITY GLOGOW

This article is a continuation and development of items published last year. Another year of the tariffs for wastewater runoff and snowmelt in Glogow was described. The positions of the courts (both administrative and civil), administrations (m. Al. OCCP) and the Association of Polish Cities on the issues of fees for rainwater were analysed. Also, a parliamentary proposal to amend the Act on collective water supply and collective sewage disposal was discussed and commented.

Dagmara DŹUGAJ*, Maria NIESOBSKA

PRZEGLĄD RUR STOSOWANYCH W MIKROTUNELOWANIU

Współcześnie wiele prac budowlanych prowadzonych jest na terenach zurbanizowanych z zastosowanie metod bezwykopowych, co często staje się jedyną możliwą technologią. Jednakże wprowadzenie pod powierzchnię ziemi ciągu rur jest złożonym procesem, wymagającym nie tylko przeprowadzenia skomplikowanych obliczeń i prawidłowego zaprojektowania instalacji, ale i doboru odpowiednich materiałów. W pracy przedstawiono ogólne informacje o stosowanych w Polsce materiałach do produkcji rur, wykorzystywanych w mikrotunelowaniu.

1. WSTĘP I CEL PRACY

Pod popularnym określeniem „podziemnego pasa infrastruktury sieciowej” kryje się pojęcie bezpośredniego lub pośredniego układania rurociągów w gruncie, np. pod nawierzchniami ulic lub chodnikami [2]. Z pewnością podczas modernizacji istniejących rurociągów, rozbudowy lub budowy nowych, natkniemy się na utrudnienia związane z zakłóceniem funkcjonowania miasta – komunikacji, handlu, itp. przy stosowaniu metod, które wymagają wykonywania wykopów. Zakłócenia te generują koszty społeczne, które przyczyniły się do rozwoju technologii bezwykopowych, w tym mikrotunelowania.

Mikrotunelowaniem ogólnie określa się jednoetapowy, w dużym stopniu zautomatyzowany i skomputeryzowany przecisk hydrauliczny [8]. Metoda ta polega na wykorzystaniu urządzenia mikrotunelowego, wyposażonej w głowicę posiadającą na swoim czole tarczę skrawającą. Dzięki temu w tym samym czasie wykonywane jest drążenie tunelu oraz przeciskanie rur.

Prace związane z wbudowywaniem rurociągu zaczynają się w wykopie początkowym, inaczej nazywanym szybem startowym, czy komorą startową (rys. 1), kończą natomiast w wykopie końcowym, tzw. wykopie docelowym. Główną stacją przeci-

* Politechnika Wroclawska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, dagmara.dzugaj@pwr.edu.pl

skąwą umieszcza się w komorze startowej. Znajdują się tam m.in. pierścienie wciskający i siłowniki hydrauliczne. Często stosuje się również pośrednie stacje przeciskowe (rys. 2), dzięki czemu zostaje zmniejszona siła całkowita przecisku. Mają one również zastosowanie przy wykonywaniu kanałów przełazowych, ponieważ łatwo się je demontuje. Przy wykonawstwie kanału nieprzełazowego, trzeba niestety w miejscu stacji utworzyć wykop. Gdy występują stacje pośrednie, długość wbudowywanego rurociągu dzieli się na sekcje, które poprzedzielane są wyżej opisanymi stacjami [2].



Rys. 1. Przykład komory startowej na budowie kanalizacji w okolicach lotniska we Wrocławiu (zdjęcie własne)

Istnieją cztery typy rur, które znajdują zastosowanie w mikrotunelowaniu (podział ten wynika z ich usytuowania w tunelu) [3]: rury standardowe, będące podstawowym segmentem instalacji; rury czołowe, pełniące funkcje dodatkowego wzmocnienia; rury międzystacyjne oraz rury z otworami, służące do wstrzykiwania płynu smarnego. W pracy Madryasa i Rolnika można znaleźć podstawową charakterystykę wybranych typów rur stosowanych w mikrotunelowaniu, które są dostępne na polskim rynku budowlanym [6].

Celem pracy jest przedstawienie najpopularniejszych materiałów stosowanych do wykonawstwa rurociągów metodą mikrotunelowania oraz ukazanie ich wad i zalet. Informacje o materiałach rur pochodzą głównie z czasopisma *Inżynieria Bezwykopowa* oraz z katalogów i stron internetowych producentów [9].

2. RURY STOSOWANE W MIKROTUNELOWANIU

Podczas projektowania i wykonawstwa rurociągów technologią mikrotunelowania można w pewien sposób zoptymalizować cechy tej budowli dzięki odpowiedniemu doborowi rozwiązań materiałowo-konstrukcyjnych (dąży się do jak największej trwałości rurociągu). W praktyce projektanci i wykonawcy mają za zadanie zapewnienie niezawodności działania przewodu, przy możliwie jak najniższych kosztach jego wykonania oraz eksploatacji [6].

Rury stosowane w metodzie mikrotunelowania są tzw. rurami przeciskowymi. Obecnie najczęściej stosowanymi rurami w metodach bezwykopowych są rury stalowe, bazaltowe, żelbetowe, kompozytowe, kamionkowe oraz z betonu polimerowego.



Rys. 2. Przykład pośredniej stacji przeciskowej na budowie kanalizacji w okolicach lotniska we Wrocławiu (zdjęcie własne)

Materiały, z których wykonuje się rurociągi technologią mikrotunelowania, dobiera się w zależności od: przeznaczenia przewodu, wytrzymałości mechanicznej jaka jest wymagana dla określonego rurociągu, odporności chemicznej i biologicznej, opcji dostosowywania połączeń do określonej technologii transportu medium, środowiska gruntowo-wodnego i nośności konstrukcji [4]. W zależności od tych czynników, dobiera się odpowiednie parametry materiału wymagane na danej budowie.

Parametrami, które najczęściej uwzględnia się przy wyborze materiału rur są [5, 9]: koszt, wytrzymałość zmęczeniowa i na obciążenia osiowe, odkształcalność, odporność na reakcje chemiczne (w tym korozję), odporność na ścieranie, odporność na udary, chropowatość powierzchni zewnętrznej, ciężar jednostkowy, szczelność

połączeń między rurami oraz powtarzalność wymiarów prefabrykowanych elementów. Natomiast sam typ i średnicę rury dopiero się już na podstawie skomplikowanych obliczeń wytrzymałościowych, uwzględniających obciążenia zarówno przy wykonawstwie, jak i eksploatacji rurociągu. Rury posiadające wysokie parametry wytrzymałościowe mogą zostać wykorzystane do układania metodą mikrotunelowania na znacznych dystansach, często nawet bez użycia stacji pośrednich. Jednakże dużym ograniczeniem jest ich znaczny koszt.

W tabeli 1 przedstawiono zestawienie zakresu średnic i typu materiałów stosowanych do produkcji rur przeciskowych przez polskich producentów [3, 9].

Tabela 1. Zestawienie zakresu średnic i typu materiałów stosowanych do produkcji rur przeciskowych przez polskich producentów [3, 9]

Producent/ dostawca	Lokalizacja	Materiały i średnice produkowanych rur [mm]					Uwagi
		Kamionka	Beton/ żelbet	Polimerobeton	Żywica poliestrowa GRP	Bazalt	
Amiantit Amitech	Arabia Saudyjska, Polska	-	300-3000	150-3000	400-3200	-	
Betonstal	Polska	-	-	800-2000	-	-	
Consolis	Polska	-	300-2600	300-2600 PCC	-	-	Rury dostępne także z wewnętrzną wykładziną z żywic epoksydowych, wkładką kamionkową lub PE-HD
EUTIT s.r.o./ EUTIT Polska	Czechy, Polska	-	-	-	-	150-500	
Haba-Beton	Niemcy, Polska	-	300-3400	-	-	-	Firma produkuje również rury żelbetowe z wkładką poliestrową PE-HD o grubości 4 mm oraz rury z wkładką kamionkową zespolone
Hobas	Austria, Polska	-	-	-	150-2900 (3500)	-	Od 2009 r. dostępne średnice do 3500 mm
Keramo- Steinzeug	Niemcy, Polska	100-1400	300-400	-	-	-	Rury przeciskowe żelbetowo-kamionkowe
P.V. Prefabet Kluczborg	Polska	-	500-2400	150-400	-	-	

2.1. RURY BAZALTOWE

Rury bazaltowe na polskim rynku występują od niedawna. Bazalt jest materiałem, który warto wykorzystywać w mikrotunelowaniu ze względu na wytrzymałość na duże obciążenia statyczne i dynamiczne oraz odporność na trudne warunki środowiskowe. Wytrzymałość na ścislenie tego materiału waha się w granicach

300÷400 MPa, a na zginanie 45 MPa. Rury bazaltowe mają znaczną odporność chemiczną (3÷10 pH) i całkowitą odporność na korozję. Brak nasiąkliwości i perfekcyjna gładkość powierzchni wpływa znacząco na redukcję sił przeciskowych. Największą zaletą rur bazaltowych jest ich odporność na ścieranie, która nie występuje w większym stopniu w żadnym innym materiale stosowanym w budowie tego typu rur. Dodatkowo, rury bazaltowe są w stanie przenosić duże siły przeciskowe, dzięki czemu można zmniejszyć znacznie grubość ich ścianek, a co za tym idzie koszty inwestycji. Obecnie na terenie Polski rury te produkowane są jako rury bezkielichowe [3, 9].

Rury bazaltowe wykorzystuje się najczęściej do układania przewodów kanalizacyjnych.

2.2. RURY Z BETONU POLIMEROWEGO

Beton żywiczny ma dużą odporność chemiczną (1÷10 pH). Maksymalna stała dopuszczalna temperatura, w której rury z betonu polimerowego zachowują swoje właściwości, wynosi aż 80°C. Rury polimerobetonowe zalicza się do rur sztywnych (w nieznacznym stopniu ulegają one ugięciu). Rurą sztywną nazywamy rurę, która ma zdolność ograniczania pęknięć lub przekroczeń dopuszczalnych naprężeń, bez wyraźnej deformacji jej przekroju poprzecznego [3, 9]. Możliwe jest szerokie zastosowanie tych rur do produkcji prefabrykatów o znacznie mniejszych grubościach ścianek, aniżeli w przypadku rur betonowych. Produkcja rur polimerobetonowych daje gwarancję powtarzalności wymiarów, dzięki stalowym formom, które są precyzyjnie wykonywane.

Rury kanalizacyjne z betonu polimerowego układane metodą mikrotunelowania łączone są pierścieniami ze stali nierdzewnej lub ze stali posiadającej podwyższoną jakość. Pierścienie te umieszcza się na jednym końcu rury i uszczelnia przy pomocy gumowej uszczelki, szpachli ekspozytywnej lub kitu ekspozytywnego (uwarunkowane to jest średnicą rury). W praktyce rury te często stosowane są do grawitacyjnego odprowadzania ścieków komunalnych i przemysłowych.

Rury z betonu polimerowego są elastyczne, wytrzymałe na rozerwanie i ściskanie oraz odporne na korozję. Posiadają dużą wytrzymałość na ściskanie, zaś nieco mniejszą na zginanie i rozciąganie, przy gęstości materiału zbliżonej do betonu (ok. 2,3 g/cm³). Rury z betonu polimerowego mają gładką powierzchnię, dzięki czemu tarcie powierzchniowe jest niewielkie. Charakterystykę parametrów wytrzymałościowych tych rur przedstawiono w tabeli 2 [6, 9]. Jak widać, parametry te są wysokie, co wskazuje na ich przydatność do przeciskania dużymi siłami na znaczne odległości.

Tabela 2. Charakterystyka parametrów wytrzymałościowych rur z betonu polimerowego

Wytrzymałość na ściskanie	90÷130	N/mm ²
Wytrzymałość na zginanie	18÷23	N/mm ²
Wytrzymałość na rozciąganie	10	N/mm ²
Współczynnik sprężystości wzdłużnej (dla rur kanalizacyjnych)	28 000	N/mm ²
Wytrzymałość pierścieniowa na rozciąganie przy zginaniu	16	N/mm ²
Wytrzymałość zmęczeniowa przy obciążeniach dynamicznych	6	N/mm ²
Wytrzymałość na ścieranie (po 100 tys. obciążeń)	0,2	mm

2.3. RURY KOMPOZYTOWE GRP

Rury kompozytowe najczęściej wykonuje się z żywicy, włókna szklanego oraz różnego rodzaju wypełniaczy (m.in. piasku kwarcowego, węgla wapnia-kredy). Posiadają wysoką odporność na wpływy chemiczne. Dodatkowo nie są podatne na korozję elektrolityczną w warunkach szkodliwych dla innych materiałów i nie wymagają stosowania ochrony katodowej.

W produkcji stosuje się żywicę standardową lub winylestrową. Rury wyprodukowane z żywicy standardowej stosowane są dla ścieków i posiadają odporność w zakresie pH = 1÷11 i temperatury do 35°C [6, 9]. Przy bardziej agresywnych mediach czy też wyższych temperaturach, wykorzystuje się żywicę winylestrową posiadającą podwyższoną odporność. Ze względu na niski współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej i wysokie moduł sprężystości podłużnej, wytrzymałość rur kompozytowych GRP na ściskanie wynosi ok. 90 MPa [3, 9].

Wysokie parametry przepływu hydraulicznego są wynikiem gładkiej wewnętrznej powierzchni rur, która nie jest podatna na odkładanie się (tzw. inkrustację) czy też tworzenie się osadowych powłok. Powierzchnia rur nie absorbuje wilgoci, dzięki czemu dobra skuteczność smarowania jest stale utrzymana.

Dodatkową zaletą tego typu rur jest nieznaczny ciężar, co ułatwia ich transport i wbudowywanie i wpływa na obniżenie kosztów inwestycyjnych. Niestety w przypadku, gdy ośrodek gruntowy jest elementem systemu nośnego, rury te, pod względem sztywności, zaliczają się do rur podatnych.

Łączenie rur w technologii mikrotunelowania odbywa się przy pomocy specjalnych łączników z uszczelkami, mającymi identyczną średnicę zewnętrzną jak średnica rury, co umożliwia ich bezproblemowe przeciskanie. Najczęściej łączniki wykonywane są ze stali bądź materiału zbliżonego do kompozytu rur.

Rury kompozytowe GRP cechują się odpornością na wysokociśnieniowe czyszczenie kanalizacji i stałością parametrów w czasie [7]. Stosowane są przede wszystkim w sieciach kanalizacyjnych i wodociągowych, przy transporcie substancji półpłynnych oraz w instalacjach odpływowych i przemysłowych.

2.4. RURY KAMIONKOWE

Pośród wielu zalet rur kamionkowych (rys. 3) należy wymieć: odporność na ścieranie, wysoki stopień twardości, spójną budowę materiału ścianek, odporność biologiczną i chemiczną, szczelność, dużą wytrzymałość na ściskanie wzdłużne, dokładność wymiarów na złączu i długotrwałość użytkowania. Dodatkowym atutem jest ich odporność na korozję czasową w zakresie $\text{pH} = 0,4\div 13$ i to zarówno poprzez bezpośrednie zetknięcie się z medium, jak i pośredni kontakt z kwaśnymi oparami, nawet w warunkach zmiennej temperatury. Glazura zaś stosowana jest tylko i wyłącznie w celu ograniczenia nasiąkliwości rury i poprawienia parametrów hydraulicznych, co przekłada się na jej wyjątkową gładkość.



Rys. 3. Rury kamionkowe stosowane w mikrotunelowaniu przy budowie kanalizacji w okolicach lotniska we Wrocławiu (zdjęcie własne)

Kamionka posiada także dobrą odporność na płukanie oraz czyszczenie pod wysokim ciśnieniem. Główną wadą kamionki jest jednak jej wysoka cena i dość spora waga, co znacznie utrudnia transport oraz wbudowywanie, a co najważniejsze znacznie podwyższa koszty inwestycji.

Dzięki swym właściwościom, kamionka stosowana jest na odcinkach kanałów o dużych spadkach oraz przy rurociągach, gdzie wymagane ciśnienie kontrolne wody wynosi do 0,5 Bara [7, 9]. Rury kamionkowe najczęściej stosowane są przy wbudowywaniu przewodów kanalizacyjnych.

2.5. RURY ŻELBETOWE

Żelbet, z którego wykonuje się te rury jest odporny na agresywność środowiska, cechuje się mrozoodpornością, ograniczonym skurczem i wysokim stopniem wodoszczelności. Rury żelbetowe wykonuje się z betonu klasy B50 ze zbrojeniem, które zapewnia przenoszenie sił występujących podczas przeciskania rur na różnych długościach. Główną zaletą produkcji rur żelbetowych jest fakt, iż daje ona możliwości uzyskiwania jakichkolwiek przekrojów poprzecznych. Z tego względu, w praktyce tego rodzaju rury są oddzielnie wymiarowane, zbrojone oraz produkowane odrębnie dla każdej inwestycji.

Rury żelbetowe posiadają pierścienie, tzw. „kielichy”, które wykonuje się ze stali zwykłej lub kwasoodpornej. Dodatkowo, istnieje możliwość układania rur po łuku oraz niwelacji obciążeń punktowych. Uszczelki wykonywane są z kauczuku syntetycznego dobieranego pod względem agresywności przesyłanego medium. Na skutek stosowania metody odlewu w formach stalowych, w produkcji rur żelbetowych możliwe jest uzyskanie każdych, wymaganych wymiarów i gładkości powierzchni.

Wyróżnia się trzy rodzaje rur żelbetowych: rury standardowe (RS), czołowe (RC) oraz międzystacyjny (RM). Niestety, pod względem ochrony antykorozyjnej rury te są mało konkurencyjne. Posiadają co prawda wymaganą odporność na agresję chemiczną ścieków, jednak daleko im do rur kompozytowych czy kamionkowych. Wśród zalet, które wyliczają producenci, można wymienić [3]: długowieczność, niską energochłonność podczas produkcji, zgodność produkcji z zasadami ochrony środowiska i dużą wytrzymałość na zewnętrzne obciążenia. Najczęściej rury te wykorzystywane są do wbudowywania rurociągów kanalizacyjnych i wodociągowych.

3. PODSUMOWANIE

Technologie budowy bezwykopowej przewodów posiadają liczne zalety techniczne, ekonomiczne oraz ekologiczne [1]. Ważną zaletą tego typu robót jest brak uzależnienia prac od pór roku, czy też warunków atmosferycznych. Mimo skomplikowanego projektowania i wykonawstwa rurociągów metodami bezwykopowymi, technologie te cały czas się rozwijają i zdobywają coraz to większe zainteresowanie. Czasami są one właściwie jedynym możliwym rozwiązaniem, jak np. przy budowie rurociągu pod przeszkodami terenowymi (rzekami, autostradami, lotniskami, torami kolejowymi, ulicami o dużym natężeniu ruchu komunikacyjnego czy wąskimi uliczkami miejskich starówek).

Rozkwit technologii bezwykopowych przyczynił się również do rozwoju materiałów stosowanych do budowy rur przeciskowych. Jakość wykonania i właściwości obecnie dostępnych na rynku rur odpowiada wymaganiom stawianym przez różnego

rodzaju budowy. Rozwój technik produkcji jak i samych materiałów znacznie wpłynął na zwiększenie różnorodności dostępnych rur w krajach wysoko rozwiniętych, takich jak USA, Japonia czy Niemcy. W Polsce jednak technologia mikrotunelowania dopiero się rozwija, a firmy produkujące rury przeciskowe pozostają niszą na rynku budowlanym. Należy jednak pamiętać, że metody bezwykopowe w wielu przypadkach, szczególnie przy prowadzeniu prac na obszarach zurbanizowanych, są znacznie tańszym rozwiązaniem aniżeli tradycyjne technologie wykopowe.

LITERATURA

- [1] BĘBEN D., 2009: *Metody bezwykopowe – alternatywa dla tradycyjnych wykopów otwartych*, Inżynieria Bezwykopowa, nr 27 (3/2009), s. 80-87.
- [2] KOLONKO A., MADRYAS C., WYSOCKI L., 2002: *Konstrukcje przewodów kanalizacyjnych*, Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- [3] KOŚMIDER P., OSIPOWICZ R., 2009: *Rury w technologiach przeciskowych i mikrotunelowych*, Inżynieria Bezwykopowa, nr 29 (5/2009), s. 32-38.
- [4] KOŚMIDER P., OSIPOWICZ R., SUMARA A., 2008: *Przegląd rynku mikrotunelowego*, Inżynieria Bezwykopowa, nr 23 (3/2008), s. 92-110.
- [5] KULICZKOWSKI A., 2003: *Dobór rur do technologii bezwykopowych*, Inżynieria Bezwykopowa, nr 04 (4/2003), s. 30-35.
- [6] MADRYAS C., ROLNIK A., 2003: *Rury do mikrotunelowania*, Inżynieria Bezwykopowa, nr 04 (4/2003), s. 36-43.
- [7] ROSZKOWSKI A., 2009: *Rury dla technologii bezwykopowych*, Inżynieria Bezwykopowa, nr 25 (1/2009), s. 64-71.
- [8] ZWIERZCHOWSKA A., 2009: *Technologie bezwykopowej budowy sieci gazowych, wodociągowych i kanalizacyjnych*, Kielce, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej.
- [9] Katalogi i strony internetowe producentów i dystrybutorów rur przeciskowych [www.amiantit.com, www.betonstal.com.pl, www.consolis.pl, www.eutit.pl, www.haba-beton.pl, www.hobas.com.pl, www.hobas.com.pl, www.ketamo-steinzeug.pl, www.pv-prefabet.com.pl].

A REVIEW OF THE PIPES USED IN MICROTUNNELING PROCESS

Nowadays lot of construction works are carried out in urban areas. In these areas the trenchless methods are often the only technology possible. However, the placing pipes under the ground is a complex process which requires not only carrying out the complex calculations and correctly designing of plants, but also the selection of appropriate materials. This paper presents an overview of the materials used in Poland for the production of pipes used in microtunneling.

Stanisław FAMIELEC*, Krystyna WIECZOREK-CIUROWA*

SPALANIE JAKO METODA UNIESZKODLIWIANIA ODPADÓW GARBARSKICH

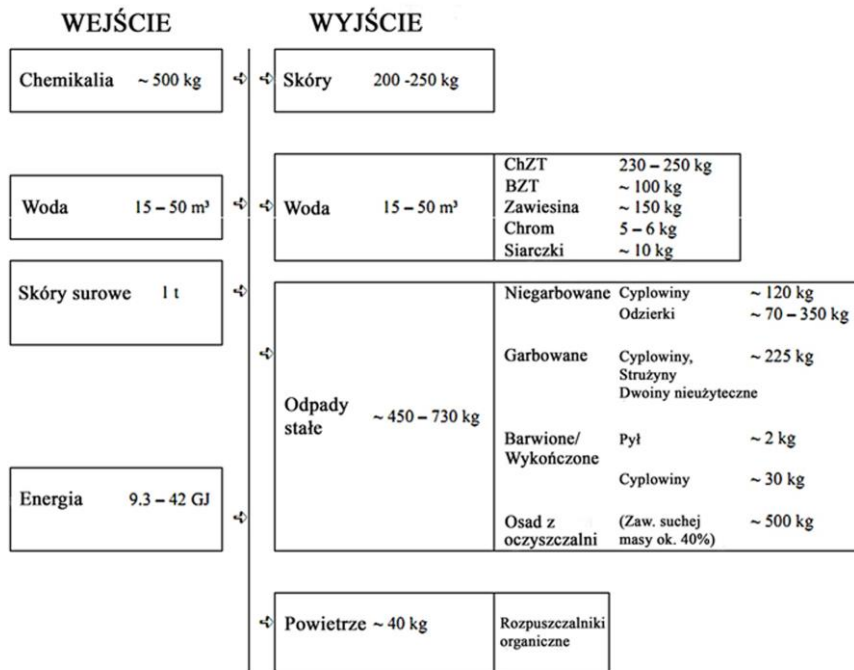
Odpady garbarskie stanowią poważny problem środowiskowy. Dotychczas brak jest odpowiednich metod ich bezpiecznego unieszkodliwiania. Omówiona w artykule metoda termiczna jest nowatorską koncepcją, która umożliwia kompleksowe unieszkodliwienie wielu rodzajów odpadów garbarskich z równoczesnym odzyskiem energii cieplnej, a także, w przypadku spalania odpadów skór garbowanych, wytworzeniem koncentratu tlenków chromu, które stanowią główny składnik popiołów. W artykule przedstawiono informacje o doświadczalnej instalacji wybudowanej na potrzeby badań oraz podano i omówiono przykładowe wyniki prac.

1. WSTĘP

Proces produkcji skór wyprawionych, który odbywa się w zakładach zwanych garbarniami, jest związany z generowaniem znacznych ilości odpadów, zarówno stałych jak i ciekłych. Przyjmuje się, iż z każdej tony skóry surowej powstaje zaledwie 200-300 kg skór wyprawionych – reszta staje się odpadem. Są to zarówno odpady niestabilizowane biologicznie (m.in. odzierki, tj. zbędne tkanki przylegające do skóry właściwej, czy cypłowiny, tj. bezużyteczne fragmenty skóry np. wokół kopyt, ogona itp.) jak i odpady powstałe po procesie właściwego garbowania, które są odporne na degradację biologiczną. Wśród tej grupy odpadów są stuzyny, cypłowiny skór garbowanych oraz pyły z procesów polerowania. Odpady te w swoim składzie zawierają związki chromu, które stosowane są powszechnie do procesów właściwego garbowania. Oprócz odpadów stałych w garbarniach w dużych ilościach powstają również ścieki, co wynika z faktu, iż większość procesów jednostkowych są to procesy mokre, w których skóry poddawane są moczeniu w odpowiednich roztworach. Ścieki poddawane są najczęściej oczyszczaniu mechanicznemu,

* Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

w trakcie którego powstają osady ściekowe, zawierające szereg substancji pochodzących z odczynników stosowanych w garbarstwie, m.in. związki chromu [1]. Schemat na rys. 1 przedstawia typowe ilości odpadów i ścieków powstających podczas obróbki skór.



Rys. 1. Schemat bilansu masowego procesu garbowania skór [2]

W ostatnich latach w Polsce produkuje się rocznie ok. 15 tys. Mg wyprawionych skór bydlęcych, co pozwala zakładać, iż stałych odpadów garbarskich powstaje ok. 25-40 tys. Mg w ciągu roku [3]. Unieszkodliwianie tych odpadów sprowadza się najczęściej do ich składowania, zwykle na przyzakładowych składowiskach. Inne metody, choć znane, są nieopłacalne ekonomicznie i w praktyce rzadko stosowane.

2. KONCEPCJA SYSTEMU DO TERMICZNEGO UNIESZKODLIWIANIA ODPADÓW GARBARSKICH

Proces, który byłby alternatywą dla składowania odpadów powinien pozwalać na kompleksowe ich unieszkodliwianie (tj. obejmować wszystkie rodzaje odpadów garbarskich), powinien być bezpieczny dla środowiska, jak również umożliwiać osiągnięcie korzyści ma-

teriałowych czy też energetycznych. Opracowana przez pracowników Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej koncepcja obejmuje spalanie odpadów garbarskich w piecu o odpowiedniej konstrukcji. Rozwiązanie to umożliwi odzysk ciepła oraz, w przypadku spalania odpadów garbowanych, pozyskanie w popiołach koncentratu chromowego (chrom z odpadów przechodzi jako tlenek chromu(III) do popiołów). Odpady garbarskie składają się głównie z materii organicznej, pozostałość mineralna po spalaniu wynosi ok. 10%. Badania laboratoryjne wykazały również, iż wartość opałowa odpadów jest stosunkowo duża, i w zależności od rodzajów odpadów wynosi 12-14 MJ/kg. Jedynie osady ściekowe charakteryzują się małą wartością opałową, nieprzekraczającą 1 MJ/kg. Problemem jest stosunkowo znaczna wilgotność odpadów, w przypadku niektórych grup (strużyny, odzierki) wynosząca ok. 50%. Dlatego też przed spalaniem odpadów powinny być one wysuszone. Właściwości fizykochemiczne odpadów garbarskich w aspekcie ich spalania przedstawiono w tabeli 1. Rozwiązaniem technologicznym umożliwiającym równoczesne suszenie i spalanie odpadów jest zastosowanie pieca tunelowego – odpady w pierwszej strefie pieca poddawane są suszeniu, następnie w kolejnej odgazowaniu, by w strefie o najwyższej temperaturze ulec spalaniu [4, 5].

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne odpadów garbarskich [6,7]

Rodzaj odpadów	Całkowita zawartość substancji organicznej w suchej masie (% w/w)	Wilgotność (% w/w)	Stała pozostałość po spalaniu (% w/w)	Wartość opałowa w stanie roboczym (MJ/kg)
Strużyny	87,5	53,6	7,8	6,663
Osad ściekowy	65,5	54,7	24,3	0,716
Pył	87,4	14,3	6,2	16,953
Cypłowniny skór garbowanych	87,7	10,2	4,7	19,772
Cypłowniny skór surowych	86,9	59,9	4,7	7,753
Odzierki	91,4	59,5	4,6	8,952

Rozwiązanie to zastosowano budując doświadczalną instalację do termicznego unieszkodliwiania odpadów garbarskich, która usytuowana została na terenie Krakowskich Zakładów Garbarskich S.A. na mocy obustronnego porozumienia z Politechniką Krakowską. Takie usytuowanie umożliwia bezpośredni dostęp do odpadów, jak również odzysk ciepła spalania poprzez podgrzewanie wody użytkowej dla potrzeb garbarni. Długość pieca tunelowego wynosi 7 m, jego przekrój: 60 na 60 cm. Odpady podawane są w specjalnych pojemnikach o perforowanym dnie (możliwa penetracja powietrza), które przesuwają się w tunelu pieca dzięki systemowi rolek. Wydajność instalacji wynosi 20-30 kg odpadów na godzinę. Piec wyposażony jest w grzałki elektryczne o łącznej mocy 90 kW, umożliwiające wstępne rozgrzanie urządzenia (zastosowanie preferowanych w tym przypadku palni-

ków gazowych okazało się z przyczyn technicznych niemożliwe). Odbiór ciepła umożliwiają dwa rekuperatory: powietrzny, podgrzewający powietrze podawane do spalania, oraz wodny, podgrzewający wodę dla potrzeb garbarni. Układ odprowadzania spalin wyposażony jest w komorę osadczą, wylapującą część pyłów lotnych ze spalania, możliwe jest zainstalowanie w niej filtrów tkaninowych w celu dokładniejszego odpylenia spalin. Piec wyposażony jest w system czujników temperatury, ciśnienia oraz sondę tlenu. W przewodzie kominowym wmontowany jest króciec umożliwiający podłączenie aparatury pomiarowej (analizatorów gazów w spalinach itp.). Fotografie instalacji przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Instalacja doświadczalna do termicznego unieszkodliwiania odpadów garbarskich

3. PROWADZONE BADANIA I PRZYKŁADOWE WYNIKI

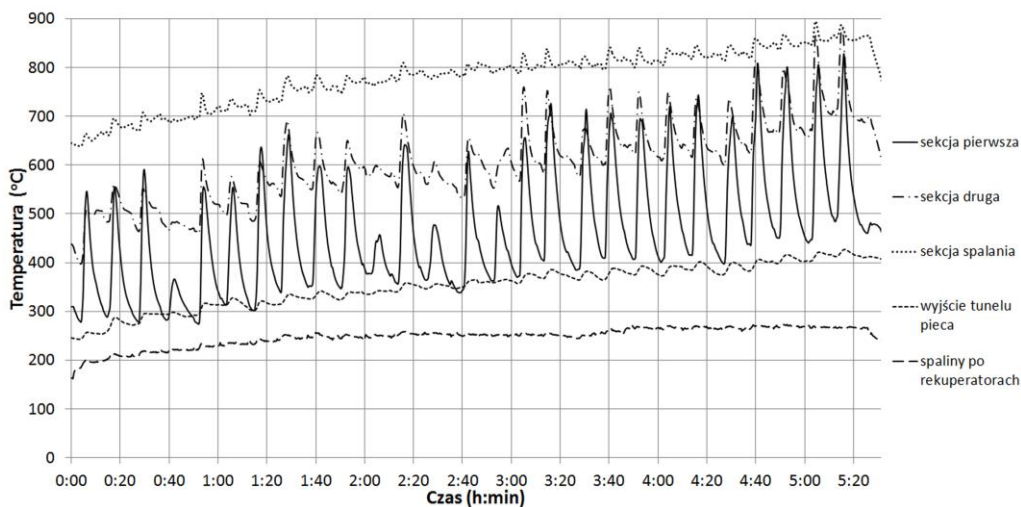
W ramach badań prowadzono spalanie różnych mieszanek odpadów, sprawdzano zależności temperatur, ciśnienia, czasu trwania procesu, stężenie węglowodorów lotnych w spalinach, i in. Istotnym wskaźnikiem przebiegu procesu był wygląd popiołów – dążono do tego, by spalanie przebiegało całkowicie, stąd niepożądana była w popiele obecność niedopalonej substancji organicznej. Popioły poddano m.in. analizie CHN oraz, w celu oznaczenia składu fazowego, dyfrakcji rentgenowskiej XRD.

Poniżej zaprezentowano wyniki jednej z serii badań, w której spalano mieszankę odpadów garbowanych. W skład mieszanki wchodziły cyplowiny skór garbowanych, strużyny oraz zbrzykietowane pyły z polerowania, w stosunku wagowym 2:2:1. Wartość opałowa mieszanki wynosiła ok. 13,900 MJ/kg, średnia wilgotność: 28%. W pojemniku umieszczano ok. 3 kg odpadów, wprowadzano je do tunelu pieca pojedynczo co 12 min (co daje

15 kg odpadów w ciągu godziny). Czas przemieszczania się pojemnika w piecu wynosił $1 \frac{3}{4}$ godziny. Temperatura w pierwszej strefie pieca wynosiła 350°C , co umożliwiało szybkie wysuszenie oraz zapoczątkowanie odgazowania odpadów. W kolejnej strefie temperatura rosła, aż osiągała 850°C w strefie środkowej, która jest odpowiednikiem komory spalania.

Do analizy stężenia lotnych węglowodorów organicznych posłużono się analizatorem AWE-PW wyprodukowanej przez LAT Katowice, popioły analizowano z użyciem analizatora CHN Perkin Elmer 2400 oraz dyfraktogramu X'pert Phillips ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, zakres 2 Theta $10\text{-}60^{\circ}$).

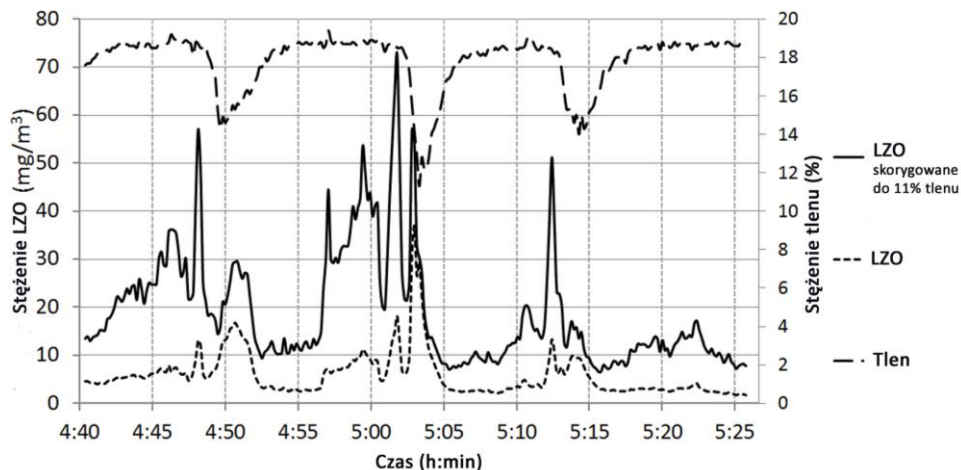
Na rys. 3 przedstawiono wykres temperatur w poszczególnych sekcjach pieca. Zwraca uwagę przede wszystkim periodyczność, odpowiadająca kolejnym porcjom odpadów wprowadzanych do tunelu pieca. Czujniki temperatur umieszczone są powyżej przesuwających się pojemników, tak więc gdy odpady zapalały się, a pojemnik znalazł się pod czujnikiem obserwowany był skok temperatury, widoczny dopóki pojemnik nie przemieścił się dalej. Wykres obejmuje początkową fazę prowadzenia procesu, widoczne jest jeszcze rozgrzewanie całej instalacji, dopiero po ok. 4 godzinach od początku wprowadzania odpadów temperatura w strefie spalania osiąga ok. 850°C i stabilizuje się.



Rys. 3. Wykresy zmian temperatur w poszczególnych strefach pieca

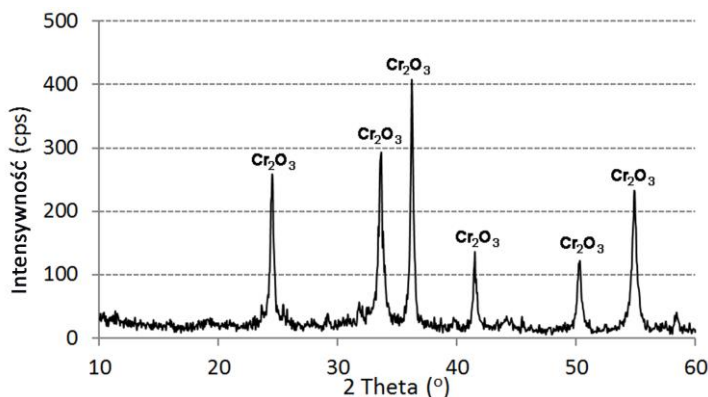
Rys. 4 przedstawia zmienność stężenia węglowodorów lotnych oraz tlenu w spalinach w czasie 3 cykli załadunku. Znowu widoczna jest periodyczność wahań stężeń – wraz z zapłonem kolejnej porcji odpadów spada stężenie tlenu, rośnie natomiast stężenie węglowodorów w spalinach. Pomimo iż obserwuje się chwilowe znaczne wartości stężeń LZO ($50\text{-}70 \text{ mg/m}^3$ dla stężeń skorygowanych do 11% tlenu w spalinach), to średnie pół-

godzinne stężenie nie przekracza dopuszczalnej przepisami wartości 20 mg/m^3 – średnia dla podanego przykładu wynosi $18,8 \text{ mg/m}^3$ (stężenie skorygowane do 11% tlenu w spalinach).



Rys. 4. Wykresy zmian stężeń węglowodorów oraz tlenu podczas 3 cykli załadunku

Popioły po spaleniu były zabarwione na zielony kolor, co świadczy o obecności tlenu chromu(III). Analiza CHN wykazała, iż praktycznie cała materia organiczna została spalona – zawartość pierwiastkowego węgla w popiołach wyniosła 0,21% w/w. Wykres XRD (rys. 5) potwierdza przypuszczenia – jedyną krystaliczną fazą obecną w popiele jest tlenek chromu(III). Stąd też istotny wniosek, iż otrzymany w procesie popiół może stanowić koncentrat chromowy do takich procesów przemysłowych jak produkcja chromianu(VI) sodu czy też substytut chromowych minerałów niezbędnych w metalurgii do produkcji stali o zwiększonej zawartości chromu.



Rys. 5. Wykres XRD dla popiołów po spaleniu odpadów garbarskich

4. PODSUMOWANIE

Prowadzone badania wykazały, iż spalanie odpadów garbarskich w piecu tunelowym jest skuteczną metodą ich unieszkodliwiania. Istotne jest dobranie warunków procesu tak, by spalanie było całkowite, a ładunek zanieczyszczeń gazowych w spalinach nie zagrażał środowisku. Dalsze badania omawianego procesu obejmować będą szczegółowe analizy składu gazów wylotowych oraz opracowanie bilansu masowego i energetycznego procesu. Umożliwi to dokładne scharakteryzowanie technologii w celu jej implementacji do warunków przemysłowych.

Badania współfinansowane ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego - Projekt nr NR14 00 28 06.

LITERATURA

- [1] PAWŁOWA M., *Ekologiczne aspekty przetwórstwa skóry i odpadów skórzanyc*, Wyd. ITeE, Radom 1995, 29-47.
- [2] Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Tanning of Hides and Skins, European IPPC Bureau, Seville, 2013, 10-12.
- [3] Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej 2013, 513.
- [4] Zgłoszenie patentowe UP RP P.393721 z dnia 24.01.2011 *Sposób unieszkodliwiania odpadów przemysłu garbarskiego oraz układ do unieszkodliwiania odpadów przemysłu garbarskiego.*
- [5] FELA K., WIECZOREK-CIUROWA K., KONOPKA M., WOŹNY Z., *Comprehensive thermal treatment as a way of utilization of industrial leather waste*, Abstracts of 14th Conference on Environment and Mineral Processing, Part I, Ostrava 2010, 59-64.
- [6] FAMIELEC S., WIECZOREK-CIUROWA K., *Waste from leather industry – threats to the environment*, Czasopismo Techniczne PK, 2011, vol. 1-Ch, 43-48.
- [7] WIECZOREK-CIUROWA K., FAMIELEC S., FELA K., WOŹNY Z., *The process of waste incineration in the tanning industry*, Chemik, 2011, Vol. 65(10), 917-922.

INCINERATION AS A METHOD OF TANNERY WASTE TREATMENT

Tannery waste brings about a serious environmental problem for the tanneries. Its utilization is expensive and therefore it is mainly landfilled. Incineration of the waste in a specially designed installation, whose main component is a tunnel furnace, not only enables the proper utilization of all the tannery waste groups but also produces easy-to-use heat and gives ash enriched in chromium(III) oxide as a result of the process. The paper discusses the conditions of the research on the incineration process and shows the preliminary results.

Karolina FITOBÓR*

TRUDNOŚCI W ZAOPATRZENIU W WODĘ UZDATNIONĄ JEDNOSTEK OSADNICZYCH POŁOŻONYCH NA OBSZARACH WIEJSKICH

Szacuje się, iż prawie 40% mieszkańców Polski zamieszkuje tereny wiejskie. Są to obszary specyficzne pod względem zapewnienia standardów sanitarnych, gdyż ze względu na luźną zabudowę, trudne do skanalizowania i zaopatrzenia w wodę. Ponadto obszary te są bezpośrednio związane z produkcją żywności (uprawa, hodowla), zatem jakość dostarczanej wody jest niezwykle ważna.

Celem podejmowanego opracowania jest rozważenie kompleksowego zaopatrzenia w wodę jednostek osadniczych z uwzględnieniem zarówno ekonomicznych, jak i jakościowych aspektów przedsięwzięcia. W pracy rozpatrywane będą możliwe do zrealizowania rozwiązania. Szerzej omówione zostanie podłączenie danego gospodarstwa do istniejącej, większej stacji uzdatniania wody. Wiąże się to jednak z koniecznością przesyłania niewielkich ilości wody na duże odległości i rozbudowy sieci wodociągowej, co nie tylko może generować koszty, lecz także znacząco wpływać na stabilność doprowadzanej wody i tym samym na jej jakość. Drugim możliwym rozwiązaniem byłaby budowa małej, indywidualnej stacji uzdatniania wody, która pokrywałaby zapotrzebowanie lokalnej ludności na wodę pitną. Rozważono także metody mniej powszechne, jak np. zastosowanie kontenerowych stacji uzdatniania.

Niniejsza analiza jest zatem próbą prezentacji najczęstszych problemów w zaopatrzeniu wiejskich jednostek osadniczych w wodę uzdatnioną, a także możliwości przyjęcia konkretnego rozwiązania technologicznego dla wybranych obszarów kraju charakteryzujących się rozproszoną zabudową.

1. CHARAKTERYSTYKA OBSZARÓW WIEJSKICH

1.1. SYTUACJA DEMOGRAFICZNA POLSKIEJ WSI

Zgodnie z danymi statystycznymi, do 2012 r. tereny miejskie naszego kraju zamieszkiwało 23 385,8 tys. osób, zaś wiejskie 15 152,6 tys. osób. Wynika z tego, iż 60,7% ludności

* Katedra Technologii Wody i Ścieków Wydziału Inżynierii Lądowej i Środowiska Politechniki Gdańskiej, ul. Narutowicza 11/12 80-233 Gdańsk.

zamieszkiwała obszary zurbanizowane, zaś udział ludności wiejskiej w ogólnej liczbie ludności kraju (38 538,4 tys. osób) wynosił 39,3% [4].

Śledząc dane statystyczne na przestrzeni ostatnich dziesięcioleci zauważa się tendencję malejącą liczby mieszkańców miast (1990 r. – 61,8 %, zaś już w 2012 r. – 60,6%), przy jednoczesnym stopniowym wzroście ludności zamieszkałej na terenach wiejskich, zwłaszcza w okolicach dużych miast [3].

Nie zmienia to jednak faktu, iż obszary wiejskie nadal charakteryzują się bardzo małą gęstością zaludnienia. Gęstość zaludnienia w skali kraju wynosiła 123 os./km², podczas gdy odpowiednio dla miasta była równa 1084 os./km², zaś dla wsi jedynie 52 os./km² [3]. Należy mieć również na uwadze odległości między jednostkami osadniczymi. Pojedyncze, większe wsie charakteryzują się z reguły zwartą zabudową (32% polskich wsi) [13]. Problem pojawia się w przypadku terenów, gdzie budynki mieszkalne umiejscowione są pojedynczo i znacznie od siebie oddalone. Są to obszary o tzw. zabudowie rozproszonej, gdzie odległości pomiędzy pojedynczymi jednostkami osadniczymi (zagrodami w rozumieniu zespołu budynków wraz otoczeniem), wynoszą więcej niż 100 m. Powoduje to wielokrotnie trudności nie tylko komunikacyjne, ale również planistyczne inwestycji, jak chociażby tworzenie sieci wodociągowej czy też kanalizacyjnej. Warto zatem przyrzeć się dokładnie jak w ostatnim czasie kształtowała się sytuacja infrastruktury technicznej w kraju, ale przede wszystkim na obszarach wiejskich, będących przedmiotem pracy.

1.2. WYPOSAŻENIE W WODOCIĄGI

Rozwój infrastruktury komunalnej jest niezwykle ważny. Nie tylko podnosi jakość życia ludności, zapewnia racjonalne gospodarowanie zasobami środowiska naturalnego, ale również podnosi atrakcyjność danego terenu, zarówno pod względem inwestycyjnym jak i turystycznym. Pociągającym jest zatem fakt, iż w ostatnich latach obserwuje się rozbudowę sieci wodociągowej w Polsce, zwłaszcza na terenach wiejskich.

Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi w raporcie z 2009 r. podaje, iż na koniec 2008 r. długość wiejskiej sieci wodociągowej wynosiła 212 844 km, przy czym w roku 2008 zbudowano 4 054 km nowej sieci [8]. Warto wspomnieć, iż najdłuższa łączna długość sieci wodociągowej powstała w województwie mazowieckim (31 097 km), zaś najkrótsza w województwie lubuskim (4 084 km). Mając na uwadze powyższe dane, a także powierzchnię oraz uwarunkowania regionalne poszczególnych województw, można wyznaczyć stosunkowo miarodajny wskaźnik pozwalający oszacować w jakim stopniu istniejąca infrastruktura zaspokaja potrzeby ludności na obszarach nieurbanizowanych. Jest to tzw. stopień zwodociągowania, którego wielkość w odniesieniu do poszczególnych województw przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Wskaźnik zwodociągowania obszarów wiejskich z podziałem na województwa [8]

L. p.	Województwo	Liczba gospodarstw domowych wg GUS* [szt.]	Sieć wodociągowa	
			Liczba przyłączy [szt.]	Procent zwodociągowania [%]
	W skali kraju	4 372 577	3 033 407	69,4
1	dolnośląskie	262 846	174 171	66,3
2	kujawsko - pomorskie	229 743	161 810	70,4
3	lubelskie	370 162	249 027	67,3
4	lubuskie	109 799	64 607	58,8
5	łódzkie	294 744	248 544	84,3
6	małopolskie	438 690	269 445	61,4
7	mazowieckie	574 100	410 690	71,5
8	opolskie	159 774	114 999	72,0
9	podkarpackie	330 928	204 685	61,9
10	podlaskie	149 646	105 282	70,4
11	pomorskie	197 858	134 372	67,9
12	śląskie	320 627	228 038	71,1
13	świętokrzyskie	213 637	158 834	74,3
14	warmińsko-mazurskie	172 156	100 337	58,3
15	wielkopolskie	388 386	316 649	81,5
16	zachodniopomorskie	159 481	91 917	57,6

* Na podstawie danych GUS – Rocznik demograficzny 2007 r.

Analizując powyższe dane można zauważyć, iż dostęp do infrastruktury wodociągowej na obszarach wiejskich w skali kraju był wysoki i wyniósł niemal 70%. Województwo łódzkie (84,3%) oraz wielkopolskie (81,5%) charakteryzowało się najwyższym stopniem zwodociągowania, zaś najniższym lubuskie (58,8%), warmińsko-mazurskie (58,3%) oraz zachodniopomorskie (57,6%).

Odwołując się z kolei do nieco nowszych danych z ostatniego raportu Głównego Urzędu Statystycznego dotyczącego stanu infrastruktury komunalnej w 2012 r.¹, długość rozdzielczej sieci wodociągowej w Polsce wynosiła ponad 283,1 tys. km. W odniesieniu do 2011 r., uległa wydłużeniu o 4,8 tys. km (o ok. 2%), z czego prawie 4 tys. km powstało na terenach niezurbanizowanych. Znacznie wydłużono wodociągi wiejskie w województwie warmińsko - mazurskim i mazowieckim (o 528,4 km), a także lubelskim (428,2 km) oraz kujawsko - pomorskim (333,5 km). Sieć zbudowana w województwie kujawsko-pomorskim była również, pod względem układu przestrzennego, jedną z sieci o największym zagęszczeniu równym 125,5 km/100 km², po

¹ Stan na koniec 2012 r. [2]

województwie śląskim, gdzie zagęszczenie wyniosło 164,6 km/100 km². Najmniejsze zagęszczenie wodociągów dotyczyło z kolei terenów województwa zachodniopomorskiego (45,7 km/100 km²) oraz lubuskiego (47,6 km/100 km²), gdzie również przyrost długości sieci był mały (< 100 km) [2]. Śledząc zatem dane zawarte w obu raportach można stwierdzić, iż tendencje w rozbudowie wyposażenia obszarów wiejskich w infrastrukturę komunalną dla poszczególnych województw pozostawały zbliżone. Podsumowując, aktualnie największa dynamika rozbudowy sieci wodociągowej dotyczy właśnie terenów niezurbanizowanych.

Mimo tego, że w ostatnich latach poczyniono szereg inwestycji w zakresie rozbudowy wiejskich sieci wodociągowych i zaopatrzenie w wodę przestaje być problemem jako takim, nadal ok. 30% gospodarstw nie jest podłączona do sieci wodociągowej. Można się przy tym domyślać, że w tych 30% dominującą grupą są znacznie od siebie oddalone indywidualne gospodarstwa (przysiółki). Pozostaje zatem kwestia dostępności wody pitnej dla tego typu gospodarstw.

Celem pracy jest rozważenie problemu zaopatrzenia w wodę przeznaczoną do spożycia jednostek osadniczych położonych na obszarach rozproszonej zabudowy oraz ewentualnego doboru optymalnego rozwiązania jej dystrybucji zarówno pod względem ekonomicznym, jak i jakościowym.

2. SPOSOBY ZAOPATRZENIA W WODĘ

2.1. DYSTRYBUCJA WODY UZDATNIONEJ ZA POMOCĄ ROZLEGŁEJ MAGISTRALI

Pierwszym możliwym rozwiązaniem jest dostarczanie wody uzdatnionej z oddalonej stacji uzdatniania za pomocą rurociągu rozprowadzającego (magistralnego). Rozpatrywany w pracy przypadek zabudowy rozproszonej wymusza konieczność właściwego, a przede wszystkim racjonalnego zaprojektowania wiejskiej sieci wodociągowej. Jak każdy system wodociągowy, sieć powinna spełniać dwa nadrzędne warunki. Po pierwsze woda powinna być dostarczana w odpowiedniej, dostosowanej do potrzeb ilości. Po drugie, parametry jakości wody uzdatnionej podczas transportu siecią wodociągową powinny pozostać niezmiennie. Należy pamiętać o tym, iż sieć powinna zaspokajać potrzeby w okresie perspektywicznym, co wiąże się z możliwością jej dalszej rozbudowy [13].

Założono zaopatrzenie w wodę pojedynczych gospodarstw, które położone są kilka kilometrów od miejskiej lub wiejskiej stacji uzdatniania wody i nie ma w pobliżu innego dużego odbiorcy wody, np. zakładów przemysłu rolno-spożywczego. Dostarczana woda powinna zatem zaspokajać jedynie potrzeby własne gospodarstwa, w tym cele bytowo-gospodarcze, hodowlane oraz przeciwpożarowe. Niezbędna ilość wody wykorzystywana byłaby do utrzymania codziennej higieny, prania, zmywania naczyń

i splukiwania ustępów. W przypadku chowu zwierząt, w zależności od liczby zwierząt gospodarskich, należałoby również uwzględnić ilość wody dostarczanej do obiektów inwentarskich. Ponadto konieczne jest wliczenie wody przeznaczonej do podlewania i ochrony roślin uprawnych. Analizując bilans wodny danego gospodarstwa dodatkowo należy pamiętać, że coraz powszechniejsze staje się zagospodarowanie alternatywnych w stosunku do wodociągu źródeł wody, np. wód powierzchniowych, podziemnych z indywidualnych studni oraz wód deszczowych. Stosując w danym gospodarstwie racjonalną gospodarkę np. wodami opadowymi poprzez ich wykorzystanie do splukiwania ustępów, zasilania upraw i zieleńców oraz prania, można znacznie zminimalizować ilość pobieranej wody, niż wynikać by mogło z wycień [14]. Stosowanie takiego rozwiązania jest zatem argumentem poddającym pod wątpliwość zasadność budowy kosztownego systemu doprowadzającego wodę uzdatnioną z oddalonego źródła.

Kolejnym ważnym zagadnieniem, które należy wziąć pod uwagę są przepisy przeciwpożarowe. Rozważany przypadek niewątpliwie dotyczy jednostki osadniczej nieprzekraczającej 2000 mieszkańców, zatem wymagania przeciwpożarowe jakie musi spełniać sieć wodociągowa są najniższe, co wiąże się z zapewnieniem wydajności równej $5 \text{ dm}^3/\text{s}$, przy nominalnej średnicy przewodu doprowadzającego równej DN 80 [12]. Mimo tego jest to nadal niewspółmierna ilość w stosunku do zapotrzebowania na wodę indywidualnego gospodarstwa rolnego. Wielokrotnie zdarzało się tak, iż przewymiarowanie wiejskich urządzeń wodociągowych skutkowało nieracjonalnym wykorzystaniem środków przeznaczonych na inwestycję [11]. Koszty eksploatacyjne były wyższe niż planowane, a niskie zużycie wody doprowadzało do tego, że wydajność wodociągów nie przekraczała 50 % [5]. Dane te jednak dotyczą większych skupisk odbiorców, nie zaś pojedynczych zagród. Dominujące koszty podczas budowy i eksploatacji systemów wodociągowych ponoszone są na budowę przewodów rozprowadzających i magistralnych [13], zatem planując rozległą sieć wodociągową doprowadzającą wodę uzdatnioną do terenów o zabudowie rozproszonej należy wykonać szczegółowy bilans racjonalnego zapotrzebowania na wodę i ustosunkować się do wymagań ppoż. To porównanie pokaże na ile sieć wodociągowa będzie przewymiarowana w stosunku do codziennych potrzeb gospodarstwa, co w rezultacie może mieć duże znaczenie dla utrzymania jakości wody w czasie przesyłu.

W przypadku transportu na duże odległości pojawia się bowiem ryzyko pogarszania parametrów wody, związane z jej stagnacją oraz przepływem ze zbyt małą prędkością. Dochodzi w rezultacie do sedymentacji cząstek stałych, które osadzają się na powierzchni ścianek rurociągu, zmniejszając tym samym jego światło. Niezbędne jest wówczas okresowe usuwanie osadów, np. poprzez płukanie. Zmianom ulegają zarówno wskaźniki fizyko-chemiczne, jak i mikrobiologiczne, stając się źródłem wtórnego zanieczyszczenia wody [7]. Ważne jest zatem utrzymanie jej stabilności biologicznej. W praktyce oznacza to konieczność stosowania dezynfektanta (najczęściej chloru w postaci podchlorynu sodu), co biorąc pod uwagę jakość mikrobiologiczną większo-

ści wód podziemnych w naszym kraju, nie jest konieczne. Ponadto, aby ją zapewnić wymagane jest dobranie odpowiedniej dawki dezynfektanta, co na całej długości sieci jest niezwykle trudne. Stężenie czynnika dezynfekującego wraz z czasem przepływu wody maleje, zwłaszcza na końcowym odcinku rozległego wodociągu. Wówczas może dochodzić do tworzenia na powierzchniach ścianek wodociągu biofilmów bakteryjnych, które mogą przyczyniać się do jej wtórnego skażenia [9]. Z kolei efektem stosowania większych dawek dezynfektanta może być pogorszenie właściwości organoleptycznych wody, spotykające się z niezadowoleniem konsumentów. Swoistym rozwiązaniem, które mogłoby znaleźć zastosowanie dla rozległego wodociągu jest dezynfekcja strefowa, zapobiegająca zmianom parametrów biologicznych wody podczas dystrybucji [7]. Niemniej trudno stwierdzić do jakiej długości przewodu wodociągowego jest to metoda opłacalna. Wiąże się to bowiem nie tylko ze wzrostem kosztów eksploatacyjnych, ale również z koniecznością rozbudowy infrastruktury wodociągowej o punkty dozowania dezynfektanta.

2.2. BUDOWA LOKALNEJ STACJI UZDATNIANIA

Alternatywą dla rozległych wodociągów magistralnych jest budowa lokalnej stacji uzdatniania wody. Stacja uzdatniania, jak każdy obiekt technologiczny, musi zapewniać osiągnięcie zamierzonego efektu produkcyjnego przy jednoczesnym racjonalnym nakładzie środków finansowych przeznaczonych na jego budowę i późniejszą eksploatację. Etap projektowania i tworzenia koncepcji technologicznej stacji powinien być poprzedzony szeregiem analiz wody pochodzącej z wybranego w tym celu źródła. Dzięki temu można odpowiednio dobrać procesy jednostkowe, które są w stanie zapewnić osiągnięcie wymaganego efektu uzdatniania wody [6]. Podczas rozważań na temat wstępnej koncepcji budowy stacji, gdy mamy do czynienia z obiektem o małej wydajności, powinno dążyć się do tego, aby układ uzdatniania opierał się głównie na prostych jednostkowych procesach nie wymagających stosowania środków chemicznych [6]. Jednakże zarówno w dużej, jak i małej stacji wykorzystywane są te same procesy i zastosowanie znajdują te same urządzenia. Ewentualnie mogą być zastąpione procesami alternatywnymi (np. technikami membranowymi), które łatwiej zastosować w znacznie mniejszej skali.

Niewielki obiekt obsługujący docelowo jedno, ewentualnie kilka gospodarstw wiejskich, które położone są w znacznej odległości od wsi czy też innych jednostek osadniczych z powodzeniem przyczyniłby się do skrócenia drogi dystrybucji wody do poszczególnych gospodarstw. W związku z tym nie byłoby konieczności budowy rozległych przewodów transportujących wodę, co mogłoby obniżyć potencjalne koszty inwestycyjne. Jednocześnie w przypadku małych odległości, przewymiarowanie sieci ze względów ppoż. nie powoduje znacznych konsekwencji w postaci pogorszenia parametrów wody w czasie przesyłu. Należy uwzględnić jednak koszt wiercenia

studni oraz fakt, że urządzenia wchodzące w skład ciągu technologicznego, nawet małej stacji, są stosunkowo drogie.

Wyjściem z sytuacji, które spotkało się z zainteresowaniem są kontenerowe stacje uzdatniania wody [10, 13]. W obecnie dostępnych stacjach stosuje się technologię opartą zarówno o tradycyjne techniki uzdatniania, jak i metody membranowe. Wykorzystuje się tu urządzenia zblokowane, co pozwala zmniejszyć gabaryty całej stacji, a zwiększenie wydajności układu zapewnia łączenie pojedynczych stacji w sekcje.

3. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Tereny wiejskie ze względu na swoją rozległość charakteryzują się małą gęstością zaludnienia i często luźną zabudową. Wielokrotnie jednostki osadnicze rozlokowane są w znacznych odległościach od siebie, co uniemożliwia uzbrojenie terenu w infrastrukturę komunalną. Znalezienie optymalnego rozwiązania uwarunkowane jest wieloma czynnikami. Należy rozważyć kwestie położenia jednostki osadniczej (odległości od innych obiektów mieszkalnych), liczbę przypadających nań mieszkańców oraz charakter potencjalnie prowadzonej działalności rolniczej (uprawa/hodowla, również na skalę przemysłową). Przeanalizowanie danego wariantu pozwala wstępnie oszacować ilość wody zaspokajającej potrzeby gospodarstwa i tym samym zasadność wyboru odpowiedniego sposobu zaopatrzenia w wodę.

Możliwym rozwiązaniem jest budowa rozległych sieci wodociągowych. Jednak transport wody do pojedynczego gospodarstwa mieszkalnego wiąże się z niewielkim obciążeniem magistrali, szczególnie przy uwzględnieniu wymagań ppoż. Przy wysokich kosztach budowy rurociągu rozprowadzającego i jego długości, doprowadzenie małej ilości wody przestaje być opłacalne. Pojawia się również przeszkoda technologiczna - stabilność wody. Wprowadzenie bowiem do systemu wody spełniającej wymogi jakościowe nie zabezpiecza jej przed wtórnym zanieczyszczeniem mikrobiologicznym podczas transportu siecią wodociągową [1].

Alternatywą wydaje się być budowa lokalnej stacji uzdatniania, która mogłaby zaopatrywać jeśli nie jedno (ze względu na ekonomikę przedsięwzięcia), to kilka oddalonych od siebie gospodarstw, co zmniejszyłoby drogę dystrybucji wody i tym samym zredukowałoby długość przewodów ją rozprowadzających. Niemniej produkt uzdatniania w małej stacji musi spełniać identyczne wymagania jakościowe jak w przypadku „pełnowymiarowej” stacji uzdatniania wody. Wszelkie zastosowane urządzenia są identyczne, z tym że w odpowiednio mniejszej skali. Taka „miniaturyzacja” generuje jednak spore koszty, co sprawia, że rozwiązanie to jest drogie. Do tego w wielu przypadkach należy wkalkulować konieczność budowy studni.

Mając na uwadze powyższe argumenty, każdorazowo podjęcie decyzji powinno być poprzedzone ekonomiczną i technologiczną analizą uwzględniającą koszty zasto-

sowanego rozwiązania, jak również kwestie jakości i stabilności wody, będące szczególnie istotne w przypadku jej dystrybucji na znaczne odległości.

LITERATURA

- [1] DOMAŃSKA M., ŁOMOTOWSKI J., *Dezynfekcja wód wodociągowych*, Instalator Polski, 2011, No. 5, 86-89.
- [2] GUS: *Infrastruktura komunalna w 2012 r. Informacje i opracowania statystyczne*. Warszawa 2013.
- [3] GUS: *Podstawowe informacje o rozwoju demograficznym Polski do 2012 r.*, Informacje na konferencję prasową w dniu 29 stycznia 2013 r.
- [4] GUS: *Sytuacja Demograficzna Polski. Raport 2011–2012*, Warszawa 2012.
- [5] HAŁUPKA Z., DAJERLING J., STROJKOWSKI M., *Wybrane problemy projektowania, wykonywania i eksploatacji wiejskich stacji wodociągowych*, Materiały Konferencyjne Kontenerowe i przydomowe oczyszczalnie ścieków i stacje uzdatniania wody, Białystok 1995.
- [6] HEIDRICH Z., *Urządzenia do uzdatniania wody. Zasady projektowania i przykłady obliczeń*, Arkady, Warszawa 1980.
- [7] KOWAL A., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*, PWN, Warszawa 2009.
- [8] Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi: *Raport o stanie infrastruktury technicznej wsi – raport roczny 2009*. Warszawa 2010.
- [9] OLLOS P.J., HUCK P.M., SLAWSON R.M., *Factors affecting biofilm accumulation in Model Distribution Systems*, JAWWA, 2003, Vol. 95, 87–97.
- [10] PATYK A., ZABŁOCKI J., *Kontenerowe stacje uzdatniania wód powierzchniowych*, Ochrona Środowiska, 1991, 2(43), 45-48.
- [11] PAWELEK J., DŁUGOSZ M., *Wytyczne do obliczania zapotrzebowania na wodę w osiedlach wiejskich w świetle potrzeby ich nowelizacji*, Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, t. I, Poznań 1998.
- [12] Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z dnia 24 lipca 2009 r. w sprawie przeciwpożarowego zaopatrzenia w wodę oraz dróg pożarowych (Dz. U. 2009. 124. 1030).
- [13] SZPINDOR A., *Zaopatrzenie w wodę i kanalizacja wsi*, Arkady, Warszawa 1998.
- [14] ŚWIGOŃ Z., *Racjonalne gospodarowanie wodami opadowymi*, Instalator Polski, 2011, No. 5, 82-85.

DIFFICULTIES IN THE SUPPLY OF PURIFIED WATER TO INDIVIDUAL HOUSEHOLDS IN RURAL AREAS

We estimate that almost 40% of the population of Poland live in rural areas. However rural regions are characterized by low population density, which results in dispersed development. Therefore are difficult to equip with sewage or water-supply systems. Directly related to food production (cultivation, breeding), required clean water. The aim of undertaken study is concerning potential ways of bringing purified water to individual households (e.g. large water supply, small local water purification plant) in terms of economics and quality.

Magdalena FORTUNA, Izabela SÓWKA, Anna ZWOŹDZIAK,
Łukasz PACHURKA*

IDENTYFIKACJA ŹRÓDEŁ ZANIECZYSZCZEŃ EMITOWANYCH Z ZAKŁADÓW PRZEMYSŁOWYCH ORAZ ICH UDZIAŁU W EMISJI CAŁKOWITEJ NA BADANYM OBSZARZE PRZY ZASTOSOWANIU TECHNIK STATYSTYCZNYCH: PCA I MLRA

Interpretacja wyników badań pomiarowych wiąże się z analizami wielu zmiennych opisujących badane zjawisko. Wykorzystanie analizy statystycznej, a w szczególności analizy PCA (Principal Component Analysis) i MLRA (Multiple Linear Regression Analysis) skutecznie grupuje dane na główne czynniki, ograniczając tym samym ilość zmiennych. Analiza stężeń metali ciężkich w pyłe PM10 lub PM2,5 pozwala na identyfikację ilości źródeł zanieczyszczeń na badanym obszarze oraz określenia udziału poszczególnych źródeł w emisji całkowitej. W pracy przedstawiono wyniki analiz statystycznych PCA i MLRA przeprowadzonych dla stężeń pyłu PM10 zmierzonych na obszarze przemysłowym Dolnego Śląska. Wykonane analizy pozwoliły na wyodrębnienie dwóch wiodących źródeł emisji na badanym obszarze: przemysł metalurgicznego oraz energetykę zawodową.

1. WSTĘP

Atmosfera ziemską składającą się w głównej mierze z azotu, tlenu i ditlenku węgla zawiera również substancje- zanieczyszczenia wprowadzane w wyniku działalności przemysłowej człowieka. Zanieczyszczenia w formie gazowej, ciekłej lub stałej (pyły) pod wpływem promieniowania krótkofalowego Słońca, katalizatorów oraz innych substancji znajdujących się w atmosferze ulegają wielu przemianom oraz reakcjom chemicznym. Związki te mogą być przenoszone na znaczne odległości przez chmury o wysokości podstawy poniżej 2000 metrów, przyczyniając się do zakwaszania środowiska poprzez kwaśne

* Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wroclawska

opady lub prowadząc do zjawiska suchego pochłaniania zanieczyszczeń przez podłoże [14, 17, 20].

Szczególną uwagę należy zwrócić na zanieczyszczenie powietrza pyłami drobnymi (PM10, PM2.5), ponieważ jako cząstki respirabilne przedostają się wraz z powietrzem do układu oddechowego człowieka, gdzie ulegają kumulacji, bądź przenikają do krwioobiegu [3, 4, 5, 6, 11, 12, 13]. Zawartość metali ciężkich w pyłe drobnym zależy od rodzaju przemysłu, z którego jest emitowana cząsteczka [20], dlatego też coraz większe znaczenie dla ochrony zdrowia ludzi i środowiska naturalnego ma zdolność do identyfikacji źródeł emisji zanieczyszczeń na badanym obszarze [7, 9, 10].

2. ŹRÓDŁA EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ

W skali globalnej znaczenie problemów zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi określone jest w „Konwencji w Sprawie Transgranicznego Zanieczyszczenia Powietrza na Dalekie Odległości”. Konwencja ta szczegółowo rozpatruje problem zanieczyszczenia kadmem, ołowiem oraz rtęcią, dodatkowo przedmiotem zainteresowania grup roboczych wykonujących analizy uzupełniające dla potrzeb Protokołu Metale Ciężkie będącym elementem Konwencji, są: cynk, arsen, chrom, miedź, nikiel i selen. Dotychczas najwięcej danych o europejskiej emisji metali ciężkich do powietrza zgromadzono w ramach międzynarodowego programu CORINAIR, w którym wyznaczano wielkości krajowych emisji zanieczyszczeń uwzględnianych w Konwencji [20].

Wykonana dla potrzeb tego programu analiza pozwoliła wyodrębnić 11 głównych kategorii źródeł emisji odpowiedzialnych za emisję wymienionych wyżej metali [20].

Największa ilość procesów będących źródłem emisji metali ciężkich mieści się w podgrupach ujmujących procesy związane z produkcją ciepła i energii elektrycznej. Innym, licznie reprezentowanym rodzajem źródeł emisji metali ciężkich jest działalność przemysłowa, w tym zwłaszcza hutnictwo, produkcja cementu i nawozów sztucznych. Odrębną grupą źródeł, odpowiedzialnych zwłaszcza za emisję ołowiu, są środki transportu [7, 9, 10].

Jednym ze sposobów identyfikacji źródeł emisji zanieczyszczeń na badanych obszarach są metody statystyczne, pozwalające określić ich ilość oraz przybliżony procent udziału w całkowitej emisji zanieczyszczeń.

Klasyfikacja cech określających między innymi stężenie poszczególnych metali ciężkich w pyłe oraz stężenia konkretnej frakcji pyłu, pozwala na sklasyfikowanie powstałej grupy wyników i przypisanie jej do konkretnego źródła emisji zanieczyszczeń (tabela 1).

Tabela 1. Zestawienie zanieczyszczeń powietrza emitowanych z poszczególnych gałęzi gospodarki

Gałąż gospodarki	Możliwe zanieczyszczenia
Rolnictwo	Aerozole pestycydów, amoniak, siarkowodór
Energetyka, ciepłownictwo	CO _x , NO _x , SO _x , UO _x , WWA z węgla, radioizotopy z materiałów rozszczepialnych, pył
Nieczynne zakłady przemysłowe	lotne związki organiczne, amoniak, siarkowodór
Przemysł wydobywczy metali	SO _x , związki Pb, Cd, As, Hg, Ni, Tl itp. w postaci pyłu i aerozolu
Przemysł metalurgiczny	pyły i aerozole SO _x , związki Pb, As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl i Zn, lotne związki organiczne, mgły kwasu
Przemysł chemiczny i elektroniczny	lotne związki organiczne, Hg
Źródła miejsko-przemysłowe	lotne substancje organiczne, pyły i aerozole (Pb, V, Cd, Cu, Zn), WWA, PCB, dioksyny, dymy, spaliny, CO _x , NO _x , SO _x , As, Pb, V, Zn, WWA, PCDD, PCDF, pyły cementu, krzemiany, siarczany
Składowiska odpadów	spaliny, pyły i aerozole (Pb, Hg Cd.), WWA, PCB, CH ₄ , NH ₃ , H ₂ S, lotne substancje organiczne, CO _x , NO _x , PCDD, PCDF
Transport	Spaliny i aerozole (CO _x , NO _x , SO _x , WWA, PAN, O ₃ , PbBrCl, V, Mo), pary paliw płynnych

3. METODY STATYSTYCZNE

Jednym ze sposobów identyfikacji źródeł emisji zanieczyszczeń na badanych obszarach jest zastosowanie metod statystycznych, pozwalających określić ilość źródeł oraz przybliżony procent udziału w całkowitej emisji zanieczyszczeń.

Do wyodrębnienia ilości czynników mających wpływ na ogół mierzonej cechy stosuje się metody analizy czynnikowej oraz regresji wielorakiej. Metody te pozwalają uzyskać wiarygodne informacje o badanej zbiorowości oraz są powszechnie stosowane w interpretacji wyników pomiarów w dziedzinie nauk technicznych [1, 2, 8, 15, 16].

Analiza skupień (ang. cluster analysis, termin wprowadzony w pracy Tryon, 1939) [21] obejmuje kilka różnych algorytmów klasyfikacji. Metoda ta pozwala na grupowanie danych i organizowaniu ich w racjonalne struktury, aby stopień powiązania obiektów z obiektami należącymi do tej samej grupy był jak największy, a z obiektami pozostałych grup- jak najmniejszy. Analiza skupień służy do wykrywania struktury danych bez wyprowadzania interpretacji [16].

Główne zastosowania czynnikowych technik analitycznych to: (1) redukcja liczby zmiennych oraz (2) wykrywanie struktury w związkach między zmiennymi, to znaczy klasyfikacja zmiennych. Dlatego analiza czynnikowa jest stosowana jako metoda redukcji danych lub wykrywania struktury (termin analiza czynnikowa został po raz pierwszy wprowadzony przez Thurstonea, 1931) [8, 15, 16, 21].

Redukcja zmiennych polega na przedstawieniu ich w formie wykresu rozrzutu i dopasowaniu linii, która najlepiej oddaje związek między tymi zmiennymi. Redukujemy dwie zmienne do jednego czynnika będącego ich kombinacją liniową. Następnie definiujemy zmienną, która w przybliżeniu określa linię regresji na wykresie, otrzymując zmienną określającą większość zakresu informacji przedstawianego przez nasze pierwotne wskaźniki [1, 2, 15, 16, 21].

Łączenie dwóch skorelowanych zmiennych w jeden czynnik określa podstawową ideę analizy czynnikowej, ponieważ metoda ta polega na scalaniu wielu zmiennych w czynniki skorelowanych między sobą parametrów.

Regresja wieloraka (termin ten został użyty przez Pearsona w 1908 roku) pozwala na ujęcie związków pomiędzy zmiennymi w sposób ilościowy. Metoda ta pozwala estymować oczekiwaną wartość zmiennej losowej (objaśnianej), przy zadanych wartościach zmiennych objaśniających [1, 2, 8, 15, 16].

Zastosowanie metod statystycznych do identyfikacji źródeł emisji pozwala na wyodrębnienie czynników najbardziej skorelowanych wielkości stężeń metali ciężkich, a następnie na klasyfikację poszczególnych czynników i przypisaniu ich do konkretnego źródła emisji (np. energetyka, przemysł metalurgiczny). W tym zakresie zastosowanie znajdują techniki statystyczne: PCA i MLRA [1, 2, 8, 15].

Źródła literaturowe podają bardzo wysoką skuteczność technik statystycznych do określania ilości źródeł emisji zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym na obszarach przemysłowych [8, 18, 19]. Ze względu na powszechne zastosowanie techniki statystycznych w analizie źródeł [1, 2, 8, 15, 18, 19] w pracy zastosowano i przedstawiono wyniki analiz PCA i MLRA przeprowadzonych dla stężeń pyłu PM10 zmierzonych na obszarze przemysłowym Dolnego Śląska.

4. IDENTYFIKACJA ŹRÓDEŁ ZANIECZYSZCZEŃ NA BADANYM OBSZARZE

Określenie ilości oraz rodzaju źródeł emisji na badanym terenie wymaga przeprowadzenia pomiarów stężenia oraz składu chemicznego pyłów drobnych (PM10 lub PM2.5) [14, 15, 18]. W przypadku przemysłowych źródeł emisji należy zwrócić szczególną uwagę na stężenia metali ciężkich, takich jak ołów, kadm, arsen, rtęć, chrom oraz mangan.

Prezentowane wyniki analiz dotyczą pomiarów stężenia pyłu PM10 na terenach przemysłowych. Charakterystyczną cechą badanego obszaru jest duże zagęszczenie przedsiębiorstw zajmujących się metalurgią, hutnictwem, przemysłem chemicznym oraz przemysłem ciężkim. Dodatkowo, w pobliżu usytuowana jest elektrociepłownia zasilająca miasto o zaludnieniu ok. 100 000 mieszkańców.

W analizach statystycznych wykorzystano bazy pomiarowe stężeń pyłu PM10 oraz zawartości metali ciężkich w pyłe z okresu od stycznia 2011 roku do grudnia

2012 roku, udostępnione przez Zakład Przemysłowy położony na północnych terenach województwa dolnośląskiego. Pomiary stężeń pyłu wykonywane były na terenie stacji pomiarowej należącej do Zakładu Przemysłowego, natomiast analiza jego składu pierwiastkowego przeprowadzona została w przykładowym laboratorium analitycznym. Analizy statystyczne wykonywano dla miesięcznych okresów pomiarowych. Zakresy zmierzonych stężeń pyłu PM10 przedstawiono w tabeli 2.

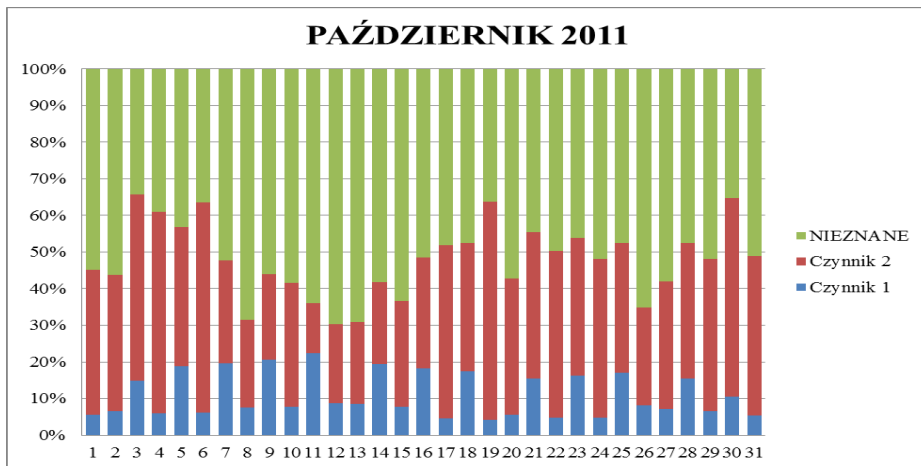
Tabela 2. Zestawienie stężeń pyłu PM10 na badanym obszarze przemysłowym

	2011		2012	
	Min [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Max [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Min [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Max [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Styczeń	4	60	5	95
Luty	7	100	4	77
Marzec	22	165	11	101
Kwiecień	6	53	11	56
Maj	7	42	11	35
Czerwiec	9	57	5	29
Lipiec	9	49	7	38
Sierpień	9	39	7	33
Wrzesień	7	42	10	35
Październik	7	40	11	123
Listopad	18	204	12	131
Grudzień	11	79	11	58

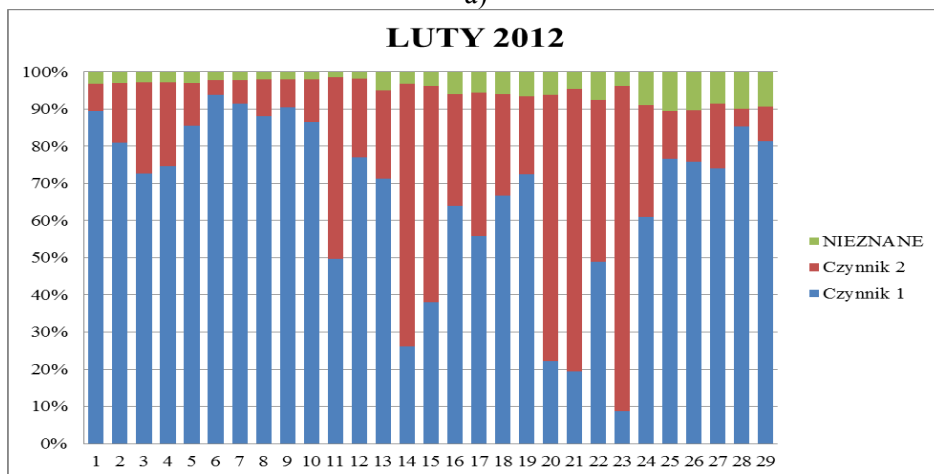
Na rysunku 1 przedstawiono graficzną prezentację wyników udziału poszczególnych źródeł w emisji całkowitej na badanym terenie. Wyniki te uzyskano przeprowadzając kolejno analizę czynnikową (PCA) – określono ilości czynników głównych (tabela 3), a następnie regresję wieloraką (MLRA) – określając współczynniki kierunkowe regresji wielorakiej (tabela 4).

Analiza PCA (tabela 3) pozwoliła na wyodrębnienie dwóch wiodących czynników określających źródła emisji zanieczyszczeń na badanym obszarze. Po ich przeanalizowaniu, zakwalifikowano zidentyfikowane źródła emisji jako źródło z przemysłu metalurgicznego oraz energetyki zawodowej.

Wykorzystując analizę MLRA uzyskano udział poszczególnych źródeł w emisji całkowitej dla każdego dnia pomiarowego (rysunek 1).



a)



(b)

Rys. 1. Graficzne przedstawienie udziału poszczególnych źródeł emisji w emisji całkowitej na badanym obszarze dla dwóch okresów pomiarowych (a) październik 2011 oraz (b) luty 2012.

Tabela 3. Określenie ilości czynników głównych przy zastosowaniu PCA

	Październik 2011		Luty 2012	
	Czynnik 1	Czynnik 2	Czynnik 1	Czynnik 2
ARSEN	-0,012841	0,814889	0,070448	0,937566
KADM	0,985286	-0,128902	0,971934	0,100627
NIKIEL	0,985079	-0,122219	0,965961	0,037941
OLÓW	0,353571	0,590809	0,979983	0,110858

Tabela 4. Określenie współczynników kierunkowych regresji wielorakiej MLRA

Październik 2011						
	b*	Bł. std.	b	Bł. std.	t(29)	p
W. wolny			11,62986	3,564292	3,262882	0,002824
Czynnik 1	0,163288	0,154647	2,77407	2,627272	1,055876	0,299742
Czynnik 2	0,519077	0,154647	4,77884	1,423744	3,356528	0,002218
Luty 2012						
	b*	Bł. std.	b	Bł. std.	t(27)	p
W. wolny			1,20728	4,358532	0,276992	0,783896
Czynnik 1	0,755480	0,099000	17,95629	2,353027	7,631142	0,000000
Czynnik 2	0,405741	0,099000	9,64367	2,353028	4,098411	0,000341

5. WNIOSKI

Badania składu pierwiastkowego pyłów drobnych (PM₁₀, PM_{2.5}) pozwalają określić główne źródła pochodzenia pyłu w atmosferze. Wykorzystując techniki statystyczne PCA i MLRA możliwe jest określenie udziału poszczególnych źródeł w emisji całkowitej. Udział procentowy nieznanych źródeł w emisji całkowitej wskazuje na konieczność rozszerzenia badań o dodatkowe pomiary stężeń metali ciężkich.

Korzyści płynące z tego rodzaju analiz, to przede wszystkim określenie gałęzi przemysłu odpowiedzialnych za stężenie poszczególnych charakterystycznych pierwiastków w atmosferze.

Przedstawiona metoda obliczeniowa obejmująca zastosowanie metod statystycznych do analizy wyników pomiarów stężeń zanieczyszczeń atmosfery metalami ciężkimi jest skuteczną metodą identyfikacji ilości źródeł emisji na terenach przemysłowych.

LITERATURA

- [1] ALMEIDA S.M., PIO C.A., FREITAS M.C., REIS M.A., TRANCOSO M.A.; *Approaching PM_{2.5} and PM_{2.5-10} source apportionment by mass balance analysis, principal component analysis and particle size distribution*; Science of The Total Environment, Volume 368, Issues 2–3, 15 September 2006, Pages 663-674.
- [2] ALMEIDA S.M., PIO C.A., FREITAS M.C., REIS M.A., TRANCOSO M.A.; *Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast*; Atmospheric Environment, Volume 39, Issue 17, June 2005, Pages 3127-3138.

- [3] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/107/WE z dnia 15 grudnia 2004 r. w sprawie arsenu, kadmu, niklu, rtęci i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu (Dz. Urz. UE L 23 z 26.01.2005).
- [4] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy, (Dz. Urz. UE L 152 z dnia 11.02.2008).
- [5] Dyrektywa Rady 1999/30/WE z dnia 22 kwietnia 1999 r. w sprawie wartości dopuszczalnych dla dwutlenku siarki, dwutlenku azotu, tlenków azotu oraz pyłu i ołowiu w otaczającym powietrzu (Dz. Urz. WE L 163 z 29.06.1999).
- [6] Dyrektywa Rady 96/62/WE z dnia 27 września 1996 r. w sprawie oceny i zarządzania jakością otaczającego powietrza (Dz. Urz. WE L 296 z 21.11.1996).
- [7] KLEJNOWSKI K., KRASA A., ROGULA-KOZŁOWSKA W.: *Badania składu frakcyjnego pyłu zawieszonego w Zabrze* (s. 79-82); Aktualne problemy w ochronie powietrza atmosferycznego [red. A. Musiałik-Piotrowska i J.D. Rutkowski]. Materiały z IX konferencji "POL-EMIS 2008", Karpacz 18-21 czerwca 2008 r. ISBN 978-83-921167-6-9, wyd. PZITS nr 880.
- [8] MASIOL M., SQUIZZATO S., CECCATO D., RAMPAZZO G., PAVONI B.; *A chemometric approach to determine local and regional sources of PM₁₀ and its geochemical composition in a coastal area*; Atmospheric Environment, Volume 54, July 2012, Pages 127-133.
- [9] ROGULA-KOZŁOWSKA W., PASTUSZKA J.S., TALIK E.: *Influence of vehicular traffic on concentration and particle surface composition of PM₁₀ and PM_{2.5} in Zabrze, Poland*; Polish journal of Environmental Studies 17 (2008) 539-548.
- [10] ROGULA-KOZŁOWSKA W., KLEJNOWSKI K., SZOPA S.: *Stężenia 42 pierwiastków związanych z PM_{2,5} w powietrzu atmosferycznym w Zabrze* (ss. 147-150); Aktualne problemy w ochronie powietrza atmosferycznego [red. A. Musiałik-Piotrowska i J.D. Rutkowski]. Materiały z IX konferencji "POL-EMIS 2008", Karpacz 18-21 czerwca 2008 r. ISBN 978-83-921167-6-9, wyd. PZITS nr 880.
- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 17 grudnia 2008 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (Dz. U. z 2009 r. Nr 5, poz. 31).
- [12] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 3 marca 2008 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu, (Dz. U. z 2008 r. Nr 47, poz. 281).
- [13] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 26 stycznia 2010 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. z 2010 r. Nr 16, poz. 87).
- [14] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 marca 2008 r. w sprawie stref, w których dokonuje się oceny jakości powietrza. (Dz. U. z 2008 r. Nr 52, poz. 310).
- [15] SAMEK L., ZWOŹDZIAK A., SÓWKA I.; *Chemical characterization and source identification of particulate matter PM₁₀ in rural and urban site in Poland*, Environment Protection Engineering 4/2013, Pages 91-103.
- [16] STANISZ A., Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem STATISTICA PL na przykładach z medycyny, Tom 2. Modele liniowe i nieliniowe, Kraków 2007, StatSoft Polska Sp. z o.o., ISBN 978-83-88724-30-5.
- [17] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska, (Dz. U. 2001 nr 62 poz. 627).
- [18] VIANA M., PANDOLFI M., MINGUILLÓN M.C., QUEROL X., ALASTUEY A., MONFORT E., CELADES I.; *Inter-comparison of receptor models for PM source apportionment: Case study in an industrial area*; Atmospheric Environment, Volume 42, Issue 16, May 2008, Pages 3820-3832.
- [19] VIANA M., QUEROL X., ALASTUEY A., GIL J.I., MENÉNDEZ M.; *Identification of PM sources by principal component analysis (PCA) coupled with wind direction data*; Chemosphere, Volume 65, Issue 11, December 2006, Pages 2411-2418
- [20] www.eea.europa.eu.
- [21] www.statsoft.pl.

IDENTIFICATION OF SOURCES OF POLLUTION EMITTED FROM INDUSTRIAL PLANTS AND DETERMINATION OF THEIR CONTRIBUTION IN THE TOTAL EMISSION ON THE SELECTED AREA USING THE STATISTICAL TECHNIQUES: PCA AND MLRA

Interpretation of measurement results is associated with the analysis of several variables describing the examined phenomenon. The use of statistical analysis, especially PCA (Principal Component Analysis) and MLRA (Multiple Linear Regression Analysis), effectively groups the data on the main factors limiting the number of variables. Analysis of concentrations of heavy metals in PM₁₀ or PM_{2,5} allows the identification of the amount of pollution sources in the area under study and to determine the contribution of different sources to total emissions. The results of the statistical analyzes of the PCA and MLRA for concentrations of PM₁₀ measured in an industrial area of Lower Silesia was done. The analyzes made it possible to indicate the two leading sources of emissions in the study area: the steel industry and energy production.

Anna GRALA, Marcin ZIELIŃSKI, Magda DUDEK, Marcin DĘBOWSKI,
Kamila OSTROWSKA*,

TECHNOLOGIE KONDYCJONOWANIA BIOMASY LIGNOCELULOZOWEJ PRZED PROCESEM FERMENTACJI METANOWEJ

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie technik wstępnego przygotowania biomasy lignocelulozowej przed procesem fermentacji metanowej. Biomasa roślin wyższych ze względu na charakterystyczną budowę kompleksu lignocelulozowego jest oporna na procesy biodegradacji. Aby skutecznie przeprowadzić procesy konwersji do energii materiał lignocelulozowy musi zostać poddany procesom wstępnego przygotowania. W ostatnich latach opracowano wiele technik wstępnej obróbki, które stale są testowane i udoskonalane. Aby usprawnić produkcję energii z biomasy przeprowadza się obróbkę fizyczną, fizyczno-chemiczną, chemiczną i biologiczną. Istotnym zagadnieniem jest ustalenie warunków technologicznych pozwalających na wydajny, opłacalny ekonomicznie, bezpieczny, nie wytwarzający szkodliwych substancji proces kondycjonowania.

1. WPROWADZENIE

Ropa naftowa, węgiel i gaz ziemny są surowcami na których ciągle jeszcze opiera się zapotrzebowanie energetyczne ludzkości [4,9]. Wiele zmieniło się od czasu kryzysu paliwowego w latach 70 ubiegłego wieku, wówczas zaczęła rozwijać się produkcja biopaliw, stymulowana dodatkowo obawami dotyczącymi globalnego ocieplenia klimatu [3,8]. Obecnie 90% nośników energii to pierwotne paliwa kopalne, których stosowanie wiąże się z emisją dwutlenku węgla, co roku do atmosfery ziemskiej dostaje się ponad 15 mld ton tego związku, za tą ilość w dużej mierze odpowiada spalanie paliw kopalnych [4]. Aby zapewnić zrównoważony rozwój gospodarczy, przyjazny środowisku coraz większy nacisk zaczęto kłaść na badanie odnawialnych źródeł energii. Redukcja emisji gazów odpowiedzialnych za efekt cieplarniany i przeciwdziałanie zmianom klimatu poprzez produkcję biopaliw jest głównym celem progra-

* Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Katedra Inżynierii Środowiska, ul. Warszawska 117, 10-719 Olsztyn

mów zrównoważonego rozwoju rolnictwa nie tylko w Polsce ale także w innych krajach UE [10].

2. ENERGIA Z BIOMASY

Podstawowym źródłem energii odnawialnej w Polsce jest biomasa. Biopaliwa produkowane z biomasy roślin mogą skutecznie przyczynić się do zmniejszenia uzależnienia od ropy naftowej i obniżenia emisji dwutlenku węgla. Jednocześnie produkcja biopaliw i bioproduktów z biomasy może umożliwić zwiększenie zatrudnienia na obszarach wiejskich. Biomasa w zależności od składu chemicznego, z powodzeniem poddawana jest procesom konwersji, przeznaczona do bezpośredniego spalania, kierowana do produkcji biogazu lub przetwarzana na ciekłe paliwa silnikowe (biodiesel lub bioetanol). Produkcja wodoru, biooleju, biogazu, bioetanolu i biodiesla z biomasy roślinnej stała się interesującym tematem badawczym rozpatrywanym w perspektywie zastąpienia paliw kopalnych i zredukowania zanieczyszczenia środowiska [4, 1, 7].

Rośliny wyższe, zawierające kompleksy lignocelulozowe zaliczane są do biopaliw drugiej generacji. Biopaliwa II generacji nie stanowią konkurencji dla produkcji żywności, w odróżnieniu do biopaliw I generacji, których produkcja oparta jest na surowcach zasobnych w cukier i skrobię [15, 20]. Biomasa lignocelulozowa składa się z trzech głównych polimerów: celulozy, hemicelulozy i ligniny, które z trudem ulegają procesom biodegradacji. Z trzech polimerów najwyższą wartość energetyczną ma celuloza, która otoczona jest fragmentami hemicelulozy i ligniny, co w dużym stopniu utrudnia jej rozkład i uwalnianie energii. Celuloza tworzy twory pseudokrystaliczne odporne na mikrobiologiczną i enzymatyczną hydrolizę. Proces hydrolizy kompleksu lignocelulozowego jest najbardziej limitującym etapem degradacji biomasy, utrudniona hydroliza zmniejsza efektywność pozyskiwania energii w procesach konwersji [22, 27]. Z tego powodu w przeciągu ostatnich kilkunastu lat wzrosło zainteresowanie badaniami dotyczącymi metod dekompozycji struktur lignocelulozowych i maksymalizacji wydajności bioprocessów [19]. Tendencja ta obserwowana jest głównie w przypadku procesu fermentacji metanowej i alkoholowej, które prowadzą do wytwarzania biogazu i bioetanolu. Szczególny nacisk kładziony jest na zbadanie wpływu metod wstępnego przygotowania biomasy lignocelulozowej na stopień degradacji struktur polimerowych oraz produktów ich rozkładu m.in. glukozy, ksylozy oraz związków fenolowych [17, 11].

3. PRODUKCJA METANU

Fermentacja metanowa jest złożonym procesem biologicznym, podzielonym na cztery fazy degradacji i konwersji, a mianowicie hydrolizę, kwasogenezę, octanogenezę i metnogenezę. Poszczególne fazy procesu są prowadzone przez różne grupy mikroorganizmów anaerobowych [12]. Podczas pierwszej fazy procesu fermentacji metanowej nierozpuszczone związki organiczne: węglowodany, białka i tłuszcze są przekształcane do monomerów przez egzoenzymy hydrolityczne fakultatywnych i obligatoryjnych bakterii beztlenowych. Hydroliza węglowodanów zazwyczaj przebiega w ciągu kilku godzin, proces hydrolizy tłuszczu i białek trwa znacznie dłużej, nawet do kilku dni [4]. Monomery powstałe w fazie hydrolizy w kolejnym etapie fermentacji ulegają rozkładowi do krótkołańcuchowych kwasów organicznych C₁-C₅, alkoholi, wodoru i dwutlenku węgla. Podczas octanogenezy produkty powstałe w fazie kwasogenezy są substratem do produkcji kwasu octowego przez homoacetogenne mikroorganizmy, natomiast powstały kwas octowy jest substratem dla bakterii metanogennych w ostatniej fazie procesu.

Ze względu na walory ekonomiczne i środowiskowe produkcja metanu na drodze fermentacji metanowej jest uważana za idealny sposób zagospodarowania różnorodnych odpadów organicznych. Pod względem wydajności energetycznej produkcja energii w procesie fermentacji metanowej biomasy okazuje się skuteczniejsza niż inne procesy konwersji, stosunek energii wygenerowanej do energii wprowadzonej do układu może wynosić 28,8 MJ/MJ [4]. Proces fermentacji biomasy w biogazowniach rolniczych ogranicza emisję metanu podczas niekontrolowanych procesów biochemicznych towarzyszących składowaniu produktów i odpadów rolniczych [23]. Biogazownie rolnicze budowane na szeroką skalę na całym świecie, znalazły zastosowanie nie tylko jako instalacje do biologicznej utylizacji odpadów organicznych, działają one także w oparciu o biomasę pochodzącą z celowych plantacji roślin energetycznych. Tabela 1 zawiera średnią produkcję metanu z uzyskaną z fermentacji różnych upraw lignocelulozowych [4].

Tabela 1. Średnia produkcja metanu z biomasy lignocelulozowej

Rodzaj biomasy	Średnia produkcja metanu	
	m ³ /kg s.m.o.	m ³ /kg s.m.
Odpady kukurydziane	0,338	0,290
Słoma pszenicy	0,290	0,243
Słoma ryżowa	0,302	0,232
Odpady trzciny cukrowej	0,278	0,206

4. CHARAKTERYSTYKA BIOMASY LIGNOCELULOZOWEJ

Właściwości biomasy lignocelulozowej takie jak zawartość ligniny, celulozy, hemicelulozy, tlenu, wodoru, azotu i siarki, ilość suchej masy ogólnej i suchej pozostałości oraz wartość opałowa, odgrywają ważną rolę w każdym procesie konwersji biomasy do energii. Pomimo szerokiego wyboru surowców roślinnych do produkcji energii, biomasa jest nadzwyczaj jednolita w wielu aspektach. Na ogół biomasa lignocelulozowa zawiera od 15 do 20% wody, pozostała część to masa organiczna, niewielki procent stanowi frakcja mineralna. W składzie pierwiastkowym największy udział w biomacie stanowią węgiel, tlen i wodór, materiał lignocelulozowy zawiera około 40-45% tlenu i 35-50% węgla w suchej masie. Wymienione wskaźniki pozwalają na dopasowanie parametrów prowadzenia procesów konwersji. Zawartość poszczególnych polimerów kompleksu lignocelulozowego zróżnicowana jest w zależności od gatunku, wieku, stadium wzrostu rośliny i innych czynników [4]. Tabela 2 przedstawia zawartość celulozy, hemicelulozy i ligniny w materiale lignocelulozowym [4, 16].

Tabela 2. Zawartość głównych polimerów w biomacie lignocelulozowej

Biomasa lignocelulozowa	Celuloza	Hemiceluloza	Lignina
	%		
Kolby kukurydzy	42	35	15
Bawełna	80-95	5-20	0
Trawy	25-40	35-50	10-30
Drzewa liściaste	40-55	24-40	18-25
Liście	15-20	80-85	0
Gazety	40-55	25-40	18-30
Łupiny orzechów	25-30	25-30	30-40
Papier	85-99	0	0-15
Drzewa iglaste	45-50	25-35	25-35
Słoma pszenicy	35	50	15
Słoma kukurydziana	37,5	30	10,3
Słoma ryżowa	44,3	33,5	20,1
Łuski ryżu	34,4	29,3	19,2
Wytłoki trzciny cukrowej	45	20	30

5. TECHNOLOGIE OBRÓBKI WSTĘPNEJ SUBSTRATÓW LIGNOCELULOZOWYCH

Biochemiczna konwersja lignocelulozowy poprzez scukarzenie i fermentację jest głównym szlakiem produkcji metanu z biomasy. Procesy biokonwersji do metanu są utrudnione ze względu na słabą podatność biomasy na biodegradację [1]. Hydrolizę

lignocelulozy ogranicza kilka czynników. Jednym z nich jest krystaliczność celulozy, pozostałe to stopień polimeryzacji, dostępność powierzchni właściwej i zawartość ligniny [11, 5]. Korzystnym działaniem jest poddanie jej wstępnej obróbce przed konwersją do biopaliw [11]. W ostatnich dziesięcioleciach opracowano wiele procesów wstępnej obróbki, które stale są testowane i udoskonalane. Aby usprawnić produkcję energii z biomasy przeprowadza się obróbkę fizyczną, fizyczno-chemiczną, chemiczną i biologiczną. Istotnym zagadnieniem jest ustalenie warunków technologicznych pozwalających na wydajny, opłacalny ekonomicznie i bezpieczny proces kondycjonowania. Jeżeli obróbka nie jest wystarczająco efektywna może stać się przyczyną powstawania związków toksycznych, hamujących metabolizm bakterii metanogennych [1].

5.1. METODY FIZYCZNE

Większość materiałów lignocelulozowych wymaga zmniejszenia wielkości cząstek, efekt taki można uzyskać poprzez mielenie, napromniowanie i ekstruzję. Materiał natywny cechuje się zazwyczaj wielkością cząstek od 10 do 30 mm, poprzez mechaniczne rozdrobnienie zmniejsza się cząstki w granicy 0,2 do 2 mm. Metody fizyczne oparte na mechanicznym rozdrobnieniu są powszechnie używane w celu zwiększenia wydajności hydrolizy i biodegradacji. Opłacalność ekonomiczna tego rodzaju metod zależy od ostatecznej wielkości cząstek materiału i stopnia zmniejszenia krystaliczności celulozy, w większości przypadków gdy obróbka wstępna polega jedynie na metodach rozdrobnienia energia dostarczona układowi jest większa niż ta, którą można teoretycznie uzyskać z procesu fermentacji metanowej przygotowanej biomasy. Metody fizyczne, jeżeli nie są stosowane symultanicznie z innymi metodami obróbki wstępnej są najbardziej energochłonne, dlatego nie znajdują zastosowania w skali technicznej. Ekstruzja jest metodą termiczno-fizyczną, w której materiał jest mieszany, ogrzewany i ścinany, co prowadzi do zmian jego właściwości fizycznych i chemicznych. Wysokie ciśnienie, szybkie mieszanie i średnia temperatura nie powodują powstawania niepożądanego hydroksymetyloforfuralu, proces ekstruzji bez problemu można przenieść na skalę technologiczną. Kolejną metodą fizyczną wstępnej obróbki, jest promieniowanie mikrofalowe. Rozpatrując efekty zmian ultrastruktury kompleksu lignocelulozowego ogrzewanie bazujące na promieniowaniu mikrofalowym może stać się alternatywą dla konwencjonalnego ogrzewania. Promieniowanie mikrofalowe powoduje częściowe usunięcie ligniny i hemicelulozy oraz zwiększa hydrolizę cukrów. Ogrzewanie konwencjonalne bazuje na powierzchniowej wymianie ciepła, w przypadku mikrofal ciepło jest generowane w wyniku oddziaływania obiektu w polu elektromagnetycznym. Promieniowanie mikrofalowe prowadzi do niszczenia celulozy poprzez kolizje cząsteczkowe spowodowane polaryzacją dielektryczną. Do zalet tej metody można zaliczyć krótki czas procesu, wysoką selektywność i mniejszą

ilość dostarczanej energii w porównaniu z ogrzewaniem konwencjonalnym [1, 13, 18].

5.2. METODY FIZYCZNO-CHEMICZNE

Metody obróbki wykorzystujące kombinację metod chemicznych i fizycznych zaliczane są do metod fizyczno – chemicznych. Najważniejszymi technologiami w tej grupie metod są te oparte o działanie pary wodnej, dwutlenku węgla, amoniaku i gorącej wody [1, 11, 16, 18].

Wyróżnia się dwie metody wykorzystujące działanie pary wodnej, pierwsza z nich to wybuch pary wodnej (*steam explosion*), druga działanie parą wodną (*steam pretreatment*). Podczas wybuchu pary wodnej substrat umieszczany jest w dużym naczyniu w temperaturze 160–260°C, pod ciśnieniem 0,69–4,83 MPa. Materiał lignocelulozowy pozostaje w naczyniu z parą wodną przez czas od kilku sekund do kilku minut, po upływie tego czasu następuje gwałtowna dekompresja, ciśnienie spada do poziomu ciśnienia atmosferycznego [14, 21, 24]. Proces ten powoduje degradację hemicelulozy i transformację ligniny, a tym samym zwiększa potencjał hydrolizy celulozy. Metoda wybuchu pary wodnej znajduje zastosowanie przy kondycjonowaniu wielu rodzajów biomasy lignocelulozowej, jej zaletą jest odzysk dużej ilości cukru, przy małych nakładach kapitałowych i małej szkodliwości dla środowiska związanej z nieużywaniem środków chemicznych. Różnica między metodą wybuchu pary wodnej a metodą polegającą na traktowaniu biomasy parą wodną to szybkość dekompresji substratu i chłodzenia po procesie obróbki. W przypadku pierwszej metody dekompresja zachodzi bardzo szybko co powoduje swoisty wybuch biomasy. Podczas traktowania parą wodną część hemicelulozy ulega hydrolizie do formy kwasów, które mogą katalizować dalszą hydrolizę hemicelulozy [11, 16]. Metody wykorzystujące parę wodną są wykorzystywane do zwiększenia produkcji biogazu z odpadów leśnych, odpadów komunalnych, czy gnojowicy bydłowej. Istnieją także doniesienia na temat korzystnego łączenia obróbki parowej z metodami chemicznymi, między innymi dodatkiem wodorotlenku sodu. Proces eksplozji pary wodnej został skomercjalizowany, jest z powodzeniem wykorzystywany w zakładach Masonite produkujących drzwi i akcesoria drewniane do domów [16].

Kolejną metodą fizyczno–chemiczną obróbki wstępnej jest metoda AFEX (*ammonia fiber explosion*) polegająca na poddaniu biomasy działaniu amoniaku. Metoda AFEX wykorzystuje płynny amoniak, a zasada prowadzenia obróbki jest bardzo zbliżona do metody eksplozji pary wodnej. W celu optymalizacji metody steruje się czterema najważniejszymi parametrami: ilością amoniaku, ilością wody, temperaturą i czasem reakcji. Obróbka przeprowadzana jest w temperaturze 60–120 °C, pod ciśnieniem 1,72–2,06 MPa w czasie od kilku do 30 minut, po którym następuje szybki spadek ciśnienia. Dodatek płynnego amoniaku wynosi zazwyczaj od 1 do 2 kg/kg_{s.m.o.} [2, 13, 26]. Szybkie rozprzestrzenianie się amoniaku powoduje roz-

kład ligniny, co prowadzi do zwiększenia strawności substratu. W odróżnieniu od eksplozji pary wodnej, w efekcie której biomasa przekształca się w zawiesinę, metoda AFEX ze względu na niższą temperaturę reakcji prowadzi do wytworzenia materiału o stałej konsystencji. Metoda ta nie powoduje bezpośredniego uwolnienia cukrów, ze względu na zbyt niskie rozpuszczenie hemicelulozy, zaburza zaś strukturę celulozy i zwiększa powierzchnię właściwą zwiększając strawność całego kompleksu. Metoda AFEX znalazła zastosowanie do konwersji różnego rodzaju biomasy lignocelulozowej: słomy lucerny, słomy pszenicy, słomy kukurydzianej, natomiast nie znajduje zastosowania dla materiałów o dużej zawartości ligniny takich jak biomasa drewna twardego i miękkiego [16, 26].

Metoda wykorzystująca dwutlenek węgla (*CO₂ explosion*) jest zbliżona do dwóch poprzednio opisanych. Cząsteczki dwutlenku węgla mają podobne właściwości i rozmiar co cząsteczki wody i amoniaku w związku z tym są w stanie wnikać w głąb małych porów materiałów lignocelulozowych. W odróżnieniu od obróbki parą wodną obróbka dwutlenkiem węgla wymaga niższych zakresów temperatury, a od metody AFEX odróżniają ją niższe koszty prowadzenia procesu. Ze stosowania tej metody wynikają także inne zalety, obróbka wstępna dwutlenkiem węgla nie powoduje formowania szkodliwych inhibitorów fermentacji a substrat nie staje się łatwopalny [18, 25].

Kolejną metodą termicznego kondycjonowania jest metoda oparta na użyciu gorącej wody (*LHW- liquid hot water*), która znajdowała zastosowanie już kilka dekad temu w przemyśle celulozowo–papierniczym. Metoda LHW polega na przetrzymywaniu biomasy w wysokiej temperaturze (200-230°C) pod wysokim ciśnieniem w obecności wody przez około 15 min bez dodatku środków chemicznych i katalizatorów [18]. Obróbka tą metodą powoduje rozpuszczenie hemicelulozy nawet do 80%, zwiększenie strawności celulozy, maksymalizację scukrzania, odzysk pentoz, nie wytwarzanie lub wytwarzanie w bardzo małych ilościach inhibitorów. Metoda jest stosowana do obróbki wytlóków trzciny cukrowej, słomy kukurydzianej, słomy żytniej i słomy pszennej [16].

Nową, ciekawą metodą fizyczno-chemiczną jest obróbka mikrofalowo-chemiczna (*microwave–chemical pretreatment*). Obróbka mikrofalowa, co było wspomniane w punkcie 5.1., jest znacznie efektywniejsza niż obróbka wykorzystująca ogrzewanie konwencjonalne [6]. Spowodowane jest to zwiększeniem szybkości reakcji przebiegających procesów, podobnie jest w przypadku obróbki mikrofalowej wspartej działaniem środków chemicznych. Promieniowanie mikrofalowe znajduje zastosowanie podczas obróbki wykorzystującej kwasy, zasady czy nadtlenek wodoru. Substrat poddany obróbce mikrofalowej wykazuje się szybkim tempem hydrolizy i wysoką zawartością glukozy w hydrolizacie [16].

5.3. METODY CHEMICZNE

Obróbka kwasowa wykorzystuje rozcieńczone i stężone kwasy w celu zniszczenia struktury materiałów lignocelulozowych. Najczęściej używanymi kwasami są: kwas siarkowy(VI), który jest na szeroką skalę używany do rozmaitych roślin, takich jak: żylica, słoma kukurydziana, drewno świerkowe. Kwas siarkowy jest tradycyjnie używany do produkcji furfuralu, poprzez hydrolizę celulozy do cukrów prostych. Innymi używanymi kwasami są kwas solny, kwas ortofosforowy i kwas azotowy(V). W zależności od ich zdolności do usuwania hemicelulozy obróbka kwasowa jest używana jako część procesów frakcjonowania komponentów biomasy lignocelulozowej. Wstępna obróbka kwasowa polega na dodatku stężonych lub rozcieńczonych kwasów (zazwyczaj pomiędzy 0,2% i 2,5% w stosunku wagowym do substratu), w temperaturze 130–210°C, w zależności od warunków prowadzenia procesu wstępnej obróbki hydroliza może zajmować od kilku minut do kilku godzin. Udowodniono że proces obróbki rozcieńczonymi kwasami daje lepsze rezultaty hydrolizy celulozy w stosunkowo krótszym czasie niż obróbka stężonymi kwasami. Parametry prowadzenia procesu wstępnej obróbki muszą być ściśle dobrane do używanego typu surowca. Obróbka rozcieńczonymi kwasami znacznie poprawia hydrolizę, ale wadą stosowania tej metody jest wysoki koszt w porównaniu z metodami fizyczno–chemicznymi [11, 16, 18].

Drugim rodzajem wstępnej obróbki chemicznej są metody alkaliczne. Zaletami metod alkalicznych jest usuwanie ligniny i grup acetylowych, które hamują scukrzanie i zmniejszają dostępność celulozy. Rozpuszczalność hemicelulozy i celulozy jest mniejsza niż w przypadku hydrotermalnej obróbki kwasowej. Obróbka alkalią powoduje obrzęk i zwiększa porowatość biomasy. Wiązanie estrowe pomiędzy ligniną i ksylianem zostaje zerwane co zwiększa procesy delignifikacji. Zaletami stosowania obróbki alkalicznej są także niższe temperatury prowadzenia procesu, obróbkę alkaliczną z powodzeniem można prowadzić w temperaturze pokojowej, oraz brak konieczności prowadzenia reakcji w specjalnych naczyniach. Wadą metody jest długi czas prowadzenia procesu trwający od kilku godzin do kilku dni. Obróbka alkaliczna wykorzystuje najczęściej wodorotlenki sodu, potasu, wapnia i amonu. Najczęściej używanym do tego celu wodorotlenek sodu z powodzeniem zakłóca strukturę ligniny, zwiększa dostępność celulozy i hemicelulozy [11, 15, 16, 18].

5.4. METODY BIOLOGICZNE

Metody biologiczne wykorzystują organizmy zdolne do wytwarzania enzymów lignionolitycznych i celulolitycznych. Enzymy te wytwarzane są głównie przez grzyby białej, szarej i brunatnej zgnilizny. Metody biologiczne niszczą ligninę i rozpuszczają hemicelulozę. Zaletami metod biologicznych jest niskie zużycie energii, wadami długi czas trwania obróbki [16, 18].

Nie wszystkie dostępne metody są na tyle wydajne i opłacalne by mogły znaleźć zastosowanie do produkcji metanu w skali technologicznej. Przykładowo mechaniczne rozdrobnienie przez mielenie może być skutecznie stosowane w celu zmniejszenia cząstek biomasy, a co za tym idzie zmniejszenia krystaliczności celulozy, ale zazwyczaj zużycie energii na proces rozdrobnienia mechanicznego nie przekłada się na zysk w postaci energii wytworzonej w procesie fermentacji. Wady i zalety wybranych metod obróbki wstępnej zostały zestawione w tabeli 3 [13].

Tabela 3. Wady i zalety stosowania metod obróbki wstępnej substratów lignocelulozowych

Metoda obróbki wstępnej	Zalety	Wady
Mechaniczne rozdrobnienie	Redukcja krystaliczności celulozy	Zużycie energii przewyższające ilość wytworzonej energii.
Eksplozja pary wodnej	Degradacja hemicelulozy, transformacja ligniny, wysoka opłacalność.	Zniszczenie części ksyfanów, niekompletne przerwanie macierzy lignina – węglowodany, tworzenie inhibitorów.
AFEX	Zwiększenie powierzchni właściwej, usunięcie ligniny i celulozy, brak inhibitorów.	Brak efektów w przypadku substratów o dużej zawartości ligniny.
Działanie dwutlenkiem węgla	Zwiększenie powierzchni właściwej, opłacalność, brak inhibitorów.	Brak wpływu na ligninę i hemicelulozę.
Kwasowa	Hydroliza hemicelulozy do ksylozy i innych cukrów, zmiana struktury ligniny.	Wysokie koszty, możliwość powodowania korozji, formowanie inhibitorów.
Alkaliczna	Usunięcie ligniny i hemicelulozy, zwiększenie powierzchni właściwej.	Długi czas trwania.
Biologiczna	Degradacja ligniny i hemicelulozy, niskie zapotrzebowanie energii.	Bardzo powolny przebieg hydrolizy.

6. PODSUMOWANIE

Mając na celu zrównoważony rozwój gospodarczy, przyjazny środowisku coraz większy nacisk zaczęto kłaść na badanie odnawialnych źródeł energii. Redukcja emisji gazów odpowiedzialnych za efekt cieplarniany i przeciwdziałanie zmianom klimatu poprzez produkcję biopaliw jest głównym celem programów zrównoważonego rozwoju rolnictwa. Biomasa lignocelulozowa stanowi potencjalnie niewyczerpalne źródło produkcji biopaliw II generacji. Ze względu na budowę kompleksu lignocelulo-

zowego procesy biodegradacji roślin wyższych są utrudnione. Liczne doniesienia wskazują na konieczność przygotowania materiałów zawierających kompleks lignocelulozowy przed procesami konwersji. Pomimo wielu dostępnych metod obróbki wstępnej nie ma idealnej technologii wydajnego przygotowania wszystkich rodzajów roślin lignocelulozowych. Wyróżnia się za to pewnie efekty, których występowanie warunkuje wybór metody. Delignifikacja, stopień dekrystalizacji celulozy, degradacja hemiceluloz, dostępność powierzchni, uwalnianie inhibitorów, wydajność, opłacalność ekonomiczna, parametry te mają decydujące znaczenie w wyborze właściwej dla danego substratu metody obróbki.

PODZIĘKOWANIA

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC- 2012/05/N/ST8/02667.

LITERATURA

- [1] BALAT M., *Production of bioethanol from lignocellulosic materials via biochemical pathway: A review*, Energy Conversion and Management, 2011, Vol. 52, 858-875,
- [2] BALS B., WEDDING CH., BALAN V., SENDICH E., DALE B., *Evaluating the impact of ammonia fiber explosion (AFEX) pretreatment conditions on the cost of ethanol production.*, Bioresource Technology, 2011, Vol. 102, 1277-1283.
- [3] CARLSSON M., LAGERKVIST A., MORGAN-SAGASTUME F., *The effect of substrate pretreatment on anaerobic digestion systems: A review*, Waste Management, 2012, Vol. 32, 1634-1650.
- [4] CHANDRA R., TAKEUCHI H., HASEGAWA T., *Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, Vol 16, 1462-1476.
- [5] CHANG V.S, HOLTZAPFLE M.T., *Fundamental factors affecting enzymatic reactivity*, Applied Biochemistry and Biotechnology, 2000,5-37.
- [6] CHENG J., SU H., ZHOU J., SONG W., CEN K., *Microwave-assisted alkali pretreatment of rice straw to promote enzymatic hydrolysis and hydrogen production in dark and photo-fermentation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, Vol. 36, 2093-2101.
- [7] DEMIRBAS A., *Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections*, Energy Conversion and Management, 2008, Vol. 49, 2106-2116.
- [8] DEMIRBAS A., DEMIBRANS I., *Importance of rural bioenergy for developing countries*, Energy Conversion and Management, 2007, Vol. 48, 2386-2398.
- [9] DEMIRBAS M.F., *Current technologies for biomass conversion into chemicals and fuels*, Journal of Energy and Sources, 2006, Vol. 28, 1181-1188.
- [10] GOŁASZEWSKI J., *Wykorzystanie substratów pochodzenia rolniczego w biogazowniach w Polsce*, Postępy Nauk Rolniczych, 2011, Vol. 2, 69-94.
- [11] HENDRIKS A.T.W.M., ZEEMAN G., *Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass*, Bioresource Technology, 2009, Vol. 100, 10-18.

- [12] KONGJAN P., O-THONG S., ANGELIDALI I., *Performance and microbial community analysis of two-stage process with extreme thermophilic hydrogen and thermophilic methane production from hydrolysate in UASB reactors*, *Bioresource Technology*, 2011, Vol. 102, 4028-4035.
- [13] KUMAR P., BARRETT D.M., DELWICHE M.J., STROEVE P., *Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, Vol. 48, 3713-3729.
- [14] KURABI A., BERLIN A., GILKES N., KILBURN D., BURA R., ROBINSON J., ET AL., *Enzymatic hydrolysis of steam-exploded and ethanol organosolv-pretreated Douglas Fir by novel and commercial fungal cellulases*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2005, Vol. 121, 219-230.
- [15] KURIAN J.K., NAIR G. R., HUSSAIN A., RAGHAVAN G.S.V., *Feedstock, logistics and pretreatment processes for sustainable lignocellulosic biorefineries: A comprehensive review*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, Vol. 25, 205-213.
- [16] MENON V., RAO M., *Trend in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorafinery concept*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012, Vol. 38, 522-550.
- [17] MICHALSKA K., LEDAKOWICZ S., *Degradacja struktur lignocelulozowych oraz produktów ich hydrolizy*, *Inżynieria i aparatura chemiczna*, 2012, Vol. 51, 157-159.
- [18] MOOD S.H., GOLFESHAN A., H., TABATABAEI M., JOUZANI G.S., NAJAFI G.H., GHOLAMI M., ARDJMAND M., *Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, Vol. 27, 77-93.
- [19] MOSIER N., WYMAN C., DALE B., ELANDER R., LEE Y. Y., HOLTZAPPLE M., LADISCH M., *Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass*, *Bioresource Technology*, 2005, Vol. 96, 673-686.
- [20] RUANE J., SONNINO A., AGOSTINI A., *Bioengineering and the potential contribution of agricultural biotechnologies in developing countries*, *Biomass and Bioenergy*, 2010, Vol. 34, 1427-1439.
- [21] RUIZ E., CARA C., BALLESTEROS M., MANZANARES P., BALLESTEROS I., CASTRO E., *Ethanol production from pretreatment Olive tree wood and sunflower stalks by an SFF process*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2006, Vol. 129, 631-643.
- [22] SAPCI Z., *The effect of microwave pretreatment on biogas production from agricultural straws*, *Bioresource Technology*, 2013, Vol. 128, 487-494.
- [23] SZLACHTA J., FUGOL M., *Analiza możliwości produkcji biogazu na bazie gnojowicy oraz kiszonki z kukurydzy*. *Inżynieria rolnicza*, 2009, Vol. 114, 275-280.
- [24] VARGA E., RECZEY K., ZACCHI G., *Optimization of steam pretreatment of corn stover to enhance the enzymatic digestibility*, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2004, Vol. 113, 509-523.
- [25] ZHENG Y., LIN H.M., WEN J., *Supercritical carbon dioxide explosion as a by pretreatment for cellulose hydrolysis*. *Biotechnology Letters*, 1995. Vol. 14, 845-850.
- [26] ZHENG Y., PAN Z., ZHANG R., *Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production*, *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 2009, Vol. 2, 51-68.
- [27] ZHU J., WAN C., LI Y., *Enhanced solid-state anaerobic digestion of corn stover by alkaline pretreatment*. *Bioresource Technology*, 2010, Vol. 101, 7523-7528.

TECHNOLOGIES FOR PRETREATMENT OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS BEFORE METHANE FERMENTATION PROCESS

The purpose of this article is to present techniques pretreatment of lignocellulosic biomass before the methane fermentation process. Biomass of higher plants is resistant to biodegradation processes because of the characteristic structure of the lignocellulosic complex. To effectively carry out energy conversion

processes to lignocellulosic material must be subjected to pre-treatment processes. In recent years, many techniques have been developed pretreatment that are constantly tested and improved. To improve energy production from biomass by treating the physical, physico-chemical, chemical and biological. Another important issue is to determine the technological conditions allow for efficient, costeffective, safe, producing no harmful substances conditioning process.

*nanofiltracja, glicerol,
membrana ceramiczna, biofouling,
czyszczenie chemiczne membran*

Marek GRYTA*, Wirginia TOMCZAK, Marta WASZAK

WPLYW PARAMETRÓW PROCESOWYCH NA WYDAJNOŚĆ PROCESU NANOFILTRACJI POFERMENTACYJNYCH ROZTWORÓW GLICEROLU

W pracy przedstawiono wyniki badań procesu nanofiltracji roztworu glicerolu przefermentowanego przez bakterie *Citrobacter freundii*. W procesie zastosowano jednokanałową membranę ceramiczną o cut-off wynoszącym 450 Da. Wyniki przeprowadzonych badań potwierdziły istotny wpływ wartości parametrów procesowych, takich jak ciśnienie transmembranowe TMP i objętościowe natężenie przepływu nadawy na wydajność procesu. Wykazano, że na wielkość strumienia permeatu wpływa również obecność bakterii w roztworze. Zastosowana metoda czyszczenia membrany, poprzez płukanie jej 1% roztworem wodorotlenku sodu, pozwoliła po każdym procesie filtracji przywrócić membranę pierwotną wydajność.

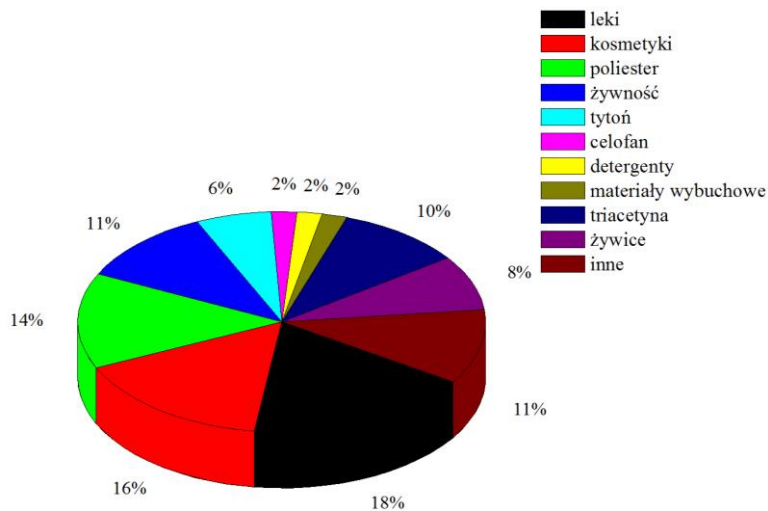
1. WPROWADZENIE

„Stosowanie olejów roślinnych do paliw silnikowych może wydawać się nieistotne dzisiaj. Ale takie oleje mogą stać się z biegiem czasu równie ważne, jak ropa naftowa i produkty ze smoły węglowej w obecnym czasie.” – powiedział w 1912 roku niemiecki naukowiec Rudolf Diesel [1]. I tak obecnie biodiesel – ester alkilowy wyższych kwasów tłuszczowych – jest uznawany za odnawialne, biodegradowalne i nietoksyczne paliwo. Jest to klarowna, żółto-bursztynowa niepalna ciecz. Jego wysoka temperatura zapłonu, wynosząca 423 K, zapewnia bezpieczeństwo w trakcie użytkowania. Biodiesel wykazuje dobre właściwości smarne, dzięki którym z powodzeniem przedłuża żywotność silników wysokoprężnych.

* Zachodniopomorski Uniwersytet Techniczny w Szczecinie, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

W ciągu ostatniej dekady światowa produkcja biodiesla rosła i w 2009 roku wynosiła 16 miliona ton [38]. Tak duża produkcja biodiesla związana jest z istotnym problemem zagospodarowania fazy glicerynowej, która powstaje w ilości 10-12% w stosunku do otrzymanych estrów [11, 24-27, 40, 41], bez względu na rodzaj użytego katalizatora [27]. Warto dodać, że nadwyżki glicerolu powstają także przy produkcji mydeł i napojów alkoholowych [23].

Czysty glicerol znajduje szeroką gamę zastosowań, co zostało zaprezentowane na rys. 1. Wykorzystuje się go m.in. w przemysłach: farmaceutycznym, kosmetycznym, spożywczym, celulozowo-papierniczym, tytoniowym i włókienniczym [24, 27, 31, 45]. Z powodu nadmiaru dostępnej na rynku gliceryny konieczne jest znalezienie jej nowych i przydatnych zastosowań, co jednocześnie przyczynia się do obniżenia kosztów wytwarzania biodiesla. Gliceryna jest obiecującym surowcem w biotechnologii przemysłowej, gdzie, jako źródło węgla, stanowi podłoże do hodowli drobnoustrojów, których metabolity mają istotne znaczenie w wielu gałęziach przemysłu.



Rys. 1. Przemysłowe zastosowania glicerolu [45]

Biokonwersja glicerolu umożliwia otrzymanie metodami naturalnymi szerokiej gamy produktów znajdujących zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki. Należą do nich między innymi: 1,3-propanodiol, 2,3-butanodiol, etanol oraz kwasy: bursztynowy, octowy i masłowy.

Procesy biotechnologiczne zwykle składają się z dwóch następujących po sobie procesów jednostkowych. Pierwszym z nich jest reakcja biochemiczna, drugim – selektywna separacja reagentów. Z procesami fermentacyjnymi związane jest dalsze przetwarzanie brzezki fermentacyjnej, mające na celu usunięcie znajdujących się

w niej zanieczyszczeń, wyeliminowanie efektu inhibitującego jak również otrzymanie czystego oczekiwanego produktu.

Tradycyjne procesy separacji i oczyszczania brzeczek są wieloetapowe i składają się z: filtracji, zakwaszenia, neutralizacji, krystalizacji, adsorpcji, parowania, wymiany jonów itp. Procesy te są czasochłonne, drogie i wiążą się m.in. z dużym zużyciem energii i koniecznością stosowania środków chemicznych [19, 28]. Doniesienia literaturowe podają, że w wielu aplikacjach biotechnologicznych koszty procesów klasycznej obróbki stanowią aż 60% całkowitego kosztu produkcji [8, 26]. Dlatego ważne jest, aby poszukiwać nowych, wydajnych i ekonomicznych procesów mających na celu pozyskiwanie cennych produktów procesów fermentacji. Obecnie alternatywą dla metod konwencjonalnych są procesy separacji membranowej: mikro-, ultra- i nanofiltracja, które, w porównaniu do metod konwencjonalnych, wykazują szereg zalet. Nie wymagają one bowiem zmiany fazy i stosowanie dodatkowych reagentów. Mogą być prowadzone w sposób ciągły w temperaturze otoczenia. Oferują wysoką jakość otrzymywanego produktu, są wysoce selektywne i jednocześnie ekonomicznie opłacalne [6, 12-15, 17, 20, 21, 25, 38, 39, 42].

Nanofiltracja (NF) jest stosunkowo nową techniką spośród ciśnieniowych technik membranowych. Oferuje wyższe wartości strumienia permeatu niż odwrócona osmoza i znacznie wyższą retencję takich cząsteczek, jak cukry, aminokwasy, peptydy niż proces ultrafiltracji. W ciągu ostatnich dwóch dekad zaobserwowano znaczny wzrost zainteresowania wykorzystaniem nanofiltracji m.in. w procesach uzdatniania wody czy odsalania wody morskiej [7]. W ostatnich latach nanofiltracja znajduje zastosowanie również jako proces separacji brzeczek fermentacyjnych [9, 22, 44].

Nanofiltracja, tak jak każda aplikacja procesów membranowych, wymaga od jego użytkownika indywidualnego i szczegółowego dopracowania metodyki eksploatacji instalacji dla danego rodzaju separowanych roztworów i użytych w procesie modułów membranowych. W celu utrzymania stałej i wysokiej wydajności modułów należy odpowiednio dobrać warunki procesowe (głównie wartości ciśnienia transmembrańowego i objętościowego natężenia przepływu nadawy) jak również wybrać odpowiedni materiał membranowy. Prawidłowa eksploatacja instalacji membranowych wymaga przeprowadzenia analizy przyczyn i przebiegu zanieczyszczenia membran, co jest procesem bardzo złożonym. Wymaga ona szerokiej wiedzy na temat charakteru aktualnego zanieczyszczenia membrany i określenia jego interakcji z membraną. W trakcie użytkowania instalacji membranowych niezbędne jest również opracowanie skutecznych metod czyszczenia i regeneracji modułów membranowych. Częste czyszczenie membran jest bowiem operacją kosztowną, gdyż wiąże się z dużym zużyciem energii, wody oraz środków czyszczących, oraz może nawet doprowadzić do uszkodzenia materiału membrany [10].

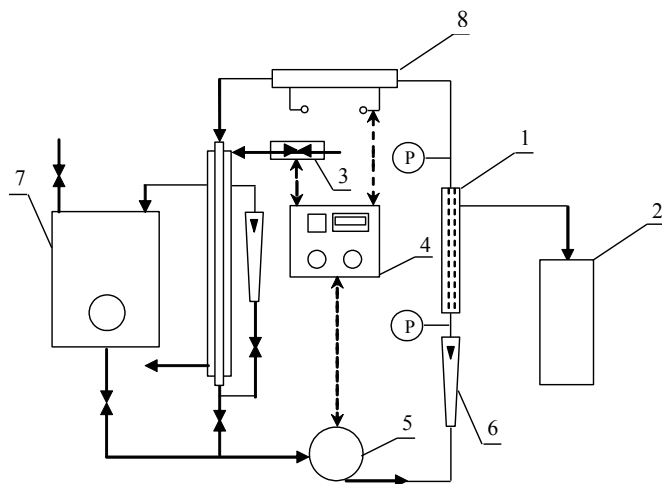
2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

2.1. CEL I METODYKA BADAŃ

Głównym celem badań było wyznaczenie wpływu parametrów procesowych, takich jak ciśnienie transmembranowe (TMP) i objętościowe natężenie przepływu nadawy na wydajność procesu nanofiltracji. Proces zastosowano do rozdzielania pofermentacyjnego roztworu glicerolu z bakteriami *Citrobacter freundii*. Celem prowadzonych badań było także sprawdzenie wpływu obecności bakterii w roztworze na intensywność blokowania powierzchni membrany oraz dobór środka skutecznie ją czyszczącego.

Proces NF prowadzono w instalacji filtracji membranowej (rys. 2) firmy INTERMARSZ – Filtracja Membranowa. Przedstawiona instalacja składa się z następujących podzespołów i części: zbiornik procesowy, membranowy moduł filtracyjny, pompa obiegowa, rurowy wymiennik ciepła, układ grzewczy, szafa sterownicza z zabezpieczeniami i układem regulacji temperatury, układ regulacji przepływu permeatu, elementy pomiarowo-kontrolne oraz konstrukcja nośna.

W instalacji zamontowano jednokanałową membranę ceramiczną firmy TAMI (Francja) o cut-off wynoszącym 450 Da i średnicach $d_z/d_w = 10/7$ mm. Powierzchnia robocza membrany wynosiła $47,26 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$. Szczegółową specyfikację stosowanej membrany przedstawiono w tabeli 1.



Rys. 2. Schemat instalacji. 1-moduł membranowy, 2-zbiornik permeatu, 3-rurowy wymiennik ciepła, 4-układ regulacji temperatury i przepływu, 5-pompa obiegowa, 6-rotametr, 7-zbiornik procesowy, 8-układ grzewczy, P-manometr

Proces NF prowadzono przez 150 minut w temperaturze 35°C przy objętościowym natężeniu przepływu nadawy w zakresie od 200 L/h do 400 L/h, co odpowiada liniowym prędkościom przepływu od 2,5 do 5,0 m/s. Zastosowane wartości ciśnienia transmembranowego mieściły się w przedziale od 1 do 4 atm. Ciśnienie na wlocie do modułu wynosiło 4,1 atm., a na jego wylocie było równe 3,9 atm.

Miarą szybkości procesu nanofiltracji, tak jak wszystkich ciśnieniowych technik membranowych, jest wartość strumienia permeatu. Strumień permeatu J określa ilość permeatu, jaka przenika przez jednostkową powierzchnię membrany S w jednostce czasu t , zgodnie z równaniem

$$J = \frac{\Delta V}{S \cdot t}, \text{ dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \quad (1)$$

gdzie V – objętość permeatu, dm^3 ; S – powierzchnia membrany, m^2 ; t – czas.

Tabela 1. Specyfikacja stosowanej membrany

Liczba kanałów	1
Średnica zewnętrzna	10 mm
Średnica wewnętrzna	7 mm
Materiał supportu	Al_2O_3
Materiał membrany	TiO_2
Cut-off	450 Da
Porowatość supportu	3 μm
Porowatość membrany	0,9 nm

2.2. PROTOKÓŁ CZYSZCZENIA

Po zakończeniu 150-minutowego procesu nanofiltracji brzeczeki fermentacyjnej membranę poddawano czyszczeniu. Protokół czyszczenia składał się z pięciu następujących po sobie etapów:

1. Płukanie instalacji wodą dejonizowaną (5 minut).
2. Płukanie instalacji 1% roztworem wodorotlenku sodu (5 minut).
3. Płukanie instalacji wodą dejonizowaną (5 minut).
4. Płukanie instalacji 1% roztworem wodorotlenku sodu (10 minut).
5. Płukanie instalacji wodą dejonizowaną (5 minut).

Każdy z wymienionych wyżej etapów prowadzono w temperaturze 35°C przy objętościowym natężeniu przepływu równym 400 L/h. Ze względu na doniesienia literaturowe [4], w których zaleca się czyścić membrany przy jak najmniejszej wartości ciśnienia transmembranowego, w trakcie płukania instalacji roztworem wodorotlenku sodu wielkość TMP zredukowano do zera.

Najprostszą i najczęściej stosowaną metodą wyznaczania efektywności stosowanego czyszczenia membrany jest wyznaczenie procentu odzysku początkowego strumienia permeatu [2, 4-5]:

$$WFR = \frac{J_{pc}}{J_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie: J_{pc} – strumień permeatu dla wody dejonizowanej po czyszczeniu membrany, $\text{dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$; J_0 – strumień permeatu dla czystej membrany, $\text{dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$.

2.3. ANALIZA JAKOŚCIOWA

W niniejszej pracy do analizy rozdzielanych roztworów wykorzystywano nowoczesne metody instrumentalne. Do analizy składu separowanych roztworów zastosowano chromatograf cieczerw HPLC UliMate 3000 (Dionex, USA) wyposażony w detektor refraktometryczny RI-101 (Shodex) i kolumnę HyperREZ XP H, 300 x 7,7 mm (Thermo Scientific, USA). Jako eluent zastosowano roztwór H_2SO_4 o stężeniu 0,005 M, przepływający z prędkością 0,6 ml/minutę. Całkowity czas analizowanej próbki wynosił 35 minut.

2.4. ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH

Efektywność rozdziału w prowadzonych procesach membranowych, jak również jakość uzyskiwanego permeatu, oceniano na podstawie pomiarów mętności permeatu i nadawy wykonywanych mętnościomierzem laboratoryjnym firmy HACH (USA), model 2100ANIS. Przyrząd ten umożliwia wykonywanie pomiarów mętności i pomiarów osłabienia światła zgodnie z międzynarodowymi normami: ISO 7027, DIN 38 404 oraz NF EN 27027.

Lepkość nadawy i permeatu wyznaczono za pomocą wiskozymetru BROOKFIELD DV-II+Pro z przystawką UL Adapter. Wiskozymetr ten jest wyposażony w sondę temperaturową, dzięki czemu możliwe jest wyznaczenie wartości lepkości próbek w temperaturze panującej w instalacji w trakcie trwania procesów membranowych.]

3. OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

3.1. SKŁAD I WŁAŚCIWOŚCI ROZDZIELANYCH ROZTWORÓW

Zastosowana w badaniach membrana ceramiczna zatrzymywała bakterie oraz substancje wielkocząsteczkowe. Z tego względu mętność uzyskanego permeatu była na bardzo niskim poziomie, rzędu 0,1 NTU, co potwierdza, że zastosowana membrana

nanofiltracyjna umożliwia uzyskanie permeatu o wysokiej czystości. Natomiast lepkości nadawy oraz permeatu były podobne i wynosiły $1,06 \cdot 10^{-3}$ Pa·s.

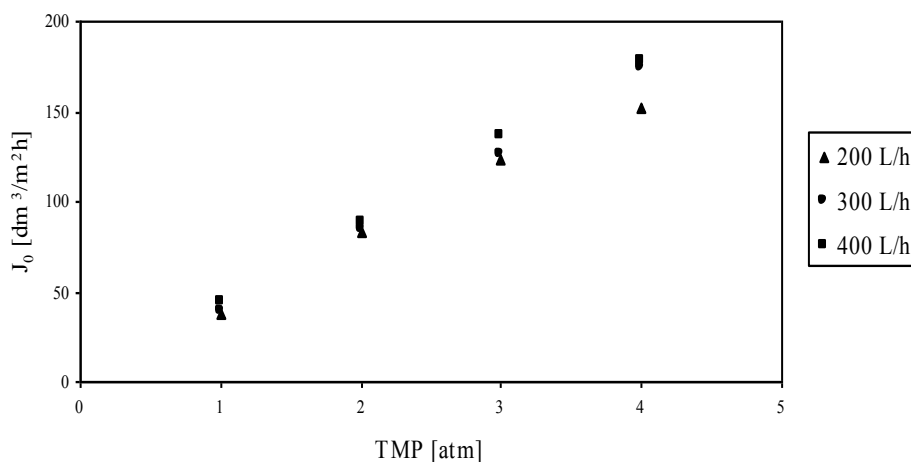
Skład filtrowanego roztworu i uzyskiwanego w trakcie prowadzenia procesu permeatu badano w odstępach 30-minutowych. Wykazano, że skład jonowy oraz niedysocjujących związków organicznych w zasilającej moduł brzezce był bardzo zbliżony do składu permeatu. Otrzymane wyniki zostały zaprezentowane w tabeli 2.

Tabela 2. Skład rozdzielanego pofermentacyjnego roztworu glicerolu i permeatu

związek chemiczny	czas trwania procesu [min]					
	brzezka	30	60	90	120	150
	Stężenie [g/dm ³]					
kwasy cytrynowy	2,09	2,08	2,09	2,10	2,10	2,10
kwasy bursztynowy	0,21	0,21	0,21	0,22	0,22	0,22
kwasy mlekowy	0,88	0,89	0,88	0,89	0,88	0,88
glicerol	3,93	4,00	4,00	4,01	4,00	4,01
kwasy octowy	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
1,3-propanodiol	2,44	2,44	2,45	2,46	2,45	2,45

3.2. WPŁYW CIŚNIENIA TRANSMEMBRANOWEGO NA WYDAJNOŚĆ PROCESU

Przed rozpoczęciem właściwych badań sprawdzono zależność wydajności membrany od ciśnienia transmembranowego, stosując jako roztwór zasilający wodę destylowaną. W takim przypadku nie występuje zanieczyszczenie membran (fouling) przez związki i substancje obecne w rzeczywistej brzezce.



Rys. 3. Zależność początkowego strumienia permeatu od wartości ciśnienia transmembranowego

Zgodnie z oczekiwaniami, przy braku foulingu dla każdej zastosowanej wartości objętościowego natężenia przepływu wody destylowanej uzyskana wartość strumienia permeatu liniowo wzrastała wraz ze wzrostem siły napędowej procesu. Zależność ta znajduje potwierdzenie w równaniu Darcy'ego (1856 r.), zgodnie z którym, gdy przez membranę filtracyjną przepływa czysty rozpuszczalnik, strumień permeatu J_0 jest wprost proporcjonalny do zastosowanej różnicy ciśnień Δp , a współczynnikiem proporcjonalności jest hydrauliczna przepuszczalność membrany L_m

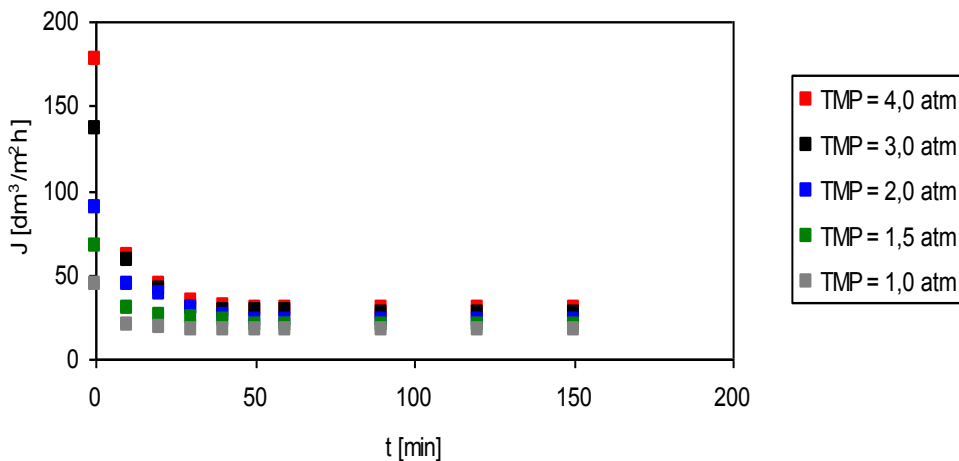
$$J_0 = L_m \Delta p = \frac{1}{R_m} \frac{\Delta p}{\mu_p} \quad (3)$$

gdzie: R_m – opór membrany, $1/m$; μ_p – dynamiczny współczynnik lepkości permeatu, $N/m^2 \cdot s$.

Jednak, w trakcie procesu filtracji rzeczywistych roztworów strumień permeatu jest zawsze niższy od strumienia opisanego równaniem (3). Wynika to ze wzrostu oporów przepływu przez membranę, spowodowanych odkładaniem się na jej powierzchni warstwy zanieczyszczeń.

W trakcie prowadzonych badań nanofiltracji pofermentacyjnych roztworów glicerolu z bakteriami *Citrobacter freundii* zmniejszanie się strumienia permeatu (rys. 4) można podzielić na trzy etapy, zgodnie z propozycją przedstawioną w pracy [33]. W pierwszym etapie następuje gwałtowne zmniejszanie się strumienia permeatu, będące rezultatem zjawiska polaryzacji stężeniowej, która z kolei jest naturalną konsekwencją selektywności membrany. Zaobserwowano, że w ciągu pierwszych 10 minut trwania procesu strumień permeatu wynosi, w zależności od wartości stosowanej siły napędowej, zaledwie od 34 do 46% wartości początkowej. W drugim, długoterminowym etapie, występuje zjawisko foulingu. W etapie trzecim, nazywanym stanem pseudoustalonym, strumień przyjmuje wartość stałą (strumień stacjonarny) - stabilizuje się na poziomie 16-37% swojej maksymalnej wartości.

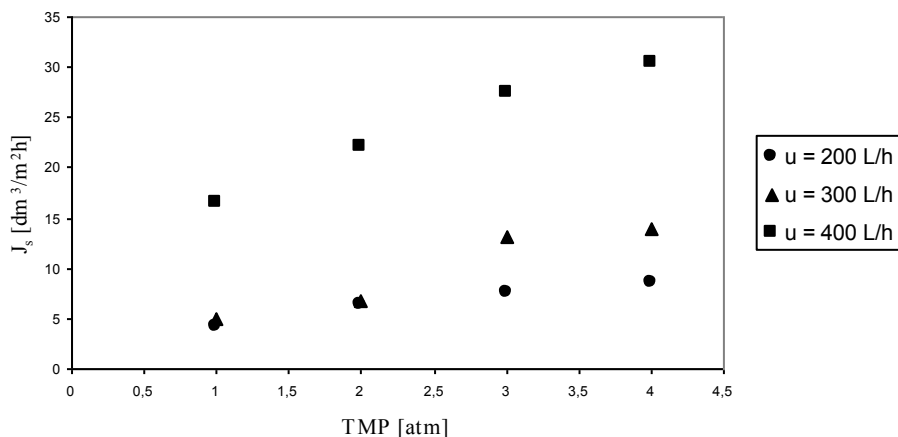
Wartość ciśnienia transmembranowego, będącego siłą napędową badanego procesu, ma istotny wpływ na wydajność procesu. Oczywiście, wraz ze wzrostem różnicy ciśnień po obu stronach membrany wartość strumienia rośnie, jednak zależność ta nie jest liniowa, co zostało zaprezentowane na rys. 5. Najbardziej widoczny jest wpływ wartości ciśnienia na strumień permeatu w przedziale od 1 do 3 atm. Dalsze zwiększanie siły napędowej procesu (z 3 do 4 atm) powoduje już tylko kilkuprocentowy wzrost wydajności procesu. Związane jest to z pojęciem strumienia limitującego, definiowanego jako maksymalny stacjonarny strumień permeatu, który może być osiągnięty, kiedy wzrasta ciśnienie transmembranowe dla danego roztworu lub zawiesiny dla danych warunków hydrodynamicznych [3].



Rys. 4. Zależność strumienia permeatu w trakcie prowadzenia procesu NF od wartości ciśnienia transmembranowego, $u = 400 \text{ L/h}$

3.3. WPŁYW OBJĘTOŚCIOWEGO NATĘŻENIA PRZEPLYWU NADAWY NA WYDAJNOŚĆ PROCESU

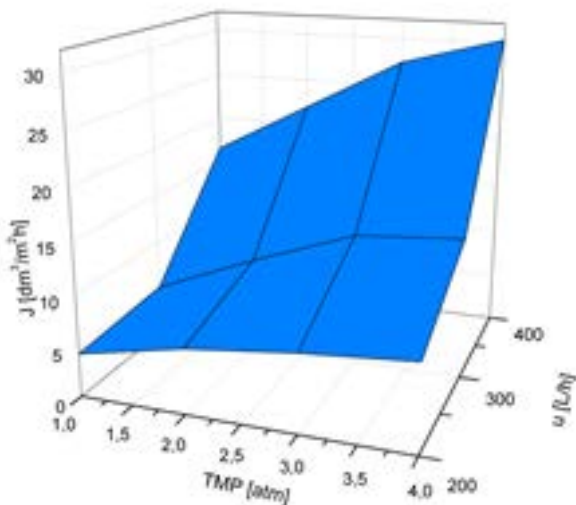
Prędkość przepływu w filtracji *cross-flow* odgrywa ważną rolę w zmniejszaniu stopnia zanieczyszczenia membrany. Na rys. 5 przedstawiono zależność stacjonarnego strumienia permeatu od objętościowego natężenia przepływu nadawy dla wybranych wartości ciśnienia transmembranowego.



Rys. 5. Zależność stacjonarnego strumienia permeatu w trakcie prowadzenia procesu NF od wartości ciśnienia transmembranowego dla wybranych wartości objętościowego natężenia przepływu nadawy

Z danych przedstawionych na rys. 5 wynika, że dwukrotne zwiększenia objętościowego natężenia przepływu roztworu zasilającego membranę powoduje 4-5 krotne zwiększenie wydajności procesu. Stosowanie dużych prędkości przepływu nadawy w module jest powszechnie znanym sposobem minimalizowania foulingu odwracalnego i polaryzacji stężeniowej, ponieważ powoduje tworzenie naprężenia ścinającego na powierzchni membrany, dzięki czemu zanieczyszczenie jest odrzucane w kierunku osiowym. Jednak należy podkreślić, że związane jest to z użyciem dużej energii i problemami spadku ciśnienia wzdłuż membrany.

Na rys. 6 pokazano, jak stacjonarny strumień permeatu zależy od ciśnienia transmembranowego i natężenia przepływu. Jeśli kryterium wyboru ustalone jest względem uzyskania największej wartości stacjonarnego strumienia permeatu, najbardziej korzystne jest stosowanie jak największych wartości siły napędowej przy jednocześnie największej prędkości przepływu nadawy przy powierzchni membrany. W związku z tym, w przedziale badanych w tej pracy parametrów procesowych, najbardziej korzystne jest stosowanie ciśnienia transmembranowego równego 4 atm i natężenia przepływu wynoszącego 400 l/h.



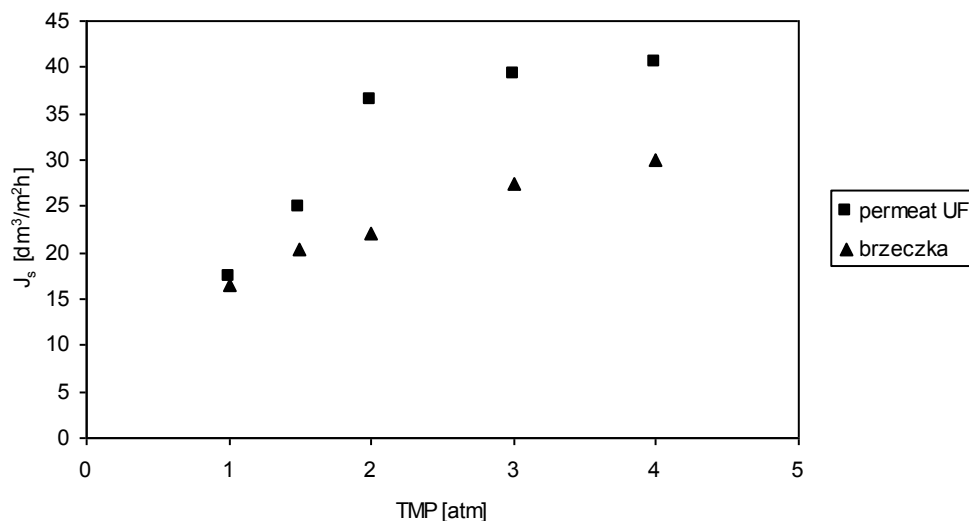
Rys. 6. Zależność stacjonarnego strumienia permeatu w trakcie prowadzenia procesu NF od wartości ciśnienia transmembranowego i objętościowego natężenia przepływu nadawy

3.4. WPLYW OBECNOŚCI W ROZTWORZE BAKTERII NA WYDAJNOŚĆ PROCESU

W celu wykazania, jaki wpływ na wydajność badanej membrany nanofiltracyjnej ma obecność bakterii w roztworze zasilającym, przeprowadzono proces NF roztworu

oczyszczonego z bakterii w trakcie procesu ultrafiltracji. Na rys. 7 porównano wartości stacjonarnego strumienia permeatu uzyskanego w obu przypadkach dla wybranych wartości stosowanego ciśnienia transmembranowego.

Z danych przedstawionych na rysunku można wnioskować, że w przypadku gdy w roztworze obecne były bakterie, stacjonarny strumień permeatu był prawie 2-krotnie mniejszy, co spowodowane jest powstawaniem biofilmu na powierzchni membrany. Potwierdza to tezę przedstawioną w pracy [2], że w przypadku instalacji membranowych biofouling może być minimalizowany przez usunięcie mikroorganizmów z nadawy, zapewnienie względnej czystości dozowanych substancji chemicznych i wykonywanie skutecznych procedur czyszczenia. Warto podkreślić, że w porównaniu do abiotycznych rodzajów foulingu (nieorganicznego, organicznego i cząsteczkowego) biofouling jest z reguły bardziej skomplikowanym zjawiskiem, ponieważ zatrzymywane mikroorganizmy mogą namnażać się i rozwijać [18]. Biofouling jest foulingiem nieodwracalnym i zostaje usuwany z powierzchni membrany metodami czyszczenia chemicznego [32].



Rys. 7. Zależność stacjonarnego strumienia permeatu w trakcie prowadzenia procesu NF od wartości ciśnienia transmembranowego dla brzezki fermentacyjnej i permeatu UF, $u = 400$ L/h

3.5. EFEKTYWNOŚĆ STOSOWANEGO CZYSZCZENIA MEMBRANY

Czyszczenie chemiczne zanieczyszczonej membrany jest realizowane poprzez chemiczne interakcje pomiędzy środkiem czyszczącym, cyrkulującym wzdłuż mem-

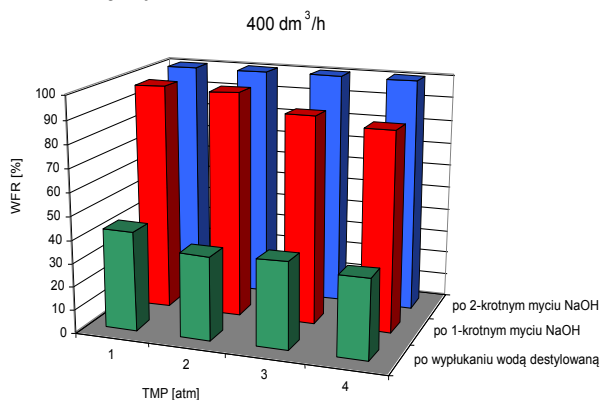
brany, a substancją zanieczyszczającą [29]. Środek czyszczący oczyszcza membranę poprzez usunięcie zabrudzenia, zmianę jego morfologii lub poprzez zmianę jego składu chemicznego. Najczęściej stosowaną metodą czyszczenia chemicznego jest czyszczenie w miejscu (CIP - Cleaning In Place) [5]. Do tego typu czyszczenia wykorzystuje się stację mycia w obiegu zamkniętym [36].

Powszechnie stosuje się sześć rodzajów czyszczących środków chemicznych. Należą do nich: zasady, kwasy, związki chelatujące, utleniacze, środki powierzchniowo czynne i enzymy [2, 4, 29, 37]. Shorrock i Bird [39] do tych środków zaliczyli również środki odkazające. Środki komercyjne są zwykle mieszaniną wymienionych związków i ich skład jest nieznanym [29].

Środki alkaliczne, głównie NaOH, są najczęściej używane, gdy membrana jest zanieczyszczona związkami organicznymi i mikrobiologicznymi. Zwykle stosuje się roztwory wodorotlenku sodu o pH wynoszącym 11-12, jeśli odporność membrany na to pozwala [37].

Na rys. 8 pokazano stopień odzysku wydajności membrany po zakończeniu każdego z etapów zaproponowanego protokołu czyszczenia. Badania czyszczenia wykonano po procesie NF prowadzonym przy objętościowym natężeniu przepływu nadawy wynoszącym 400 L/h. Odmywanie membrany tylko wodą destylowaną pozwoliło przywrócić jej początkową wydajność zaledwie w 30-40%, co jest niewystarczające i w konsekwencji membrana wymaga dalszego czyszczenia chemicznego.

Przeprowadzone badania wykazały, że stosowane czyszczenie membrany, obejmujące dwukrotne jej mycie 1% roztworem wodorotlenku sodu, jest przede wszystkim efektywne, krótkie i prowadzone w łagodnych warunkach, czyli nie powoduje uszkodzenia membrany i instalacji, jak również spełnia wszystkie wymogi sanitarne. Wodorotlenek sodu rozpuszcza słabo kwaśne substancje organiczne (na ogół z grupami karboksylowymi i grupą fenylową), jak również powoduje rozłożenie białek i polisacharydów do amidów i mniejszych cukrów [37].



Rys. 8. Efektywność stosowanego czyszczenia chemicznego membrany ceramicznej po procesie NF brzeczki fermentacyjnej

4. PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań separacji z użyciem nanofiltracyjnej membrany ceramicznej, którą zastosowano do rozdzielania pofermentacyjnych roztworów glicerolu z bakteriami *Citrobacter freundii*. Wykazano, że prowadzony proces zapewnia uzyskanie permeatu o wysokiej jakości, oczyszczonego z bakterii i związków wielkocząsteczkowych. Zastosowana membrana nie rozdzielała substancji małowcząsteczkowych (jak glicerol czy 1,3-propanodiol) oraz nie uzyskano rozdziału jonów.

Potwierdzono istotny wpływ parametrów procesowych, takich jak ciśnienie transmembranowe i objętościowe natężenie przepływu nadawy na wydajność modułu membranowego. Stosowanie 1% roztworu wodorotlenku sodu pozwoliło efektywnie przeprowadzić procedurę czyszczenia membrany w krótkim czasie. Na tej podstawie można wywnioskować, że przy zastosowaniu odpowiednich parametrów procesowych i właściwym doborze środka czyszczącego membrany ceramiczne mogą być z powodzeniem stosowane do oczyszczania pofermentacyjnych roztworów glicerolu. Ponadto, poprzez połączenie modułów membranowych z klasycznym bioreaktorem istnieje możliwość jednoczesnego prowadzenia procesu produkcji i oczyszczania w jednym urządzeniu, tzw. mikrobiologicznym bioreaktorze membranowym.

LITERATURA

- [1] AGARWAL A.K., *Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines*, Progress in Energy and Combustion Science, 2007, Vol. 33, 233-271.
- [2] AL-AMOUDI A., LOVITT R.W., *Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency*, Journal of Membrane Science, 2007, Vol. 303, 4-28.
- [3] BACHIN P., AIMAR P., FIELD R.W., *Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications*, Journal of Membrane Science, 2006, Vol. 281, 42-69.
- [4] BANSAL B., AL-ALI R., MERCADÉ-PRIETO R., CHEN X.D., *Rinsing and cleaning of α -lactalbumin fouled MF membranes*, Separation and Purification Technology, 2006, Vol. 48, 202-207.
- [5] BLANPAIN-AVET P., MIGDAL J.F., BÉNÉZECH T., *The effect of multiple fouling and cleaning cycles on a tubular ceramic microfiltration membrane fouled with a whey protein concentrate*, Food and Bioproducts Processing, 2004, Vol. 82, 231-243.
- [6] BOWEN W.R., JENNER F., *Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: an assessment and review*, Advances in Colloid and Interface Science, 1995, Vol. 56, 141-200.
- [7] CHAABANE T., TAHA S., CABON J., DORANGE G., MAACHI R., *Dynamic modeling of mass transfer through a nanofiltration membrane using calcium salt in drinking water*, Desalination, 2002, Vol. 152, 275-280.
- [8] CHEN H.-L., CHEN Y.-S., JUANG R.-S., *Flux decline and membrane cleaning in cross-flow ultrafiltration of treated fermentation broths for surfactin recovery*, Separation and Purification Technology, 2008, Vol. 62, 47-55.

- [9] CHEN H.-L., CHEN Y.-S., JUANG R.-S., *Recovery of surfactin from fermentation broths by a hybrid salting-out and membrane filtration process*, Separation and Purification Technology, 2008, Vol. 59, 244–252.
- [10] CHONG R., JELEN P., WONG W., *The effect of cleaning agents on a noncellulosic ultrafiltration membrane*, Separation Science and Technology, 1985, Vol. 20, 393–402.
- [11] CLOMBURG J.M., GONZALEZ R., *Anaerobic fermentation of glycerol: a platform for renewable fuels and chemicals*, Trends in Biotechnology, 2013, Vol. 31, 20-28.
- [12] DAFINOV A., GARCIA-VALLS R., FONT J., *Modification of ceramic membranes by alcohol adsorption*, Journal of Membrane Science, 2002, Vol. 196, 69-77.
- [13] DEY P., LINNANEN L., PAL P., *Separation of lactic acid from fermentation broth by cross flow nanofiltration: Membrane characterization and transport modelling*, Desalination, 2012, Vol. 288, 47-57.
- [14] DIZGE N., SOYDEMIR G., KARAGUNDUZ A., KESKINLER B., *Influence of type and pore size of membranes on cross flow microfiltration*, Journal of Membrane Science, 2011, Vol. 366, 278-285.
- [15] FIGUEROA R.A.R., CASSANO A., DRIOLI E., *Ultrafiltration of orange press liquor: Optimization for permeate flux and fouling index by response surface methodology*, Separation and Purification Technology, 2011, Vol. 80, 1-10.
- [16] HILAL N., AL-ZOUBI H., DARWISH N.A., Mohammad A.W., Arabi M.A., *A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modeling, and atomic force microscopy*, Desalination, 2004, Vol. 170, 281-308.
- [17] ISA M.H.M., CORAGLIA D.E., FRAZIER R.A., JAUREGI P., *Recovery and purification of surfactin from fermentation broth by a two-step ultrafiltration process*, Journal of Membrane Science, 2007, Vol. 296, 51–57.
- [18] JIN L., ONG S.L., NG H.Y., *Fouling control mechanism by suspended biofilm carriers addition in submerged ceramic membrane bioreactors*, Journal of Membrane Science, 2013, Vol. 427, 250-258.
- [19] JOGLEKAR H.G., RAHMAN I., BABU S., KULKARNI B.D., JOSHI A., *Comparative assessment of downstream processing options for lactic acid*, Separation and Purification Technology, 2006, Vol. 52, 1.
- [20] JUANG R.-S., CHEN H.-L., CHEN Y.-S., *Membrane fouling and resistance analysis in dead-end ultrafiltration of Bacillus subtilis fermentation broths*, Separation and Purification Technology, 2008, Vol. 63, 531–538.
- [21] JUANG R.-S., CHEN H.-L., CHEN Y.-S., *Resistance-in-series analysis in cross-flow ultrafiltration of fermentation broths of Bacillus subtilis culture*, Journal of Membrane Science, 2008, Vol. 323, 193-200.
- [22] KANG S.H., CHANG Y.K., *Removal of organic acid salts from simulated fermentation broth containing succinate by nanofiltration*, Journal of Membrane Science, 2005, Vol. 246, 49-57.
- [23] KAUR G., SRIVASTAVA A.K., Chand S., *Advances in biotechnological production of 1,3-propanediol*, Biochemical Engineering Journal, 2012, Vol. 64, 106-118.
- [24] KAUR G., SRIVASTAVA A.K., Chand S., *Bioconversion of glycerol to 1,3-propanediol: A mathematical model-based nutrient feeding approach for high production using Clostridium diolis*, Bioresource Technology, 2013, Vol. 142, 82–87.
- [25] KAZEMI M.A., SOLTANIEH M., YAZDANSHENAS M., *Modeling of transient permeate flux decline during crossflow microfiltration of non-alcoholic beer with consideration of particle size distribution*, Journal of Membrane Science, 2012, Vol. 411-412, 13-21.
- [26] KELLER K., FRIEDMANN T., BOXMAN X., *The bioseparations need for tomorrow*, Trends in Biotechnology, 2001, Vol. 19, 438–441.

- [27] KOŚMIDER A., CZACZYK K., *Perspektywy wykorzystania glicerolu w procesach mikrobiologicznych*, Postępy Mikrobiologii, 2009, Vol. 48, 277-287.
- [28] KRSTIĆ D.M., SINIŠA L. M., Tekić M.N., *Membrane fouling during cross-flow microfiltration of *Polyporus squamosus* fermentation broth*, Biochemical Engineering Journal, 2001, Vol. 9, 103-109.
- [29] LI Q., ELIMELECH M., *Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: measurements and mechanisms*, Environmental Science and Technology, 2004, Vol. 38, 4683-4693.
- [30] LIU X., JENSEN P.R., WORKMAN M., *Bioconversion of crude glycerol feedstocks into ethanol by *Pachysolen tannophilus**, Bioresource Technology, 2012, Vol. 104, 579-586.
- [31] METSOVITI M., ZENG A.-P., KOUTINAS A.A., PAPANIKOLAOU S., *Enhanced 1,3-propanediol production by a newly isolated *Citrobacter freundii* strain cultivated on biodiesel-derived waste glycerol through sterile and non-sterile bioprocesses*, Journal of Biotechnology, 2013, Vol. 163, 408-418.
- [32] NGUYEN T., RODDICK F.A. FAN L. *Biofouling of Water Treatment Membranes: A Review of the Underlying Causes*, Monitoring Techniques and Control Measures, Membranes, 2012, Vol. 2, 804-840.
- [33] NIGAM M.O., BANSAL B., CHEN X.D., *Fouling and cleaning of whey protein concentrate fouled ultrafiltration membranes*, Desalination 218 (2008) 313-322.
- [34] OH B.-R., SEO J.-W., HEO S.-Y., HONG W.-K., LUO L.-H., JOE M., PARK D.-H., KIM C.H., *Efficient production of ethanol from crude glycerol by a *Klebsiella pneumoniae* mutant strain*, Bioresource Technology, 2011, Vol. 102, 3918-3922.
- [35] PFLÜGL S., MARX H., MATTANOVICH D., SAUER M., *1,3-Propanediol production from glycerol with *Lactobacillus diolivorans**, Bioresource Technology, 2012, Vol. 119, 133-140.
- [36] PIEPIÓRKA J., DIAKUN J., *Analiza programów mycia w systemie cip w browarze*, Inżynieria Rolnicza, 2009, Vol. 2, 153-160.
- [37] PORELLI N., JUDD S., *Chemical cleaning of potable water membranes: A review*, Separation and Purification Technology, 2010, Vol. 71, 137-143.
- [38] RAZI B., AROUJALIAN A., FATHIZADEH M., *Modeling of fouling layer deposition in cross-flow microfiltration during tomato juice clarification*, Food and Bioproducts Processing, 2012, Vol. 90, 841-848.
- [39] RI S., ZHENLIANG X., YING Z., GU' E C., KIM Y., *Experimental study on revolving cross-flow microfiltration of highly viscous liquids*, Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008, Vol. 16, 961-964.
- [40] ROSS D.M., SOUZA E.A., FLÓREZ S.H., AYUB M.A.Z., *Conversion of residual glycerol from biodiesel synthesis into 1,3-propanediol by a new strain of *Klebsiella pneumoniae**, Renewable Energy, 2013, Vol. 55, 404-409.
- [41] SANTACESARIA E., VICENTEB G.M., SERIOA M.D., TESSERA R., *Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges*, Catalysis Today, 2012, Vol. 195, 2-13.
- [42] SHIRAZI S., LIN C.-J., CHEN D., *Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes-A critical review*, Desalination, 2010, Vol. 250, 236-248.
- [43] SHORROCK C.J., BIRD M.R., *Membrane cleaning: chemically enhanced removal of deposits formed during yeast cell harvesting*, Trans IchemE, 1998, Vol. 76, 30-38.
- [44] SIKDER J., CHAKRABORTY S., PAL P., DRIOLI E., BHATTACHARJEE C., *Purification of lactic acid from microfiltrate fermentation broth by cross-flow nanofiltration*, Biochemical Engineering Journal, 2012, Vol. 69, 130-137.
- [45] TAN H.W., AZIZ A., AROUA M.K., *Glycerol production and its applications as a raw material: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, Vol. 27, 118-127.

THE INFLUENCE OF PROCESS PARAMETERS ON THE EFFICIENCY OF POST-FERMENTATION
GLYCEROL SOLUTIONS NANOFILTRATION

The paper presents the results of nanofiltration process of glycerol solution fermented by *Citrobacter freundii*. In the process a single-channel 450 Da cut-off ceramic membrane was used. The results of this study confirmed the significant impact of process parameters such as transmembrane pressure and volumetric feed flow rate on the efficiency of the process. The applied method of cleaning the membrane by rinsing it with 1% solution of sodium hydroxide, allowed to restore the initial membrane performance after each filtration.

Ewelina GUTKOWSKA, Andrzej JODŁOWSKI*

ANALIZA FRAKTALNA I MORFOLOGICZNA AGLOMERATÓW KOMÓREK GLONÓW

W pracy określono wpływ dawki chlorku żelaza (III) na morfologię powstających aglomeratów komórek zielenicy *Monoraphidium contortum*. Wykorzystując technikę analizy obrazu określono wartości podstawowych parametrów morfologicznych aglomeratów oraz wyznaczono ich wymiary fraktalne. Analiza wymiarów fraktalnych D_1 i D_2 oraz parametrów morfologicznych aglomeratów potwierdziła, że powstałe w wyniku koagulacji aglomeraty komórek glonów nie były obiektami idealnie sferycznymi, jak przewidują założenia teoretyczne wykorzystywane podczas projektowania procesów separacyjnych.

1. WSTĘP

Rozważania teoretyczne dotyczące procesów separacyjnych stosowanych w uzdatnianiu wód dotyczą głównie zawiesin o kształcie kulistym. W praktyce mamy jednak do czynienia z zawiesinami pokoagulacyjnymi charakteryzującymi się niejednorodną, rozbudowaną strukturą przestrzenną. Koagulacja umożliwia łączenie drobnych cząstek koloidalnych lub zawiesin o wysokim stopniu dyspersji w większe aglomeraty, co prowadzi do zmiany liczebności rozproszonych cząstek oraz powstawania aglomeratów charakteryzujących się odmienną strukturą przestrzenną niż pojedyncze cząstki. Morfologia tych aglomeratów zależy od warunków prowadzenia procesu koagulacji, w tym rodzaju i dawki zastosowanego koagulantu, pH środowiska wodnego, intensywności mieszania, temperatury oraz czasu przebiegu procesu [1]. Wielkość i kształt cząstek wpływają na skuteczność procesów separacji fazy stałej, w tym komórek organizmów fitoplanktonowych. Znajomość dokładnej wielkości i morfologii aglomeratów pozwala również lepiej zrozumieć proces formowania aglomeratów i daje możliwość dalszej optymalizacji procesu oczyszczania [2].

* Instytut Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych, Politechnika Łódzka, Al. Politechniki 6, 90-924 Łódź, gutkowska@p.lodz.pl

Poznanie złożonej struktury aglomeratów powstających w procesie flokulacji jest możliwe dzięki nowoczesnym technikom analizy obrazu pozwalającym na precyzyjne określenie parametrów morfologicznych. Cechy utworzonych aglomeratów, jak wielkość i gęstość oraz stopień rozbudowania struktury przestrzennej, wpływają bezpośrednio na operacje separacyjne w postaci sedymentacji, flotacji lub filtracji. Zróżnicowany, nieregularny kształt aglomeratów powstających w procesie koagulacji powoduje znaczne trudności w matematycznej interpretacji tych zjawisk. Podstawy geometrii euklidesowej, w której powierzchnia i objętość cząstki jest proporcjonalna odpowiednio do kwadratu lub sześcienu jej długości, nie są wystarczające. Charakterystykę złożonych struktur cząstek fazy stałej umożliwia geometria fraktalna, której podstawową wielkością jest wymiar fraktalny opisujący stopień rozbudowania struktury przestrzennej. Porównanie wymiarów fraktalnych pozwala ocenić stopień zmian morfologii aglomeratów w zależności od warunków prowadzenia procesu koagulacji.

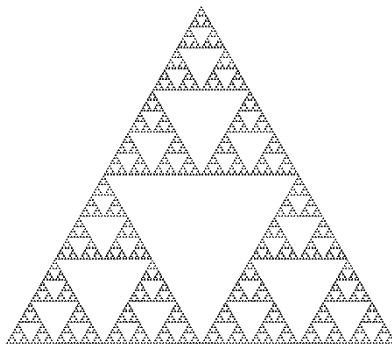
Jako cel pracy przyjęto określenie wpływu zmiennej dawki koagulantu w postaci FeCl_3 na morfologię powstających aglomeratów komórek zielenicy *Monoraphidium contortum*. Glony hodowano w warunkach laboratoryjnych. Wykorzystując analizę obrazu określono wartości podstawowych właściwości fizycznych aglomeratów takich jak długość, powierzchnia cząstek i na ich podstawie wyznaczono wymiar fraktalny. Uzyskane wartości wymiarów fraktalnych zestawiono i porównano z wartościami oznaczonych parametrów morfologicznych, takich jak średnica równoważna, kolistość, wydłużenie, zwartość i wypukłość.

2. WYMIAR FRAKTALNY

Fraktal (łac. *fractus* – złamany, cząstkowy, ułamkowy) to zbiór samo-podobny zbudowany z elementów o takiej samej budowie albo ukazujących niewielkie zmiany przy wielokrotnym powiększeniu. Przykład struktury fraktalnej przedstawiono na Rys. 1. Fraktalami nazywamy obiekty o skomplikowanej i nieregularnej formie. Istnieje wiele przykładów fraktalopodobnych obiektów występujących w przyrodzie. W literaturze dostępne są wyniki badań dotyczące wartości wymiarów fraktalnych komórek bakterii *E. coli* [3], płatków śniegu [4], chmur [5], ale również komórek glonów [6].

Chociaż aglomeraty powstające w procesie koagulacji i flokulacji w wyniku łączenia drobnych cząstek w coraz większe skupiska nie są w pełni samopodobne, to jednak ze względu na ich wysoce nieregularny i nieuporządkowany charakter są opisywane za pomocą geometrii fraktalnej. Podstawowym pojęciem geometrii fraktalnej opisującym budowę przestrzenną cząstek jest wymiar fraktalny. Wymiar ten wyrażony wykładnikiem funkcji potęgowej przyjmującym niecałkowite wartości umożliwia zapisanie struktury przestrzennej całego zbioru cząstek. Odpowiednia interpretacja wyznaczonych wartości wymiarów fraktalnych pozwala na ocenę nieregularności obwodu cząstek, równomierne-

go rozłożenia ich masy od środka układu oraz stopnia upakowania cząstek w danej objętości. W zależności od jedno-, dwu- lub trójwymiarowej przestrzeni posługiwać się można trzema wymiarami fraktalnymi D_1 , D_2 i D_3 [2, 7].



Rys. 1. Trójkąt Sierpińskiego jako przykład struktury fraktalopodobnej

Jednowymiarowy wymiar fraktalny (D_1) określa stopień nieregularności obwodu cząstki i wyznaczany jest z zależności obwodu cząstki P od jej maksymalnej długości l :

$$P \propto l^{D_1} \quad (1)$$

Drugi wymiar fraktalny (D_2) określa związek odległości l wyznaczonej od środka cząstki do jej granicy z przyrostem masy na powierzchni określonej przez odległość l . W przypadku cząstek o promieniowym rozkładzie masy odległość l równa jest promieniowi cząstki r . Wymiar D_2 wyznaczany jest z zależności:

$$A \propto l^{D_2} = A \propto r^{D_2} \quad (2)$$

w której:

A – pole powierzchni cząstki

Drugi wymiar fraktalny (D_2) może charakteryzować również zależność pomiędzy powierzchnią badanej cząstki A , a jej obwodem P :

$$A \propto P^{2/D_2} \quad (3)$$

Geometria fraktalna umożliwia przedstawienie morfologii cząstek również w trzecim wymiarze (D_3). Wartość D_3 wyznaczana jest z zależności objętości cząstki V od jej maksymalnej długości l :

$$V \propto l^{D_3} \quad (4)$$

W celu wyznaczenia wartości D_1 , D_2 i D_3 wykonuje się podwójne logarytmowanie zależności (1-4), w wyniku którego uzyskuje się liniową zależność obwodu P , pola powierzchni A i objętości V aglomeratu od jego długości l (5). Kąt nachylenia prostej otrzymanej z zależności (5) określa wymiar fraktalny.

$$\log P(A, V) \propto D_1(D_2 D_3) \cdot \log l \quad (5)$$

Wartości wymiarów fraktalnych są bardzo zróżnicowane i zależą od rodzaju koagulowanego materiału oraz mechanizmu przebiegu procesu koagulacji [2]. Dolna granica wymiaru D_1 równa 1 wskazuje na cząstki o regularnym obwodzie. Wartości dwóch pozostałych wymiarów fraktalnych nie przekraczają wartości 2 i 3 odpowiednich dla drugiego D_2 i trzeciego D_3 wymiaru fraktalnego cząstek idealnie sferycznych. Według Oliveira i in. [7] cząstki, których D_2 dąży do 0 wyróżnia otwarta, silnie rozgałęziona i luźna struktura, natomiast wartość D_2 bliska 2 może sugerować bardziej zwartą, gęsto upakowaną strukturę. Podobną interpretację zaprezentowano w pracy [2] podając, że cząstki o wymiarach $D_2 < 2$ i $D_3 < 3$ charakteryzują się bardziej porowatą strukturą.

Wśród najczęściej stosowanych metod wyznaczenia wymiarów fraktalnych należy zwrócić uwagę na komputerową analizę obrazu pozwalającą na dokładne wyznaczenie pola i obwodu cząstek, a tym samym jedno- i dwuwymiarowego wymiaru fraktalnego. Pewnym ograniczeniem tej metody jest mało dokładne wyznaczenie objętości cząstek, która wyliczana jest ze średnicy równoważnej cząstek. Wyznaczenie trzeciego wymiaru fraktalnego można przeprowadzić określając objętość cząstek z wykorzystaniem np. dyfraktometrii laserowej. Istotną zaletą metody analizy obrazu jest możliwość dodatkowego pozyskania szeregu informacji dotyczących morfologii cząstek. Mikroskopowy analizator obrazu pozwala określić kształt i strukturę przestrzenną cząstek za pomocą parametrów morfologicznych, w tym m.in.: średnicy równoważnej, kolistości, wydłużenia, zwartości i wypukłości.

3. METODYKA BADAŃ

3.1. PRZEDMIOT BADAŃ

W badaniach zastosowano monokulturową zawiesinę komórek zielenicy *M. conortum* powszechnie występujących w eutroficznym wodach powierzchniowych. Zawiesinę glonową przygotowano w warunkach laboratoryjnych wykorzystując szczep

nr BA-0005 pozyskany z kolekcji kultur glonów bałtyckich (CCBA) Uniwersytetu Gdańskiego.

Koagulację komórek glonów prowadzono w naczyniach reakcyjnych w postaci zlewek polietylenowych o wysokości czynnej 130 mm i średnicy 100 mm. Zastosowany w badaniach chlorek żelaza (III) wprowadzano w dawkach od 1 do 40 mg $\text{Fe}^{+3}/\text{dm}^3$ do zlewek zawierających 1 dm^3 rozcieńczonej zawiesiny glonowej. Odczyn korygowano do stałej wartości pH $6 \pm 0,1$ przy użyciu roztworów HCl i NaOH.

W badaniach wykorzystano wielomiejscowe mieszadło JLT-6 firmy Velp Scientifica z mieszadłami łopatkowymi o wymiarach 75×25 mm. Przyjęto stały czas mieszania i stałą prędkość obrotową mieszadła (szybkie mieszanie: 100 obr./min. przez 1 minutę, wolne mieszanie: 10 obr./min. przez 10 minut). Badania prowadzono w temperaturze $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

3.2. OKREŚLENIE PARAMETRÓW MORFOLOGICZNYCH

W badaniach morfologii zawiesin glonowych wykorzystano mikroskopowy analizator obrazu Morphologi G3 firmy Malvern wyposażony w kasetę *wet cell* (100×80 mm). Próbkę wody pobierano w końcowej fazie wolnego mieszania zwracając uwagę na ostrożne przenoszenie badanego materiału z naczynia reakcyjnego do kasety.

W skład układu pomiarowego analizatora Morphologi G3 wchodziły mikroskop automatyczny oraz komputer z oprogramowaniem umożliwiającym kierowanie pomiarami i prowadzeniem analizy uzyskanych wyników. Pomiary prowadzono z użyciem standardowych procedur operacyjnych – SOP (ang. *Standard Operating Procedure*). Procedura wymagała, aby przed przystąpieniem do pomiarów opracować zestaw ustawień, według których można było prowadzić analizy w sposób powtarzalny. Za pomocą mikroskopowego analizatora obrazu Morphologi G3 wyznaczono podstawowe właściwości fizyczne cząstek takie jak długość, pole, obwód, powierzchnia cząstki oraz ich parametry kształtu. W pracy wykorzystano parametry morfologiczne oparte na relacjach pomiędzy cechami geometrycznymi rzutu analizowanych cząstek. W skład tych cech wchodziły: pole powierzchni rzutu cząstki (A), obwód rzutu cząstki (P), pole określone przez nić oplatającą rzut cząstki (A_l), obwód określony przez napiętą nić oplatającą cząstkę (P_l), szerokość (w) i długość cząstki (l).

Średnica równoważna (d_r) została wyrażona jako średnica koła o takiej samej powierzchni, jaką miał obraz analizowanej cząstki. Wartość d_r była określana w oparciu o wyrażenie:

$$d_r = 2\sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (6)$$

Tego rodzaju interpretację wyników badań stosuje się pomimo, że cząstki i aglomeraty nie są idealnie sferyczne [8,9].

Współczynnik kształtu, kolistość (ang. *Shape Factor, circularity*) oznacza stosunek obwodu koła o takiej samej powierzchni jak powierzchnia cząstki do obwodu rzeczywistego analizowanej cząstki zgodnie z zależnością (7). Współczynnik *SF* przyjmuje wartości od 0 do 1 w przypadku cząstek sferycznych o rzucie idealnie kolistym.

$$SF = \frac{2\sqrt{\pi A}}{P} \quad (7)$$

Zwartość określano jako stosunek powierzchni rzeczywistej cząstki do powierzchni figury wyznaczonej przez napiętą nić oplatającą cząstkę. Wartości *zwartości* mogą zmieniać się w przedziale od 0 do 1 (cząstki koliste).

$$\text{Zwartość} = \frac{A}{A_t} \quad (8)$$

Wydłużenie wyznaczono na podstawie stosunku szerokości do długości analizowanej cząstki. Wartości *wydłużenia* występują w granicach od 0 (cząstki koliste) do 1.

$$\text{Wydłużenie} = 1 - \frac{w}{l} \quad (9)$$

Wypukłość została opisana jako stosunek obwodu napiętej nici oplatającej cząstkę do obwodu rzeczywistego cząstki.

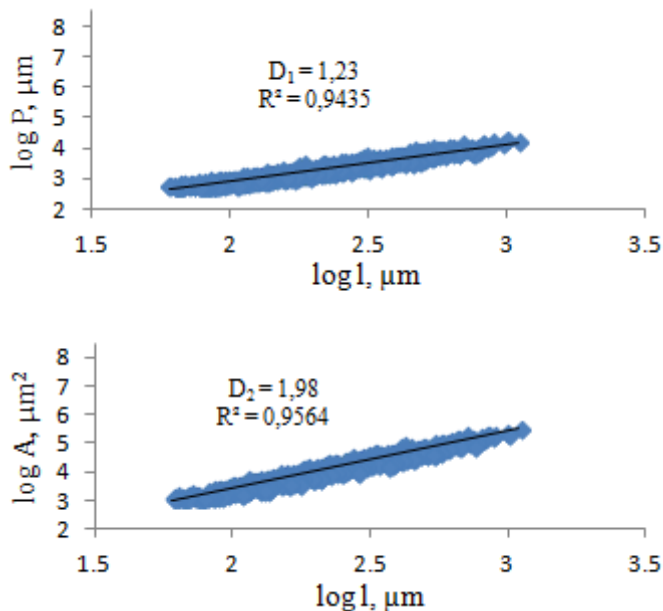
$$\text{Wypukłość: } \frac{P_t}{P} \quad (10)$$

Wypukłość przyjmuje wartości od 0 do 1. Wartość 1 oznacza, że cząstki przyjmują formę o idealnie gładkiej powierzchni.

4. OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

Wpływ dawki koagulantu na morfologię aglomeratów komórek glonów powstałych w procesach koagulacji i flokulacji określono dla czterech dawek koagulantu 8, 10, 20 i 40 mg Fe⁺³/dm³. Analizę przeprowadzono dla 937 aglomeratów po zastosowaniu najmniejszej dawki (8 mg Fe⁺³/dm³) oraz 1038, 908 i 712 aglomeratów po zastosowaniu kolejnych dawek chlorku żelaza (III). Morfologię aglomeratów porównano z parametrami kształtu otrzymanymi dla 600 pojedynczych komórek *M. contortum*.

Wyznaczenie podstawowych parametrów fizycznych pojedynczych komórek *M. contortum* i ich aglomeratów w postaci obwodu i pola powierzchni pozwoliło określić dwa wymiary fraktalne analizowanych cząstek w zależności od dawki koagulantu. Na Rys. 2 przedstawiono przykład wyznaczenia wymiarów fraktalnych uzyskanych dla aglomeratów utworzonych po koagulacji dawką $40 \text{ mg Fe}^{3+}/\text{dm}^3$. Porównując wartości wymiarów fraktalnych otrzymanych dla pojedynczych komórek glonów oraz aglomeratów po koagulacji zauważono znaczne różnice.



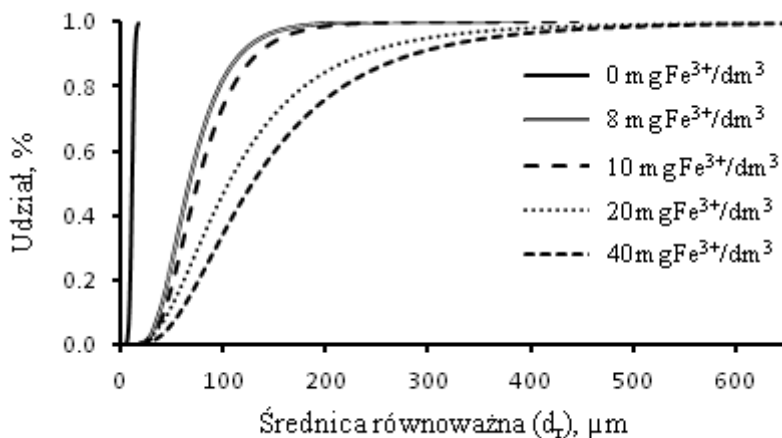
Rys. 2. Wymiary fraktalne aglomeratów utworzonych po koagulacji chlorkiem żelaza(III) (dawka $40 \text{ mg Fe}^{3+}/\text{dm}^3$)

Pierwszy wymiar fraktalny D_1 pojedynczych komórek *M. contortum* wynosił 1,04, natomiast po zastosowaniu dawki koagulantu $8 \text{ mg Fe}^{3+}/\text{dm}^3$ wzrósł do wartości 1,33. Zastosowanie wyższych dawek chlorku żelaza(III) nieznacznie wpłynęło na zmianę wartości D_1 , która przyjęła wartości z przedziału 1,31-1,23 (Tabela 1). W przypadku drugiego wymiaru fraktalnego D_2 zaobserwowano wzrost jego wartości w zależności od zwiększającej się dawki koagulantu. Drugi wymiar fraktalny D_2 pojedynczych komórek glonów wynosił 1,51, natomiast po aglomeracji osiągnął wartość 1,99 (dawka $20 \text{ mg Fe}^{3+}/\text{dm}^3$).

Tabela 1. Wpływ dawki koagulantu na wartości wymiarów fraktalnych D_1 i D_2

Wymiar fraktalny D_1, D_2	Dawka koagulantu, mg $\text{Fe}^{3+}/\text{dm}^3$				
	0	8	10	20	40
D_1	1,04	1,33	1,31	1,25	1,23
R^2	0,692	0,895	0,922	0,938	0,944
D_2	1,51	1,82	1,81	1,99	1,98
R^2	0,721	0,894	0,912	0,946	0,956

Uzyskane wartości wymiarów fraktalnych wskazywały na zmiany w strukturze cząstek, dlatego w celu dokładniejszej analizy morfologicznej wyznaczono następujące parametry: średnica równoważna, kolistość, wydłużenie, zwartość i wypukłość. Analiza średnicy równoważnej pojedynczych komórek *M. contortum* oraz ich aglomeratów po koagulacji wskazywała na wzrost wielkości cząstek wraz ze wzrostem dawki koagulantu. Wzrastające dawki chlorku żelaza(III) powodowały zmniejszenie liczby najmniejszych cząstek oraz jednoczesny wzrost udziału największych aglomeratów (Rys. 3).

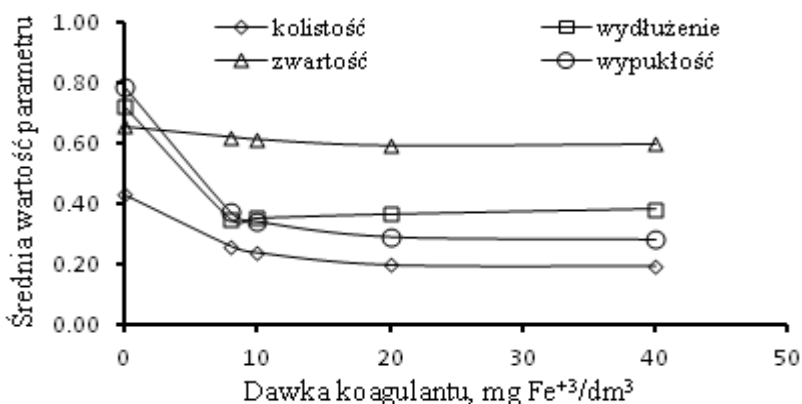


Rys. 3. Dystrybuanta rozkładów wartości średnic równoważnych pojedynczych komórek *M. contortum* oraz ich aglomeratów utworzonych po zastosowaniu wzrastających dawek FeCl_3

W przypadku najmniejszej dawki koagulantu udział aglomeratów o średnicy równoważnej $\leq 100 \mu\text{m}$ wynosił 81% i wraz ze wzrostem ilości dodanego chlorku żelaza(III) systematycznie zmniejszał się osiągając 37% przy dawce $40 \text{ mg Fe}^{3+}/\text{dm}^3$.

Powstające w procesie koagulacji aglomeraty charakteryzowały się coraz bardziej rozbudowaną strukturą przestrzenną wyrażoną wzrostem średnicy równoważnej oraz

nieregularnym kształtem, na który wskazywała wartość D_1 powyżej 1. Nieregularność obwodu potwierdziły również uzyskane wyniki odnoszące się do parametru kolistości rozumianej jako stosunek obwodu okręgu o takim samym polu jak rzut cząstki do obwodu rzeczywistego tej cząstki. Wskaźnik SF w przypadku komórek *M. contortum* wynosił 0,43, a po zastosowaniu koagulacji uległ zmniejszeniu do 0,26 przy 8 mg Fe^{+3}/dm^3 i 0,19 przy 40 mg Fe^{+3}/dm^3 (Rys. 4). Na nieregularność obwodu aglomeratów oraz ich „poszarpany” kształt wskazywała również wypukłość. Wartość tej cechy morfologicznej aglomeratów utworzonych po zastosowaniu najmniejszej dawki koagulantu wynosiła 0,37 i uległa zmniejszeniu w stosunku do wypukłości pojedynczych komórek *M. contortum* (0,79). Zaobserwowano, że wypukłość malała w niewielkim stopniu wraz ze zwiększeniem dawki $FeCl_3$. Znaczna różnica między obwodem rzeczywistym cząstek pokoagulacyjnych (P), a długością napiętej nici ich oplatającej (P_1) decydowała o niewielkiej wypukłości. Na nierównomierny kształt aglomeratów wskazywała również zwartość przyjmująca wartości z przedziału 0,62-0,59, zależnie od dawki koagulantu. Pomimo nieregularności kształtu, powstające aglomeraty rozbudowywały się w sposób dość równomierny. Drugi wymiar fraktalny (D_2) pojedynczych komórek glonów wynosił 1,51, natomiast aglomeraty pokoagulacyjne charakteryzowały się wartością D_2 równą 1,99 (dawka 20 mg Fe^{+3}/dm^3), co wskazywało na równomierny przyrost masy względem środka cząstek. Fakt ten potwierdza również parametr wydłużenia. Widoczne na Rys. 4 zmniejszenie wartości parametru morfologicznego w postaci wydłużenia aglomeratów powstałych po zastosowaniu najmniejszej dawki koagulantu w porównaniu do średniej wartości wydłużenia pojedynczych komórek glonów świadczyło o znacznym przyroście szerokości aglomeratów powstających w wyniku koagulacji względem ich długości.



Rys. 4. Zmiany wartości parametrów morfologicznych cząstek pojedynczych komórek *M. contortum* i ich aglomeratów powstałych w wyniku koagulacji

Wraz ze wzrostem dawki chlorku żelaza(III) masa aglomeratów przyrastała równomiernie w płaszczyźnie dwuwymiarowej, na co wskazywały średnie wartości parametru wydłużenia (0,35-0,38).

Analiza wymiarów fraktalnych D_1 i D_2 oraz parametrów morfologicznych aglomeratów powstałych po koagulacji komórek *M. contortum* chlorkiem żelaza (III) wskazała na to, że powstające aglomeraty nie były cząstkami o idealnie sferycznym kształcie. Traktowanie aglomeratów pokoagulacyjnych jako cząstek kulistych podczas projektowania urządzeń do prowadzenia procesów separacyjnych może być zbyt dużym uproszczeniem i prowadzić do znacznych różnic pomiędzy założeniami teoretycznym, a wynikami doświadczalnymi.

5. WNIOSKI

1. Analiza obrazu pozwala na dokładne określenie dwóch wymiarów fraktalnych D_1 i D_2 .
2. Wymiar fraktalny umożliwia ogólne scharakteryzowanie struktury zbioru cząstek. Określenie dokładnego kształtu aglomeratów wymaga określenia parametrów morfologicznych.
3. Utworzone w procesie koagulacji aglomeraty charakteryzowały się odmienną strukturą przestrzenną niż pojedyncze komórki glonów
4. Analiza wymiarów fraktalnych D_1 i D_2 oraz parametrów morfologicznych aglomeratów wykazała, że powstałe cząstki nie były obiektami idealnie sferycznymi, jak zakładają założenia teoretyczne dotyczące procesów separacyjnych.

LITERATURA

- [1] XIAO F., HUANG J., ZHANG B., CUI C., *Effects of low temperature on coagulation kinetics and floc surface morphology using alum*, Desalination 237, 2009, 201-213.
- [2] JIANG Q., LOGAN B.E., *Fractal dimensions of aggregates from shear devices*, Journal AWWA, 1996, 100-113.
- [3] TANG S., MA Y., SEBASTINE I. M., *The fractal nature of Escherichia coli biological flocs*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 20, 2001, 211-218.
- [4] NITTMAN J.H., STANLEY H.E., *Non-deterministic approach to anisotropic growth patterns with continuously tunable morphology: the fractal properties of some real snowflakes*. Journal of Physics, 1987;A 20:L1185.
- [5] LOVEJOY S. *Area-perimeter relation for rain and cloud areas*. Science 1982, 216-185.
- [6] AMBROZIAK R., SEKULSKA-NALEWAJKO J., MATULSKI M., *Analiza wymiaru fraktalnego okrzemek*, Automatyka, tom 9, zeszyt 3, 2005, 513-524.

- [7] OLIVEIRA C., RODRIGUES R.T., RUBIO J., *A new technique for characterizing aerated flocs in a flocculation-microbubble flotation system*. International Journal of Mineral Processing, 2010:96:36-44.
- [8] CHAKRABORTI R. K., ATKINSON J. F., VAN BENSCHOTEN J. E., *Characterization of alum floc by image analysis*. Environ. Sci. Technol. 2000, Vol. 34, 3969-3976.
- [9] AOUABED A., HADJ BOUSSAAD, D.E., BEN AIM, R., *Morphological characteristics and fractal approach of the flocs obtained from natural organic matter extract of water of the Keddara dam (Algeria)*. Desalination 231, 2008, 314-322.

FRACTAL AND MORPHOLOGICAL ANALYSIS OF ALGAE CELLS AGGLOMERATES

The effect of ferric chloride (III) dosage on the morphology of the resulting agglomerates cells of green algae *Monoraphidium contortum* is discussed. Image analysis technique enabled determination of the basic morphological parameters of agglomerates, and determination of their fractal dimensions. Analysis of fractal dimensions D_1 and D_2 , as well as morphological parameters of agglomerates, confirmed that algal agglomerates were not perfect spherical objects, and provided evidence that the theoretical assumptions used in the design of separation processes are not entirely correct.

Anna HAJDUK, Marek CIAK, Marcin DĘBOWSKI*

ANALIZA PRZYCZYŃ KOROZJI OBIEKTÓW SŁUŻĄCYCH DO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW NA PRZYKŁADZIE UKŁADU TECHNOLOGICZNEGO W DZIARNACH k. IŁAWY

Oczyszczalnia ścieków to obiekt narażony na procesy korozji zarówno elementów betonowych, jak i stalowych. Korozję betonu wywołuje głównie zasadowy lub kwaśny odczyn ścieków oraz ich zdolności do zagniwania. Korozja elementów stalowych w oczyszczalni spowodowana jest przez dwa procesy, a mianowicie anodowy oraz katodowy. Inicjatorami korozji metali są także drobnoustroje oraz chlorki. Skutkiem procesów korozyjnych jest przede wszystkim nagromadzenie na powierzchni materiału stałych produktów reakcji chemicznych, takich jak: tlenki, chlorki, siarczki. W miejscu, gdzie produkty tych reakcji odpadają od podłoża pojawiają się m.in. nierówności na powierzchni lub wżery. Często widoczna jest też zmiana zabarwienia elementu, pojawia się połysk na elemencie. Proces ten wpływa na sprawność i zdolność funkcjonowania obiektu. Celem artykułu jest pokazanie przyczyn zniszczeń korozyjnych jakie zachodzą w oczyszczalni ścieków, wpływu zawartości zanieczyszczeń w oczyszczanych ściekach na intensyfikację procesu niszczenia obiektu na przykładzie układu technologicznego w Dziarnach k. Iławy.

1. WSTĘP

Korozja to proces stopniowego uszkodzania materiałów pod wpływem reakcji z otaczającym środowiskiem. Proces ten klasyfikowany jest na wiele sposobów. Najczęściej spotykany jest [4] jednak podział ze względu na: mechanizm, typ zniszczeń korozyjnych, środowisko, zastosowanie (gałąź przemysłu).

Kryterium pierwsze stosowane jest głównie w odniesieniu do niszczenia metali. Wyróżnia się w nim mechanizmy elektrochemiczne zachodzące w środowisku przewodzącym ładunki elektryczne na granicy metal-elektrolit oraz mechanizmy chemiczne polegające na chemicznym oddziaływaniu ośrodka na element w nim się znajdującym.

* Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Katedra Inżynierii Środowiska ul. Oczapowskiego 2, 10-719 Olsztyn, anna.hajduk@uwm.edu.pl

cy [4]. Podział ze względu na typ zniszczeń korozyjnych [4] wyróżnia korozję lokalną (miejscową) oraz ogólną (równomierną). Mówiąc o korozji lokalnej, bierze się pod uwagę głównie korozję wżerową, międzykrystaliczną, selektywną, naprężeniową. Próba oceny stopnia zniszczenia w przypadku korozji miejscowej jest trudna, gdyż trudno jest określić miejsce jej ataku, a także szybkość rozwoju zniszczeń, w związku z czym ciężko jest określić czas bezusterkowej pracy urządzenia [4]. W przypadku korozji równomiernej niszczenie elementu zachodzi z jednakową szybkością w każdym miejscu elementu korodującego zetkniętego ze środowiskiem powodującym jego korozję. Jest to korozja najmniej niebezpieczna ze wszystkich, gdyż nie wywołuje zniszczeń wytrzymałościowych materiału [7].

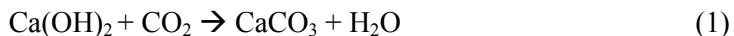
Charakterystyka zjawisk korozyjnych ze względu na środowisko opisuje wpływ poszczególnych elementów środowiskowych (np. woda morska, kwaśne deszcze, śnieg) na dany materiał, a podział ze względu na zastosowanie ocenia wszystkie zniszczenia korozyjne, jakim podlegają materiały stosowane w danej gałęzi przemysłu [7].

1.1. KOROZJA ELEMENTÓW BETONOWYCH W OCZYSZCZALNI

W obiekcie, jakim jest oczyszczalnia ścieków, zachodzi korozja betonu spowodowana głównie zasadowym lub kwasowym odczynem ścieków oraz ich zdolnością do zagniwania. Korozja kwasowa jest to typ korozji spowodowany oddziaływaniem kwasów i kwaśnych roztworów soli obecnych w ściekach dopływających do oczyszczalni ze składnikami betonu. Reakcja ta zachodzi na powierzchni betonu bezpośrednio stykającej się z roztworem. W zależności od rodzaju kwasu obecnego w ściekach dochodzi do całkowitego zniszczenia warstwy korodującej lub do powstania warstwy produktów korozji [10].

Jeśli beton jest zanurzony w wodzie, po jakimś czasie jego pory zatykane są cieczą i ustala się równowaga. W środowisku kwaśnym następuje dyfuzja kwasów w głąb betonu. Szybkość procesu korozji zależy w takim przypadku od częstotliwości dopływu ścieków i szybkości reakcji substancji agresywnych ze składnikami betonu [11]. Warstwy, które w wyniku korozji nie uległy zniszczeniu i zachowały swoją właściwą strukturę hamują proces. Jeśli jednak chodzi o przypadek wytworzenia się luźnych związków odpajających się od powierzchni betonu, degradacja będzie postępowała. Wpływ na przyspieszenie tej degradacji ma również powstawanie łatwo rozpuszczalnych związków, które zostają wyługowane.

Siężone kwasy organiczne (np. octowy) oraz nieorganiczne, takie jak azotowy, siarkowy lub solny, reagują zarówno z Ca(OH)_2 jak i z krzemianami oraz glinianami wapnia obecnymi w betonie powodując jego całkowitą degradację [11]. Rozcieńczone zasady nie powodują niszczenia betonu. CO_2 obecny w powietrzu po wnikięciu w strukturę betonu reaguje przede wszystkim z wodorotlenkiem wapnia, a przebieg tej reakcji jest następujący (1) [6]:



W przypadku korozji zasadowej można rozpatrywać również proces karbonatyzacji. Występuje on wówczas, gdy trudno rozpuszczalny CaCO_3 krystalizuje w porach betonu, w których to zachodzi reakcja CO_2 oraz Ca(OH)_2 . Szybkość procesu karbonatyzacji jest kontrolowana przez dyfuzję CO_2 i przez zapasy Ca(OH)_2 w betonie. Zasady, których stężenie wynosi powyżej 5% zmniejszają rozpuszczalność Ca(OH)_2 , ale równocześnie uszkadzają inne składniki betonu decydujące o jego wytrzymałości.

Skłonność ścieków do zagniwania jest przyczyną intensywnej destrukcji komór betonowych spowodowanej ich zalepianiem. Jest ona powiązana głównie z korozją siarczanową. W ściekach długo płynących przez oczyszczalnię tlen zużywany jest przez bakterie tlenowe. Jest on potrzebny do degradacji substancji organicznych. Po jego wyczerpaniu do tego samego procesu zużywane są azotany, po których zużyciu w oczyszczalni powstają warunki beztlenowe. W takim środowisku prowadzona jest fermentacja, której wynikiem jest wytworzenie siarkowodoru oraz dwutlenek węgla. Te produkty procesu fermentacji mają wpływ na beton identyczny jak korozja kwasowa[6].

1.2. KOROZJA ELEMENTÓW STALOWYCH W OCZYSZCZALNI

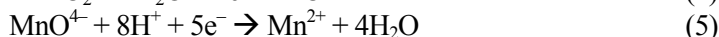
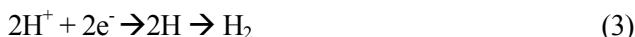
Korozja elementów stalowych w oczyszczalni spowodowana jest przez dwa powiązane ze sobą procesy występujące na granicy faz: proces anodowy, w którym metal przechodzi do roztworu oraz proces katodowy, polegający na redukowaniu się na powierzchni elementu cząstek lub jonów występujących w ściekach [12]. W obiekcie jakim jest oczyszczalnia, inicjatorem korozji metali są głównie drobnoustroje oraz chlorki.

Procesy anodowe to reakcje utleniania, które związane są z procesem korozji. Prowadzą one do niszczenia materiału. Schematycznie można je zapisać równaniem (2):



Procesy anodowe dla metali tworzących jony o różnym stopniu utlenienia mogą zachodzić następczo aż do utworzenia jonu o największej trwałości [12]. Szybkość utleniania poszczególnych metali jest różna. Metale o wyższym potencjale normalnym to jednocześnie metale o mniejszej podatności na korozję. Proces utleniania metalu związany jest głównie z przejściem metalu z jego sieci krystalicznej do elektrolitu. Przejście to [12] związane jest głównie z opuszczeniem pozycji w stanie krystalicznym, reakcją jonizacji metalu – utleniania, transportem jonu metalu od powierzchni do roztworu, hydratacją jonu.

Procesy katodowe związane są zawsze z reakcjami anodowymi, którym ulegają metale. Najczęściej występujące w tym procesie reakcje to [12] reakcja redukcji (3), wydzielania wodoru w ośrodkach korozyjnych kwaśnych (depolaryzacja wodorowa), reakcja redukcji tlenu (4), który występuje rozpuszczony w większości ośrodków wodnych (depolaryzacja tlenowa), reakcja redukcji utleniających kwasów (5), anionów, np. MnO_4^- , reakcja redukcji utleniających jonów metali np. Fe_3^+ (6):



Znaczny wpływ na proces niszczenia materiałów w obiektach związanych z oczyszczaniem ścieków mają także mikroorganizmy. Główną rolę odgrywają tutaj [13] trzy grupy bakterii. Do pierwszej z nich zaliczane są bakterie z rodzaju *Thiobacillus* utleniające związki siarki do siarczanów oraz powodujące powstawanie mocnych kwasów. Drugą grupę stanowią bakterie z gatunku *Desulfovibrio* oraz *Desulfotomaculum* redukujące siarczany, utleniające związki siarki i żelaza do kwasu siarkowego. Ostatnia grupa to bakterie z rodzaju *Gallionella* oraz *Sphaerotilus* powodujące korozję elementów wykonanych z żelaza [9].

Bakterie z pierwszego rodzaju [13] powodują korozję żelaza i stali powstającą w wyniku utleniania związków siarki oraz żelaza. Produktem końcowym przemiany materii w przypadku bakterii z rodzaju *Thiobacillus* jest kwas siarkowy występujący wszędzie, gdzie utleniany jest piryt [2,3]. Bakterie z rodzaju *Desulfovibrio* oraz *Desulfotomaculum* występują w miejscach, w których panują warunki naturalne, ale także w miejscach, w których występują warunki beztlenowe. Są to organizmy redukujące siarczany, wywołujące korozję elementów stalowych i żeliwnych [1, 8, 13]. Bakterie z ostatniego rodzaju, a mianowicie *Sphaerotilus* oraz *Gallionella* rozwijają się w warunkach tlenowych. Ich rozwój powoduje gromadzenie w rurociągach narośli, które z kolei wraz z tlenem pobieranym przez bakterie przyczyniają się do tlenowych ogniw stężeniowych. Bakterie te stają się barierą dla dyfuzji tlenu. Przy ich udziale dochodzi do wżerowej korozji, a nawet do awarii rurociągów i urządzeń [13].

Proces korozji chlorkowej objawia się na powierzchni betonu, w miejscach nieuszczelnienia izolacji białymi wykwitami. W wilgotnym betonie wolne jony chlorkowe powodują niszczenie stali zbrojeniowej. Chlorki w większych ilościach, po wypełnieniu porów, powodują rozsadzanie betonu na skutek cyklicznego nawilżania i wysychania [5]. O czasie od impulsu aż do zapoczątkowania procesu korozji decydują takie czynniki, jak [10]: skupienie chlorków na powierzchni betonu, progowa zawartość wolnych chlorków w betonie, prędkość transportu jonów chlorkowych w otulinie betonu.

Biorąc pod uwagę powyższe czynniki można sformułować następujące wnioski: wysoki stopień koncentracji chlorków utrudnia ochronę elementów stalowych przed korozją, przez zmianę składu betonu na bardziej odporną na działanie czynników zewnętrznych można uniemożliwić postępowanie procesu korozji, w przypadku wysokiej koncentracji jonów chlorkowych i niskiej wytrzymałości betonu korozja stali może zostać zapoczątkowana po krótkim czasie [10].

2. METODYKA BADAŃ

Analizę jakości ścieków oraz ich wpływu na proces korozji elementów stalowych i betonowych w ciągu technologicznym oczyszczania ścieków przeprowadzono na obiekcie zlokalizowanym w Dziarnach k. Ławy. Jest to oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna z możliwością chemicznego strącania fosforu.

System oczyszczania ścieków dla miasta Ławy składa się z dwóch elementów: centralnej pompowni ścieków oraz oczyszczalni ścieków. W skład centralnej pompowni ścieków oddalonej od oczyszczalni o ok. 3 km wchodzi: automatyczna stacja zlewcza ścieków, dwie automatyczne kraty schodkowe o prześwicie krat 6 mm z zespołem odwadniania, płukania i prasowania skratek, pompownia ścieków i system sterowania pomp podających ścieki na oczyszczalnię. Oczyszczalnię ścieków tworzą dwie części: mechaniczna i biologiczna oraz elementy dodatkowe. W skład mechanicznej części oczyszczania ścieków wchodzi: piaskownik, tłuszczownik, koryto pomiarowe – zwężka Venturiego oraz trzy osadniki wstępne. Oczyszczanie biologiczne przeprowadzane jest natomiast w komorze predenitryfikacji osadu recykulowanego, komorze beztlenowej, komorze denitryfikacji, komorze nityfikacji. W pozostałe elementy ciągu technologicznego obiektu to: komora rozdziału ścieków, trzy osadniki wtórne, stacja dozowania PIX-u, pompownia recykulacji osadu, stacja wód odciekowych, stacja dmuchaw oraz część osadowa (dwie zamknięte komory fermentacyjne, pompownia osadu surowego i nadmiernego (biologicznego), stacja mechanicznego zagęszczania osadu surowego, dwa spiralne wymienniki ciepła, dwupowłokowy zbiornik biogazu o poj. 1050 m³, kotłownia, otwarty zbiornik osadów przefermentowanych, stacja mechanicznego odwadniania osadów przefermentowanych, słoneczna suszarnia osadów pościekowych, kotłownia, plac składowy wysuszonych osadów).

Oczyszczalnia obecnie jest przygotowana na przyjęcie ścieków w maksymalnej ilości 16 tys. m³/d. Trafiają do niej ścieki bytowe pochodzące z gospodarstw domowych, miejsc pracy, urzędów i zakładów użyteczności publicznej oraz ośrodków wczasowo-turystycznych znajdujących się na terenie Ławy, a także ścieki przemysłowe oraz wody infiltracyjne.

W trakcie prowadzonych badań przeprowadzono analizę ilości oraz jakości ścieków dopływających do oczyszczalni pod kątem podstawowych wskaźników zanieczyszczeń, takich jak ChZT, BZT₅, zawiesiny ogólne, azot ogólny, fosfor ogólny.

3. WYNIKI

Ścieki bytowe wytwarzane są głównie przez mieszkańców Hawy i okolic oraz turystów odwiedzających to miejsce. Charakteryzują się one typowymi wartościami wskaźników zanieczyszczeń.

Zanieczyszczenia, które mają istotny wpływ na stan i procesy korozyjne obiektów systemu oczyszczania to przede wszystkim ścieki drobiarskie trafiające do układu technologicznego w Dziarnach. Pochodzą one z zakładu Grupy Animex S.A Morliny oddział w Hawie. W zakładzie tym prowadzi się zarówno ubój, jak i przetwórstwo drobiu. Jest to przede wszystkim mięso pochodzenia indyjskiego, ale sezonowo dostarczana jest również gęszina. W skład ścieków poprodukcyjnych z zakładów drobiarskich wchodzi przede wszystkim substancje organiczne, tzn. tłuszcze, białka, zawiesiny. Znajdują się one głównie w pozostałościach poubojowych, tj. odchodach, krwi, pierzu, zawartości przewodów pokarmowych, fragmentach tkanek, tłuszczach odpadowych oraz substancje nieorganiczne np. piasek, żwir. Ponadto ścieki poprodukcyjne charakteryzuje wysokie stężenie substancji rozpuszczonych, zwłaszcza chlorków i biogenów, tj. związków azotu i fosforu. Zawartość zanieczyszczeń w ściekach drobiarskich dopływających do oczyszczalni przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Stężenie zanieczyszczeń surowych ściekach dopływających z zakładów drobiarskich

Parametry	07.03. 2003	16.02. 2005	23.02. 2005	03.03. 2005	16.03. 2005	31.03. 2005	14.04. 2005
BZT ₅ [mgO ₂ /dm ³]	1570	3500	3700	4550	4000	5200	3900
CHZT [mgO ₂ /dm ³]	2440	6390	5950	5585	5320	5590	3340
Zawiesina ogólna [mg/dm ³]	1620	1270	1020	2470	2180	2650	2330
Azot ogólny [mg/dm ³]	149	34	21	169	192	189	164
Fosfor ogólny [mg/dm ³]	20,8	44	21	21,2	19,2	21,3	14,7

Próbki do analiz były pobierane ze studzienki kanalizacyjnej zlokalizowanej bezpośrednio za zakładem. Następnie ścieki spływają do Centralnej Przepompowni Ścieków, gdzie mieszają się ze ściekami komunalnymi napływającymi z miasta. Dalej kolektorem dopływają na oczyszczalnię ścieków. Procentowy udział ścieków z zakładów drobiarskich w stosunku do pozostałych przedstawia tabela 2. Na poniższym zestawieniu można zauważyć, że procentowy udział ścieków z zakładów drobiarskich w analizowanym okresie waha się w granicach od 7% do 19%. Średni udział wynosi ok. 10%. W miesiącach, w których procentowy udział ścieków był stosunkowo wysoki w porównaniu z wartością średnią, obserwowano wzrost zapotrzebowania na tlen. Szczególnie w miesiącach na prze-

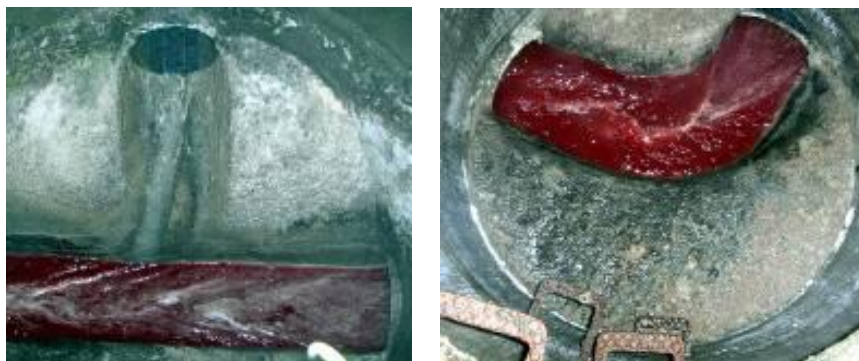
łomie lata i jesieni zauważalny był wzrost zużycia energii na oczyszczalni. W okresie letnio-jesiennym wzrasta także zużycie koagulantu i waha się na poziomie około 10 m³ miesięcznie. Jest to spowodowane dużymi ładunkami fosforu dostarczonymi w ściekach z zakładów drobiarskich. Zaobserwowano także zmianę barwy ścieków dopływających na oczyszczalnię w czasie zrzutów ścieków z zakładów drobiarskich, mimo ich stosunkowo dużego rozcieńczenia ściekami komunalnymi.

Tabela 2. Procentowy udział ścieków poprodukcyjnych w ściekach dopływających do Oczyszczalni

2004 rok	Ilość ścieków z Zakładów Drobiarskich [m ³]	Łączna ilość ścieków dopływających do Oczyszczalni [m ³]	Procentowy udział ścieków z Zakładów Drobiarskich [%]
Styczeń	15 444	132 749	11,60
Luty	11 722	152 142	7,70
Marzec	11 168	150 764	7,40
Kwiecień	15 354	152 362	10,00
Maj	14 333	166 936	8,60
Czerwiec	16 067	160 035	10,04
Lipiec	20 095	190 147	10,56
Sierpień	25 910	177 419	14,60
Wrzesień	24 923	163 949	15,20
Październik	31 350	164 701	19,03
Listopad	30 054	166 104	18,09
Grudzień	29 426	159 978	18,39
RAZEM	248 846	1 937 286	12,80

Do oczyszczalni w Dziarnach dopływa znacznie więcej ścieków z zakładów drobiarskich niż ścieków bytowych, dlatego widać ich wpływ na stan wspólnego przewodu. Dno i ścianki są zatłuszczone w ok. 40 % obwodu, a miejscami na łączeniach rur pojawiają się tłuste zlepki poubojowe (pióra, wnętrzości), co jest spowodowane niskimi spadkami betonowego rurociągu i jego lekkim poklawiszowaniem oraz dużą szorstkością materiału. Jednak zagrożenie zatoru nie istnieje. Najgorsza sytuacja występuje, gdy zawiodą urządzenia do podczyszczania ścieków w zakładach drobiarskich i do pompowni docierają duże ilości piór i wnętrzości pozlepiane tłuszczem. Powstaje wówczas w krótkim czasie gruba zawiesina tych zanieczyszczeń przed kratą schodkową na terenie pompowni (kanał betonowy DN 1000). Powoduje ona zaklejenie kraty, ścieki przestają przez nią przechodzić i piętrzą się na tyle, że krata musi pracować bez przerwy. Podaje wtedy tłustą maź do prasopłuczki, której śruba szybko się zapycha i zamiast tłoczyć skratki do rurociągu odsączającego, wyrzuca wszystko na zewnątrz, zamiast myć, prasować i pakować do worka. W takim przypadku konieczna jest natychmiastowa reakcja obsługi pompowni, polegająca na ręcznym kontrolowaniu procesu podczyszczania. W końcowej fazie tego procesu kratę należy wyłączyć i oczyścić wszystkie elementy urządzenia. Czasami w takich przypadkach pojawiają się zatory w wewnętrznej sieci kanalizacji sanitarnej zakładów drobiar-

skich, które zostają szybko usuwane. Opisana powyżej sytuacja przedstawiona jest na poniższych zdjęciach (rys. 1- 4).



Rys. 1-2. Studzienka kanalizacyjna za zakładem drobiarskim



Rys. 3-4. Ścieki na kracie schodkowej

4. WNIOSKI

W oczyszczalni ścieków proces korozji zachodzi głównie pod wpływem agresywnego środowiska, mikroorganizmów oraz zagniwania. Korozja kwasowa zachodzi we wszystkich betonowych elementach ciągu technologicznego pod wpływem kwasów oraz kwaśnych roztworów soli, jakie wraz ze ściekami dopływają do obiektu. Wpływ na korozję zasadową elementów wykonanych z betonu ma głównie CO_2 obecny w powietrzu. Korozja spowodowana zagniwaniem związana jest ze zużyciem tlenu oraz azotanów przez bak-

terie tlenowe. W wyniku tego procesu powstają warunki beztlenowe, które z kolei prowadzą do zagniwania i zalepiania porów betonowych głównie w komorach denitryfikacji.

W analizowanej oczyszczalni ścieków elementem narażonym na proces korozji w wyniku zagniwania jest przewód doprowadzający ścieki z zakładów drobiarskich, do którego doprowadzane są znaczne ilości zanieczyszczeń w postaci piór i wnętrzości, które z kolei osadzają się na ściankach powodując tzw. zlepkę poubojową zakłócającą swobodny przepływ ścieków.

Stal znajdująca się w elementach obiektu narażona jest na procesy anodowe i katodowe, a głównie na reakcje redukcji tlenu prowadzoną przez bakterie tlenowe, reakcje redukcji kwasów utleniających oraz reakcje redukcji utleniających jonów metali. W obiekcie występuje także korozja spowodowana przez mikroorganizmy. W elementach, w których prowadzone są procesy beztlenowe przyczyniają się do niej bakterie z rodzaju *Desulfovibrio* oraz *Desulfotomaculum*. Z kolei w obiektach, w których ważną rolę do zajścia procesów odgrywa obecność tlenu na proces korozji mają wpływ bakterie z rodzaju *Sphaerotilus* oraz *Gallionella*.

LITERATURA

- [1] BARTON L.L.; 1997. *Sulphate-reducing Bacteria*. Interdational works hop on Industrial Biofouling and Biocorrosion. Mulheim, Germany, September.
- [2] BEECH I.B., Gaylarde C.C.: 1999. *Recent advances in the study of biocorrosion*. An overview. *Revista de Microbiologia* 30, 177-190.
- [3] BORENSTEIN S.W.: 1994. *Microbiologically influence corrosion handbook*. Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited.
- [4] BASZKIEWICZ J., KAMIŃSKI M. *Korozja materiałów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej; Warszawa 2006.
- [5] CZARNECKI L. *Materiały do ochrony powierzchniowej konstrukcji z betonu*, Ustroń 20-23.02.2002.
- [6] CZUBA J. Spółka Wodno - Ściekowa PROSNA w Kaliszu *Korozja siarczanowa konstrukcji betonowych - przyczyny i próby jej przeciwdziałania na przykładzie kolektora przerzutowego w Kaliszu* (<http://www.old.kemipol.com.pl/img/pdf/praga/art%2016.pdf>) z dnia 6.01.2011.
- [7] FAGERLUND G.; *Trwałość konstrukcji betonowych*, Wydawnictwo Arkady; Warszawa 1997;
- [8] HAMILTON W.A.: 1985. *Sulphate reducing bacteria and anaerobic corrosion*. *An Rev. Microbiol.* 39, 195-21.
- [9] LEE W., LEWANDOWSKI Z., NIELSEN P.H., HAMILTON W.A.: 1995. Role of sulfate-reducing bacteria In corrosion of mild steel: A review. *Biofouling*. 8, 165-194.
- [10] ŚCIŚLEWSKI Z.; *Ochrona konstrukcji żelbetowych*, Wydawnictwo Arkady; Warszawa 1999;
- [11] ŚCIŚLEWSKI Z., *Trwałość konstrukcji żelbetowych*, Wydawnictwa Instytutu Techniki Budowlanej; Warszawa 1995.
- [12] ZYSKA B.; *Zagrożenia biologiczne w budynku*, Wydawnictwo Arkady; Warszawa 1999;
- [13] Materiały zebrane w Oczyszczalni ścieków w Dziarnach koło Iławy.

ANALYSIS OF CAUSES OF CORROSION OF FACILITIES FOR WASTEWATER TREATMENT ON THE EXAMPLE OF THE TECHNOLOGICAL SYSTEM IN DZIARNY NEAR IŁAWA

A wastewater treatment plant is a facility exposed to corrosion processes of both concrete and steel elements. Concrete corrosion is mainly induced by the alkaline or acidic pH value of wastewaters and their susceptibility to putrefaction. In turn, the corrosion of metal elements in a wastewater treatment plant is caused by two processes, namely: anodic and cathodic. Metals corrosion is additionally initiated by microorganisms and chlorides. The corrosive processes result in, most of all, accumulation of stable products of chemical reactions on material's surface, including: oxides, chlorides and sulfides. At the site where products of these reactions drop off the surface, there appear e.g. surface irregularities or pits. Often noticeable is also a change in element's color and sheen appears on the element. These processes effect the functional efficiency and capability of the facility. This manuscript is aimed at identifying causes of corrosion-induced damages in a wastewater treatment plant, and at determining the impact of contaminants load in treated wastewaters on the intensification of the damage process of the facility on the example of the technological system in Dziarny near Iława.

Jakub HAKIEL*

PRZEPUSTOWOŚĆ MAŁYCH CIEKÓW POWIERZCHNIOWYCH NA TERENACH ZURBANIZOWANYCH

Ze względu na postępującą urbanizację terenów miejskich, wody opadowe zostają coraz szybciej odprowadzane do odbiorników, jakimi są zazwyczaj niewielkie cieki powierzchniowe. Wiąże się to ze zwiększonymi przepływami w potokach i gwałtowniejszym przebiegiem wezbrań. Przepustowość koryt jednak pozostaje w większości przypadków niezmienna. Ponieważ powstawały one w wyniku naturalnych procesów lub też są to konstrukcje wybudowane wiele lat temu, często nie są w stanie przejąć całości wód opadowych. Prawidłowe określenie przepustowości cieku wymaga szczegółowej i wnikliwej analizy, dlatego ważne jest, aby prawidłowo zlokalizować odcinki newralgiczne, które podczas wezbrania mogą stanowić kluczowe dla zagrożenia powodziowego punkty. Ze względu na długość procesów, w wyniku których powstawały rzeki oraz wiele lat ingerencji człowieka w ich kształt, cieki na terenach zurbanizowanych charakteryzuje nadzwyczaj duża różnorodność i dlatego szczególnie ważne jest wykorzystanie odpowiednich metod do analizy hydraulicznej poszczególnych ich części. W pracy dokonano wstępnej analizy przepustowości koryta na przykładzie potoku Strzyża w Gdańsku mającej na celu określenie, dla których odcinków cieku należałoby w pierwszej kolejności dokonać szczegółowych obliczeń. Obliczono wielkości maksymalne przepływów mieszczących się w korycie potoku dla odpowiednio wybranych przekroi oraz dokonano zestawienia ich z przepływami miarodajnymi, w celu prawidłowej interpretacji wyników. W podsumowaniu, na podstawie wyników obliczeń oraz wizji lokalnej, określono wstępnie sposób dalszej analizy przepustowości koryta oraz określono, które z rozpatrywanych odcinków można uznać za newralgiczne.

1. WSTĘP

Niewielkie cieki wodne na terenach zurbanizowanych stanowią integralną część sieci hydrograficznej miast. Poza ich rolę w ekosystemie zapewniają one stałą możliwość lokalnego odprowadzania wód opadowych do większych odbiorników. Jest to

* Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, Katedra Hydrotechniki, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

duże udogodnienie i ułatwienie w gospodarowaniu wodami deszczowymi, ale jednocześnie może stanowić zagrożenie powodziowe na terenach, przez które przepływa ciek. Pomimo tego, że im bliżej ujścia do odbiornika tym większa staje się zlewnia z której odbierana jest przez ciek woda i tym większe stają się przepływy, nie oznacza to w każdym przypadku wzrostu przepustowości koryta. Na długości w znacznym stopniu może zmieniać się charakter koryta potoku, a co za tym idzie zmienia się jednocześnie jego przepustowość. Ważne w takiej sytuacji staje się prawidłowe określenie jakie czynniki wpływają na jego przepustowość na danym odcinku. Poza podstawowymi parametrami określającymi maksymalny strumień objętości przepływu takimi jak wymiary geometryczne, spadek czy materiał, z którego wykonano koryto, mogą pojawić się czynniki dodatkowo go ograniczające takie jak roślinność występująca na terenach zalewowych czy chociażby występująca często na terenach silnie zurbanizowanych gęsta zabudowa hydrotechniczna [1]. Analizując ściśle przepustowość niewielkich cieków wodnych występujących na terenach miejskich należy wziąć pod uwagę łatwy dostęp do niego, który bardzo często w newralgicznych punktach może skutkować dużym zanieczyszczeniem koryta. Aspekty te są często bardzo trudne do uwzględnienia w obliczeniach i niemożliwa jest kompleksowa analiza przepustowości z uwzględnieniem wszystkich zagrożeń mogących powodować jej ograniczenie. Dlatego też, istotne staje się skuteczne określenie odcinków lub też pojedynczych przekroi, które stanowić mogą szczególne zagrożenie i wykonanie dla nich bardziej złożonej analizy z uwzględnieniem wszystkich elementów mogących wpływać na przepustowość.

W niniejszym opracowaniu na przykładzie potoku Strzyża zlokalizowanego w mieście Gdańsk, na podstawie wstępnej analizy przepustowości koryta oraz wizji lokalnej dokonano określenia, które odcinki cieku stanowią zagrożenie oraz mogą zostać uznane za newralgiczne w obliczaniu przepustowości potoku. Odcinki te powinny w dalszym toku obliczeń zostać poddane szczegółowej analizie z uwzględnieniem istotnych dla nich problemów.

2. PRZEPUSTOWOŚĆ KORYTA

Przepustowość koryt rzecznych określana może być za pomocą pomiarów bezpośrednich lub obliczeń zakładając, że w cieku występuje ruch ustalony. Do wstępnej oceny najefektywniejsze są metody obliczeniowe, ponieważ pozwalają na podstawie pomiarów podstawowych parametrów określić teoretyczną przepustowość koryta [6]. Najczęściej wykorzystywana w tym celu jest zależność potęgowa Gaucklera-Manninga-Stricklera pozwalająca na obliczenie prędkości średniej [2, 5]:

$$v = k_{st} R^{2/3} J^{1/2} \quad (1)$$

gdzie:

- v – średnia prędkość przepływu [m/s],
- k_{st} – współczynnik szorstkości koryta wg Stricklera [$m^{1/3}/s$],
- R – promień hydrauliczny [m],
- J – spadek linii energii [-].

W warunkach ruchu jednostajnego ustalonego za spadek linii energii można przyjąć spadek linii dna. Współczynnik szorstkości koryta wg Stricklera (k_{st}) można zastąpić współczynnikiem szorstkości wg Manninga (n), a ich zależność kształtuje się następująco [2, 5]:

$$k_{st} = \frac{1}{n} \quad (2)$$

gdzie:

- n – współczynnik szorstkości koryta wg Manninga [$s/m^{1/3}$].

Powyższe formuły pozwalają na skuteczne obliczenie średniej prędkości przepływu dla koryt zwartych o kształtach zbliżonych do regularnych, o napełnieniu zbliżonym do napełnienia średniego na całej szerokości przekroju [4].

Na podstawie znanej wartości prędkości średniej w przekroju oraz znanej geometrii koryta można obliczyć natężenie przepływu ze wzoru [6]:

$$Q = VA \quad (3)$$

gdzie:

- Q – natężenie (strumień objętości) przepływu [m^3/s],
- V – prędkość średnia przepływu [m/s],
- A – pole powierzchni przekroju strumienia w korycie [m^2].

3. WSTĘPNA ANALIZA PRZEPUSTOWOŚCI KORYTA

3.1. CHARAKTERYSTYKA ANALIZOWANEGO KORYTA

W celu określenia newralgicznych odcinków typowego potoku, który stanowi odbiornik wód opadowych z terenów miejskich, dokonano obliczeń przepustowości koryta dla 12 przekroi znajdujących się na potoku Strzyża w Gdańsku. Ciek ten o długości 12,763 km w całości przepływa w granicach administracyjnych miasta Gdańsk. Dopływają do niego wody deszczowe ze zlewni o powierzchni prawie

34 km², z czego około 40% stanowią tereny miejskie, w tym w większości zurbanizowane [8].

W związku ze zróżnicowanym terenem przez jaki przepływa Strzyża charakter jej koryta wielokrotnie się zmienia. Pozwoliło to na wyodrębnienie 3 grup przekroi, dla których dokonano analizy. Przekroje 1–4 położone są w obrębie Trójmiejskiego Parku Krajobrazowego, gdzie potok płynie w korycie naturalnym w głębokiej dolinie. Odcinek ten charakteryzuje niewielkie koryto główne o dość dużej szorstkości i pokryty ściółką leśną, ale niezarośnięty teren zalewowy. Na tym odcinku spadek podłużny potoku wynosi średnio 1,5%, a jego maksymalne wartości dochodzą nawet do 3%. Kolejne 4 przekroje (5–8) znajdują się na odcinku, gdzie Strzyża przepływa między zabudowaniami, jednak jej koryto dalej ma charakter naturalny. Na tym odcinku, w odróżnieniu do poprzedniego, pojawia się gęsta roślinność w formie krzewów oraz pojedynczych drzew na terenie zalewowym, a spadek zmniejsza się do średniej wartości 0,8%. Ostatnie przekroje (9-12) obejmują koryta na terenie silnie zurbanizowanej dzielnicy Gdańska-Wrzeszcz. Potok jest na tym odcinku całkowicie uregulowany i w przypadku przekrojów 9 oraz 10 nie posiada terenu zalewowego, sąsiaduje za to bezpośrednio z drogą oraz zabudowaniami. Trzeci z analizowanych odcinków potoku Strzyża charakteryzuje się również najmniejszym spadkiem podłużnym zawierającym się między 0,9% a 0,3%.

3.2. PODSTAWA OBLICZEŃ

Do oszacowania przepustowości koryta posłużono się zależnością Gaucklera-Manninga-Stricklera (1) służącą do obliczania średniej prędkości przepływu w korycie. Następnie otrzymane wartości odniesiono do geometrii koryta, zgodnie ze wzorem (3), tak aby otrzymać wartości strumienia objętości przepływu.

Obliczeń przepustowości koryta w wybranych przekrojach dokonano w oparciu o pomiary geodezyjne wykonane w ramach projektu badawczo-rozwojowego [8]. W celu umożliwienia określenia przepustowości koryta należało określić jaki poziom napelnienia koryta wyznaczać będzie wodę brzegową, a ograniczony w ten sposób przekrój podzielić na koryto główne oraz tereny zalewowe. Spadki podłużne potrzebne do wykonania obliczeń uzyskano z pomiarów geodezyjnych profili podłużnych potoku Strzyża [7]. Wykorzystano średnie spadki na odcinkach sąsiadujących rozpatrywanym przekrojom dolinowym.

Na podstawie inwentaryzacji przyjęto współczynniki Manninga zależne od materiału oraz stanu faktycznego koryta [1, 3]. Uwzględniono zróżnicowanie materiału znajdującego się na dnie oraz brzegach koryta oraz różne zagospodarowanie terenu zalewowego. Przekroje zostały dobrane w taki sposób, aby spełniały ograniczenia dotyczące wykorzystywanych wzorów (pkt. 2) [5].

3.3. WYNIKI

Wyniki obliczeń dla rozpatrywanych przekrojów podzielono zgodnie z charakterem koryta oraz kolejnością ich występowania w cieku. Wyodrębniono część przepływu, którą jest wstanie przyjąć koryto główne oraz całkowitą przepustowość koryta razem z terenem zalewowym. W celu umożliwienia dokonania pełnej analizy otrzymanych przepustowości koryt zestawiono je z przepływami miarodajnych przyjętymi wg opracowania hydrologicznego wykonanego dla potoku Strzyża [8]. Uwzględniono przepływy o prawdopodobieństwach przekroczenia kolejno $p = 10\%$ oraz $p = 1\%$.

Tabela 1. Przepustowości koryta w przekrojach

Nr przekroju	Rodzaj koryta	Przepustowości		Przepływy miarodajne	
		- koryto główne	- całkowita	$p = 10\%$	$p = 1\%$
		[m ³ /s]	[m ³ /s]	[m ³ /s]	[m ³ /s]
1	Koryto naturalne Teren leśny	2,07	6,86	1,25	7,27
2		1,95	7,19	1,25	7,27
3		3,71	4,81	1,25	7,27
4		2,39	5,84	1,25	7,27
5	Koryto naturalne Teren zabudowany	6,11	14,58	1,96	10,93
6		2,87	11,56	1,60	11,41
7		6,25	9,51	1,02	8,66
8		5,60	27,18	1,02	8,65
9	Koryto uregulowane Teren zabudowany	8,24	8,24	4,13	9,03
10		5,94	5,94	4,13	9,03
11		12,37	18,14	11,77	26,41
12		12,22	13,62	11,77	26,41

3.4. PODSUMOWANIE

Szacunkowe obliczenia wskazują na dużą zmienność przepustowości koryta na długości, związane jest to ze zmianą jego charakteru oraz koniecznością odebrania coraz większego strumienia objętości wód opadowych ze zurbanizowanych terenów miejskich. Na analizowanych odcinkach we wszystkich przekrojach koryto główne potoku jest w stanie przyjąć przepływ o prawdopodobieństwie przekroczenia $p=10\%$, jednak jedynie w przekrojach nr 5, 6, 7 oraz 8 przepustowość całkowita jest większa od przepływu $p=1\%$. Skutkować to może wystąpieniem wody z koryta w pozostałych przekrojach.

W przekrojach 1–4 nie stanowi to jednak zagrożenia, ponieważ potok płynie na tym odcinku na terenach leśnych, na których nie występuje żadna zabudowa. Przekroczenie przepustowości koryta na tym odcinku spowoduje jednak zmniejszenie prze-

plywu prowadzonego korytem i ograniczy wezbranie na terenach zurbanizowanych znajdujących się w dalszej części potoku.

Wspomniany już odcinek obejmujący przekroje 5–8 jest wstanie przejąć przepływ miarodajny o prawdopodobieństwie przekroczenia $p=1$ %. Spowodowane jest to dużymi wymiarami koryta na tym odcinku, łącznie z terenem zalewowym osiąga ono szerokość nawet 40 m. Dokonane szacunkowe obliczenie przepustowości dla tego odcinka może okazać się jednak niewystarczające, ponieważ tą część potoku charakteryzuje gęsta roślinność na terenach zalewowych, do której opisanie może być potrzebne wykorzystanie dodatkowych formuł uwzględniających opory ruchu w terenie zadrzewionym oraz zakrzewionym [1].

Końcowy odcinek potoku, który charakteryzuje uregulowana forma koryta w analizowanych przekrojach okazał się niewystarczający do przyjęcia wody stuletniej (przepływ $p=1$ %). Jest to szczególnie istotne i stanowi duże zagrożenie ze względu na lokalizację cieków w terenie silnie zurbanizowanym. Potencjalne wystąpienie wody z koryta może stanowić realne zagrożenie terenów mieszkalnych oraz przemysłowych. Istotny dla obliczeń przepustowości koryta w przekrojach 9 i 10 jest również całkowity brak terenu zalewowego, oznacza to, że wymiary koryta głównego określają całkowitą przepustowość cieków (tab. 1). Dodatkowym czynnikiem charakterystycznym dla uregulowanych odcinków potoków na terenach silnie zurbanizowanych, który bez wątpliwości należy uwzględnić w obliczeniach przepustowości, jest gęsto występująca na tych obszarach zabudowa hydrotechniczna (typu: przepusty, piaskowniki, małe zbiorniki retencyjne) oraz mosty. Stanowi to szczególne zagrożenie w połączeniu z szybko propagującą w kanałach zabudowanych falą wezbraniową.

4. WNIOSKI

Na podstawie dokonanej szacunkowej analizy przepustowości koryta w analizowanych przekrojach oraz porównaniu jej z przepływami miarodajnymi można wstępnie określić charakter cieków, dla których szczególnie istotne jest prawidłowe określenie przepustowości.

Na terenach leśnych potencjalne przekroczenie jego przepustowości nie wiąże się zagrożeniem terenów mieszkalnych oraz zabudowań. Dodatkowo przekroje leśne zazwyczaj charakteryzują duże wymiary geometryczne terenów zalewowych [1]. Na przebieg wezbrania wpływa też niewielki oraz rozłożony w czasie odpływ wód z terenów o przepuszczalnej powierzchni. Biorąc to pod uwagę, jeżeli nie istnieją dodatkowe okoliczności to koryto naturalne na terenach leśnych nie wymaga szczegółowej analizy.

Dla odcinka obejmującego przekroje 5–8 należy uznać, że niezbędny jest dokładniejszy opis przepustowości koryta uwzględniający charakterystykę przepływu

w terenie z roślinnością. Ponieważ koryto znajduje się w tym przypadku na terenie zabudowanym, szczególnie ważne jest poprawne wykonanie obliczeń dotyczących przepustowości. Należy również zwrócić uwagę, na fakt, że podczas wezbrania teren zalewowy na którym znajdują się drzewa oraz krzewy może powodować odkładanie się zarówno zanieczyszczeń jak i rumowiska niesionego przez potok, skutkiem czego mogłoby być dodatkowe zmniejszenie przepustowości koryta. Szczególnie istotne jest to dla przekrojów, które znajdują się bezpośrednio za odcinkiem potoku przepływającym przez tereny leśne (przekrój nr 5).

Z punktu widzenia skutków niedostatecznie dużej przepustowości koryta najistotniejsze wydają się przekroje położone na terenach o gęstej zabudowie, gdzie występuje koryto o charakterze uregulowanym. W takich sytuacjach zazwyczaj wymiary cieku narzucone są przez czynniki zewnętrzne co powoduje, że mamy do czynienia z korytami o przekroju prostokątnym, gdzie niezbędne w celu uzyskania odpowiedniej przepustowości jest pogłębienie koryta. Należy zwrócić tu uwagę na zagrożenia mogące powodować zmniejszenie przepustowości cieku w newralgicznych momentach szczególnie w przekrojach mostowych oraz w miejscach występującej zabudowy hydrotechnicznej.

Podsumowując, wyniki analiz wskazały, że dla odcinków znajdujących się na terenie zabudowanym ważne jest indywidualne podejście do obliczania przepustowości danego koryta. Pomimo niewielkich rozmiarów, cieki znajdujące się na terenach zabudowanych mogą mieć bardzo zróżnicowany charakter (koryto naturalne lub uregulowane), co wymaga wykorzystania odmiennych metod obliczeniowych. Należy dobrać narzędzia tak, aby w jak najlepszy sposób opisywały one zagrożenia dotyczące danego rodzaju koryta.

LITERATURA

- [1] BOJARSKI A., JELEŃSKI J., JELONEK M., LITEWKA T., WYŻGA B., ZALEWSKI J., *Zasady dobrej praktyki w utrzymaniu rzek i potoków górskich*, Ministerstwo Środowiska, Departament Zasobów Wodnych, Warszawa 2005.
- [2] OSMAN AKAN A., *Open Channel Hydraulics*, 2006.
- [3] DĄBKOWSKI S. L., PACHUTA K., *Roślinność i hydraulika koryt zarośniętych*. Wydawnictwo MUZ. Falenty 1996.
- [4] HAGER W.H., *Gauckler and the GMS Formula*, Journal of Hydraulic Engineering 2001.
- [5] KUBRAK E., *O obliczaniu przepustowości koryt rzecznych*, Inżynieria i Kształtowanie Środowiska 2005.
- [6] KUBRAK J., NACHLIK E. *Hydrauliczne podstawy obliczania przepustowości koryt rzecznych*, Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2003.
- [7] WYSOCKI T., *Pomiary geodezyjne*, Operat techniczny z wykonania przekrojów dolinowych oraz pomiarów przepustów drogowych, Gdańsk 2013.

- [8] SZYDŁOWSKI M. (red.), *Charakterystyka hydrologiczna zlewni Potoku Strzyża. Model hydrologiczny opad – odpływ*, Załącznik do raportu z realizacji projektu badawczo – rozwojowego pt.: Monitorowanie, modelowanie i analiza zagrożenia powodziowego w małej zlewni miejskiej na przykładzie zlewni Potoku Strzyża w Gdańsku, PG, Gdańsk 2012.

FLOW CAPACITY OF SMALL SURFACE STREAMS IN URBAN AREAS

Due to the intense urbanization rainwater is being thrown to receivers faster, which are usually local small streams. Due to this we observe greater flows in rivers and rapid spate. However, the flow capacity of them remains constant. Because most of streams were created as a result of natural processes or are structures built many years ago, are often not able to take the whole rainwater. The correct definition of stream flow capacity requires a detailed and careful analysis, it is important to properly locate the sections that may be crucial for flood risk. Due to the length of processes in which rivers were created and human interference, the shape and character of channels in urban areas are characterized by the extremely high diversity and therefore it is especially important to use appropriate methods for the analysis of its individual parts. In this elaboration there is a preliminary analysis of flow capacity on the example of the stream Strzyża in Gdansk, was made to determine which sections of the watercourse should undertake detailed calculations. There were calculated flow capacity for specially selected intersections and were compared with authoritative flows to make correct interpretation of the results. As a final summary of the results of calculation and inspection there was pre-determined the way of further analysis of flow capacity of channel and determined which of the sections may be considered sensitive.

Piotr HOMA, Beata TRYBA, Antoni W. MORAWSKI*

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI SAMOOCZYSZCZAJĄCYCH FARB FOTOKATALITYCZNYCH

Farby fotokatalityczne mineralne, akrylowe i lateksowe produkowane przez firmę PIGMENT zostały przebadane pod kątem właściwości fotokatalitycznych. Benzo-[a]-piren (BaP) został wybrany jako modelowe zanieczyszczenie. Płytki porcelanowe pomalowano farbami fotokatalitycznymi, a następnie naniesiono na ich powierzchnie BaP w postaci roztworu w acetonie. Stężenie BaP oznaczono przy pomocy spektroskopii UV-Vis. Próbki poddano naświetlaniu promieniowaniem z zakresu UV. Fotokatalityczne farby organiczne wykazały większą aktywność fotokatalityczną niż farby mineralne, pomimo porównywalnej zawartości fotoaktywnego TiO₂. Duża zawartość CaCO₃ oraz obecność potasu w farbach mineralnych wpływały niekorzystnie na aktywność fotokatalityczną tych farb.

1. WSTĘP

Farby fotokatalityczne, to nowa grupa produktów, która może przyczynić się do poprawy jakości powietrza poprzez degradację gazowych zanieczyszczeń organicznych. Dużym problemem środowiskowym jest obecnie benzo-[a]-piren, ponieważ występuje on w dużych ilościach w aglomeracjach miejskich, powstaje w wyniku niepełnego spalania węgla. BaP znajduje się w czołówce listy substancji kancerogennych, a jego toksyczny wpływ na organizmy żywe i środowisko został dobrze opisany w literaturze [2,4,5,11]. Jego eliminacja ze środowiska jest więc niezbędna.

Zbadano, że poprzez zastosowanie procesów fotokatalitycznych z wykorzystaniem ditlenku tytanu (TiO₂) można w bezpieczny sposób degradować wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) [3,6,10]. Dlatego też w prezentowanych badaniach przebadano dostępne na rynku komercyjne farby fotokatalityczne w kierunku degradacji BaP pod wpływem promieniowania UV. Podobne badania prowadzono

* Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

wcześniej do rozkładu tlenków azotu, utleniania lotnych związków organicznych i dezaktywacji bakterii [7,9,12,13,14].

Bardzo ważnym parametrem mającym wpływ na samooczyszczające właściwości materiałów jest ich porowatość. Im większa porowatość materiału, tym większa jest adsorpcja zanieczyszczeń na jego powierzchni, co skutkuje zwiększoną wydajnością reakcji powierzchniowych. Wykazano, że dodatek porowatych substancji mineralnych (CaCO_3 , SiO_2 lub kredy) do farby może skutkować zwiększeniem jej aktywności fotokatalitycznej, jednak spotkano się również z przeciwnym rezultatem - zmniejszenie kontaktu zanieczyszczenia lub bakterii z fotoaktywnym TiO_2 w przypadku, gdy dodatek CaCO_3 przekraczał 40% wag [1,8,13].

Vilar i in. zmodyfikowali wodorocieńczalną farbę winylową do zastosowań zewnętrznych poprzez zastąpienie części pigmentowego TiO_2 fotokatalitycznym TiO_2 PC500 produkowanym przez firmę Millenium. W badaniach rozkładu n-dekanu z fazy gazowej wykorzystali oni monolity z octanu celulozy, które zostały pokryte cienkim filmem farby fotokatalitycznej. Stopień usunięcia n-dekanu w przypadku tak modyfikowanej farby wynosił nawet do 98% w przypadku najniższych przepływów.

W prezentowanych badaniach określono wpływ składu farby fotokatalitycznej na jej aktywność w kierunku degradacji BaP pod wpływem promieniowania UV. Dla porównania przetestowano także farby nefotokatalityczne, o podobnym składzie jak farby fotokatalityczne, ale bez udziału aktywnej formy TiO_2 .

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W badaniach wykorzystano cztery farby fotokatalityczne produkowane przez firmę PIGMENT w Polsce. Dodatkowo, jako materiał porównawczy wykorzystano trzy zwykłe farby produkowane w tej samej firmie. Farby fotokatalityczne o nazwach: LX i IN to farby odpowiednio, lateksowa i akrylowa, przeznaczone do malowania pomieszczeń, farby FA i DR, fasadowa i drogowa, wykorzystywane są do malowania konstrukcji zewnętrznych. Farby zwykłe to odpowiednio: LXM – lateksowa matowa, stosowana do malowania pomieszczeń, FAC, SIL – fasadowa i silikatowa, do malowania elementów budowlanych wewnątrz i na zewnątrz pomieszczeń.

Benzo-[a]-piren został zakupiony w firmie Aldrich Sigma. Aceton i kwas oleinowy o czystości analitycznej dostarczyła firma Chempol.

Skład fazowy farb oznaczono metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, natomiast skład pierwiastkowy metodą dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX Thermo Scientific) przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SU8020 Hitachi). W tym celu farby wysuszono w suszarce, sproszkowano i uformowano w tabletki tak, aby pomiary składu pierwiastkowego były wykonane z możliwie

dużej i jednorodnej powierzchni. Pomiary przeprowadzono dla kilku różnych miejsc na powierzchni tabletki, a następnie otrzymane wyniki uśredniono.

W celu zbadania właściwości fotokatalitycznych farb zostały one naniesione na płytki porcelanowe o powierzchni ok. $45,65 \text{ cm}^2$ przy użyciu aerografu. Na tak pomalowane płytki rozlano roztwór BaP w acetonie w ilości 1 cm^3 o stężeniu 5 mg/dm^3 i pozostawiono do odparowania acetonu. Płytki umieszczono w komorze Suntest CPS+/XLS+ firmy Atlas wyposażonej w lampę ksenonową z możliwością zastosowania różnych filtrów optycznych. W badaniach wykorzystywano filtr kwarcowy optyczny, mający na celu redukcję promieniowania z zakresu podczerwieni oraz dodatkowy filtr przepuszczający promieniowanie z zakresu UV lub filtr optyczny szklany grubości 3 mm imitujący zakres promieniowania wewnątrz pomieszczeń.

Płytki naświetlano promieniowaniem o natężeniu 750 W/m^2 . W warunkach naświetlania temperatura wewnątrz komory dochodziła do 50°C , wilgotność względna malała z 44 do 11% po 10 minutach naświetlania. BaP wypłukiwano z powierzchni za pomocą acetonu. Stężenie BaP oznaczano w roztworze acetonu przy użyciu spektrofotometru UV-Vis V-650 firmy Jasco przy długości fali 384 nm. Wymywanie acetonem BaP z powierzchni farby umożliwiało odzyskanie blisko 100% naniesionego BaP. Pomiary rozkładu BaP prowadzono równolegle na 3 płytkach, osobno dla każdego czasu naświetlania, tj. 10, 20, ..., 60 min. Wyniki z pomiarów uśredniano.

Pomiar kąta zwilżania powierzchni farby fotokatalitycznej pokrytej cienką warstwą kwasu oleinowego dokonano zgodnie z metodą zaproponowaną jako standard ISO do powierzchni samooczyszczających. Do badań wykorzystano aparat See System firmy Advex Instruments.

3. DYSKUSJA WYNIKÓW

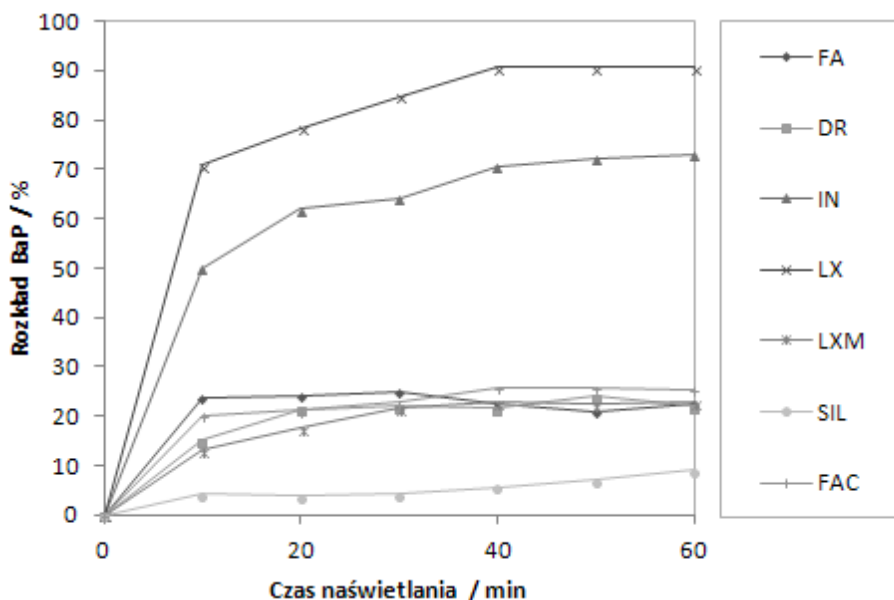
Skład pierwiastkowy farb oznaczony metodą dyspersji promieniowania rentgenowskiego został przedstawiony w Tabeli 1. Analiza wykazała obecność następujących pierwiastków: Ca, Mg, C, O, Ti, Si, Al, śladowe ilości S, a także w przypadku farb FA, DR i SIL - K. Zawartość TiO_2 we wszystkich farbach fotokatalitycznych była zbliżona, farby LX i IN zawierały więcej węgla niż FA i DR, ponieważ były to farby organiczne. Farby FA i DR zawierały więcej krzemu ponieważ są to farby mineralne. Farba LX wykazała wysoką zawartość Al oraz Si, co może sugerować obecność glinokrzemianów. Zwykle, nefotokatalityczne farby organiczne, FAC i LXM zawierały zdecydowanie mniejszą ilość pigmentowego TiO_2 niż pozostałe farby, ale za to posiadały więcej węgla. Nie zawierały one również K i S. Największą zawartość Al i Si wykazała farba LXM. Farba SIL posiadała większą zawartość Ca w porównaniu do pozostałych farb oraz ilość TiO_2 zbliżoną do farb fotokatalitycznych. Zawierała ona również K, podobnie jak FA i DR.

Tabela 1. Skład farb oznaczony za pomocą metody SEM-EDX

Pierwiastek	FA	DR	IN	LX	FAC	LXM	SIL
	% wag.						
C	6,6	8	14,7	13,5	27,7	20,3	7,7
O	52,5	54,5	59,6	58	57,8	56,3	47,6
Na	1,1	1,1	1,5	0,6	-	-	-
Mg	3,1	3,4	4,7	3,2	7,5	5,1	3,2
Al	0,4	0,45	1,1	4,1	2,2	6,2	0,6
Si	3,8	3,9	0,4	3,3	1,0	5,0	4,4
S	0,4	0,35	0,2	0,1	-	-	-
K	2,9	2,3	-	-	-	-	2,9
Ca	13,9	12,4	2,1	2	2,8	3,8	20,3
Ti	15,3	13,6	15,7	15,2	0,9	3,3	13,3
Suma	100	100	100	100	100	100	100

Badania XRD wykazały obecność faz: CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ oraz TiO_2 (o stosunku anatazu do rutyłu równym 1:2) we wszystkich farbach fotokatalitycznych. W przypadku farb LX i LXM wykazano również obecność glinokrzemianów. Fary nefotokatalityczne zawierały TiO_2 w formie rutylowej.

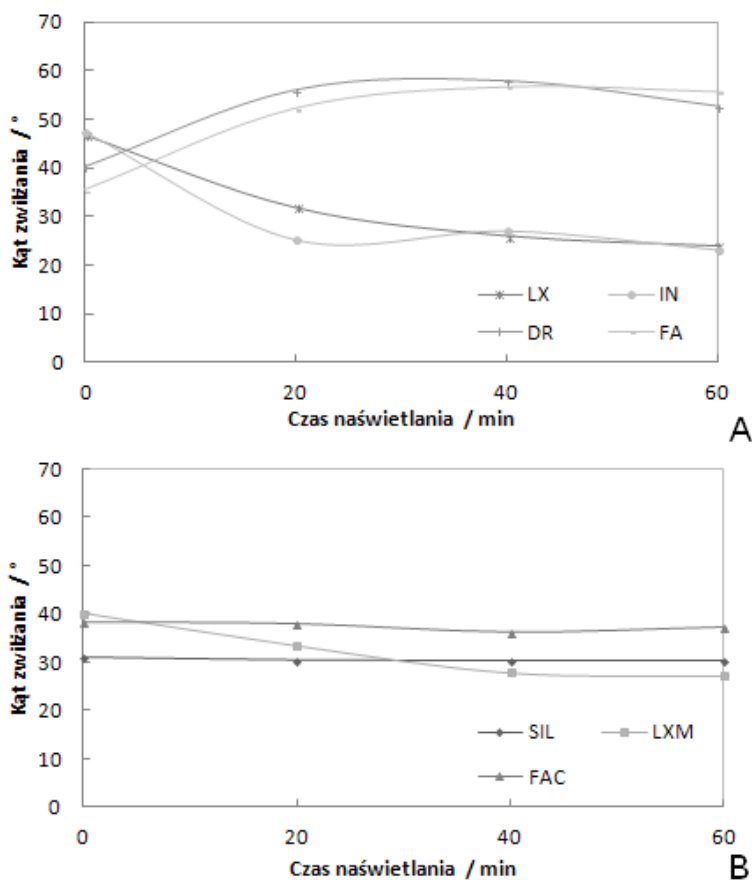
Średni rozkład BaP na powierzchni farb fotokatalitycznych w komorze starzeniowej z zastosowanymi filtrami optycznymi UV przedstawiono na Rys. 1. Po 60 min naświetlania organiczne farby fotokatalityczne LX i IN wykazały zdecydowanie większy stopień rozkładu BaP w porównaniu do farb mineralnych i nefotokatalitycznych. Farby fotokatalityczne FA i DR oraz nefotokatalityczne LXM i FAC wykazały zbliżony stopień rozkładu BaP - ok. 20% wag., natomiast w przypadku farby SIL tylko 10% BaP uległo rozkładowi, pomimo stosunkowo dużej zawartości TiO_2 . Z badań tych wynika, że aktywną formą TiO_2 jest anataz. Natomiast duża obecność CaCO_3 oraz potasu w farbach zmniejsza zdolności fotokatalityczne farb. Najprawdopodobniej porowata struktura farb mineralnych powoduje, że zaadsorbowany w porach BaP nie ma kontaktu z aktywną formą TiO_2 i nie ulega rozkładowi. Rozkład BaP w ilości około 10-20% może być spowodowany fotolizą. Mniejsza fotoliza BaP w przypadku farby SIL mogła być spowodowana mniejszą ilością promieniowania UV docierającego do BaP zaadsorbowanego w porach węgla wapnia.



Rys. 1 Rozkład BaP na powierzchni farb fotokatalitycznych i nefotokatalitycznych podczas naświetlania promieniowaniem z zakresu UV

Na rysunku 2 przedstawiono zmiany kąta zwilżania powierzchni farb fotokatalitycznych i zwykłych pokrytych cienką warstwą kwasu oleinowego pod wpływem naświetlania w komorze starzeniowej z zamontowanym filtrem optycznym UV.

Płytki naświetlano promieniowaniem z zakresu UV przez 60 minut. W przypadku farb LX i IN kąt zwilżania zmniejszył się z około 47 do 23°. Zmniejszenie kąta zwilżania materiałów fotokatalitycznych w wyniku naświetlania jest miarą ich fotoaktywności. Farby FA i DR wykazywały początkowy wzrost kąta zwilżania, a następnie jego zmniejszenie do wartości odpowiednio, 57 i 53°. Początkowy wzrost kąta zwilżania mógł być spowodowany odparowaniem wody z powierzchni farb. Na podstawie tych badań można stwierdzić, że farby LX i IN wykazują większą aktywność fotokatalityczną niż FA i DR. Farby nefotokatalityczne (oprócz LXM) nie wykazywały zmiany kąta zwilżania w czasie naświetlania.



Rys. 2. Zmiany kąta zwilżania na powierzchni farb a) fotokatalitycznych b) niefotokatalitycznych podczas naświetlania promieniowaniem z zakresu UV

4. WNIOSKI

Fotokatalityczne farby organiczne LX i IN wykazały większą aktywność fotokatalityczną w kierunku rozkładu BaP niż farby mineralne DR i FA. Pomiar kąta zwilżania potwierdził, że w wyniku wzbudzenia aktywnej formy TiO_2 indukowana jest hydrofilowość powierzchni, która jest miarą zdolności samooczyszczających badanych farb. Obecność dużej ilości CaCO_3 w farbach mineralnych wpływała niekorzystnie na ich aktywność fotokatalityczną. Porowata struktura CaCO_3 sprzyja adsorpcji BaP, co ogranicza jego dostęp do aktywnej formy TiO_2 .

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/01/B/ST5/06289

LITERATURA

- [1] ALLEN N S, CABALLERO L, WHITEHEAD K A, Verran J. *Photoinactivation of Escherichia coli on acrylic paint formulations using fluorescent light*. *Dyes Pigm.*, 2010, 86, 56–62.
- [2] BASKUNOV V B, SUBACH F V, KOLBANOVSKIY A, KOLBANOVSKIY M, EREMIN S A, JOHNSON F, BONALA R, GEACINTOV N E, GROMOVA E S. *Effects of benzo[a]pyrene-deoxyguanosine lesions on DNA methylation catalyzed by EcoRII DNA methyltransferase and on DNA cleavage effected by EcoRII restriction endonuclease*. *Biochemistry*, 2005, 44 (3), 1054–66.
- [3] CANOIRA L, GARCÍA-MARTÍNEZ M J, BLÁZQUEZ G, DA RIVA I, ALCÁNTARA R, LLAMAS J F. *Continuous photodegradation of naphthalene in water catalyzed by TiO₂ supported on glass Raschig rings*. *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)*, 2005, 110 (1–3), 123–128.
- [4] HALAPPANAVAR S, LABIB S, GUO C H, WILLIAMS A, YAUK C L, WHITE P A. *Toxicogenic outcomes predictive of forestomach carcinogenesis following exposure to benzo(a)pyrene: Relevance to human cancer risk*. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 2013, 273 (2), 269–280.
- [5] JEFFY B D, CHIRNOMAS R B, ROMAGNOLO D F. *Epigenetics of breast cancer: polycyclic aromatic hydrocarbons as risk factors*. *Environ. Mol. Mutagen.*, 2002, 39 (2-3), 235–244.
- [6] LI P, ZHANG L, GONG Z, Li X. *Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO₂ under UV light*. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 158 (2–3), 478–484.
- [7] MAGGOS T, BARTZIS J G, LIAKOU M, GOBIN C. *Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO₂-containing paint: A real scale study*. *J. Hazard. Mater.*, 2007, 146, 668–673.
- [8] MENDES A, AGUIA C, ANGELO J, MADEIRA L M. *Influence of photocatalytic paint components on the photoactivity of P25 towards NO abatement*. *Catal. Today*, 2010, 151, 77–83.
- [9] NUNES O C, SOUSA V M, MANAIA C M, MENDES A. *Photoinactivation of various antibiotic resistant strains of Escherichia coli using a paint coat*. *J. Photochem. Photobiol., A*, 2013, 251, 148–153.
- [10] PAL B, SHARON M. *Photodegradation of polyaromatic hydrocarbons over thin film of TiO₂ nanoparticles; a study of intermediate photoproducts*. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, 160, 453–460.
- [11] RAMESH A, DIGGS D L, MYERS J N, BANKS L D, NIAZ M S, HOOD D B, JACKSON ROBERTS L II. *Influence of dietary fat type on benzo(a)pyrene [B(a)P] biotransformation in a B(a)P-induced mouse model of colon cancer*. *J. Nutr. Biochem.*, 2013, 24 (12), 2051–2063.
- [12] SÁNCHEZ L, SUGRAÑEZ R, ÁLVAREZ J I, CRUZ-YUSTA M, MÁRMOL I, MORALES J, VILA J. *Enhanced photocatalytic degradation of NO_x gases by regulating the microstructure of mortar cement modified with titanium dioxide*. *Build. Sci.*, 2013, 69, 55–63.
- [13] VERRAN J, CABALLERO L, WHITEHEAD K A, ALLEN N S. *Photoinactivation of Escherichia coli on acrylic paint formulations using fluorescent light*. *Dyes Pigm.*, 2010, 86, 56–62.
- [14] WIRTANEN L, AUVINEN J. *The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality*. *Atmos. Environ.*, 2008, 42, 4101–4112.

STUDY OF THE SELF-CLEANING PROPERTIES OF THE PHOTOCATALYTIC PAINTS

Mineral, acrylic and latex photocatalytic paints manufactured by PIGMENT company were studied towards their photocatalytic properties. Benzo-[a]-pyrene (BaP) was chosen as a model contaminant.

Ceramic trays were painted with photocatalytic paints after which BaP was transferred on their surface from acetone solution. BaP concentration was measured with UV-Vis spectroscopy. Samples were irradiated by the light emitted by the xenon lamp equipped with the optical UV filter. Organic photocatalytic paints exhibited much higher photocatalytic activity than the mineral ones, despite similar content of photoactive TiO₂. High content of CaCO₃ and presence of potassium in mineral paints negatively impacted the photocatalytic activity of these paints.

Krzysztof ISKRA, Stanisław MIODOŃSKI*

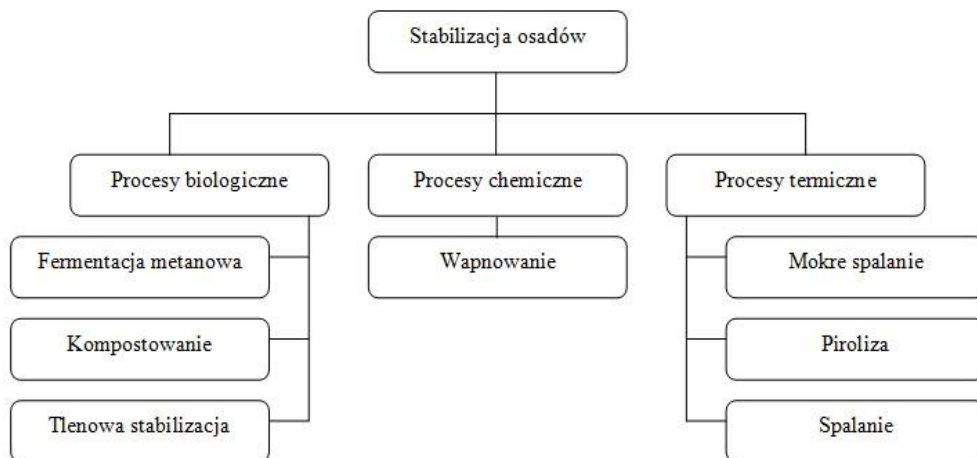
DEZINTEGRACJA OSADU NADMIERNEGO – DOBRA PRAKTYKA CZY KONIECZNOŚĆ?

Nieustanny rozwój aglomeracji miejskich połączony z większą dbałością o środowisko naturalne sprawia, że problem zagospodarowania osadów ściekowych budzi coraz większą troskę użytkowników komunalnych oczyszczalni ścieków. Wobec ogromnej skali problemu działaniami, które zyskują uznanie są metody intensyfikacji biologicznych procesów stabilizacji osadów ściekowych. Podstawową korzyścią takich działań jest większa produkcja gazu fermentacyjnego będącego cennym paliwem ze źródeł niekonwencjonalnych. Jednym z interesujących rozwiązań, obok kofermentacji i modyfikacjach w sposobie prowadzenia fermentacji metanowej, jest dezintegracja osadu nadmiernego kierowanego do komór fermentacyjnych (WKF). W niniejszej pracy przedstawiono podstawowe korzyści i ograniczenia stosowanych metod intensyfikacji stabilizacji beztlenowej oraz dokonano charakterystyki procesu dezintegracji osadów ze szczególnym uwzględnieniem specyfiki poszczególnych technik dezintegracyjnych. Na podstawie doświadczeń eksploatacyjnych dokonano kalkulacji wdrożenia instalacji do ultradźwiękowej dezintegracji osadu nadmiernego w średniej oczyszczalni ścieków. Szacunek ekonomiczny wdrożenia pokazał potencjalne korzyści w postaci nadwyżki wyprodukowanej energii o przeszło 280 kWh/d.

1. WSTĘP

Jednym z palących problemów związanych z oczyszczaniem ścieków komunalnych jest zagospodarowanie powstających nadwyżek osadów ściekowych. Podstawowymi procesami przeróbki osadów stosowanymi w praktyce eksploatacyjnej są na ogół kolejno: zagęszczanie, stabilizacja i odwadnianie. Każdy z tych jednostkowych procesów ma istotne znaczenie, ale szczególnie dużo uwagi w literaturze poświęcono metodom stabilizacji osadów, które mają przede wszystkim za zadanie minimalizować negatywny wpływ osadów ściekowych na środowisko naturalne poprzez ubytek materii organicznej zawartej w osadach.

* Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, 50-377 W-w pl. Grunwaldzki 9



Rys. 1. Metody stabilizacji osadów ściekowych

Wśród dostępnych metod stabilizacji osadów obecnie największe znaczenie mają metody biologiczne, w szczególności fermentacja metanowa i tlenowa stabilizacja, rzadziej kompostowanie m. in. z uwagi na uwarunkowania klimatyczne. W średnich i dużych oczyszczalniach dominującą rolę odgrywają procesy beztlenowe, których podstawową korzyścią, oprócz stabilizacji osadów ściekowych, jest powstawanie gazu fermentacyjnego (biogazu). Według polskiego prawodawstwa powstający biogaz stanowi jeden z nośników odnawialnych źródeł energii (OZE), których rosnący udział w sektorze energetyki może znacząco poprawić bilans i bezpieczeństwo energetyczne kraju [9, 14].

2. METODY INTENSYFIKACJI PRODUKCJI BIOGAZU W OCZYSZCZALNIACH ŚCIEKÓW

Fermentacja metanowa od wielu lat uchodzi za cenny i ważny proces w gospodarce osadowej oczyszczalni ścieków przyczyniając się do zmniejszenia ilości osadów, niszczenia organizmów patogennych, stabilizacji osadów ściekowych oraz do produkcji wysokoenergetycznego biogazu. Pomimo tego ten sposób przeróbki osadów posiada kilka istotnych ograniczeń takich jak: wymagany długi czas zatrzymania osadów w komorze fermentacyjnej (20-30d), duża wrażliwość na zmiany pH, temperatury i obecność toksycznych substancji oraz przeciętna skuteczność usuwania materii organicznej (30-40%) [6, 13].

2.1. KOFERMENTACJA

Jednym ze sposobów zwiększenia wydajności produkcji biogazu w oczyszczalniach ścieków jest wspólna fermentacja osadów ściekowych z jednym lub kilkoma organicznymi składnikami [3]. Dotychczasowe badania nad wpływem dodatku innych surowców organicznych do procesu fermentacji metanowej osadów pokazują potencjalny wzrost ilości wyprodukowanego biogazu względem fermentacji samych osadów ściekowych. Potencjał metanotwórczy wybranych substancji organicznych pokazano w tabeli 1.

Tabela 1. Wydajność produkcji biogazu odnotowana podczas fermentacji metanowej odpadów [8]

Substrat	Wydajność produkcji CH ₄ , dm ³ /kg s.m.o.	Referencje
Komunalne odpady stałe	360	Vogt i in. (2002)
Odpady z przetwórstwa owoców i warzyw	420	Bouallagui i in. (2005)
Komunalne odpady stałe	530	Foster-Carneiro i in. (2007)
Odpady z przetwórstwa owoców i warzyw oraz ścieki z rzeźni	850	Foster-Carneiro i in. (2007)
Gnojowica świńska	337	Ahn i in. (2009)
Komunalne odpady stałe	200	Walker i in. (2009)
Odcieki z odpadów żywności	294	Behera i in. (2010)
Słoma ryżowa	350	Lei i in. (2010)
Słoma i kiszonka z kukurydzy	312	Mumme i in. (2010)
Pulpa z oleju Jatrofy	422	Chandra i in. (2011)
Odpady z olejarni	610	Fang i in. (2011)
Odpady z gospodarstw domowych	350	Ferrer i in. (2011)
Ligninowe odpady organiczne	200	Jayasinghe i in. (2011)
Gnojowica świńska i ścieki z winiarni	348	Riano i in. (2011)
Odpady z żywności	396	Zhang i in. (2011)

Do procesu fermentacji nadają się najbardziej odpady organiczne pozbawione struktury, zwłaszcza o dużej wilgotności. Z ogólnej liczby odpadów ulegających biodegradacji szacunkowo od 50 do 65% odpadów nadaje się bardziej do fermentacji niż do kompostowania. Ciekłe odpady organiczne (gnojowica, serwatka, oleje i tłuszcze) oraz osady (osady drożdży, osady z produkcji krochmalu i żelatyny) z reguły nie wymagają obróbki i mogą być wprowadzane bezpośrednio do komory. Odpady organiczne z przemysłu spożywczego i gastronomii wymagają minimalnej obróbki, która może obejmować m. in. usuwanie metali, szkła i piasku oraz ich homogenizację [10].

Niestety ograniczeniem tej metody jest przede wszystkim dostępność i konieczność pozyskiwania odpowiednio przygotowanych i wyselekcjonowanych materiałów do fermentacji oraz zaprojektowanie specjalnej armatury służącej do przyjmowania zewnętrznych odpadów.

2.2. MODYFIKACJE W SPOSOBIE PROWADZENIA FERMENTACJI METANOWEJ

Konstrukcja komory fermentacyjnej bądź modyfikacje w sposobie prowadzenia procesu fermentacji metanowej odgrywają istotną rolę i mogą mieć wpływ na wydajność procesu. Niezwykle ważny jest dobór odpowiedniego systemu mieszania do konkretnego kształtu komory fermentacyjnej. Prawidłowy dobór urządzeń mieszających wpływa na dobre uśrednienie zawartości mieszanej komory, unikając w ten sposób tworzenia „martwych” obszarów oraz zapobiega nadmiernemu pienieniu się osadów fermentujących.

Modyfikacje w stosunku do konwencjonalnej fermentacji prowadzonej w warunkach mezofilowych mogą obejmować zmianę warunków temperaturowych na termofilowe. Taka zmiana pozwala przede wszystkim na pełną higienizację osadów ściekowych i poprawę degradacji materii organicznej (i w konsekwencji poprawę podatności na odwadnianie) przy krótszym czasie retencji osadów w komorze. Z drugiej strony warunki termofilowe generują wyższe koszty eksploatacyjne związane z koniecznością podgrzewania osadów do 50–55 °C, zwłaszcza w okresach zimowych [13].

Znanych jest co najmniej kilka konfiguracji związanych z temperaturą prowadzenia procesu, takich jak: szeregowe połączenie komory termofilowej z mezofilową bądź mezofilowej z termofilową, przy czym najczęściej spotykane jest pierwsze rozwiązanie odznaczające się najwyższą efektywnością procesu. Układy dwustopniowe w porównaniu do jednostopniowych pozwalają na lepszą kontrolę parametrów procesu i występujących kultur bakterii. Buforują również lepiej zmiany obciążenia komory w pierwszym stopniu, utrzymując stabilność organizmów metanogennych w drugim stopniu oraz charakteryzują się większą niezawodnością w przypadku fermentowania innych odpadów, które mogą powodować niestabilność przebiegu procesu w układach jednostopniowych [1, 12].

2.3. WSTĘPNA OBRÓBKA OSADÓW

Interesującym rozwiązaniem mogącym oddziaływać na poprawę wydajności fermentacji metanowej jest dezintegracja zagęszczonych osadów ściekowych kierowanych do komór fermentacyjnych. Dezintegracja osadów polega na zniszczeniu struktury kłaczków osadów ściekowych, a następnie na rozerwaniu błony komórkowej i lizy komórek mikroorganizmów, w wyniku czego organiczne składniki wchodzące w skład komórki stają się łatwiej dostępne jako substrat dla żywej biomasy heterotro-

ficznej [2]. Potencjalnymi korzyściami wynikającymi z dezintegracji osadów kierowanych do fermentacji metanowej są: wyższa produkcja biogazu oraz wyższy ubytek materii organicznej z osadu stabilizowanego w porównaniu z układami klasycznymi (bez wstępnej obróbki osadów).

Z uwagi na różnice w strukturze osadu wstępnego i osadu nadmiernego wstępnej obróbce poddaje się wyłącznie strumień osadu nadmiernego, gdyż takie działanie generuje wyższy efekt wynikający ze wzrostu produkcji biogazu. Osad wstępny ma zgoła inną strukturę niż osad nadmierny, ponieważ powstaje w wyniku procesów mechanicznych, stanowiąc głównie zawiesinę łatwoopadającą, która dość szybko zagniwa i zawiera dużą ilość organizmów patogennych. Z kolei osad nadmierny, poddany na ogół zmiennym warunkom beztlenowo-tlenowym i intensywnym przemianom biologicznym w komorze osadu czynnego, pozbawiony jest łatwo dostępnego źródła węgla, toteż jest bardziej odporny na wszelkiego typu obróbkę. W tabeli 2 pokazano zestawienie potencjału produkcji biogazu z obu rodzajów osadów.

Tabela 2. Produkcja gazu fermentacyjnego z osadu wstępnego i osadu nadmiernego [7]

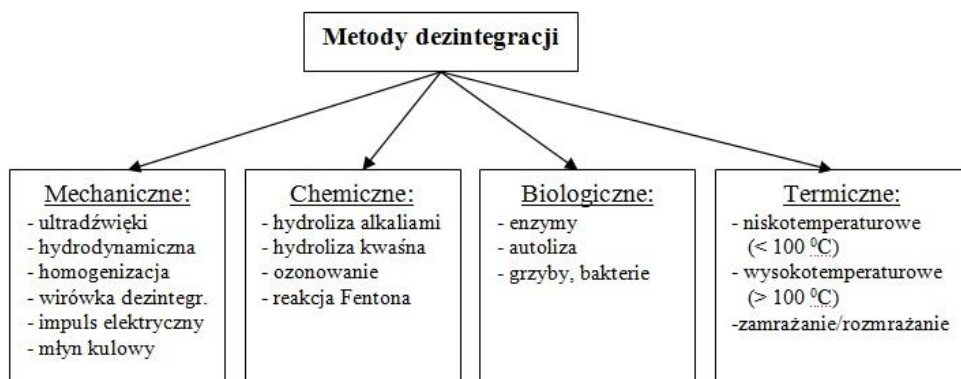
Produkcja gazu, dm ³ / kg s.m.o.		Referencje
Osad wstępny	Osad nadmierny	
612	380	<i>Sato (2001)</i>
362	281	<i>Speece (1996)</i>
375	275	<i>Rittmann (2000)</i>

Dezintegracja osadów ściekowych może być realizowana z wykorzystaniem różnych technik. W zależności od charakteru czynnika dezintegrującego metody można podzielić na cztery podstawowe grupy:

- metody mechaniczne,
- metody termiczne,
- metody chemiczne,
- metody biologiczne.

Do najbardziej obiecujących metod dezintegracji osadów należy zaliczyć metody mechaniczne, a wśród nich przede wszystkim metodę ultradźwiękową z uwagi na wzrastającą powszechność i dostępność tego rozwiązania oraz metody termiczne, zapewniające wysoką jakość końcowego produktu po mezofilnej fermentacji osadów ściekowych.

W celu zwiększenia skuteczności wymienionych technik stosuje się również łączenie metod, tworząc tzw. układy hybrydowe. Najbardziej znanymi kombinacjami są połączenie metody termicznej z mechaniczną oraz metody chemicznej z termiczną hydrolizą [11].



Rys. 2. Podział metod dezintegracji osadów ściekowych

3. WYBÓR METODY DEZINTEGRACJI OSADÓW

Rozwój badań nad zastosowaniem technik dezintegracyjnych osadów do intensyfikacji fermentacji metanowej sprawia, że wybór odpowiedniej metody nie jest sprawą oczywistą. Przede wszystkim za główne kryterium uchodzi spodziewany wzrost produkcji biogazu względem układów klasycznych (bez dezintegracji osadów). O ile większość przebadanych dotychczas metod gwarantuje wzrost ilości wyprodukowanego biogazu, to w dalszym ciągu nie ma zgodności, ile może wynieść maksymalny wzrost. Dodatkowo każda z dostępnych metod niesie potencjalne korzyści, ale również posiada pewne ograniczenia, które zestawiono w tabeli 3. W praktyce możliwości wdrożenia metody dezintegracji osadów ograniczają się do tych technik, które uzyskały już pozytywne referencje w pełnej skali technicznej. Są to przede wszystkim metody termiczne i mechaniczne, najczęściej działające w oparciu o proces kawitacji.

Tabela 3. Spodziewane zalety i wady poszczególnych metod dezintegracji osadów [4]

M. dezintegracji	Główne zalety	Główne wady
1	2	3
Enzymatyczna hydroliza z dodatkiem enzymów	<ul style="list-style-type: none"> - łatwość zastosowania; wymagane jest tylko dawkowanie preparatów enzymatycznych, - poprawa odwadnialności osadu, - bardzo niskie koszty inwestycyjne 	<ul style="list-style-type: none"> - wysokie koszty eksploatacyjne preparatów enzymatycznych; - trudna do realizacji w skali laboratoryjnej, a w skali technicznej z uwagi na wysokie dawki preparatów; - dokładny skład produktów enzymatycznych jest zazwyczaj poufny; - optymalne warunki w skali technicznej nie zostały jeszcze przebadane

1	2	3
Mechaniczna dezintegracja (inna niż ultradźwiękowa)	<ul style="list-style-type: none"> - stosowana w skali technicznej, - krótki czas kontaktu, - przy wysokim stopniu dezintegracji poprawa odwadnialności osadu, - w pewnym stopniu kontrola pienienia w WKF, - obniżenie lepkości osadu (łatwiejsze mieszanie i pompowanie) 	<ul style="list-style-type: none"> - zużycie i pogarszanie się urządzeń, - większe zapotrzebowanie polimerów do kondycjonowania/odwadniania osadów, - w niektórych systemach problemy z zatykaniem się przewodów, spowodowane cząstkami włóknistymi, - niskie usunięcie patogenów
Dezintegracja ultradźwiękowa	<ul style="list-style-type: none"> - stosowana w skali technicznej, - kompaktowy układ, - krótki czas kontaktu, - kontrola pienienia w WKF, - brak powstawania odorów 	<ul style="list-style-type: none"> - erozja sonotrod, - okresowa wymiana sonotrod, - wysoki pobór energii, - pogorszenie odwadnialności osadu (przy wysokiej energii)
Termohydrolyza	<ul style="list-style-type: none"> - stosowana w skali technicznej, - poprawa odwadnialności osadu, - inaktywacja patogenów, - efekt synergiczny produkcji biogazu w warunkach mezo-i termofilnych, - przy wysokiej temperaturze zmniejszenie lepkości osadu (łatwiejsze mieszanie i pompowanie) 	<ul style="list-style-type: none"> - problemy z korozją, - powstawanie odorów, - wysoki ładunek zawieszin w odcieku, - niezbędne wysokie stężenie suchej masy osadu dla opłacalności procesu
Dezintegracja mikrofalami	<ul style="list-style-type: none"> - szybkość obróbki, - niskie straty cieplne, - inaktywacja patogenów 	<ul style="list-style-type: none"> - limitująca w skali laboratoryjnej, - proces jeszcze nie w pełni zbadany
Chemiczna (termochemiczna) hydrolyza	<ul style="list-style-type: none"> - stosowana w skali technicznej, - poprawa odwadnialności osadu, - inaktywacja patogenów, - efekt synergiczny produkcji biogazu w warunkach mezo- i termofilnych 	<ul style="list-style-type: none"> - problemy z korozją, - potrzeba neutralizacji pH przed stabilizacją beztlenową (nie zawsze), - powstawanie odorów, - wysokie koszty eksploatacyjne, - wysoki ładunek zawieszin w odcieku, - niezbędne wysokie stężenie suchej masy osadu dla opłacalności procesu
Ozonowanie	<ul style="list-style-type: none"> - stosowane w skali technicznej, - istotne zmniejszenie produkcji osadu, - znaczny wzrost produkcji metanu podczas fermentacji metanowej, - zmniejszenie lepkości osadu 	<ul style="list-style-type: none"> - wysokie koszty inwestycyjne urządzeń, - wysokie koszty eksploatacyjne przy produkcji ozonu, - powstawanie piany, - wzrost stężenia azotu i fosforu w strumieniu powrotnym po odwadnianiu
Utlenianie mocnymi utleniaczami (innymi niż ozon)	<ul style="list-style-type: none"> - częściowa inaktywacja patogenów, - poprawa odwadnialności osadu 	<ul style="list-style-type: none"> - zapotrzebowanie na ciepło dla poprawy wydajności procesu, - zagrożenie bezpieczeństwa (przy użyciu H₂O₂ i niskim pH), - potrzeba neutralizacji po obniżeniu pH
Impulsy elektryczne	<ul style="list-style-type: none"> - układ kompaktowy, - krótki czas kontaktu, - brak powstawania odorów 	<ul style="list-style-type: none"> - erozja elektrod, - wysoki pobór energii, - proces jeszcze nie do końca zbadany

4. OCENA EKONOMICZNA WDROŻENIA DEZINTEGRACJI OSADÓW

Ocenę ekonomiczną wdrożenia ultradźwiękowej dezintegracji osadów w oczyszczalni ścieków przeprowadzono na podstawie kalkulacji opartej o dane zebrane na podstawie doświadczeń i wiedzy inżynierskiej w zakresie technologii ścieków. Podstawowe dane i wskaźniki wyjściowe służące do oceny ekonomicznej przedstawiono w tabeli 4. Przyjęta ilość osadu nadmiernego (docelowo wraz z osadem wstępnym) odpowiadała rzeczywistej komorze fermentacyjnej o pojemności ok. 2000 m³. Po dezintegracji osadu nadmiernego przyjęto poprawę ubytku materii organicznej o 10%, a jednostkowe zapotrzebowanie na energię do procesu dezintegracji ustalono na poziomie 0,20 kWh/kg s.m. osadu.

Tabela 4. Przyjęte parametry i kalkulacja efektów pracy instalacji do ultradźwiękowej dezintegracji osadu

Lp.	Parametr lub wskaźnik jednostkowy	Jednostka	Wartość
1	Ilość osadu nadmiernego do WKF	m ³ /d	50
2	Stopień zagęszczenia osadu do WKF	%	5,0
3	Ładunek s.m. osadu do WKF	kg/d	2500
4	% strumienia dezintegrowanego osadu nadmiernego do WKF	%	50
5	Udział s.m.o. w osadzie do WKF	% s.m.	70
6	Ładunek s.m.o. osadu do WKF	kg/d	1750
7	Stopień przefermentowania bez dezintegracji	%	38
8	Ładunek s.m.o. usuniętej w WKF bez dezintegracji	kg/d	665
9	Stopień przefermentowania po dezintegracji	%	48
10	Ładunek s.m.o. usuniętej po dezintegracji	kg/d	840
11	Jednostkowa produkcja biogazu	m ³ /kg s.m.o. _{us.}	0,6
12	Produkcja biogazu bez dezintegracji	m ³ /d	399
13	Produkcja biogazu po dezintegracji	m ³ /d	504
14	Wzrost produkcji biogazu po dezintegracji	m ³ /d	105
15		%	26,3
16	Energia z 1 m ³ biogazu	kWh/m ³	6,0
17	Przyrost energii brutto zawartej w biogazie	kWh/d	630
18	Sprawność urządzeń energetycznych (agregatów kogeneracyjnych)	%	0,85
19	Przyrost energii netto zawartej w biogazie	kWh/d	536
20	Jednostkowa energia el. na dezintegrację	kWh/kg s.m.	0,2
21	Dobowa energia el. na dezintegrację	kWh/d	250
22	Dobowy zysk energii	kWh/d	286

Na podstawie niniejszego szacunku uzyskano dobowy zysk energii z tytułu dodatkowej produkcji biogazu uzyskanego po wdrożeniu dezintegracji osadów w ilości ok. 280 kWh/d, co przy cenie jednostkowej kilowatogodziny na poziomie 0,70 zł, oznacza zysk o blisko 200 zł/d. Oczywiście powyższa analiza nie obejmuje szeregu innych czynników partycypujących w ogólnych kosztach związanych z pracą instalacji do dezintegracji osadów takich jak: poprawa odwadnialności osadów po stabilizacji beztlenowej (w tym transport ustabilizowanych osadów ściekowych), poprawa właściwości reologicznych osadu, ładunek powrotny uwolnionych związków biogenych po dezintegracji, a także koszty związane z eksploatacją samej instalacji do dezintegracji (sonifikacji) osadów. Na tle przeprowadzonej kalkulacji wdrożenia ultradźwiękowej dezintegracji osadów dla kontrastu pokazano wyniki uzyskane dla innych oczyszczalni ścieków (Darmstadt, Freising, Bamberg w Niemczech, Welsberg Monguelfo we Włoszech i Ulu Pandan w Singapurze) wraz parametrami określającymi charakterystyczne wielkości. Analizując informacje zawarte w tabeli 5 można stwierdzić, że wykonana kalkulacja nie odbiega od innych rezultatów uzyskanych w pełnej skali technicznej, co potwierdza słuszność przyjętych założeń i podejścia do problemu. Na uwagę zasługuje również, w niektórych oczyszczalniach, bardzo niska energia wejściowa do procesu dezintegracji osadów wynosząca nawet poniżej 0,10 kWh/kg s.m.

Tabela 5. Parametry eksploatacyjne i osiągnięte efekty pracy instalacji do ultradźwiękowej dezintegracji osadów w 5 wybranych oczyszczalniach ścieków [5]

Parametr	Jedn.	Darmstadt/ Eberstadt	Welsberg Monguelfo	Freising	Bamberg	Ulu Pan- dan
Wielkość oczyszczalni	RLM	35000	30000	65000	330000	~ 700000
Liczba sond	-	5	4	15	10	5
Moc urządzeń dezint.	kW	6	4	-	10	30
Czas sonifikacji	min.	120	300	-	1,12	0,025
% strumienia dezintegrowanego osadu	%	30–40	50–60	30–40	30→80	100
Strumień osadu dezintegrowanego	m ³ /h	18	7	12	75	200
Sucha masa osadu	g/dm ³	55	55	50-60	58	16,3
Udział s.m.o.	% s.m.	73	80	71	78	74
Wejściowa energia sonifikacji	kWh/kg s.m.	0,30	0,35	0,11	0,05	0,09
Dzienna wejściowa energia sonifikacji	kWh/d	295	139	72	194	288
Przyrost produkcji biogazu, dm ³ /g s.m.o.	%	24	28	11	-	45
Wzrost ubytku s.m.o.	%	14	12	5	32	30
Dzienny zysk energii	kWh/d	381	281	190	2815	627
Ogólny bilans energii	kWh/d	84	142	118	2621	339

5. PODSUMOWANIE

Współczesne trendy w technologii oczyszczania ścieków i przetwarzania osadów ściekowych skupiają się przede wszystkim na redukcji energochłonnych kosztów eksploatacyjnych zmierzających ku samowystarczalności energetycznej oczyszczalni ścieków. Jednym z takich działań może być dezintegracja osadu nadmiernego przed procesem stabilizacji beztlenowej. Jak pokazano w pracy pozostałe metody intensyfikacji produkcji biogazu nie zawsze są możliwe do wdrożenia, dlatego biorąc pod uwagę możliwe oszczędności, wstępna obróbka osadów może stanowić nie tylko dobrą praktykę, ale również konieczność w świetle zmian polityki energetycznej kraju. Przeprowadzona analiza, w oparciu o realistyczne założenia, pokazuje słuszność takiego rozwiązania. Dodatkowym argumentem w dyskusji nad stosowaniem procesu dezintegracji osadów może być rygorystyczne prawo, które zakazuje składowania osadów nieustabilizowanych lub słabo ustabilizowanych. Dezintegracja osadu nadmiernego może również stanowić rozwiązanie problemu zagospodarowania osadów w oczyszczalniach, w których z uwagi na uproszczony układ (bez sedimentacji wstępnej) nie rozważano do tej pory poprawy bilansu energetycznego poprzez dobową zamkniętej komory fermentacyjnej wraz z odzyskiem biogazu.

LITERATURA

- [1] APPELS L., BAEYENS J., DEGREVE J., DEWIL R., *Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge*, Progress in Energy and Combustion Science, 2008, Vol. 34, 755-781.
- [2] CARRERE H., DUMAS C., BATTIMELLI A., BATSTONE D.J., DELGENES J.P., STEYER J.P., FERRER I., *Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review*, Journal of Hazardous Materials, 2010, Vol. 183, 1-15.
- [3] ESPOSITO G., FRUNZO L., GIORDANO A., LIOTTA F., PANICO A., PIROZZI F., *Anaerobic co-digestion of organic wastes*, Reviews Environmental Science and Biotechnology, 2012, Vol. 11, 325-341.
- [4] FOLADORI P., ANDREOTTOLA G., ZIGLIO G., *Sludge Reduction Technologies in Wastewater Treatments Plants*, IWA Publishing, London 2010.
- [5] GIANICO A., GALLIPOLI A., BRAGUGLIA C.M., MININNI G., *State of the art and perspectives of ultrasound application for sewage sludge processing*. 11th IWA Specialized Conference on Design, Operation and Economics of Large Wastewater Treatment Plants 4-8 September 2011, Budapest.
- [6] GUPTA P., SINGH R.S., SACHAN A., VIDYARTHI A.S., GUPTA A., *A re-appraisal on intensification of biogas production*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, Vol. 16, 4908-4916.
- [7] HANJIE Z., *Sludge treatment to increase biogas production*. Trita-LWR Degree Project 10-20, Stockholm 2010.
- [8] KHALID A., ARSHAD M., ANJUM M., MAHMOOD T., DAWSON L., *The anaerobic digestion of solid organic waste*, Waste Management, 2011, Vol. 31, 1737-1744.

- [9] MINISTERSTWO ŚRODOWISKA, *Strategia rozwoju energetyki odnawialnej*, Warszawa, wrzesień 2000.
- [10] MIODOŃSKI S., ISKRA K., *Mezofilna fermentacja mieszaniny komunalnych osadów ściekowych z wybranymi odpadami przemysłowymi – etap I*, Raport z badań statutowych, Instytut Ochrony Środowiska – PIB Oddział we Wrocławiu 2008.
- [11] PODEWORNA J., UMIEJEWSKA K., *Technologia osadów ściekowych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2008.
- [12] SIEGER R., BRADY P., DONOVAN J., SHEA T. and team, *High Performance Anaerobic Digestion*, Bioenergy Subcommittee, Working Document 2004.
- [13] TCHOBANOGLIOUS G., BURTON F.L., STENSEL H.D., *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. Metcalf & Eddy Inc., 3rd Edition, 2003 McGraw-Hill, New York.
- [14] *Ustawa Prawo Energetyczne* z dnia 10 kwietnia 1997 r. z późn. zmianami (Dz. U. z 2012 r., poz. 1059 oraz z 2013 r. poz. 984 i poz. 1238).

DISINTEGRATION OF WASTE ACTIVATED SLUDGE – A GOOD PRACTICE OR NECESSITY?

The continual development of urban agglomerations coupled with greater attention for the environment makes the problem of disposal of sewage sludge one of the important for users of municipal wastewater treatment plants (WWTPs). In consideration of large scale of the problem there are a few gaining appreciation methods of the intensifying biological sludge stabilization processes. The basic benefit of these techniques is higher biogas production which is a valuable fuel from unconventional sources. One of the interesting solutions, in addition to co-digestion and modifications in the way of the methane fermentation, is the disintegration process of excess sludge that is being directed into digesters. In this paper was presented the basic advantages and limitations of the methods used to intensify of the anaerobic digestion and made characteristics of the sludge disintegration process with distinguishing attention to the specifics of techniques of disintegration. Based on the operating experiences has been made calculation of the implementation of installation to ultrasonic disintegration of waste activated sludge in the medium-sized wastewater treatment plants. The economic assessment of implementation has been shown potential benefits as surplus produced of energy by more than 280 kWh/d.

Sylwia JANISZEWSKA, Andrzej JODŁOWSKI*

WPLYW ELEKTROKOAGULACJI NA ELIMINACJĘ *E. COLI* Z SZAREJ WODY PODCZAS DEZYNFEKCJI PODCHLORYNEM SODU

W artykule przedstawiono wyniki badań nad eliminacją bakterii *E. coli* podczas oczyszczania szarej wody powstającej podczas kąpieli. Szarą wodę oczyszczano stosując metodę elektrokoagulacji i filtracji, a dezynfekcję przeprowadzono z użyciem podchlorynu sodowego. Całkowite usuwanie bakterii *E. coli* uzyskano w wyniku zastosowania elektrokoagulacji przy gęstości prądu 10,9 mA/cm² w czasie 60 minut oraz dawki chloru 0,5 mg/dm³ przy czasie kontaktu 60 minut.

1. WSTĘP

Zastosowanie dualnych instalacji wodociągowo-kanalizacyjnych w budynkach stwarza możliwość segregacji powstających strumieni wód zużytych. Woda czarna powstająca w toaletach musi być odprowadzana do miejskiego lub lokalnego systemu kanalizacyjnego, natomiast woda szara powstająca m.in. podczas mycia i prania, a więc woda zużyta o znacznie mniejszym stopniu zanieczyszczenia, może zostać powtórnie wykorzystana po poddaniu jej odpowiedniemu procesowi oczyszczania. Odzyskana woda może zostać wykorzystana do spłukiwania toalet, utrzymania czystości, nawadnianiu terenów zielonych itp. Dużą popularnością w systemach oczyszczania szarej wody stosowanych na świecie na obszarach o intensywnej zabudowie cieszą się urządzenia wykorzystujące technologie membranowe, głównie biologiczne reaktory membranowe (MBR) [7,9]. Ich stosowanie wymaga jednak znacznych nakładów inwestycyjnych oraz powoduje konieczność ponoszenia istotnych kosztów eksploatacyjnych. Procesem wykorzystywanym dotychczas w niewielkim stopniu w oczyszczaniu szarej wody jest elektrokoagulacja (EK) [8]. Zapewnia ona znaczny

* Politechnika Łódzka, Instytut Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych, 90-924 Łódź, al. Politechniki 6

stopień usuwania zanieczyszczeń występujących w szarej wodzie, w tym także umożliwia uzyskanie określonego stopnia eliminacji mikroorganizmów. Należy jednak wziąć pod uwagę, że podobnie jak w przypadku innych technik zaawansowanego oczyszczania ścieków niezbędną, operacją zapewniającą bezpieczeństwo sanitarne odzyskanej wody jest dezynfekcja. Zanieczyszczenie mikrobiologiczne szarej wody stwarza potencjalne ryzyko zdrowotne podczas jej powtórnego wykorzystania [3].

Jako cel pracy przyjęto określenie stopnia usuwania bakterii *Escherichia coli* z szarej wody o niskim stopniu zanieczyszczenia. W badaniach poddano oczyszczaniu wodę odprowadzaną z wanny kąpielowej. Jako środek dezynfekcyjny zastosowano podchloryn sodu, a operacją poprzedzającą dezynfekcję była elektrokoagulacja z wykorzystaniem elektrody glinowej.

2. METODYKA BADAŃ

2.1. SZARA WODA WYKORZYSTANA W BADANIACH

Przedmiotem badań była woda powstająca podczas kąpieli w wannie. W toku tej czynności użyto szamponu i odżywki do włosów GLISS KUR firmy Schwarzkopf oraz żelu pod prysznic Senses firmy AVON. Przed kąpielą wannę umyło mleczkiem do czyszczenia CIF. Wodę po kąpieli pobrano do pojemnika 20 dm³ i przewieziono do laboratorium. Charakterystykę fizyczno-chemiczną szarej wody wykorzystanej w badaniach przedstawiono w tabeli 1.

2.2. REALIZACJA PROCESU ELEKTROKOAGULACJI

W badaniach wykorzystano elektrolizer typu EP-4 (Sp. Pracy Metalowców „Nysa”) umożliwiający regulację natężenia prądu stałego. Urządzenie było wyposażone w mieszadło magnetyczne zapewniające dobre warunki hydrodynamiczne przebiegu procesu. Jako komorę reakcyjną zastosowano zlewkę laboratoryjną o pojemności 600 cm³. Objętość cieczy poddawanej oczyszczaniu wynosiła 500 cm³. W cieczy zanurzone zostały elektrody aluminiowe o ogólnej efektywnej powierzchni 27,5 cm². Odległość pomiędzy elektrodami wynosiła 10 mm. Proces prowadzono bez korekty odczynu. Czasy trwania procesu EK zmieniano w granicach od 5 do 60 minut. Proces prowadzono stosując gęstości prądu 2,9 mA/cm², 3,6 mA/cm² oraz 10,9 mA/cm². Ciecz uzyskaną w wyniku przeprowadzenia reakcji o określonym czasie trwania poddawano filtracji z wykorzystaniem sączka bibułowego. Proces przebiegał w temperaturze 20±0,2 °C.

Tabela 1. Charakterystyka surowej szarej wody pochodzącej z kąpieli oraz oczyszczonej metodą elektrokoagulacji-filtracji.

Wskaźniki	Woda surowa	Woda po elektrokoagulacji
ChZT, mg O ₂ /dm ³	380	60
OWO, mg O ₂ /dm ³	18	12
Mętność, NTU	8,7	2,5
pH	8,2	9,3
Bakterie <i>E. coli</i> , jtk/100 cm ³	4,2·10 ⁵	6,0·10 ⁴
Azot ogólny, mg N/dm ³	1,0	0,4
Detergenty anionowe, mg/dm ³	175	24
Detergenty niejonowe, mg/dm ³	0,2	0,0

2.3. SPOSÓB BADAŃ NAD SKUTECZNOŚCIĄ DEZYNFEKCJI Z UŻYCIEM PODCHLORYNU SODU

W procesie dezynfekcji wykorzystano podchloryn sodu o stężeniu 2,16 mg Cl₂/dm³. Zastosowano dawki chloru z przedziału 0,5-6,5 mg Cl₂/dm³. Dezynfekcję prowadzono w kolbach szklanych o pojemności 500 cm³. Objętość próbek wody poddawanej chlorowaniu wynosiła 250 cm³. Dezynfekcję prowadzono przy pH 7 dokonując korekty z użyciem HCl i NaOH. Po wprowadzeniu środka dezynfekcyjnego próbki wymieszano i pozostawiono w zaciemnionym miejscu. Czas przebiegu procesu wynosił od 5 do 60 minut. Po określonym czasie dezynfekcji pobierano próbkę wody w celu oznaczenia chloru pozostałego, a następnie przerywano reakcję dodając 1 cm³ roztworu tiosiarczanu sodowego w celu późniejszego określenia liczebności bakterii *E. coli*. Chlorowanie prowadzono w temperaturze 20±0,2°C.

2.4. ZASTOSOWANE METODY ANALITYCZNE

Bakterie grupy *E. coli* typu termotolerancyjnego przyjęto jako wskaźnik zanieczyszczenia fekalnego szarej wody. Termotolerancyjne bakterie grupy *coli* (typu kałowego) to głównie szczepy *Escherichia coli* oraz nieliczne szczepy z rodzajów *Enterobacter*, *Citrobacter* i *Klebsiella*, które są zdolne do fermentacji laktozy w temperaturze 44-45°C. Liczebność bakterii oznaczano dokonując posiewu wgłębnego z wykorzystaniem podłoża chromogennego TBX-agar (<http://www.btl.com.pl/produktopis/37/1/468/>) według normy ISO 16649-2 dostosowanej do badania próbek wody. Agar TBX służy do wykrywania i oznaczania liczby β-glukuronidazo-dodatnich *E. coli*. Obecny w podłożu chromogen 5-bromo-4-chloro-indolilo β-D-glukuronid jest absorbowany przez komórki *E. coli* i rozkładany przez wewnątrzkomórkowy enzym glukuronidazę tych bakterii na barwny kompleks i glu-

kuronid, dzięki czemu *E. coli* rozwija się na podłożu TBX w postaci niebiesko-zielonych kolonii. Badaną wodę (objętość 1 cm³) umieszczano na szalce Petriego i zalewano pożywką TBX o temperaturze 44-47 °C. Wymieszany materiał z pożywką pozostawiono do zestalenia, umieszczając płytki Petriego w pozycji horyzontalnej. Próbkę z surową szarą wodą wprowadzano na szalki w stosunku 1:1 oraz rozcieńczono w stosunku 1:10. Próbkę szarej wody po elektrokoagulacji i filtracji nie rozcieńczano ze względu na niewielką liczebność bakterii w badanej wodzie. Przygotowane próbki inkubowano w cieplarni w temperaturze 44 °C przez 24 h w celu namnożenia bakterii. Po inkubacji zliczano wyrosłe kolonie i określano liczbę jednostek tworzących kolonie (jtk) w 100 cm³.

ChZT szarej wody oznaczono metodą dwuchromianową na podstawie normy PN-ISO 6060:20. Stężenie OWO i N_{og} określono wykorzystując analizator IL 550 TOC-TN firmy Hach-Lange. Pomiaru pH dokonywano przy użyciu pH-metru CP-505 firmy Elemetron. Mętność oznaczano wykorzystując mętnościomierz HACH 2100N IS TURBIDIMETER. Detergenty anionowe oznaczano według normy PN-EN 903:2002 przy użyciu błękitu metylenowego, a podczas oznaczania detergentów niejonowych wykorzystano procedurę przewidzianą normą PB/FCH/28/B:13.03.2009. W oznaczeniach kolorymetrycznych wykorzystano spektrofotometr UV-Vis U-2001 firmy Hitachi. Stężenie chloru pozostałego oznaczano metodą ortotolidynową według normy PN-ISO 7393-2: 2011.

3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

3.1. CHARAKTERYSTYKA SZAREJ WODY WYKORZYSTYWANEJ W BADANIACH

Szara woda powstała podczas kąpieli cechowała się znaczną zawartością detergentów, głównie anionowych (tabela 1). Stwierdzono wysoką wartość wskaźnika ChZT i stosunkowo niskie stężenie ogólnego węgla organicznego (OWO). Stosunek ChZT/OWO wynosił nieco ponad 20. Woda zużyta podczas kąpieli charakteryzowała się także niewielką zawartością związków azotowych. Odczyn zużytej wody był niemal obojętny. Wartości badanych wskaźników fizyczno-chemicznych zestawione w tabeli 1 układały się w przedziałach podanych w pracy [4].

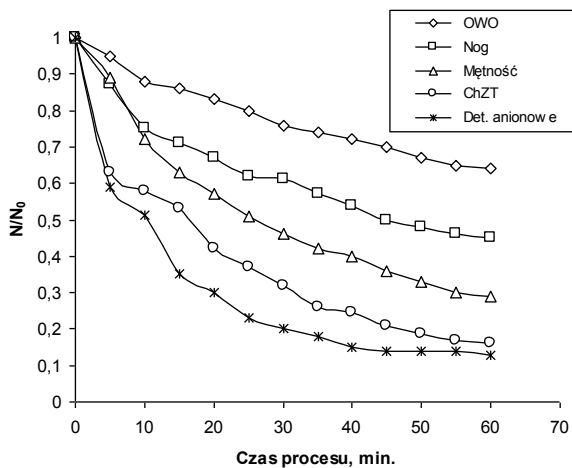
W surowej szarej wodzie stwierdzono obecność bakterii *E. coli*. Bakterie wskaźnikowe (bakterie z grupy *coli*, *Escherichia coli* i enterokoki) są wykrywane w szarej wodzie, co świadczy o możliwości występowania bakterii chorobotwórczych (*Salmonella*, *Campylobacter*), pierwotniaków (*Cryptosporidium*, *Giardia*) i wirusów (*rotavirus*, *Norovirus*) [10]. W pracy [1] zwrócono uwagę, że w szarej wodzie mogą występować również patogeny (*Pseudomonas aeruginosa*, *Legionella pneumophila*). W pracy [4] podano, że liczebność bakterii grupy *coli* w szarej wodzie pochodzącej

z kąpieli może wynosić od 10 do $2,4 \times 10^7$ w 100 cm^3 , a bakterii fekalnych grupy *coli* od 0 do $3,4 \times 10^5$ w 100 cm^3 . Liczebność bakterii *E. coli* w szarej wodzie będącej przedmiotem badań oszacowano na $4,2 \times 10^5$ jtk/ 100 cm^3 wykorzystując metodykę opartą na zastosowaniu podłoża TBX. Metodę oznaczania liczebności bakterii *E. coli* z wykorzystaniem agaru TBX zastosowano także w pracy poświęconej oczyszczaniu szarej wody pochodzącej z gospodarstwa domowego z użyciem bioreaktora o przepływie pionowym z recyrkulacją [5]. Podana w tej pracy liczebność *E. coli* w surowej wodzie odprowadzanej z gospodarstwa domowego wynosiła $6,4 \times 10^4$ jtk/ 100 cm^3 .

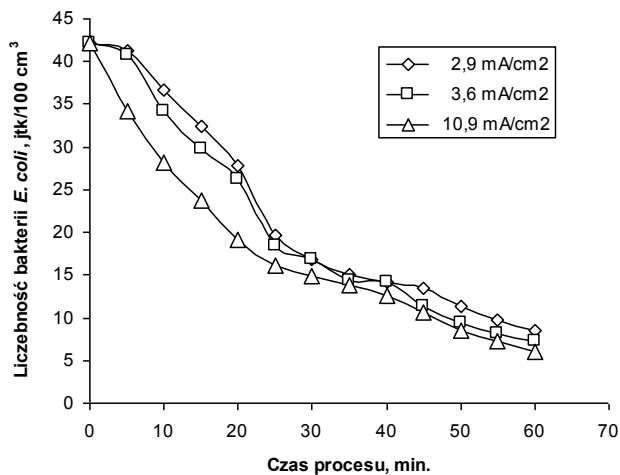
3.2. OCZYSZCZANIE SZAREJ WODY Z ZASTOSOWANIEM ELEKTROKOAGULACJI I FILTRACJI

Elektrokoagulacja jest prostą i skuteczną metodą oczyszczania wielu rodzajów ścieków zawierających koloidy, surfaktanty, emulsje olejowe, a także zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne, które mogą ulegać koagulacji. Proces opiera się na generowaniu koagulantu *in situ* w wyniku rozpuszczania anody glinowej lub żelazowej w wyniku zastosowania prądu stałego. Reakcją elektrochemiczną w przypadku użycia anody glinowej jest powstawanie kationu Al^{+3} , który hydrolizuje tworząc monomeryczne i polimeryczne wodorotlenki. W wyniku przeprowadzonej elektrokoagulacji i filtracji stwierdzono znaczne zmniejszenie wartości kontrolowanych wskaźników zanieczyszczenia. Skuteczność procesu w zależności od czasu jego trwania przedstawiono na rys. 1. Najlepsze wyniki uzyskano po zastosowaniu prądu o gęstości $10,9 \text{ mA/cm}^2$ i po 60 minutach trwania procesu. Obniżenie wartości wskaźnika ChZT po 60 minutach wyniosło 84%, a stężenie detergentów anionowych zmniejszyło się o 87%. Wartość ChZT oczyszczonej szarej wody obniżyła się do poziomu $60 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Mętność uległa zmniejszeniu o nieco ponad 70%. Mętność szarej wody oczyszczonej w procesie elektrokoagulacji i filtracji wyniosła 2,5 NTU. Zmniejszeniu uległo także stężenie azotu ogólnego (55%). Najmniejszą skuteczność zastosowanego sposobu oczyszczania odnotowano w przypadku OWO, ponieważ wyniosła ona jedynie 36%.

Na rys. 2 przedstawiono zmiany liczebności przeżywających bakterii *E. coli* w zależności od czasu trwania procesu elektrokoagulacji. Stopień eliminacji bakterii *E. coli* był zbliżony do stopnia obniżenia wartości wskaźników fizykochemicznych, głównie ChZT. Najwyższą skuteczność eliminacji bakterii *E. coli* (86%) uzyskano przy największej zastosowanej gęstości prądu ($10,9 \text{ mA/cm}^2$) i najdłuższym czasie prowadzenia procesu (60 min). Stopień eliminacji bakterii *E. coli* przy najmniejszej zastosowanej gęstości prądu ($2,9 \text{ mA/cm}^2$) po tym samym czasie trwania procesu wyniósł 80%.



Rys. 1. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń z szarej wody podczas elektrokoagulacji (gęstość prądu $10,9 \text{ mA/cm}^2$)

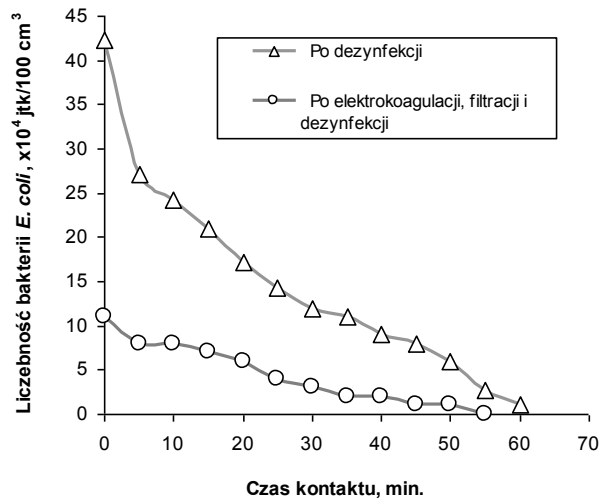


Rys. 2. Skuteczność usuwania bakterii *E. coli* z szarej wody podczas elektrokoagulacji (gęstość prądu $10,9 \text{ mA/cm}^2$)

Niezależnie od zastosowanej gęstości prądu można było badany przedział czasu podzielić na dwie części. W pierwszej, trwającej 25-30 minut, zaobserwowano szybki spadek liczebności przeżywających *E. coli* i nieco wolniejszy w drugiej części procesu. Można także zauważyć, że przy mniejszych gęstościach prądu nastąpiło pewne opóźnienie w eliminacji bakterii.

3.3. DEZYNFEKCJA SZAREJ WODY OCZYSZCZONEJ Z ZASTOSOWANIEM ELEKTROKOAGULACJI I FILTRACJI

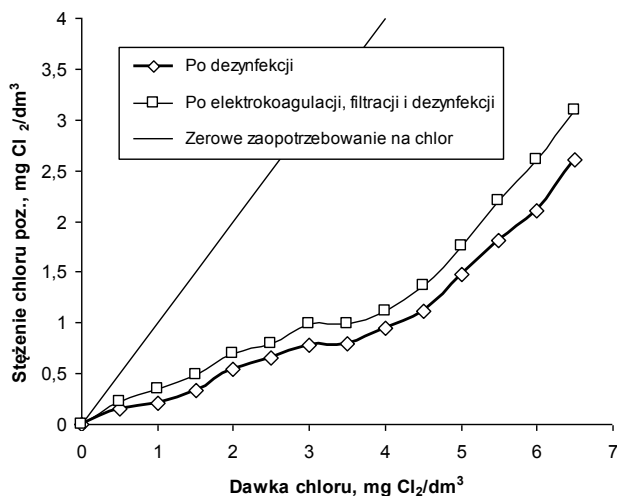
Chlor jest jednym z najczęściej stosowanych środków podczas dezynfekcji szarej wody [6,12]. Obecność substancji organicznych i nieorganicznych w wodzie zwiększa zapotrzebowanie na chlor [11]. Sugeruje się, że substancje organiczne występujące w wodzie zapewniają ochronę bakteriom przed ich dezaktywacją [13]. Organiczne substancje koloidalne mogą stanowić dla mikroorganizmów koloid ochronny, a tym samym hamować odkażające działanie chloru. Chlor ma jednak zdolność przenikania do komórek mikroorganizmów pomimo występowania substancji organicznych [2]. Na Rys. 3 przedstawiono porównanie eliminacji bakterii *E. coli* z surowej szarej wody w wyniku chlorowania oraz z wody oczyszczonej w procesie elektrokoagulacji i filtracji. Elektrokoagulacja z późniejszą filtracją wpłynęły na zmniejszenie liczebności komórek *E. coli*, co przyniosło możliwość skrócenia czasu skutecznej dezynfekcji.



Rys. 3. Liczebność bakterii *E. coli* w zależności od czasu kontaktu podczas dezynfekcji przy zastosowaniu dawki $0,5 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$

Eliminacja 99% bakterii *E. coli* z surowej szarej wody wymagałaby czasu przekraczającego 60 minut, natomiast po zastosowaniu oczyszczania w przyjętych warunkach elektrokoagulacji i filtracji uzyskano pełne usuwanie bakterii *E. coli* w czasie ok. 55 minut. Należy jednak zwrócić uwagę, że zastosowanie oczyszczania w postaci elektrokoagulacji i filtracji nie zapewniło istotnego usuwania rozpuszczonych substancji organicznych. Stosunkowo niski stopień eliminacji związków oznaczanych w postaci OWO dał o sobie znać podczas dezynfekcji. Na Rys. 4 przedstawiono zależność stężenia chloru pozostałego od dawki chloru wprowadzanego w dawkach od

0,5 do 6,5 mg Cl_2/dm^3 do surowej szarej wody i szarej wody poddanej oczyszczaniu metodą elektrokoagulacji przy czasie kontaktu 60 minut. Stężenie chloru pozostałego było większe w przypadku wody oczyszczonej, jednak różniło się znacznie od stężenia chloru dla wody pozbawionej zapotrzebowania na chlor. Widać także, że w wodzie oczyszczonej pozostały związki azotowe, które wpłynęły na przebieg krzywej chlorowej.



Rys. 4. Stężenie chloru pozostałego w zależności od dawki chloru przy czasie kontaktu 60 min

4. WNIOSKI

1. Stwierdzono, że w szarej wodzie pochodzącej z kąpieli występowały bakterie *E. coli* o liczebności $4,2 \times 10^5$ jtk/ 10 cm^3 .
2. Stopień usuwania bakterii *E. coli* z szarej wody w wyniku zastosowania elektrokoagulacji prowadzonej z wykorzystaniem elektrody glinowej przy gęstości prądu $10,9 \text{ mA}/\text{cm}^2$ w czasie 60 minut wyniósł ok. 86%.
3. Całkowite usunięcie bakterii *E. coli* z szarej wody oczyszczonej w wyniku elektrokoagulacji i filtracji wymagało przeprowadzenia dezynfekcji z użyciem podchlorynu sodowego w dawce $0,5 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$ przy czasie kontaktu ok. 60 minut.

LITERATURA

- [1] BRIKS R., COLBOURNE J., HILLS S., HOBSON R., *Microbiological water quality in a large in-building, water recycling facility*, Water Science Technology, 2004, 50 (2), 165–172.
- [2] DIETRICH J.P., BASAGAOLU H., LOGE F.J., GINN T.R., *Preliminary assessment of transport processes influencing the penetration of chlorine into wastewater particles and the subsequent inactivation of particle-associated organisms*, Water Research, 2003 37, 139–149.
- [3] DIXON A.M., BUTLER D., FEWKES A., *Guidelines for greywater re-use: Health Issues*. J.CIWEM. 1999,13(10),322-326.
- [4] ERIKSSON E., AUFFARTH K., HENZE M., LEDNIN A., *Characteristics of grey wastewater*. Urban Water, 2002, 4, 85–104.
- [5] GROSS A., KAPLAN D., BAKER K., *Removal of chemical and microbiological contaminants from domestic greywater using a recycled vertical flow bioreactor (RVFB)*, Ecological Engineering, 2007, 3, 1107–1114.
- [6] JEFFERSON B., PALMER A., JEFFREY P., STUETZ R., JUDD S., *Grey water characterisation and its impact on the selection and operation of technologies for urban reuse*, Water Science and Technology, 2004, 50, 2.
- [7] LESJEAN B., GNIRSS R., *Grey water treatment with a membrane bioreactor operated at low SRT and Low HRT*. Desalination. 2006,199,432-434.
- [8] LIN C.J., LO A.L., KUO C.Y., WU C.H., *Pilot-scale electrocoagulation with bipolar aluminum electrodes for on-site domestic greywater reuse*. Jour. Env. Eng. 2005,131(3),491-495.
- [9] MERZ C., SCHEUMANN R., EI HAMOURI B., KRAUME M., *Membrane bioreactor technology for the treatment of greywater from a sports and leisure club*. Desalination, 2007, 215, 37-43.
- [10] OTTSON J., STENSTRÖM T.A., *Faecal contamination of greywater and associated microbial risks*, Water Research, 2003, 37 (3), 645–655.
- [11] WINWARD G. P., AVERY L.M., STEPHENSON T., JEFFERSON B., *Chlorine disinfection of grey water for reuse: Effect of organics and particles*, Water Research, 2008, 42, 483-491.
- [12] WINWARD G. P., AVERY L.M., STEPHENSON T., JEFFERSON B., *Essential oils for the disinfection of grey water*, Water Research, 2008, 42, 2260-2268.
- [13] VIRTO R., MANAS P.A., IVAREZ I., CONDON S., RASO J., *Membrane damage and microbial inactivation by chlorine in the absence and presence of a chlorine-demanding substrate*, Applied Environmental Microbiology, 2005, 71 (9), 5022–5028.

EFFECT OF ELECTROCOAGULATION ON *E. COLI* REMOVAL FROM GREY WATER DURING SODIUM HYPOCHLORITE DISINFECTION

Results of the studies on the elimination of bacteria *E. coli* during the treatment of gray water coming from the bathtub are presented in the article. The gray water was purified using the electrocoagulation-filtration method, and disinfection carried out by sodium hypochlorite. Complete removal of *E. coli* was achieved when the current density of 10.9 mA/dm³ during electrocoagulation lasting 60 minutes and the chlorine dosage of 0.5 mg/dm³ within 60 minutes of contact time were used.

Katarzyna JAWOREK, Marianna CZAPLICKA, Marta BĄK *

OZNACZANIE WYBRANYCH ZWIĄZKÓW ARSENOORGANICZNYCH ZA POMOCĄ WYSOKOSPRAWNEJ CHROMATOGRAFII CIECZOWEJ I CHROMATOGRAFII GAZOWEJ

W pracy przedstawiono dwie metodyki jednoczesnego oznaczania wybranych związków arsenoorganicznych (AO) z zastosowaniem: (i) wysokosprawnej chromatografii ciekowej (HPLC) z detektorem z matrycą diodową (DAD) oraz (ii) chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC/MS) Opracowane metodyki charakteryzują się dużą czułością i selektywnością. Dla procedury oznaczania kwasu monometyloarsenowego (MMA), kwasu dimetyloarsenowego (DMA), kwasu fenylarsenowego (PAA), kwasu p-azanilowego (p-AsA), roksarsonu (ROX) i nitarsonu (NITR) w próbkach wodnych techniką wysokosprawnej chromatografii ciekowej połączonej z ekstrakcją do fazy stałej (SPE) otrzymano następujące wartości parametrów metrologicznych: odzyski dla badanych związków mieściły się w zakresie od 96 do 100%, natomiast wartość współczynnika zmienności nie przekroczyła 6,8% niezależnie od stężenia związków OA, precyzja pośrednia metody analitycznej mieściła się w zakresie 0,5–16,7%. Granice oznaczalności badanych analitów wynosiły od 1,24 µg/l do 0,07 mg/l. Dla procedury oznaczania MMA, DMA, PA, ROX i NITR w próbkach wody techniką chromatografii gazowej powtarzalność metody analitycznej mieściła się w zakresie 4,9–25,8%, a granice oznaczalności od 3,5 µg/l do 18,1 mg/l.

1. WSTĘP

Arsen jest jednym z najbardziej toksycznych pierwiastków występujących w środowisku. Przyczyny jego zwiększonego stężenia mogą być wynikiem czynników pochodzenia naturalnego jak i antropogenicznego, związanego z obecną i realizowaną w przeszłości działalnością gospodarczą i przemysłową człowieka. W skorupie ziemskiej arsen występuje w ilościach śladowych, a problemy z naturalnym zanieczyszczeniem środowiska występują w rejonach z formacjami geologicznymi bogatymi w ten pierwiastek. Ługowanie arsenu z minerałów w wyniku procesów biotycznych i abiotycznych prowadzi do zanieczyszczenia wód gruntowych i podziemnych. Jed-

nakże, zanieczyszczenie środowiska arsenem i jego związkami spowodowane jest przede wszystkim działalnością przemysłową tj.: wydobywaniem kopalin [2], metalurgią metali nieżelaznych [5], stosowaniem nawozów sztucznych [1, 2, 4, 9, 11, 12, 14, 16, 18-22] oraz spalaniem paliw kopalnych. Z powodu szerokiego zastosowania arsenu w przemyśle i rolnictwie związki tego pierwiastka zanieczyszczają gleby [3, 13, 15, 20], osady [18, 19, 21], wody powierzchniowe i podziemne, a w końcowym etapie przedostają się do łańcucha pokarmowego [8, 9, 16, 22]. Różnorodne związki arsenoorganiczne (AO) produkowane w skali przemysłowej, znajdują zastosowanie, jako herbicydy, środki owadobójcze, grzybobójcze i dodatki do pasz [2, 20] - jako przykład można podać fenolowe związki arsenu, takie jak kwas p-arsanilowy i roksarson [2, 19, 21]. Substancje te wykorzystywane są do kontroli biegunki (u świń) oraz wzrostu stopnia względnego przyrostu masy ciała (u świń oraz kurczaków). Karbarson i nitrason działają, jako antyhistaminy w stosunku do kurcząt [18], po spożyciu, bardzo małe ilości tych związków pozostają w mięsie kurcząt - zgodnie z wytycznymi FDA (Food and Drug Administration) jest to 0,5 ppm arsenu [22]. Z uwagi na fakt, iż powyższe substancje w większości nie ulegają metabolizmowi w organizmach żywych, dużym zagrożeniem dla środowiska naturalnego staje się obornik wykorzystywany w procesie uzdatniania pól uprawnych [8, 16]. Ściółka brojlerów karmionych paszą z dodatkiem roksarsonu zawiera od 15 do 30 ppm arsenu, w formie niemetabolizowanego roksarsonu, kwasu 4-hydroksyfenyloarsenowego (4 - HPA), nieorganicznych i metylowych związków tego pierwiastka [11]. Wpływ związków OA na środowisko może być znaczny w szczególności w regionach geograficznych, w których zastosowanie znajduje ściółka zanieczyszczona arsenem. Bardzo wiele związków fenylloarsenowych było wykorzystywanych, jako broń chemiczna. Clark I i Clark II oraz Adamsyt są silnymi substancjami drażniącymi nazywanymi często sternitami - czyli środkami wywołującymi kichanie i kaszel. Pfiffikus działa toksycznie na drogi oddechowe i skórę, natomiast Luizyt ma właściwości silnie parzące. Analiza bojowych środków chemicznych, ich prekursorów oraz produktów rozkładu, jest ważnym elementem kontroli wspierającym Konwencję o Zakazie Broni Chemicznej [17]. Fenylloarsenowe związki, jako bojowe środki chemiczne były produkowane w dużych ilościach w czasie I i II wojny światowej. Po II wojnie światowej zakłady produkcyjne zostały zniszczone, a bojowe środki chemiczne zostały zatopione w Morzu Północnym i Morzu Bałtyckim lub złożone w zakładach produkcyjnych [10]. Jest możliwe, że środki te lub produkty ich rozkładu mogą powodować zanieczyszczenie środowiska i problemy zdrowotne, dlatego też rekultywacja gruntów oraz wód związanych z produkcją bojowych środków chemicznych, wymaga analizy pozostałości tych związków i produktów ich rozkładu w środowisku.

Obecnie niewiele wiadomo o przemianach związków arsenoorganicznych oraz produktach ich transformacji w środowisku. Istnieje potrzeba poszerzenia wiedzy na temat mechanizmów rozkładu związków AO oraz konieczność opracowania metod analitycznych umożliwiających monitorowanie zanieczyszczeń oraz dalszych prze-

mian tych substancji. Analiza danych literaturowych z zakresu metod oznaczania związków arsenoorganicznych prowadzi do wniosku, że dostępne procedury analityczne charakteryzują się ograniczoną ilością oznaczanych organicznych związków arsenu i sprowadzają się głównie do oznaczania kwasów monometyloarsenowego i dimetyloarsenowego. Dlatego też, aby wykonać analizę specyficzną organicznych związków arsenu konieczne jest opracowanie nowych i optymalizacja istniejących metod analitycznych.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. ODCZYNNIKI I WZORCE

Do badań wykorzystano następujące odczynniki chemiczne (POCH S. A., Gliwice, Polska): octan sodu cz.d.a., kwas mrówkowy 85% cz.d.a., diwodorofosforan potasu cz.d.a, kwas azotowy (V), 65% cz.d.a, metanol do HPLC oraz substancje wzorcowe (Sigma- Aldrich, Niemcy): disodumetyloarsenian 97,5%, kwas dimetyloarsenowy 98,9%, kwas fenylarsenowy 97%, kwas arsanilowy 97%, roksarson, 99,9%, oraz nitarson 99,6%.

Roztwór podstawowy wybranych związków z grupy AO został przygotowany przez odważenie danych substancji, do kolbki o pojemności 25 ml. Stężenie każdego ze związków w roztworze podstawowym wynosiło 0,8 mg/ml. Roztwór sporządzono w wodzie destylowanej. Wodne roztwory wzorcowe stosowano do przeprowadzenia optymalizacji poszczególnych parametrów procedur analitycznych i ich walidacji (wykreślanie krzywych kalibracyjnych, wyznaczenie granic wykrywalności i oznaczalności oraz zakresów stosowalności metod analitycznych, itp.). W celu wyznaczenia granic wykrywalności i oznaczalności sporządzono próbki wzorcowe o stężeniach w zakresie od 1,28 µg/ml do 0,37 mg/ml dedykowanym dla techniki HPLC, oraz w zakresie od 0,019 µg/ml do 60,8 µg/ml dla techniki SPME–GC–MS.

2.2. APARATURA I MATERIAŁY

- wysokosprawny chromatograf ciekowy model 200 firmy PerkinElmer, składający się z autosamplera model 200, pompy gradientowej, degazera model 200, detektora spektrofotometrycznego z matrycą diodową (DAD), programu do naboru i obróbki danych TotalChrom Workstation wersja 6.3.1., zainstalowanego na komputerze współpracującym z wysokosprawnym chromatografem ciekowym.
- chromatograf gazowy Clarus 500 MS (Perkin Elmer, USA) połączony z kwadrupolowym spektrometrem mas firmy Perkin Elmer.

- zestaw do ekstrakcji do fazy stałej, BEAKER,
- kolumnienki ekstrakcyjne: Strata-AL-AW 100 μm Weak anion 60mg/3cm³ (Phenomenax, U.S.A), Strata-AL-A 100 μm Strong anion 60mg/3cm³ (Phenomenax, U.S.A), Discovery DSC-SCX 500 mg, 3 ml (Sigma- Aldrich (Niemcy), Discovery DSC-SAX 500 mg, 3 ml (Sigma- Aldrich (Niemcy))
 - zestaw do mikroekstrakcji do fazy stałej (Supleco, Bellefonte, PA)
 - włókna ekstrakcyjne: polidimetylosiloksan modyfikowany diwinylobenzenem o grubości 65 μm (długości 1cm) (PDMS/DVB, Supleco, Bellefonte), poliakrylan (PA, Supleco, Bellefonte), carboxen diwinylobenzen (CAR/PDMS, Supleco, Bellefonte), diwinylobenzen carboxen polidimetylosiloksan (DVB/CAR/PDMS, Supleco, Bellefonte).
- kolumna Aquapore OD-300 (7 μm , 250 x 4.6 mm)
- kolumna kapilarna DB-5MS (30m x 0,25mm), o grubości filmu 0,25 μm

2.3. ANALIZA CHROMATOGRAFICZNA

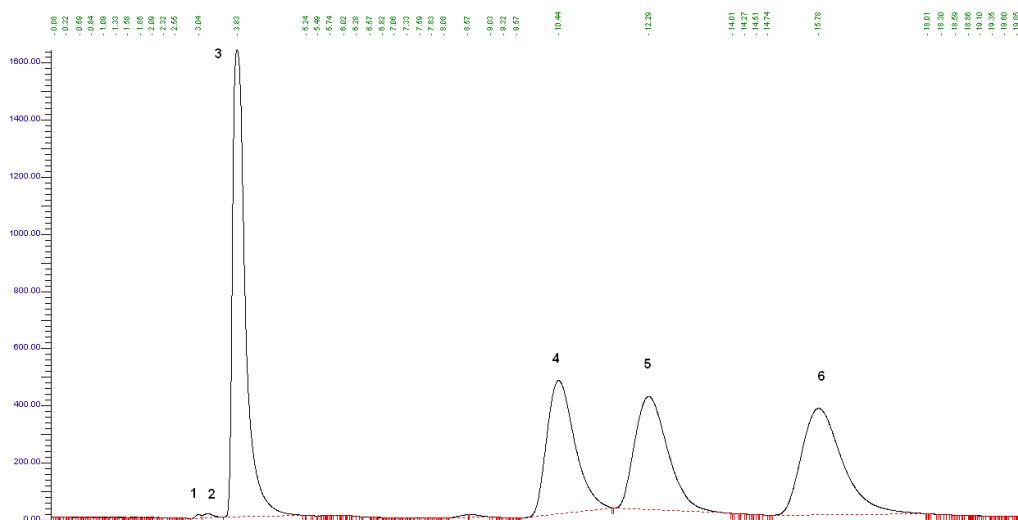
2.3.1. WYSOKOSPRAWNACHROMATOGRAFIA CIECZOWA Z DETEKTOREM Z MATRYCĄ DIODOWĄ (HPLC - DAD)

Analizę chromatograficzną roztworów wzorcowych mieszaniny kwasów MMA, DMA, PAA, p-AsA, ROX i NITR, wykonano przy użyciu wysokosprawnej chromatografii ciekowej, stosując do rozdzielania analizowanych związków kolumnę Aquapore OD-300 (7 μm , 250 x 4,6 mm) oraz 50 mM bufor fosforanowy (pH 2,6), jako fazę ruchomą, przy długości fal detekcji, λ 200 i 260 nm. Zastosowanie opracowanej metody do oznaczania wyżej wymienionych związków w próbkach środowiskowych wymaga wprowadzenia dodatkowego etapu w procedurze analitycznej, tj. zatężania analitów. Chromatogram mieszaniny wzorcowej przedstawiono na rysunku 1.

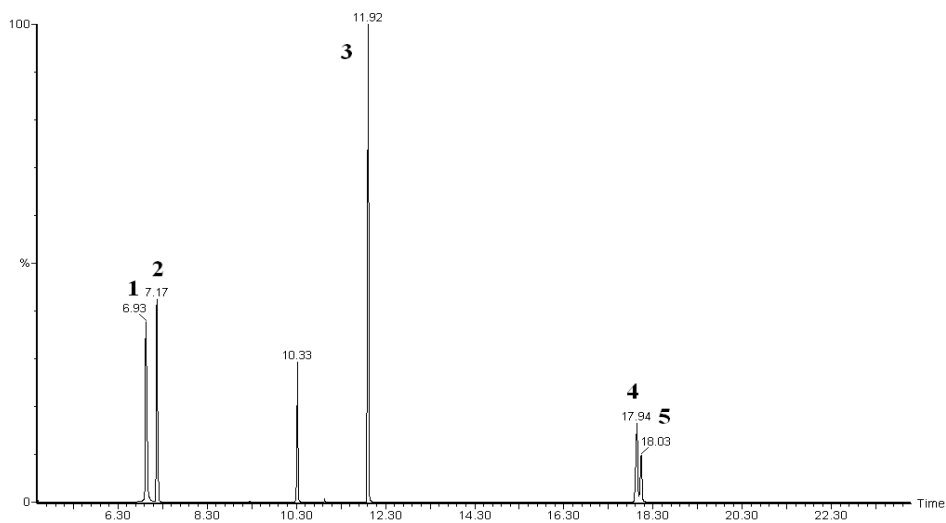
2.3.2 CHROMATOGRAFIA GAZOWA SPRZĘŻONA Z DETEKTOREM MAS (GC - MS)

Techniką chromatografii gazowej oznaczano równocześnie pięć związków arsenoorganicznych (MMA, DMA, PAA, ROX, NITR) (Rys. 2). Rozdzielenie analizowanych związków wykonano za pomocą kolumny DB - 5 (30m x 0,25 mm; 0,25 μm). Parametry pracy chromatografu gazowego, sprzężonego ze spektrometrem mas, były następujące: temperatura dozownika – 250 °C; temperatura linii transferowej – 280 °C; temperatura źródła jonów – 150 °C; prąd jonizacji – 34,6 mA; gazem nośnym był hel z przepływem 1 ml/min. Do analizy wybranych związków arsenoorganicznych kolumnę utrzymywano przez 1 min. w temperaturze 70 °C, ogrzewano ją z szybkością

15 °C/min do 230 °C, a następnie ogrzewano z szybkością 2,5 °C/min. do 280 °C. Widma mas rejestrowano w zakresie wartości liczbowej parametru m/z od 50 do 500.



Rys. 1. Chromatogram mieszaniny wybranych związków arsenoorganicznych: 1 – MMA, 2 – DMA, 3 – p-AsA, 4 – PAA, 5 – ROX, 6 - NITR (roztwór wzorcowy o stężeniu 0,9 mg/ml)

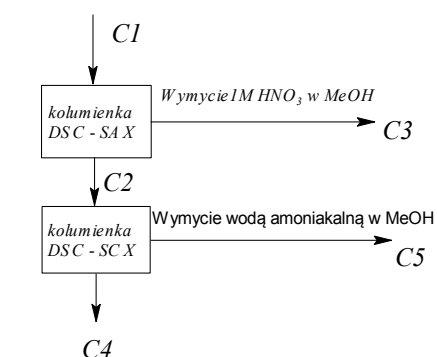


Rys. 2. . Chromatogram mieszaniny wybranych związków arsenoorganicznych: 1 – MMA, 2 – DMA, 3 – PA, 4 – ROX, 5 - NITR (roztwór wzorcowy o stężeniu 0,2 mg/ml)

2.4. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK DO ANALIZY CHROMATOGRAFICZNEJ – PROCEDURY EKSTRAKCJI

Poziom występowania AO w próbkach środowiskowych wymaga wprowadzenia etapu zateżenia analitów. W trakcie przygotowanie próbek zbadano przydatność ekstrakcji w układzie ciecz – ciało stałe. Do tego typu ekstrakcji zastosowano zależnie od dedykowanej metody instrumentalnej, kolumnienki ekstrakcyjne z różnym wypełnieniem i różne eluenty, jak i włókna ekstrakcyjne.

2.4.1 EKSTRAKCJA DO FAZY STAŁEJ (SPE)



$$C1 = C_{MMA} + C_{DMA} + C_{p-AsA} + C_{PAA} + C_{ROX} + C_{NITR}$$

$$C2 = C_{MMA} + C_{p-AsA}$$

$$C3 = C_{DMA} + C_{PAA} + C_{ROX} + C_{NITR}$$

$$C4 = \text{matryca (woda)}$$

$$C5 = C_{MMA} + C_{p-AsA}$$

Rys. 3. Schemat opracowanej procedury specjacji wybranych związków arsenoorganicznych

Ekstrakcję kwasów arsenoorganicznych z wody przeprowadzono z wykorzystaniem techniki ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Do ekstrakcji zastosowano dwa rodzaje kolumnienek ekstrakcyjnych z wypełnieniami mocno anionitowym (Discovery DSC – SAX 500 mg) i mocno kationitowym (Discovery DSC – SCX SPE). Kolumnienki anionowe kondycjonowano 2 ml metanolu i 3 ml octanu sodu (pH 7). Ekstrahowano próbki wód o objętości 1000 ml. Po etapie ekstrakcji kolumnienki suszono pod próżnią. Kwasy MMA, PAA, NITR i ROX wymywano 5 ml mieszaniny metanolu i 1 M kwasu azotowego (V) (2:1). Odzysk dla danej metody ekstrakcji wynosił odpowiednio 91% dla MMA (V), 98% dla PAA, 99 % dla ROX i 99% w przypadku NITR. Próbkę wody po ekstrakcji na kolumnienkach anionitowych, wprowadzono na kolumnienkę kationitową w celu wyekstrahowania DMA i p-AsA. Kolumnienkę kationitową wstępnie kon-

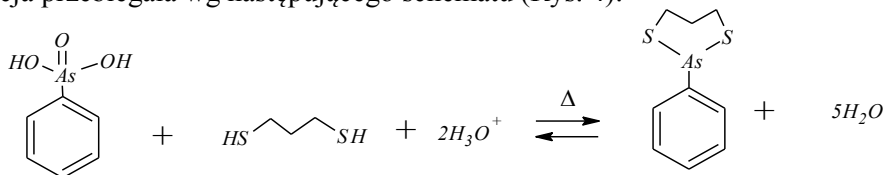
dycjonowano 2 ml metanolu oraz mieszaniną metanolu i fosforanu potasu (pH 3), a anality wymywano 3 ml mieszaniny metanolu i wody amoniakalnej (Rys. 3). Odzyski wynosiły 97% dla DMA i 100% w przypadku p-AsA. Każdorazowo procedurze ekstrakcji poddawano trzy próbki referencyjne oraz trzy próbki ślepe. Po przeprowadzonym procesie wydzielania, zredukowano objętość rozpuszczalnika oraz analizowano w układzie HPLC - DAD.

2.4.2 MIKROEKSTRAKCJA DO FAZY STAŁEJ - SPME

W badaniach zastosowano włókno pokryte mieszaną fazą polidimetylosiloksan/diwinylobenzen (PDMS/DVB, Supelco Bellafonte, USA) o grubości fazy stacjonarnej 65 μm i długości 1cm. Przed pierwszym użyciem włókno było kondycjonowane zgodnie z zaleceniem producenta przez 30 minut w dozowniku chromatografu gazowego w temp. 250°C. Wszystkie analizy roztworów wykonano w fiolkach o objętości 8 cm^3 , szczelnie zamykanych plastikową nakrętką z silikonową membraną. Objętość próbek wynosiła 5 ml. Czas ekstrakcji wynosił 30 minut, natomiast temperatura ekstrakcji 60°C. Włókno z zaadsorbowanymi analitami natychmiast umieszczano w dozowniku chromatografu. Po trzech minutach desorpcji włókno było wyciągane z dozownika i używane do następnej mikroekstrakcji.

2.4.3 PROCEDURA DERYWATYZACJI ZWIĄZKÓW ARSENOORGANICZNYCH

Bezpośrednia analiza związków arsenoorganicznych, za pomocą chromatografii gazowej, nie jest możliwa, dlatego prowadzi się ich derywatyzację [7]. Do derywatywacji MMA, DMA, PAA, ROX i NITR zastosowano 1,3 – propanoditiol (PDT). Derywatywacja przebiegała wg następującego schematu (Rys. 4):



Rys. 4. Schemat przebiegu reakcji derywatywacji dla kwasu fenyloarsenowego.

Próbkę wstępnie zakwaszono 1M kwasem solnym do pH ok. 2 i następnie do 5 ml próbki dodawano 1 μl odczynnika derywatyżującego. Reakcja upochadniania anality zachodziła przez 15 min w temperaturze 60 °C. Tak przygotowaną mieszaninę ekstrahowano na włóknie PDMS/DVB w temperaturze 60 °C.

3. WYNIKI

3.1. PODSTAWOWE PARAMETRY WALIDACYJNE OPRACOWANYCH PROCEDÓR ANALITYCZNYCH

W procesie walidacji stosowano próbki ślepe, próbki wzorcowe i próbki rzeczywiste. Pomiarów wykonywano wielokrotnie i określano poszczególne parametry z wykorzystaniem ogólnie przyjętych zasad obróbki statystycznej wyników. Zakresy pomiarowe, liniowość oraz powtarzalność poszczególnych procedur oznaczano na podstawie analizy próbek wzorcowych poddawanych całkowitemu procesowi analitycznemu. Zakresy stężeń uwzględnione w procesie kalibracji, były dobierane w zależności od wartości stężeń, na jakich poszczególne związki AO najczęściej występowały w próbkach rzeczywistych. Funkcje kalibracyjne dla wszystkich oznaczanych związków z grupy AO wyznaczono w oparciu o przygotowane próbki wzorcowe. Dla każdego badanego stężenia mieszaniny wzorcowej przeprowadzono cztery powtórzenia. W przypadku obu opracowanych metodyk, wartość współczynnika oscylowała w pobliżu wartości 0,9990, co oznacza liniową zależność sygnału od stężenia, w przyjętych zakresach stężeń. W tabeli 1 zestawiono wartości liczbowe współczynników regresji krzywych kalibracyjnych oraz współczynników zmienności, charakteryzujące poszczególne zakresy stężeń analitów z grupy AO w przypadku stosowania opracowanych metodyk (SPME - GC-MS, SPE – HPLC – DAD).

Tabela 1. Charakterystyka metrologiczna opracowanych procedur oznaczania związków z grupy OA w próbkach wzorcowych

Analit	HPLC - DAD			SPME- GC- MS		
	Zakres [mg/mL]	R ²	CV [%]	Zakres [mg/mL]	R ²	CV [%]
MMA	0,93–0,07	0,994	16,64	$49,2 \cdot 10^{-3}$ – $0,016 \cdot 10^{-3}$	0,999	4,92
DMA	0,83–0,06	0,996	2,36	$60,8 \cdot 10^{-3}$ – $0,019 \cdot 10^{-3}$	0,994	4,41
PAA	$0,82$ – $1,3 \cdot 10^{-3}$	0,998	0,75	$42,4 \cdot 10^{-3}$ – $0,013 \cdot 10^{-3}$	0,994	10,70
p – AsA	$0,81$ – $1,26 \cdot 10^{-3}$	0,996	0,96	-	-	-
ROX	$0,82$ – $1,32 \cdot 10^{-3}$	0,994	1,11	$42,8 \cdot 10^{-3}$ – $1,712 \cdot 10^{-3}$	0,999	24,26
NITR	$0,80$ – $1,28 \cdot 10^{-3}$	0,999	0,48	$48 \cdot 10^{-3}$ – $1,92 \cdot 10^{-3}$	0,999	25,84

W celu wyznaczenia granicy wykrywalności i oznaczalności sporządzono wzorcowe próbki wodne badanych związków w zakresie stężeń (0,06 mg/ml do 1,3 µg/ml) i (60 µg/ml do 0,01 µg/ml) w zależności od metody oznaczania i poddano je analizie. Wyznaczone wartości liczbowe granicy wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) opracowanych procedur oznaczania poszczególnych związków arsenoorganicznych przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wyznaczone wartości liczbowe granicy wykrywalności i oznaczalności poszczególnych związków arsenoorganicznych, charakteryzujące opracowane metodyki analityczne

Analit	SPE- HPLC - DAD		SPME- GC- MS	
	LOD [mg/L]	LOQ [mg/ L]	LOD [mg/L]	LOQ [mg/ L]
MMA	0,025	0,074	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$3,48 \cdot 10^{-3}$
DMA	0,022	0,066	$3,38 \cdot 10^{-3}$	$10,14 \cdot 10^{-3}$
PAA	$0,43 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$2,52 \cdot 10^{-3}$	$7,56 \cdot 10^{-3}$
P – AsA	$0,42 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$	-	-
ROX	$0,43 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	4,03	12,09
NITR	$0,43 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-3}$	6,01	18,03

3.2. OPTIMALIZACJA PROCESU EKSTRAKCJI

3.2.1. EKSTRAKCJA DO FAZY STAŁEJ

Ze względu na specyfikę oznaczeń za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej wybrano metodę ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Ekstrakcje prowadzono na modelowych wodnych roztworach wzorcowych o objętości 1000 ml z dodatkiem badanych związków w ilości od 1 mg/l do 0,03 mg/l w zależności od pojemności sorpcyjnej kolumnienki ekstrakcyjnej. W badaniach tych zastosowano kolumnienki słabo i mocno anionowe oraz słabo i mocno kationowe. Rodzaje badanych faz stacjonarnych, roztworów elucyjnych i otrzymanych odzysków przedstawiono w tabeli 3.

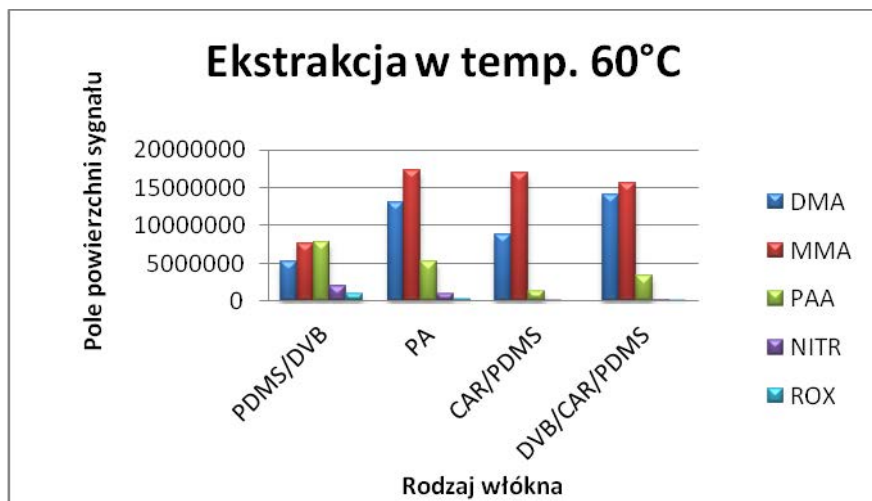
Na podstawie otrzymanych wyników do dalszych prac wybrano kolumnienki mocno anionowe i mocno kationowe (Discovery DSC - SAX i Discovery DSC – SCX). Ze względu na różne właściwości fizyko – chemiczne badanych związków zastosowano ekstrakcje dwu etapową.

Tabela 3. Wartości odzysków badanych analitów

Kolumnienki	Starata-XL-AW Weak Anion	Starta-XL Strong Anion	DSC-WCX	DSC-SAX	DSC-SCX	DSC-SCX	DSC-NH ₂	DSC-NH ₂
pH próbki	8- 9	8 -9	2 - 3	7 - 8	7 - 8	2 - 3	8 - 9	2 - 3
Roztwór elucyjny	MeOH/ CH ₃ COOH (2:1) pH 2	MeOH/ CH ₃ COOH (2:1) pH 2	MeOH/NH ₄ (2:1) pH 9	MeOH/1M HNO ₃ (2:1) pH 2	MeOH/1M HNO ₃ (2:1) pH 2	MeOH/NH ₄ (2:1) pH 9	MeOH/CH ₃ COOH (2:1) pH 2	1 M HCl
ODZYSKI (SD) [%]								
MMA	-	-	-	3(6,8)	58(3,0)	100(1,9)	-	-
DMA	-	19(3,2)	12(5,7)	98(3,2)	-	-	-	-
p- AsA	32(5,2)	17(4,3)	4(6,3)	35(4,5)	44(2,3)	99(2,1)	-	-
PAA	-	48(3,8)	42(4,8)	96(2,5)	-	-	-	-
ROX	-	58(2,4)	13(3,2)	102(1,1)	-	-	-	74(8,1)
NITR	-	60(2,1)	-	100(1,9)	-	-	2(8,7)	16(5,8)

3.2.2. MIKROEKSTRAKCJA DO FAZY STAŁEJ

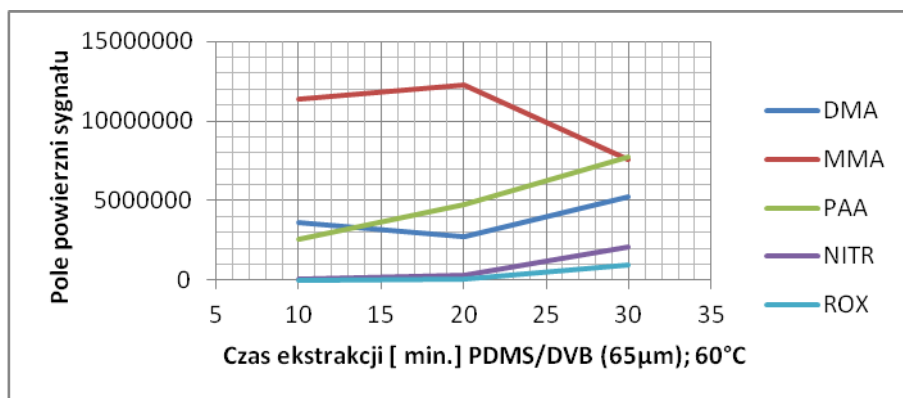
W celu osiągnięcia dobrej selektywności i wydajności ekstrakcji analitów włókno powinno charakteryzować się odpowiednimi właściwościami chemicznymi i fizycznymi [6]. Zderywatyzowane związki arsenoorganiczne, są związkami o silnych właściwościach hydrofilowych. W badaniach uwzględniono takie rodzaje włókien ekstrakcyjnych jak: poliakrylan (PA), polidimetylosiloksan modyfikowany diwinylobenzenem (PDMA/DVB), carboxen diwinylobenzen (CAR/PDMS), diwinylobenzen carboxen polidimetylosiloksan (DVB/CAR/PDMS). Badano ekstrakcje analitów z grupy OA dla dwóch punktów temperaturowych 25 i 60 °C, z uwagi na ewentualną nadmierną permeację analitów przez membranę przy wyższych temperaturach, gdyż temperatura ekstrakcji w sposób istotny wpływa na proces. Zmiana temperatury powoduje zmianę współczynnika podziału oznaczanych analitów pomiędzy poszczególne fazy. Wyniki wskazały, że wzrost temperatury w powyższym zakresie, powoduje zwiększenie wydajności ekstrakcji prawie dla wszystkich badanych związków AO (Rysunek 5). Jedynie dla fazy stacjonarnej PDMS/DVB i przy temperaturze ekstrakcji 60 °C otrzymano najbardziej stabilne i najwyższe sygnały dla ROX i NITR.



Rys. 5. Zależność pola powierzchni sygnału od rodzaju włókna ekstrakcyjnego

Na całkowity czas analizy istotny wpływ ma czas ekstrakcji. Aby wybrać możliwie najkorzystniejsze rozwiązanie wyznaczono profile ekstrakcji w zakresie od 10 do 30 min (Rysunek 6). Temperatura ekstrakcji wynosiła 60°C. Zaobserwowano, że najdłuższy czas ekstrakcji (30 min) zapewnia osiągnięcie stanu równowagi dla badanych związków. Wydłużenie czasu ekstrakcji powyżej 30 min, w przypadku badanych związków AO, nie wpływa już w sposób statystycznie istotny na powierzchnie ich

pików. Biorąc pod uwagę wydajność i całkowity czas analizy, najkorzystniejszym wydaje się czas ekstrakcji rzędu 30 min.



Rys. 6. Wpływ czasu na wydajność ekstrakcji poszczególnych analitów z grupy AO przy użyciu włókna PDMS/DVB (SPME – GC – MS) (5 ml próbki, temperatura ekstrakcji 60 °C)

4. WNIOSKI

Uzyskane wyniki pozwalają sformułować następujące wnioski:

- Opracowane metodyki charakteryzują się dużą czułością i selektywnością.
- Dla procedury oznaczania MMA, DMA, PAA, p-AsA, ROX i NITR w próbkach wodnych techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej otrzymano następujące wartości parametrów metrologicznych: odzyski dla badanych związków mieściły się w zakresie od 96 do 102%, natomiast wartość współczynnika zmienności nie przekroczyła 6,8% niezależnie stężenia związków AO, precyzja pośrednia metody analitycznej mieściła się w zakresach 0,48–16,69%. Granice oznaczalności badanych analitów wynosiły od 1,24 µg/l do 0,07 mg/l. Wysokie wartości granic wykrywalności i oznaczalności w przypadku MMA i DMA, spowodowane są właściwościami fizyko–chemicznymi tych analitów. Ze względu na ich wyższe wartości $pK_a \approx 4-6$ w roztworach wodnych o $pH \approx 7$ i małą masę (w porównaniu z resztą badanych analitów), otrzymano sygnały o mniejszych polach powierzchni.
- Dla procedury oznaczania MMA, DMA, PAA, ROX i NITR w próbkach wody techniką chromatografii gazowej powtarzalność metody analitycznej mieściła się w zakresie 4,9–25,84%, a granice oznaczalności od 3,48 µg/l do 18,03 mg/l.

- Reakcja derywatywacji MMA, PAA, ROX, NITR z propanoditiolem dała spodziewaną cykliczną arsenotiolową pochodną. W reakcji tej arsen z (V) stopnia utlenienia ulega redukcji do (III) stopnia utlenienia.
- Reakcji derywatywacji nie uległ kwas p-AsA, ponieważ przyłączona do pierścienia grupa aminowa nosi dodatni ładunek przy pH 2, który uniemożliwia przebieg reakcji cyklizacji z odczynnikiem derywatyżującym.

Wysoka wartość CV [%] w przypadku DMA i PAA dla metody SPME-GC-MS może wynikać z faktu tworzenia się podczas reakcji derywatywacji nierozpuszczalnego białego osadu, który również został zaobserwowany przez B. Szosteka i J.H. Aldstadt'a w ich badaniach [17].

Opracowane metodyki charakteryzują się odpowiednimi parametrami metrologicznymi, a przede wszystkim niskimi wartościami granicy oznaczalności (ze względu na niskie poziomy stężenie analitów w próbkach), precyzją oraz powtarzalnością. Opracowana metodyka oznaczania związków AO w próbkach wodnych, może w przyszłości stać się użytecznym narzędziem analitycznym pozwalającym na analizę specyficzną związków arsenu, a także na ocenę ich zawartości w środowisku wodnym.

LITERATURA

- [1] BEDNAR A. J., GARBARINO J. R., FERRER I., RETHERFORD D. W., WERSHAW R. L., RANVILLE J. F., WILDENMAN T. R., *Photodegradation of roxarsone in poultry litter leachates*, The Science of the Total Environ, 2003, Vol. 302, 237-245.
- [2] CASIOT C., MORIN G., JUILLOT F., BRUNEEL O., PERSENNE J., *Bacterial immobilization and oxidation of arsenic in acid mine drainage (Carnoulès creek, France)*, Water Research, 2003, Vol. 37, 2929-2936.
- [3] CHAPPEL J., CHISWELL B., OLSZOWY H., *Speciation of arsenic in a contaminated soil by solvent extraction*, Talanta, 1995, Vol. 43, No. 3, 323-329.
- [4] CHATTERJEE A., *Behaviour of anionic arsenic compounds in microwave system with nitric acid and hydrogen peroxide — preliminary laboratory study*, The Science of the Total Environ., 1999, Vol. 228, 25-34.
- [5] CZAPLICKA M., KUROWSKI R., JAWOREK K., BRATEK Ł., *Application of advanced oxidation process for clearing of industrial water generated in wet dedusting of shaft furnace gases*, Environ. Technol., Vol. 34 (9-12), 2013, 1455-1462.
- [6] CZAPLICKA M., MAŃKO T., WYPYCH J., *Determination of chlorophenols and their photodegradation products in aqueous solution using liquid-liquid extraction and solid phase microextraction: a comparison*, Chemia Analityczna, 2005, Vol. 50, No. 5, 887-896.
- [7] CZAPLICKA M., *Determination of phenols and chlorophenols in bottom sediments*, Chromatographia, 2001, Vol. 53, S-470-S-473.
- [8] GONG Z., LU X., MA M., WATT C., LE X. C., *Arsenic speciation analysis*, Talanta, 2002, Vol. 58, 77-96.
- [9] HABUDA – STANIC M., KULES M., KALAJDZIC B., ROMIC Z., *Quality of groundwater in eastern Croatia. The problem of arsenic pollution*, Desalination, 2007, Vol. 210, 157-162.
- [10] HASS R., SCHMIDT T. C., STEINBACH K., von LOW E., *Chromatographic determination of phenylarsenic compounds*, Fresenius J. Anal. Chem., 1998, Vol. 361, 313-318.

- [11] HERING J. G., *Risk Assessment for Arsenic in Drinking Water: Limits to Achievable Risk Levels*, J. of Hazard. Mat., 1996, Vol. 45, 175-184.
- [12] HYMER C. B., CARUSO J. A., *Arsenic and its speciation analysis using high-performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Chrom. A, 2004, Vol. 1045, 1-13.
- [13] JURLING H., STEINHANSES J., *Derivatization of 10-chloro-5,10-dihydrophenarsazine (Adamsite) for gas chromatographic analysis*, J. Chromatogr. A, 1996, Vol. 719, 401 – 409.
- [14] KENYON E. M., HUGHES M. F., *A concise review of the toxicity and carcinogenicity of demethylarsinic acid*, Toxicology, 2001, Vol. 160, 227-236.
- [15] KOHLER M., HOFMANN K., VOLSGEN F., THUROW K., KOCH A., *Bacterial release of arsenic ions and organoarsenic compounds from soil contaminated by chemical warfare agents*, Chemosphere, 2001, Vol. 42, 425-429.
- [16] LEERMAKERS M., MORABITO R., QUEVAUVILLER PH., *Toxic arsenic compounds in environmental samples: Speciation and validation*, Trends in Anal. Chem., 2006, Vol. 25, 1-10.
- [17] MESILAAKSO M., RAUTIO M., IN: R.A. MEYERs, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Wiley, Chichester, 200, p. 899
- [18] RINGMANN S., BOCH K., MARQUARDT W., SCHUSTER M., SCHLEMMER G., KAINRATH P., *Microwave-assisted digestion of organoarsenic compounds for the determination of total arsenic in aqueous, biological, and sediment samples using flow injection hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometry*, Anal. Chim. Acta, 2002, Vol. 452, 207-215.
- [19] SCHAEFFER R., *Arsenic speciation in freshwater organisms from the river Danube in Hungary*, Talanta, 2006, Vol. 69, No. 4, 856-865.
- [20] SZOSTEK B., ALDSTADT J.H., *Determination of organoarsenicals in the environment by solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry*, J. Chromatogr. A, 1998, Vol. 807, 253-263.
- [21] TORNES J.A., OPSTAD A.M., JOHSEN B.A., *Determination of organoarsenic warfare agents in sediment samples from Skagerrak by gas chromatography-mass spectrometry*, Science of the total Environ., 2006, Vol. 356, 235-246.
- [22] ZHANG Q., MINAMI H., INOUE S., ATSUYA I., *Differential determination of trace amounts of arsenic(III) and arsenic(V) in seawater by solid sampling atomic absorption spectrometry after preconcentration by coprecipitation with a nickel-pyrrolidine dithiocarbamate complex*, Anal. Chim. Acta, 2004, Vol. 508, 99-105.

DETERMINATION OF SELECTED ORGANOARSENIC COMPOUNDS BY USING HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY AND GAS CHROMATOGRAPHY

A gas chromatography (GC) with mass spectrometry and a high – performance liquid chromatography (HPLC) with DAD detection methods were developed for the determination of selected organoarsenic compounds in aquatic environment. Two methods for extraction of monomethylarsonic acid, dimethylarsonic acid, phenylarsonic acid, p- arsanilic acid, roxarsone i nitarson were also developed. Water samples were extracted by solid phase extraction (SPE) on Anion and Cation exchange cartridges. For the analysis by gas chromatography, analyte was derivatized with 1,3 – propanedithiol (PDT). The cyclic dithiaarsenoline formed was extracted from the sample matrix in the liquid phase by solid – phase microextraction (SPME). The optimized SPME conditions employed a 65µm polydimethylsiloxane divinylbenzene (PDMS – DVB) fiber, derivatization reaction temperature of 60 °C and fiber equilibration time 30 min.

Tomasz JÓŹWIAK, Urszula FILIPKOWSKA, Paula SZYMCZYK,
Katarzyna KOCHAN*

USUWANIE BARWNIKÓW Z ROZTWORÓW WODNYCH NA MODYFIKOWANYM ZEOLICIE

W pracy zbadana została efektywność sorpcji barwników Reactive Black 5 – RB5 (Czerń helaktynowa B) i Basic Green 4 – BG4 (Zieleń borucelowa KM) na zeolicie niemodyfikowanym, oraz zeolicie modyfikowanym 6M NaOH. Oba sorbenty testowane były w formie drobnoziarnistej (\emptyset 0,5-1,0 mm) i gruboziarnistej (\emptyset 2,0 -3,0 mm). Do opisu sorpcji barwników na sorbentach zeolitywych zastosowany został model Langmuira oraz model Freundlicha. Zeolity ze względu na posiadany w roztworze wodnym ładunek ujemny wykazywały ogólnie wyższą zdolność sorpcyjną względem barwnika kationowego BG4 niż anionowego RB5. Modyfikacja zeolitów za pomocą NaOH skutkowałą zwiększeniem ładunku ujemnego minerału a tym samym wzrostem powinowactwa minerału do BG4 oraz pogorszeniem zdolności sorpcyjnych względem RB5. We wszystkich seriach badawczych drobnoziarniste sorbenty zeolitowe charakteryzowały się większą zdolnością sorpcyjną względem barwników niż zeolity gruboziarniste, co może świadczyć o ograniczonej dyfuzji barwników do wnętrza minerału a także powierzchniowym charakterze sorpcji. Maksymalna pojemność sorpcyjna modyfikowanego zeolitu względem BG4 wyniosła dla sorbentu drobnoziarnistego 71,28 mg/g, natomiast dla gruboziarnistego 66,03 mg/g. W przypadku zastosowania zeolitu niemodyfikowanego, skuteczność sorpcji BG4 była niższa odpowiednio o 40,2 % i 44,5 %. Zdolność sorpcyjna modyfikowanego zeolitu drobnoziarnistego oraz gruboziarnistego względem RB5 wyniosła 2,00 mg/g i 1,49 mg/g. Efektywność sorpcji anionowego barwnika RB5 na zeolicie niemodyfikowanym była wyższa o 44,5 % i 60,4 %.

1. WSTĘP

Szybki rozwój cywilizacji i zwiększające się potrzeby społeczeństwa sprawiają, że przemysł XXI wieku rozwija się w szybkim tempie, w wielu kierunkach. Każdy z nich w pośredni lub bezpośredni sposób wpływa na pogarszający się stan środowiska. Jednym

* Katedra Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, ul. Warszawska 117, 10-957 OLSZTYN

z elementów środowiskowych narażonym na skażenie jest woda, natomiast szczególne zagrożenie dla środowiska stanowią ścieki barwne, pochodzące z przemysłu farbiarskiego, włókienniczego, papierniczego czy skórzanego. Barwniki, ze względu na obecność pierścieni aromatycznych, są substancjami bardzo trudno biodegradowalnymi [1], dlatego skuteczność konwencjonalnych biologicznych oczyszczalni względem ścieków barwnych jest niewielka [4]. Do najczęściej stosowanych metod dekoloryzacji wód zalicza się m.in. koagulację/strącanie, ultrafiltrację/odwróconą osmozę, ozonowanie i sorpcję. Spośród wymienionych technologii, sorpcja uważana jest za najbardziej ekonomiczną. Skuteczność tej metody zależy jednak od zastosowanego sorbentu.

Do popularnych adsorbentów przemysłowych zalicza się: węgle aktywne, żele kwasu krzemowego i tlenki glinu. Niestety powyższe materiały są bardzo drogie. Celowym wydaje się więc szukanie tańszych, ogólnodostępnych zamienników dla konwencjonalnych sorbentów. W ostatnich latach duże zainteresowanie wśród naukowców wzbudziły glinokrzemiany a zwłaszcza zeolity. Ich niska cena a także potencjalnie wysokie zdolności sorpcyjne stwarzają możliwości wykorzystania ich przy oczyszczaniu barwnych ścieków przemysłowych. Duże nadzieje wiążą się także z możliwością taniej modyfikacji naturalnie występujących zeolitów celem zwiększenia ich zdolności sorpcyjnych.

W pracy zbadana została skuteczność sorpcji dwóch popularnych w przemyśle włókienniczym barwników: Reactive Black 5 - Czerń helaktynowa B - (RB5) i Basic Green 4 - Zieleń borucelowa KM (BG4) na 4 sorbentach zeolitowych:

- zeolicie niemodyfikowanym drobnoziarnistym (ZDN),
- zeolicie niemodyfikowanym gruboziarnistym (ZGN),
- zeolicie modyfikowanym drobnoziarnistym (ZDM)
- zeolicie modyfikowanym gruboziarnistym (ZGM).

2. MATERIAŁY I METODY

2.1. MATERIAŁY

Do badań zastosowano zeolit o dwóch stopniach uziarnienia: drobnoziarnisty (\emptyset 0,5-1,0 mm) i gruboziarnisty (\emptyset 2,0-3,0 mm). Mineral ($\rho=2,0-2,4 \text{ g/cm}^3$) pochodził z kopalni w Sorknicy na Ukrainie. Podany przez producenta skład zeolitu zestawiony został w tabeli 1.

Barwniki Reactive Black 5 (Czerń helaktynowa B) oraz Basic Green 4 (Zieleń borucelowa KM) udostępnione zostały przez zakład przemysłu barwników „Boruta” w Zgierzu. Podstawowe informacje o zastosowanych barwnikach zestawione zostały w tabeli 2.

Tabela 1. Procentowa zawartość najważniejszych składników zastosowanego w badaniach zeolitu

Składnik	Procentowa zawartość [%]
SiO ₂	66,88
Al ₂ O ₃	11,68
CaO	3,28
K ₂ O	2,89
FeO	0,91
Fe ₂ O ₃	0,87
MgO	0,73
Na ₂ O	0,50
TiO ₂	0,19
P ₂ O ₅	0,05

Tabela 2. Zastosowane w badaniach barwniki – podstawowe informacje

Nazwa barwnika	Reactive Black 5 - (RB 5)	Basic Green 4 – (BG 4)
Wzór strukturalny		
Masa molowa	991 g/mol	365 g/mol
λ_{\max}	600 [nm]	618 [nm]
Charakter barwnika	kwasowy (anionowy – reaktywny)	zasadowy (kationowy)
Zastosowanie	Barwienie: bawełny, wiskozy, wełny, włókien poliamidowych	Barwienie: wełny, bawełny, jedwabiu, skóry, papieru
Inne nazwy handlowe	Begazol Black B, Celmazol Black B, Diamira Black B, Levafix Black E-B, Primazin Black BN, Remazol Black B Czerń helaktynowa B (PL)	Aniline green; Malachite green; Diamond green B; Victoria green B Zieleń malachitowa (PL), Zieleń borucelowa KM (PL)

2.2. METODY

Przygotowanie zeolitu niemodyfikowanego

Zeolit przed zastosowaniem przemity został wodą destylowaną w celu pozbycia się zbędnych minerałów ilastych a następnie poddany suszeniu w temperaturze 110 °C przez 180 minut. Po wysuszeniu zeolit był gotowy do sorpcji.

Modyfikowanie zeolitu w 6M roztworze NaOH

Zeolit niemodyfikowany w ilości 100 g umieszczony został w kolbie stożkowej o pojemności 500 cm³, po czym został zalany 100 cm³ roztworu 6M NaOH. Kolba została zamieszczona na wytrząsarce (150 obr./min) na 24 h. Po wyznaczonym czasie zeolit został odcedzony i przemyty dużą ilością wody destylowanej w celu pozbycia się wodorotlenku sodu. Modyfikowany zeolit został następnie ponownie odsączony i wysuszony w temperaturze 110 °C przez 180 minut. Tak przygotowany zeolit zastosowano w badaniach adsorpcji.

Wyznaczenie pojemności sorpcyjnej sorbentów zeolitowych

Do 10 kolb Erlenmayera o pojemności 300 cm³ odważono po 0,2 g sorbentu zeolitowego a następnie dodano po 200 cm³ roztworów barwnika (BG4 lub RB5) o stężeniu kolejno: 0,1 / 1,0 / 2,0 / 5,0 / 10,0 / 20,0 / 30,0 / 50,0 / 75,0 / 100,0 mg/dm³ oraz odczynie pH 7. Kolby następnie umieszczono na wytrząsarce (120 obr./min) na 120 min. Po wyznaczonym czasie oznaczone zostało stężenie barwników pozostałych w roztworze. W analogiczny sposób przygotowane zostały próby kontrolne (bez dodatku sorbentu). Wszystkie doświadczenia przeprowadzone zostały w temperaturze pokojowej 22°C.

Metody analityczne

Stężenie barwników w roztworze wodnym oznaczane było metodą kolorymetryczną na spektrofotometrze UV-VIS SP 3000. Do pomiaru odczynu wykorzystany został pH-metr HI-122.

Metody obliczeniowe

Ilość zasorbowanego barwnika liczona była z zależności (1):

$$Q_s = \frac{C_o - C}{m} \quad (1)$$

Do opisu danych użyte zostały dwa heterogeniczne modele adsorpcji : model Langmuira (2) oraz model Freundlicha (3).

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_c \cdot C}{1 + K_c \cdot C} \quad (2)$$

$$q_e = K \cdot C^n \quad (3)$$

Dopasowanie danych eksperymentalnych do modeli matematycznych określano za pomocą współczynnika korelacji R^2 (4):

$$R^2 = \frac{\sum (q_{cal} - \bar{q}_{exp})^2}{\sum (q_{cal} - \bar{q}_{exp})^2 + \sum (q_{cal} - q_{exp})^2} \quad (4)$$

gdzie:

Q_s – masa zasorbowanego barwnika [mg/g.s.m.]

C_o – początkowe stężenie barwnika [mg/dm³]

m – masa sorbentu [g.s.m.]

q_e – równowagowa ilość zasorbowanego barwnika [mg/g.s.m.]

q_{max} – maksymalna pojemność sorpcyjna (Langmuir) [mg/g].,

K_c – stała w równaniu Langmuira [dm³/mg]

C – stężenie barwnika pozostałego w roztworze [mg/dm³]

K – stała równowagi sorpcji w modelu Freundlicha

n – parametr heterogeniczności

R^2 – współczynnik korelacji – miara dopasowania danych do modelu

q_{exp} – dane eksperymentalne - ilość zasorbowanego barwnika [mg/g.s.m.]

q_{cal} – dane teoretyczne wynikające z modelu - ilość zasorbowanego barwnika [mg/g.s.m.]

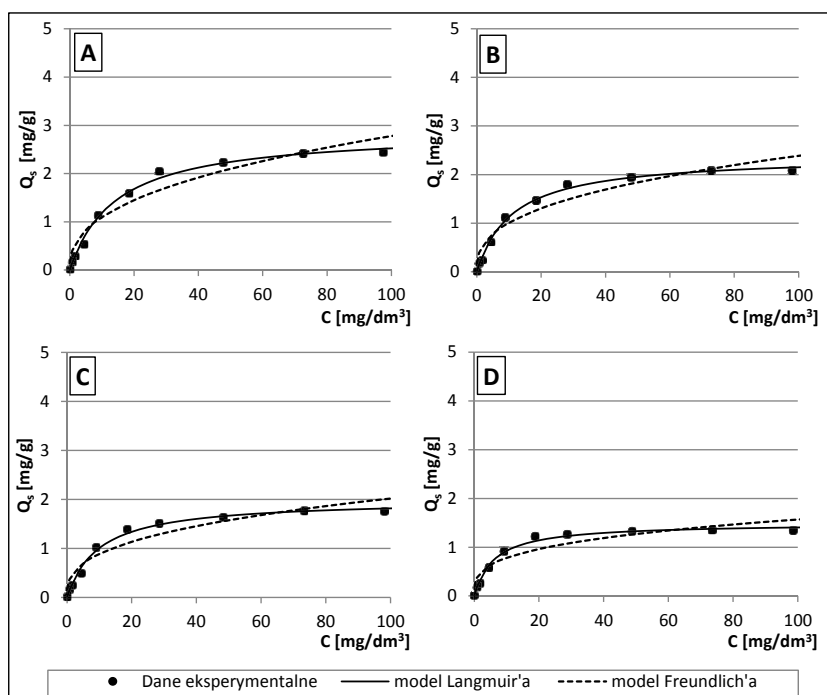
3. WYNIKI I DYSKUSJA

Do opisu sorpcji zastosowany został heterogeniczny model Langmuira oraz model Freundlicha. Na podstawie współczynnika korelacji między danymi eksperymentalnymi a teoretycznymi (modelowymi) stwierdzono, że proces sorpcji barwników na sorbentach zeolitowych lepiej opisuje model Langmuira. Stałe wyznaczone z zastosowanych modeli zestawione zostały w tabeli 3.

We wszystkich seriach badawczych efektywność adsorpcji barwników na sorbentach zeolitowych drobnoziarnistych była wyższa niż na gruboziarnistych. Tłumaczyć to można większą powierzchnią sorbentu o mniejszych rozmiarach, a tym samym łatwiejszym dostępem sorbatu do miejsc aktywnych. Jednocześnie uzyskany rezultat może świadczyć o ograniczonej dyfuzji barwników do wnętrza minerału.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że efektywność sorpcji RB5 była ogólnie wyższa na zeolitach niemodyfikowanych (Rys. 1). Maksymalna pojemność sorpcyjna ZDN i ZGN względem RB5 wyniosła odpowiednio 2,89 i 2,39 mg RB5/g. Skuteczność sorpcji RB5 na zeolitach modyfikowanych 6M NaOH była odpowiednio o 30,8 i 37,7 % niższa (tabela 3).

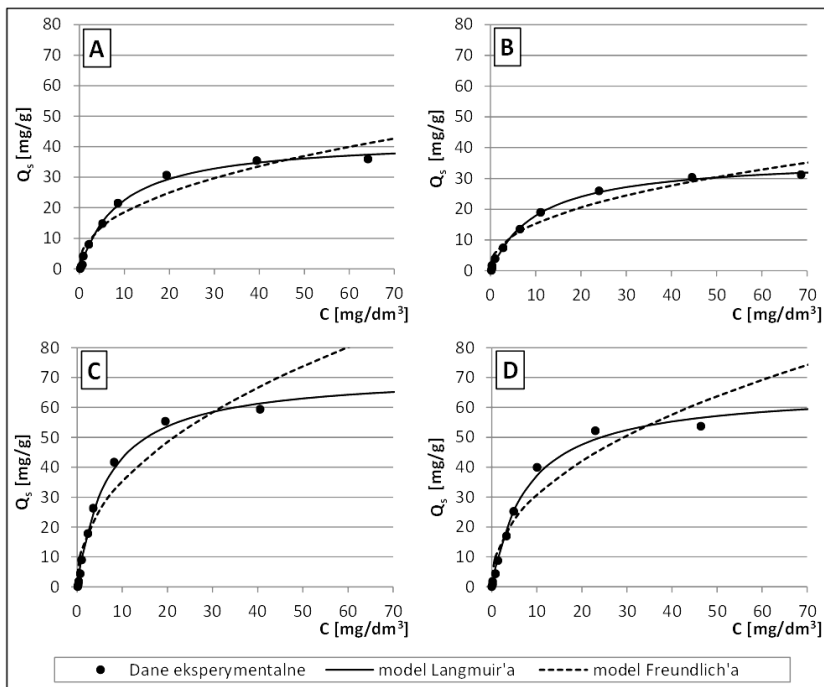
Zastosowane w badaniach sorbenty zeolitowe wykazywały o wiele większe powinowactwo w stosunku do barwnika kationowego. Ponadto sorpcja kationowego barwnika BG4, w przeciwieństwie do anionowego RB5 zachodziła lepiej na modyfikowanych sorbentach zeolitowych. Pojemność sorpcyjna ZDM i ZGM wyniosła odpowiednio 71,28 mg BG4/g i 66,03 mg BG4/g i była wyższa w stosunku do ZDN i ZGN o 67,3 % i 80,1 %.



Rys. 1. Izotermy sorpcji RB5 na sorbentach zeolitowych: A - ZDN; B - ZGN; C - ZDM; D - ZGM

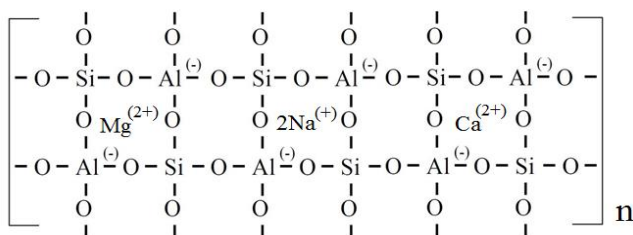
Tabela 3. Stałe wyznaczone z modelu Langmuira i Freundlicha

Barwnik	Sorbent	Model Langmuira			Model Freundlicha		
		q_{\max} [mg/g.s.m.]	K_c	R^2	n	K	R^2
RB5	ZDN	2,89	0,0697	0,994	0,4045	0,4311	0,939
	ZGN	2,39	0,0892	0,996	0,3754	0,4234	0,931
	ZDM	2,00	0,1017	0,992	0,3578	0,3885	0,918
	ZGM	1,49	0,1626	0,991	0,3032	0,3878	0,884
BG4	ZDN	42,61	0,1121	0,994	0,4276	6,9373	0,929
	ZGN	36,67	0,0953	0,999	0,4272	5,7195	0,957
	ZDM	71,28	0,1524	0,995	0,4581	12,2843	0,928
	ZGM	66,03	0,1287	0,992	0,4531	10,8235	0,924



Rys. 2. Izotermi sorpcji BG4 na sorbentach zeolityowych: A - ZDN; B - ZGN; C – ZDM; D – ZGM

Wyższe powinowactwo sorbentów zeolityowych w stosunku do barwnika kationowego może wynikać ze struktury minerału (Rys.3). Każdy atom glinu (Al^{3+}) generuje jeden ładunek ujemny, dzięki czemu powierzchnia zeolitu przyciąga elektrostatycznie substancje posiadające ładunek dodatni [8]. Dane literaturowe potwierdzają wysoką przydatność zeolitów do usuwania barwników kationowych z roztworów wodnych [2, 3, 6, 7].



Rys. 3. Uproszczony wzór strukturalny zeolitu

Podczas modyfikacji zeolitu 6M NaOH, jony Mg^{2+} , Ca^{2+} które początkowo neutralizowały ujemnie naładowaną powierzchnię minerału [5], zostały przypuszczalnie wyparte przez nadmiar jonów Na^+ . Po przemyciu zeolitu wodą destylowaną, więk-

szość kationów prawdopodobnie została wypłukana z sorbentu, dzięki czemu powierzchnia modyfikowanego sorbentu zyskała większy ładunek ujemny. Oczywistym skutkiem modyfikacji zeolitu przez NaOH jest więc potwierdzone w badaniach zwiększenie zdolności sorpcyjnej minerału względem związków kationowych, oraz zmniejszenie skuteczności sorpcji związków anionowych.

4. WNIOSKI

1. Minerały zeolitowe wykazują dobrą efektywność sorpcji barwnika Basic Green 4.
2. Modyfikacja zeolitu za pomocą NaOH poprawia zdolności sorpcyjne minerału względem barwnika kationowego, jednak wpływa negatywnie na sorpcję barwnika anionowego.
3. Sorbent zeolitowy w formie drobnoziarnistej wykazuje większą efektywność sorpcji RB5 i BG4 w porównaniu do formy gruboziarnistej. Wskazywać to może na utrudnienia dyfuzji barwników do wnętrza minerału.

LITERATURA

- [1] CARLIELL C.M., BARCLAY S.J., BUCLEY C.A., *Treatment of exhausted reactive dye bath effluent using anaerobic digestion*, WATER S.A., 1996, Vol. 22, 225-233.
- [2] FILIPKOWSKA U., RODZIEWICZ J., MOCZKOWSKA I., *Basic Violet 10 Dye Removal from Water Solutions onto Zeolite*, Annual Set The Environment Protection, 2010, Vol. 12, 747-760.
- [3] MESHKO V., MARKOVSKA L., MINCHEVA M., RODRIGUES A.E., *Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite*, Water Research, 2001, Vol. 35, No. 14, 3357-3366.
- [4] ROBINSON T., McMULLAN G., MARCHANT R., NIGAM P., *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*, Bioresource Technology, 2001, Vol. 77, 247-255.
- [5] ROZIC M., CERJAN-STEFANOVIC S., KURAJICA S., VANCINA V., HODZIC E., *Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites*, Water Research, 2000, Vol. 34, 3675-3681.
- [6] SOHRABNEZHAD S., POURAHMAD A., *Comparison absorption of new methylene blue dye in zeolite and nanocrystal zeolite*, Desalination, 2010, Vol. 256, 84-89.
- [7] WANG C., LI J., SUN X., HUANG J., *Adsorption of Dye from Wastewater by Zeolites Synthesized from Fly Ash: Kinetic and Equilibrium Studies*, Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009, Vol. 17, No. 3, 513-521.
- [8] WIDIASTUTI N., WU H., ANG H.M., ZHANG D., LI R.-K., *Removal of ammonium from grey-water using natural zeolite*, Desalination, 2011, Vol. 277, 21-27.

REMOVAL OF DYES FROM WATER SOLUTIONS ONTO MODIFIED ZEOLITE

This study investigated sorption effectiveness of Reactive Black 5 – RB5 and Basic Green 4 – BG4 dyes onto non-modified zeolite and onto zeolite modified with 6M NaOH. Both analyzed sorbents were in the fine-grain (\emptyset 0.5-1.0 mm) and coarse-grain form (\emptyset 2.0 -3.0 mm). Sorption of dyes onto zeolite sorbents was described using the Langmuir's model and the Freundlich's model. Owing to their negative charge in an aqueous solution, the zeolites demonstrated generally higher sorption capacity of cationic dye BG4, compared to the anionic dye RB5. Modification of zeolites with NaOH resulted in increased negative charge of the mineral and, thereby, in the increased affinity of the mineral to BG4 and deteriorated sorption ability of RB5. In all experimental series, the fine-grain zeolite sorbents were characterized by higher sorption capability than the coarse-grain zeolites, which may indicate limited diffusion of dyes to the interior of mineral and surface character of the sorption process.

The maximum sorption capacity of the modified zeolite against BG4 reached 71.28 mg/g for the fine-grain sorbent and 66.03 mg/g for the coarse grain sorbent. In the case of the non-modified zeolite, the efficiency of BG4 sorption was lower by 40.2 % and 44.5 %, respectively. The sorption capability of the modified fine-grain and coarse-grain zeolite against RB5 accounted for 2.00 mg/g and 1.49 mg/g. In turn, the efficiency of this dye sorption by the non-modified zeolite was higher by 44.5 % and 60.4 %, respectively.

Karolina KACAPER, Wojciech DOBICKI*

OCENA STOPNIA SKAŻENIA METALAMI CIĘŻKIMI WYBRANYCH MOKRADEŁ LEŚNYCH NA TERENIE DOLNEGO ŚLĄSKA

Badaniami objęto 15 mokradeł leśnych usytuowanych na Dolnym Śląsku w obrębie Nadleśnictwa Miękinia i Oława, nieopodal dróg gminnych i wiosek. Na każdym stanowisku pobrano próbkę przybrzeżnych osadów dennych, które po wysuszeniu, rozdrobnieniu w porcelanowym moździerzu i zmineralizowaniu w piecu mikrofalowym poddane zostały analizie metodą spektrofotometrii absorpcji atomowej aby określić stężenie metali ciężkich. Wartości poszczególnych pierwiastków kształtowały się następująco ((Zn) cynku 151,6-456,6 mg/kg s.m., (Pb) ołowiu 99,7-629,4 mg/kg s.m., (Ni) niklu 71,4-532,6 mg/kg s.m., (Cd) kadmu 3,1-14,3 mg/kg s.m., (Cu) miedzi 91,0-598,2 mg/kg s.m., (Mn) manganu 14,3-138,2 mg/kg s.m.)

1. WSTĘP

Dolny Śląsk to region szczególnie bogaty w atrakcyjne krajobrazowo i turystycznie dary przyrody, a jednym z nich są mokradła. Wrażliwe, dynamicznie zmienne ekosystemy wodno-ładowe. Urokliwe i często mało dostępne, podlegają jednak takim samym wpływom między innymi antropogenicznym, co ekosystemy całkowicie ładowe (kompleksy leśne) jak i całkowicie wodne (rzeki, jeziora, stawy). Na terenie województwa Dolnośląskiego usytuowane są jedne z większych kompleksów wodno-błotnych w Polsce. Okresowo lub stale podmokłe tereny, łągi olszowe i dębowe Doliny Odry tworzą jedyny w swoim rodzaju krajobraz stanowiąc środowisko życia, żerowania i rozrodu licznych chronionych gatunków pośród zwierząt, a także cennych botanicznie roślin.

W środowisku naturalnym metale ciężkie występują w ilościach śladowych. Lecz ich duży potencjał do stałej akumulacji, a także możliwości uwalniania pod wpływem różnych zmian parametrów środowiska, może przyczyniać się do trwałego skażenia cennych przy-

* Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Instytut Biologii, Zakład Hydrobiologii i Akwakultury, Ul. Chełmońskiego 38c, 51-360 Wrocław, tel. 71-3205870, karolina.kacaper@up.wroc.pl

rodniczo terenów. Antropopresja związana rozbudową sieci dróg, zakładanie osiedli ludzkich poza dużą aglomeracją miejską zwiększa niebezpieczeństwo zachwiania równowagi biologicznej bagien i mokradeł.

Mokradła jako ekosystemy przejściowe już przed wiekami określane były jako „woda nie do przepłynięcia i łąd nie do przejścia”. Są one stale lub okresowo podtopione, zabagnione, pokryte warstwą wody. Są to siedliska hydrogeniczne, silnie uwilgotnione, zalane wodą lub okresowo bagienne, o glebach mineralnych lub organicznych. Zazwyczaj usytuowane są w obniżeniach terenu, dolinach rzecznych, rynnach polodowcowych, bardzo rzadko na wzniesieniach lub stokach [9]. Mokradła są ekosystemami wieloczynnikowo zagrożonymi, między innymi przez silne przekształcenia antropogeniczne zachodzące w zlewniach rzek. W zależności od typu zasilana mokradła w wodę wyróżnia się kilka typów mokradeł tj.:

- mokradło fluwiogeniczne – zasilane przez wody powierzchniowe, najczęściej rzeczne,
- torfowisko poligeniczne – zasilane przez płynące wody podziemne, napływające do siedliska z warstw wodonośnych obszarów przyległych,
- torfowiska ombrogeniczne – zasilane głównie przez wody opadowe bezpośrednio lub z niewielkiej zlewni własnej,
- torfowiska topogeniczne – zasilane przez wody tworzące podziemne zbiorniki o płaskim lustrze, co wiąże się z niewielkim ruchem wód.

Niestety, pod warstwą płytkiej zazwyczaj wody, gęstwiny turzycowisk, w warstwie luźnego osadu czy torfu mogą kumulować się zanieczyszczenia. Mokradła nie są to tylko bezużyteczne zabagnione, błotne i nieprzyjemne tereny, to także cenny rezerwar wody do picia dla zwierzyny, środowisko tarła ryb, rozwoju unikalnych owadów i cennych roślin, teren gniazdowania licznych ptaków. Lasy znajdujące się na bardzo uwilgotnionym terenie zwane są matecznikami i uroczyskami [9].

Mokradła występują często jako integralna część starorzeczy w kompleksach leśnych. W lasach liściastych (wodolubnych w przeciwieństwie do lasów iglastych) w strefie przybrzeżnej zazwyczaj, w wyniku opadów liści dookoła zlewni, gromadzi się w wodzie i osadzie mokradel sporo materii organicznej. Mokradła stanowią więc potencjalnie swoją, istotną strefę barierową, ochronną zatrzymującą sływ substancji zanieczyszczających z łądu do zbiornika. Pomimo bardzo licznych, ważnych funkcji bagien i mokradeł wśród ekosystemów wodnych i wodno-łądowych, znaczna większość badań prowadzonych na terenach podmokłych i bagiennych ukierunkowana jest głównie na sposób i ilości retencjonowanej w nich wody, z pominięciem parametrów fizykochemicznych oceny jakości tego środowiska.

Obecnie istnieje pilna potrzeba ochrony i renaturyzacji mokradeł, torfowisk, starorzeczy, lasów łągowych wynikająca także z potrzeby dostosowywania polskiego prawodawstwa do wymogów Ramowej Dyrektywy Wodnej 2000/60/WE, która wyznacza dla wszystkich typów wód powierzchniowych ocenę ich jakości. Wymogi te opisane są parametrami chemicznymi, biologicznymi i hydromorfologicznymi. Wedle uzyskanej wiedzy, po konsultacjach z Regionalną Dyрекcją Lasów Państwowych we Wrocławiu wiadomo, że nie

prowadzono dotychczas jeszcze żadnych dokładnych badań naukowych związanych z poznaniem biologicznych, ekologicznych i hydrochemicznych właściwości przybrzeżnych osadów dennych tego środowiska. Wiedza na temat składu chemicznego osadów pozostawionych przez wody wezbraniowe i przesiąkowe w mokradłach może mieć duże znaczenie dla poznania pierwotnych czynników przyczyniających się do osłabiania drzewostanów dębowych i olszowych rosnących w pobliżu starorzeczy i koryt rzecznych na siedliskach łągowych i olsowych.

Z tych względów celem badań było poznanie zawartości wybranych metali ciężkich w osadach przybrzeżnych wybranych mokradeł leśnych na Dolnym Śląsku by dokonać próby oceny stopnia ich skażenia.

2. MATERIAŁ I METODY

2.1. TEREN BADAŃ

Teren badań obejmował 15 mokradeł na terenie Nadleśnictwa Miękinia i Oława w województwie Dolnośląskim, usytuowanych w pobliżu starorzeczy rzeki Odry i Bystrzycy. Próbkę do badań pobrano w początkowym okresie przesilenia jesiennego (30.09 – 06.11.2013).

2.2. METODYKA BADAŃ

Próbki osadów pobierano w przybrzeżnej strefie mokradła. Próbkę osadu pobierano czerpaczem Ekmana, a następnie umieszczano w workach bawełnianych i przewieziono do Laboratorium Zakładu Hydrobiologii i Akwakultury w celu przygotowania do dalszych oznaczeń. Następnie zebrany materiał poddano suszeniu na emaliowanych kuwetach do stanu powietrznie suchego, przesiano przez szereg sit o coraz mniejszej gramaturze, rozdrobniono na pył w moździerz porcelanowym. Odmierzano po 2 g materiału na próbkę, które poddane zostały mineralizacji w piecu mikrofalowym Mars, w obecności kwasu azotowego.

Stężenia metali (miedzi (Cu), kadmu (Cd), niklu (Ni), ołowiu (Pb), cynku (Zn), manganu (Mn)) zostały oznaczone za pomocą spektrofotometru absorpcji atomowej przy pomocy aparatu Spectr AA 220 SF firmy Varian. Wyniki analiz zawartości metali w osadach weryfikowane były przy pomocy certyfikowanego materiału odniesienia Trace Metals 1-049-RT Corporation Lamie, USA.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

3.1 METALE CIĘŻKIE

Skład chemiczny osadów dennych jest istotnym źródłem informacji o stanie środowiska ekosystemów wodnych. Do najbardziej niebezpiecznych dla środowiska i organizmów żywych zalicza się spośród metali ciężkich kadm, ołów i rtęć. Źródłem metali w osadach dennych (poza tłem geochemicznym) jest ich fizykochemiczna absorpcja na zawieszynie i jej sedymentacja, a także metale odłożone w organizmach roślinnych i zwierzęcych, które po obumarciu opadając na dno kumulują się w osadach dennych. Minerale ilaste oraz związki organiczne występujące w osadach mają duży udział w wiązaniu metali ciężkich [7,14]. Duży wpływ na ilość metali ciężkich w mokradłach mogą mieć wody wezbraniowe i przesiąkowe. W sprzyjających warunkach metale zdeponowane w osadach dennych mogą być z nich uwalniane i stać się źródłem zanieczyszczenia wód [2,8]. Brak w Polsce kryteriów prawnych, norm uniemożliwia ocenę stężeń metali ciężkich w osadach dennych badanych mokradeł jako potencjalnych źródeł zanieczyszczeń wodnych ekosystemów przejściowych. Można się jedynie odnieść do kryteriów geochemicznych „dopuszczalnych stężeń metali ciężkich w powierzchniowych poziomach gleb Polski” lub porównać z poziomem stężeń metali ciężkich w osadach dennych innych zbiorników wodnych.

Pierwiastek	Dopuszczalne zawartości, w mg/kg s.m.
kadm	5
miedź	50-100
ołów	40-100
cynk	100-200

Łopata K., Rudnik E., Nowak E., „Tajemnice gleby” Warszawa 1997 [8]

3.2. MIEDŹ

Zawartość miedzi w osadach dennych mokradeł w Nadleśnictwie Miękinia wynosiła (tab. 1) od 98,953 mg Cu/kg s.m do 598,296 mg Cu/kg s.m. W mokradłach na terenie nadleśnictwa Oława zawartość miedzi mieściła się w przedziale od 91,013 mg Cu/kg s.m. do 422,352 mg Cu/kg s.m. Średnia zawartość miedzi w osadach dennych wybranych mokradeł Dolnego Śląska wynosiła 295,183 mg Cu/kg s.m. Z porównania średniego stężenia miedzi w mokradłach do wyników uzyskanych przez innych autorów, można stwierdzić, że oznaczone zawartości były niższe (tab.2).

Porównując wyniki zaś do norm wyznaczonych dla gleb powierzchniowych, wynik średniego stężenia miedzi w osadach dennych mokradeł był prawie trzykrotnie wyższy.

3.3. MANGAN

Zawartość manganu w osadach dennych mokradeł w Nadleśnictwie Miękinia wynosiła (tab. 1) od 14,39 mg Mn/kg s.m do 45,75 mg Mn/kg s.m. W mokradłach na terenie nadleśnictwa Oława zawartość manganu mieściła się w przedziale od 14,32 mg Mn/kg s.m. do 138,28 mg Mn/kg s.m. Średnia zawartość manganu w osadach dennych wybranych mokradeł Dolnego Śląska wynosiła 35,529 mg Mn/kg s.m. Z porównania średniego stężenia manganu w mokradłach do wyników uzyskanych przez innych autorów, można stwierdzić, że oznaczone zawartości były niższe (tab. 2).

3.4. NIKIEL

Zawartość niklu w osadach dennych mokradeł w Nadleśnictwie Miękinia wynosiła (tab. 1) od 83,28 mg Ni/kg s.m do 532,6 mg Ni/kg s.m. W mokradłach na terenie nadleśnictwa Oława zawartość niklu mieściła się w przedziale od 83,28 mg Ni/kg s.m. do 532,6 mg Ni/kg s.m. Średnia zawartość niklu w osadach dennych wybranych mokradeł Dolnego Śląska wynosiła 243,731 mg Ni/kg s.m. Z porównania średniego stężenia niklu w mokradłach do wyników uzyskanych przez innych autorów, można stwierdzić, że oznaczone zawartości były wyższe (tab. 2).

3.5. KADM

Zawartość kadmu w osadach dennych mokradeł w Nadleśnictwie Miękinia wynosiła (tab. 1) od 3,194 mg Cd/kg s.m do 13,976 mg Cd/kg s.m. W mokradłach na terenie nadleśnictwa Oława zawartość kadmu mieściła się w przedziale od 3,194 mg Cd/kg s.m. do 14,329 mg Cd/kg s.m. Średnia zawartość kadmu w osadach dennych wybranych mokradeł Dolnego Śląska wynosiła 9,578 mg Cd/kg s.m. Z porównania średniego stężenia kadmu w mokradłach do wyników uzyskanych przez innych autorów, można stwierdzić, że oznaczone zawartości były średnio wysokie. (tab. 2). Porównując wyniki zaś do norm wyznaczonych dla gleb powierzchniowych, wynik średniego stężenia kadmu w osadach dennych mokradeł był prawie dwukrotnie wyższy.

3.6. OŁÓW

Zawartość ołowiu w osadach dennych mokradeł w Nadleśnictwie Miękinia wynosiła (tab. 1) od 99,791 mg Pb/kg s.m do 629,442 mg Pb/kg s.m. W mokradłach na terenie nadleśnictwa Oława zawartość ołowiu mieściła się w przedziale od

122,218 mg Pb/kg s.m. do 344,345 mg Pb/kg s.m. Średnia zawartość ołowiu w osadach dennych wybranych mokradeł Dolnego Śląska wynosiła 344,177 mg Pb/kg s.m. Z porównania średniego stężenia ołowiu w mokradłach do wyników uzyskanych przez innych autorów, można stwierdzić, że oznaczone zawartości były średnio wysokie. (tab.2). Porównując wyniki zaś do norm wyznaczonych dla gleb powierzchniowych, wynik średniego stężenia ołowiu w osadach dennych mokradeł był prawie trzykrotnie wyższy.

3.7. CYNK

Zawartość cynku w osadach dennych mokradeł w Nadleśnictwie Miękinia wynosiła (tab. 1) od 151,685 mg Zn/kg s.m do 444,342 mg Zn/kg s.m. W mokradłach na terenie nadleśnictwa Oława zawartość cynku mieściła się w przedziale od 151,685 mg Zn/kg s.m. do 456,688 mg Zn/kg s.m. Średnia zawartość cynku w osadach dennych wybranych mokradeł Dolnego Śląska wynosiła 404,381 mg Zn/kg s.m. Z porównania średniego stężenia cynku w mokradłach do wyników uzyskanych przez innych autorów, można stwierdzić, że oznaczone zawartości były niższe. (tab. 2). Porównując wyniki zaś do norm wyznaczonych dla gleb powierzchniowych, wynik średniego stężenia cynku w osadach dennych mokradeł był ponad dwukrotnie wyższy.

4. WNIOSKI

- Ilości metali ciężkich jakie występują w osadach dennych mokradeł należy uznać za duże, mimo braku danych stanowiących punkt odniesienia do stanu środowiska mokradeł w przeszłości.

- Metale ciężkie zdeponowane w dużych stężeniach w osadach dennych nie są obojętne dla funkcjonowania ekosystemu mokradła. Czerpią je ukorzenione rośliny wodne, plankton, fauna denna, a za ich pośrednictwem kolejne ogniwa łańcucha pokarmowego.

- Duże zawartości metali ciężkich w osadach dennych mokradeł mogą stanowić jedną z istotnych przyczyn osłabiania się drzewostanów dębowych i olszowych rosnących w pobliżu starorzeczy i koryt rzecznych na siedliskach łągowych i olsowych.

Tabela 1. Zawartości metali ciężkich w przybrzeżnych osadach dennych wybranych mokradeł leśnych Dolnego Śląska

Mokradło	Cu	Mn	Ni	Cd	Pb	Zn	pH
	[mg x kg.s.m)						
Mokradło 1 Nadl. Miękinia	98,953	14,39	83,286	3,194	99,791	151,685	7,55
Mokradło 2 Nadl. Miękinia	482,807	34,58	136,774	9,462	629,442	415,207	7,34
Mokradło 3 Nadl. Miękinia	570,806	15,53	327,832	13,976	559,119	444,342	7,03
Mokradło 4 Nadl. Miękinia	439,024	23,07	253,997	8,789	361,549	412,301	6,79
Mokradło 5 Nadl. Miękinia	598,296	16,15	532,615	12,388	409,724	430,029	6,58
Mokradło 6 Nadl. Miękinia	215,281	45,75	213,617	12,237	396,057	436,115	7,62
Mokradło 7 Nadl. Miękinia	114,483	28,79	179,625	71,57	171,336	416,894	7,65
Min.	98,953	14,39	83,286	3,194	99,791	151,685	6,58
Max.	598,296	45,75	532,615	13,976	629,442	444,342	7,65
średnia	359,950	25,466	246,821	18,802	375,288	386,653	7,22
Mokradło 1 Nadl. Olawa	259,487	24,26	274,423	11,817	344,345	456,688	6,3
Mokradło 2 Nadl. Olawa	422,352	31,2	473,749	14,329	472,31	444,985	6,12
Mokradło 3 Nadl. Olawa	194,914	35,18	265,53	10,851	292,177	444,056	6,35
Mokradło 4 Nadl. Olawa	171,402	14,32	163,808	6,896	297,473	405,744	6,2
Mokradło 5 Nadl. Olawa	65,555	28,99	242,932	8,862	375,534	437,975	3,8
Mokradło 6 Nadl. Olawa	91,013	46,92	71,433	4,158	122,218	316,558	8,3
Mokradło 7 Nadl. Olawa	208,194	138,28	192,617	9,969	287,408	448,757	8,27
Min.	91,013	14,32	71,433	41,58	122,218	316,558	3,8
Max.	422,352	138,28	473,749	14,329	344,345	456,688	8,3
średnia	230,417	45,593	240,642	9,555	313,066	422,109	6,48
śr. ogólna	295,183	35,529	243,731	9,578	344,177	404,381	6,85
Min.	91,013	14,32	71,433	3,194	99,791	151,685	3,8
Max.	598,296	138,28	532,615	14,329	629,442	456,688	8,3

Tabela 2. Porównanie wyników badań własnych maksymalnego stężenia metali ciężkich w osadach dennych do danych z literatury

OSADY	Cu [mg x kg.s.m)	Mn [mg x kg.s.m)	Ni [mg x kg.s.m)	Cd [mg x kg.s.m)	Pb [mg x kg.s.m)	Zn [mg x kg.s.m)
1	598,296	457,5	532,615	13,976	629,442	444,342
2	422,352	138,28	473,749	14,329	344,345	456,688
3	19,580	1133,5	29,259	0,343	20,500	77,319
4	42,25	635	26,75	5,25	137,5	955
5	20,8	498	61,0	0,66	13,3	59,1
6	2,95	178	2,95	1,80	13,4	1100
7	18,8	876	14,2	0,57	23,2	65,4
8	72,4	769	48,7	0,53	63,9	182,0
9	451,7	2018,7	71,1	25,8	118,6	1583,4
10	40,23	2457	35,63	2,17	966,90	2911,72
11	0,085	-----	-----	-----	-----	0,051
12	-----	-----	-----	-----	127,540	-----
13	17,078	-----	-----	1,129	32,530	108,886
Min.	0,085	138,28	2,95	0,343	9,7	0,051
Max.	598,296	2457	532,615	25,8	966,90	2911,72

1) Badania własne Miękinia (2013), 2) Badania własne Oława (2013), 3) wg Kwaśniak (2003), 4) wg Kostecki (1998b), 5) wg Poylak i Hlavay (1999), 6) wg Szymanowska (1999), 7) wg Vinogradova (2001), 8) wg Venchaun (2001), 9) wg Loska (2003), 10) wg Kacaper (2009), 11) wg Kuklińska (2013), wg Polechoński (2004), wg Dobicki (2004)

LITERATURA

- [1] DOBICKI W., *Biodostępność metali ciężkich w środowisku jezior Suwalskiego Parku Krajobrazowego*, Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu NR 54, Wrocław 2004.
- [2] JACKSON L. J., *Paradigms of metal accumulation in rooted aquatic vascular plants.*, The Science of the Total Environment, 219: 223-231.
- [3] KACAPER A., *Charakterystyka limnologiczna na tle stosunków hydrochemicznych małych zbiorników wodnych na terenie miasta Wrocławia*, Wrocław 2009.
- [4] KOSTECKI M. i inni, *Badania limnologiczne zbiornika zaporowego „Dzierżono małe” cz. III Metale ciężkie w osadach dennych zbiornika*, arch. Ochr. Środ. 24(2) 73-81.
- [5] KULIŃSKA N., *Charakterystyka jakości środowiska małych zbiorników wodnych okolic Brzegu*, Wrocław 2013.
- [6] KWAŚNIAK A., *Wpływ zbiornika zaporowego „Mściwojów” na jakość wody rzeki Wierzbiaka*, Wrocław 2003.
- [7] LOSKA K., *Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metals contamination in surface sediments from the Rybnik reservoir*. Chemosphere, 51:723-733, 2003.

- [8] LINNIK P., ZUBENKO I., *Role of bottom sediments in the secondary pollution of aquatic environments by heavy – metal compounds*, Lasek & Reservoirs, Reserch and Management 5 (1), 11-21.
- [9] ŁACHACZ A., *Mokradla w krajobrazie*, IMUZ Falenty, 2004.
- [10] ŁOPATA K., RUDNIK E., NOWAK E., *Tajemnice gleby*, Warszawa 1997.
- [11] MAREK J., *Heavy metals in the aquatic environment of Barycz river – Basin. Estimation of hazards to fish management*, Wrocław 1990.
- [12] POLECHOŃSKI R., *Ołów ekosystemie jeziora Śława – przemieszczanie, kumulacja oraz próba bilansu w dziesięcioleciu 1993-2003*, Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu NR 497, Wrocław 2004.
- [13] POLYAK K., HLAVEY J. *Environmental mobility of trace metals in sediments collected in the Lake Balaton*, Fresenius L.Anal. Chem., 363: 587-593.
- [14] SZAREK-GWIAZDA E., *The effect of abiotic factors on the content and mobility of heavy metals in the sediments of a eutrophic dam reservoir (Dobrzyce reservoir, southern Poland)* Acta Hydrobiol., 40(2): 113-129.
- [15] SZYMANOWSKA A. i inni, *Heavy metals in three lakes in west Poland. Ecotoxycology and Environmental Safety*, 43:21-29.
- [16] VINOGRADOVA N.N., *Envoiremental effect of the bottom sediments of the Senezh reservoir*. Wat. Re., 28(1): 78-83.
- [17] WENCHAU N. Q. i in., *Multivariate analysis of heavy metal and nutrient concentration in sediments of Taihu Lake*, China Hydrobiologia, 450: 83-89.

ASSESSMENT OF CONTAMINATION OF SOME HEAVY METALS IN THE LOWER SILESIAN FOREST WETLANDS

The study included 15 wetlands forest located in Lower Silesia within the Forestry Commission Miękinia and Oława, near the municipal roads and villages. At each location a sample of coastal sediments which after drying, grinding with a mortar and a porcelain Movement in a microwave oven have been analyzed by spectrophotometry atomic absorption to determine the concentrations of heavy metals (Zn, Pb, Ni, Cd, Cu, Mn). The test samples of bottom sediments were found off a very high content of iron and manganese. The values of most of the metals contained in the sediments of the littoral zones of selected wetlands were small. Pretty elemental, whose concentrations were greatest was the iron, and the smallest - cadmium.

Anna KAMIŃSKA*, Małgorzata JĘDRZEJCZAK*, Krzysztof WOJCIECHOWSKI*

OZNACZANIE STOPNIA ODBARWIENIA I ZAWARTOŚCI CHROMU W ROZTWORACH BARWNIKÓW METALOKOMPLEKSOWYCH PO ICH ADSORPCJI NA WĘGLU AKTYWNYM

Zanieczyszczenie wody spowodowane emisją barwnych ścieków przemysłowych jest obecnie poważnym zagrożeniem dla środowiska. Barwniki i pigmenty, nawet w bardzo małych stężeniach, mogą zmieniać właściwości chemiczne i fizyczne wody oraz są toksyczne dla wodnej roślinności, zwierząt i ludzi. Pośród wielu technologii oczyszczania, adsorpcja na węglu aktywnym jest jedną z najbardziej wydajnych i niezawodnych metod usuwania barwy specyficznej ze ścieków. Celem pracy było zbadanie roztworów wodnych wybranych barwników metalokompleksowych – Granatu Gryfalanowego (Acid Blue 193) i Czerni Gryfalanowej (Acid Black 194) pod kątem zawartości chromu (III), który jest uważany za nieszkodliwy, jednakże w niekontrolowanych warunkach w środowisku może ulec utlenieniu do mutagennej formy (VI). Oznaczono także stężenia chromu w roztworach barwników po adsorpcji na węglu aktywnym. W zależności od stężenia początkowego uzyskano 75÷96% oraz 40÷99% stopień usunięcia barwnika i 55÷97% oraz 35÷97% stopień usunięcia chromu z roztworów odpowiednio dla Granatu i Czerni. Określono również pojemność adsorpcyjną węgla aktywnego w stosunku do badanych barwników.

1. WSTĘP

Barwniki azowe stanowią najliczniejszą i najbardziej uniwersalną klasę barwników syntetycznych, używanych w przemyśle tekstylnym, farmaceutycznym, spożywczym i kosmetycznym. Barwa tych związków zależy od liczby i położenia wiązań azowych i sprzężonych chromoforów [1]. Wiele zakładów przemysłowych, szczególnie włókienni-

*Instytut Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych, Politechnika Łódzka, Al. Politechniki 6, 90-924 Łódź

czych, używa barwników azowych do barwienia swoich produktów, co prowadzi do powstawania znacznych ilości silnie zabarwionych ścieków.

Przyjmuje się, że na postrzeganie przez ludzi jakości wody duży wpływ ma jej barwa. Zabarwienie jest pierwszym zanieczyszczeniem, jakie jest wykrywane w ściekach. Obecność nawet niewielkiej ilości barwnika (dla niektórych nawet poniżej 1mg/dm^3) jest bardzo widoczna i niepożądana [2]. Uwolnienie barwnych ścieków do odbiorników wodnych wpływa negatywnie nie tylko na ich estetykę, ale także utrudnia przenikanie światła do wód, co prowadzi do zahamowania procesu fotosyntezy [1].

Jedną z grup substancji barwnych obecnych w ściekach, które stwarzają najwięcej problemów, są barwniki metalokompleksowe [4]. Barwniki metalokompleksowe mogą pojawiać się w ściekach poprodukcyjnych i po procesach barwienia, głównie włókien naturalnych. Metale występujące w barwnikach to chrom, kobalt i miedź [5]. Kontakt z chromem może powodować wiele problemów zdrowotnych u ludzi – od prostego podrażnienia skóry do raka płuc [6, 7]. Dodatkowo, na skutek biologicznej redukcji wiązania azowego barwników, w wodzie mogą pojawić się niebezpieczne aminy aromatyczne, jak np. anilina i jej pochodne, które są rakotwórcze [1]. Związki te należą do grupy MAK III A1 (grupa związków rakotwórczych dla ludzi) i możliwość ich odtwarzania, np. w wyniku rozpadu barwników, spowodowała zakaz stosowania do powszechnego użytku barwników je zawierających.

Wydajną metodą usuwania barwy specyficznej ze ścieków jest zastosowanie odpowiednich adsorbentów. Pomimo, że w procesach oczyszczania stosowano wiele różnych materiałów sorpcyjnych, to ciągle najczęściej wykorzystywanym adsorbentem do usuwania barwników ze ścieków jest węgiel aktywny [8].

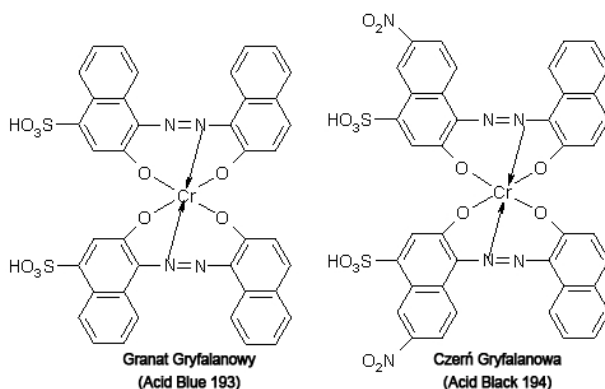
Węgiel aktywny ma szeroki zakres zastosowań. Udowodniono, że jest on efektywnym adsorbentem służącym do usuwania z różnych mediów różnorodnych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych, jak barwniki i niektóre jony metali [9]. Jeżeli proces adsorpcji jest zaprojektowany prawidłowo, będzie on generował wysokiej jakości oczyszczone ścieki [2]. Duża pojemność adsorpcyjna węgla aktywnego w stosunku do barwników jest rezultatem jego porowatej struktury, zapewniającej rozbudowaną powierzchnię czynną oraz obecności wielu różnych typów grup funkcyjnych na jego powierzchni [10].

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań nad efektywnością procesu adsorpcji z wykorzystaniem handlowego węgla aktywnego w stosunku do wybranych barwników metalokompleksowych. Wykonano także oznaczenia stężenia chromu w roztworach barwników przed i po procesie adsorpcji. Zanieczyszczenie ścieków pobarwnikarskich chromem może bowiem wynikać z nadmiaru kompleksujących soli chromowych stosowanych w syntezie barwników. Również próby standaryzacji wybarwień mogą powodować nieprzewidywalny wzrost zanieczyszczeń ścieków chromem [11].

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. MATERIAŁY I SPRZĘT

Badania zostały przeprowadzone na dwóch chromowych barwnikach metalokompleksowych, wytworzonych w Instytucie Barwników i Produktów Organicznych w Zgierzu. Był to Granat Gryfalanowy (Acid Blue 193), o wzorze cząsteczkowym $C_{40}H_{22}CrN_4O_{10}S_2 \cdot 2H$ i $\lambda_{max}=592$ nm oraz Czerń Gryfalanowa (Acid Black 194) o wzorze cząsteczkowym $C_{40}H_{20}CrN_6O_{14}S_2 \cdot 2H$ i $\lambda_{max}=572$ nm. Budowę obu barwników przedstawiono na rysunku 1. Do eksperymentów zostały użyte roztwory barwników o stężeniach 100, 200 i 500 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$, przygotowane z roztworu wyjściowego 4 mmol/dm^3 metodą rozcieńczeń.

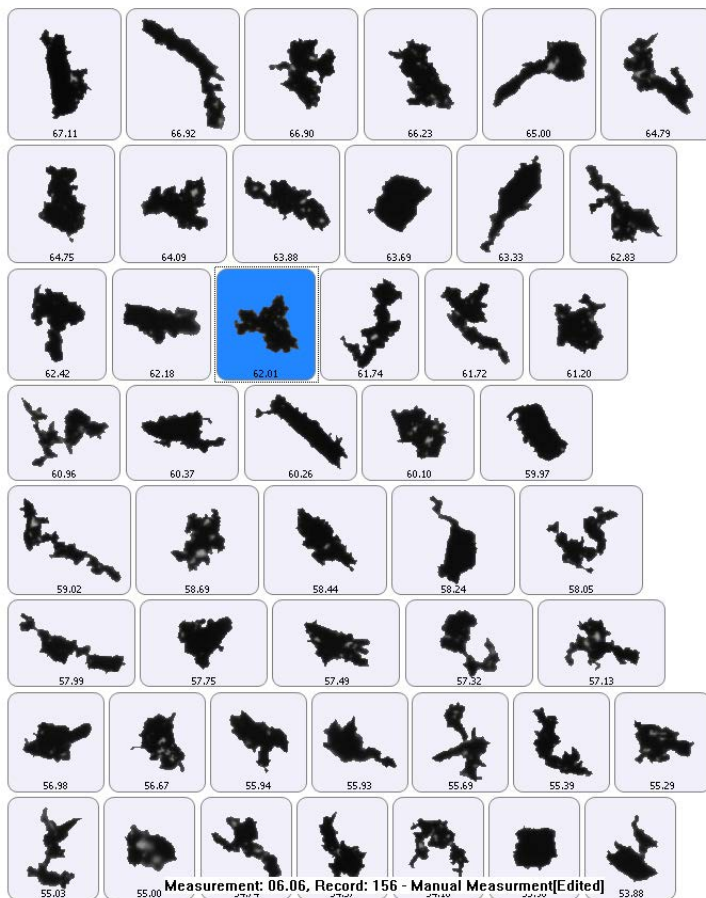


Rys. 1. Symbole barwników i ich budowa

Jako adsorbent zastosowano węgiel aktywny granulowany o rozmiarach cząstek 1-4 mm firmy Chempur. W badaniach wstępnych nad procesem adsorpcji nie był on modyfikowany, natomiast do dalszych badań został rozdrobniony w młynku i przesiany przez sito analityczne, aby uzyskać materiał sorpcyjny o wielkości cząstek poniżej 0,2 mm. Parametry cząstek adsorbentu, uzyskane przy użyciu wysokoczułego analizatora wielkości i kształtu cząstek Morphologi G3 firmy Malvern, zostały przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry cząstek węgla aktywnego po zmieleniu i odsianiu

Średnia średnica [μm]	14,90	Udział poszczególnych frakcji [%]	
Średnia kulistość (0÷1)	0,801	0÷10 μm	55
Średnie wydłużenie (0÷1)	0,365	10÷50 μm	35
Średnia porowatość (0÷1)	0,949	50÷100 μm	8
Średnia zwartość (0÷1)	0,911	> 100 μm	2



Rys. 2. Zdjęcia przykładowych cząstek węgla aktywnego stosowanego w doświadczeniu, wykonane za pomocą analizatora cząstek Morphologi G3

2.2. PRZEBIEG BADAŃ

Proces adsorpcji prowadzono w zlewkach o pojemności 800 cm^3 poprzez wymieszanie 250 cm^3 roztworu barwnika z 1 g węgla aktywnego, w pH 6. Zawartość zlewek była mieszana przez cały czas trwania doświadczenia przy użyciu mieszadeł magnetycznych. Próbki do analiz pobierano natychmiast po wymieszananiu roztworów z adsorbentem oraz po 1, 2, 4 i 6 godzinach, a następnie odwirowywano je w wirówce. W celu określenia stopnia odbarwienia roztworów, ciecz nadosadową analizowano na spektrofotometrze UV-Vis Hitachi U-2010, przy długości λ_{max} barwnika. Przedstawione wyniki stanowią średnią z trzech niezależnych eksperymentów.

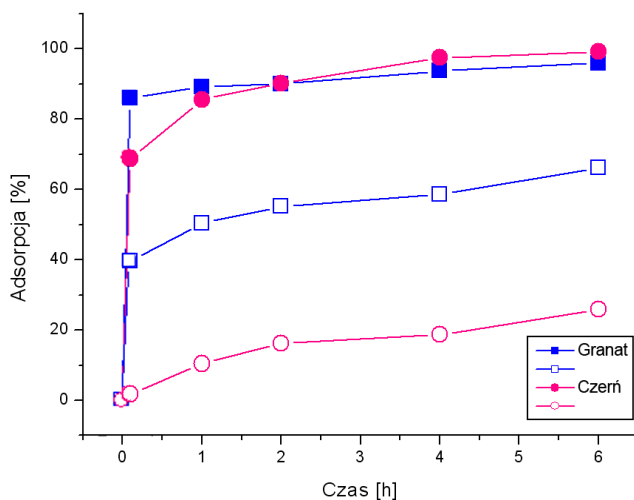
Znając ilość μg barwnika zaadsorbowanego przez węgiel aktywny (wyznaczoną na podstawie stopnia dekoloryzacji roztworów) oraz masę adsorbentu w 250 cm^3 roztwo-

ru barwnika obliczono zdolność adsorpcyjną (mg/g) węgla aktywnego wobec badanych barwników metalokompleksowych.

Oznaczenie chromu w próbkach przed i po procesie adsorpcji (po 6 godzinach) przeprowadzono w oparciu o normę PN-EN 1233. Metoda ta polega na pomiarze zawartości chromu w zakwaszonej próbce techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej, przy długości fali 357,9 nm, z atomizacją w płomieniu powietrze-C₂H₂. Próbki zostały wcześniej zmineralizowane w mineralizatorze MARS.

2.3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

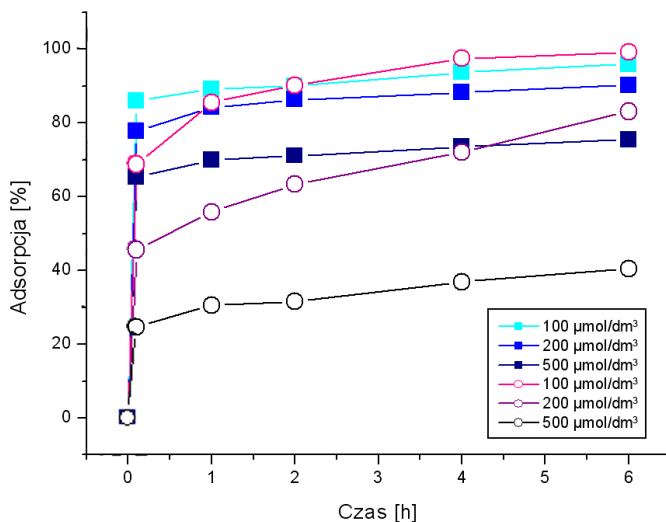
Początkowo badania przeprowadzono na niepreparowanym węglu aktywnym o rozmiarze cząstek podanym przez producenta (1÷4 mm). Dodatek niezmielonego węgla aktywnego spowodował usunięcie tylko około 60% Granatu i zaledwie 5÷25% Czerni po 6 godzinach prowadzenia badań, prawdopodobnie ze względu na jego słabo rozwiniętą powierzchnię czynną (niską wartość stosunku powierzchni do objętości). Ze względu na niezadowalające wyniki adsorpcji, stosowany węgiel aktywny został zmielony i przesiany przez sito o rozmiarze oczek 0,2 mm. Do dalszych badań stosowano wyłącznie uzyskaną w ten sposób frakcję. Wpływ rozmiaru cząstek adsorbentu na przebieg procesu adsorpcji przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Wpływ wielkości cząstek węgla aktywnego na efektywność adsorpcji barwników z roztworów o stężeniu początkowym $100\ \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ w funkcji czasu kontaktu barwników z adsorbentem
 ■ węgiel aktywny $< 0,2\text{ mm}$, □ węgiel aktywny $1-4\text{ mm}$

Na rysunku 4 pokazano wpływ czasu kontaktu z węglu aktywnym na procent usunięcia barwników z roztworów o różnych stężeniach początkowych. Wykresy spo-

rzędzono dla obu badanych barwników. W obu przypadkach można stwierdzić, że proces adsorpcji przebiega najszybciej w ciągu pierwszych 20 minut.



Rys. 4. Ilość zaadsorbowanego barwnika w funkcji czasu kontaktu roztworów barwników z adsorbentem o wielkości cząstek < 0,2 mm ■ Granat, ◊ Czern

Zaobserwowano także, iż wraz ze wzrostem stężenia początkowego od 100 do 500 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ rośnie pojemność adsorpcyjna węgla aktywnego (Tabela 3). Wynika to z faktu, iż większe stężenie początkowe barwnika zapewnia siłę napędową, zdolną pokonać opory transportu masy barwnika pomiędzy fazą ciekłą a stałą oraz powoduje zwiększenie liczby zderzeń pomiędzy cząsteczkami barwnika a węglem aktywnym. W efekcie powoduje to zwiększenie pochłaniania barwnika przez adsorbent. Z drugiej strony wraz ze wzrostem stężenia barwnika w roztworze zmniejsza się procent usunięcia zabarwienia, ze względu na ograniczoną dostępność miejsc wiązania barwnika na powierzchni węgla aktywnego [12]. Pojemności adsorpcyjne węgla aktywnego oraz badanych wcześniej adsorbentów [13] zostały podane w tabeli 3. We wszystkich badanych przypadkach pojemność adsorpcyjna dla Czerni w większych stężeniach (powyżej 200 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$) jest mniejsza niż dla Granatu, co prawdopodobnie wynika z budowy cząsteczki barwnika (w badanym pH powierzchnia adsorbentów jest naładowana ujemnie, a Czern posiada dodatkowo dwie grupy nitrowe o silnie akceptorowym charakterze).

Do uzyskanych wyników nie udało się na razie dopasować żadnej znanej z literatury izotermy adsorpcji.

Tabela 2. Pojemności adsorpcyjne różnych adsorbentów wobec Granatu i Czerni [mg/g].
Wyniki odniesiono do [13]

Stężenie molowe barwnika [$\mu\text{mol}/\text{dm}^3$]	Granat Gryfalanowy				Czerń Gryfalanowa			
	Żywy osad czynny	Wysuszony osad czynny	Popioły lotne	Węgiel aktywny	Żywy osad czynny	Wysuszony osad czynny	Popioły lotne	Węgiel aktywny
100	17,2	17,9	13,5	20,1	20,2	20,1	7,1	20,8
200	37,2	-	23,9	37,8	39,6	-	8,8	34,8
500	85,0	86,8	49,5	79,0	85,3	51,5	5,9	42,3

Równoległe do spadku zabarwienia oznaczano stężenie chromu w roztworach przed i po procesie adsorpcji. Wraz z obniżeniem się stężenia barwników po dodaniu węgla aktywnego, zmalała także zawartość chromu (tabela 3). Wyniki oznaczeń dla wzorcowych roztworów barwników świadczą o braku zanieczyszczenia barwników solami chromu, gdyż są zbliżone do wartości obliczonych teoretycznie. Podobne badania należałoby przeprowadzić dla odpowiednich handlowych barwników metalo-kompleksowych, które zwykle nie mają tak wysokiej czystości analitycznej. Z tego powodu rzeczywiste ścieki pobarwnikarskie mogą zawierać znaczne ilości soli chromu, pozostałych po syntezie barwników.

Tabela 3. Efektywność usuwania barwy i chromu z roztworów barwników na węglu aktywnym

		Roztwory barwników przed procesem adsorpcji		Roztwory barwników po procesie adsorpcji					
		Granat	Czerń	Granat		Czerń			
C_0	$C_{r\text{teor}}$	Cr	Cr	Pozostały barwnik	Pozostały Cr		Pozostały barwnik	Pozostały Cr	
[$\mu\text{mol}/\text{dm}^3$]	[mg/dm^3]	[mg/dm^3]	[mg/dm^3]	[%]	[mg/dm^3]	[%]	[%]	[mg/dm^3]	[%]
100	5,2	4,05	4,59	4,06	0,11	2,7	0,84	0,13	2,8
200	10,4	8,48	9,77	9,78	1,51	17,8	16,86	2,07	21,2
500	26,0	21,10	22,79	24,49	9,44	44,7	59,53	14,7	64,6

2.4. WNIOSKI

Badane barwniki były syntezowane w laboratorium, stąd też ich czystość analityczna może być wysoka, na co wskazują wyniki oznaczenia chromu w czystych roztworach barwników. Na drodze adsorpcji na węglu aktywnym, w zależności od stężenia początkowego roztworu barwnika ($100\div 500 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$), uzyskano zmniejszenie stopnia zabarwienia oraz zawartości chromu w roztworach o $75\div 96\%$ oraz $55\div 97\%$ (Granat) i $40\div 99\%$ oraz $35\div 97\%$ (Czerń). Zastosowanie adsorbentu o mniejszych

rozmiarach cząstek znacznie poprawiło efektywność procesu. Pojemność adsorpcyjna węgla aktywnego w stosunku do badanych barwników jest zbliżona do pojemności innych alternatywnych materiałów sorpcyjnych (osad czynny) i można by rozważyć jego zastąpienie tańszym adsorbentem.

LITERATURA

- [1] SHAHUL HAMEED K., MUTHIRULAN P., MEENAKSHI SUNDARAM M., *Adsorption of chromotrope dye onto activated carbons obtained from the seeds of various plants: Equilibrium and kinetics studies*, Arabian Journal of Chemistry, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.058>.
- [2] CRINI G., *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review*, Bioresource Technology, 2006, Vol. 97, 1061-1085.
- [3] PALANISAMY P.N., SIVAKUMAR P., *Kinetic and isotherm studies of the adsorption of Acid Blue 92 using a low-cost non-conventional activated carbon*, Desalination, 2009, Vol. 249, 388-397.
- [4] TREVIÑO-CORDERO H., JUÁREZ-AGUILAR L.G., MENDOZA-CASTILLO D.I., HERNÁNDEZ-MONTOYA V., BONILLA-PETRICIOLET A., MONTES-MORÁN M.A., *Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of Prunus domestica and Jacaranda mimosifolia for the removal of heavy metals and dyes from water*, Industrial Crops and Products, 2013, Vol. 42, 315-323.
- [5] KAUSPĖDIENĖ D., KAZLAUSKIENĖ E., GEFENIENĖ A., BINKIENĖ R., *Comparison of the efficiency of activated carbon and neutral polymeric adsorbent in removal of chromium complex dye from aqueous solutions*, Journal of Hazardous Materials, 2010, Vol. 179, 933-939.
- [6] OLIVEIRA L., VAN ZANTEN COURA C., GUIMARÃES I., GONÇALVES M., *Removal of organic dyes using Cr-containing activated carbon prepared from leather waste*, Journal of Hazardous Materials, 2011, Vol. 192, 1094-1099.
- [7] KHEZAMI L., CAPART R., *Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies*, Journal of Hazardous Materials, 2005, Vol. 123, 223-231.
- [8] Lu P.J., Lin H.C., Yu W.T., Chern J.M., *Chemical regeneration of activated carbon used for dye adsorption*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2011, Vol. 42, 305-311.
- [9] EL NEMR A., KHALED A., ABDELWAHAB O., EL-SIKAILY A., *Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed*, Journal of Hazardous Materials, 2008, Vol. 152, 263-275.
- [10] CHAN L.S., CHEUNG W.H., ALLEN S.J., MCKAY G., *Error Analysis of Adsorption Isotherm Models for Acid Dyes onto Bamboo Derived Activated Carbon*, Chinese Journal of Chemical Engineering, 2012, Vol. 20, 535-542.
- [11] WOJCIECHOWSKI K., SZUSTER L., RUTOWICZ J., KAMIŃSKA A., *Dyeing properties of CI Acid Blue 193 and non-equivalent properties of CI Acid Black 194 produced by different manufacturers*, Coloration Technology, materiały w druku.
- [12] AKSU Z., AKIN A.B., *Comparison of Remazol Black B biosorptive properties of live and treated activated sludge*, Chemical Engineering Journal, 2010, Vol. 165, 184-193.
- [13] KAMIŃSKA A., JĘDRZEJCZAK M., WOJCIECHOWSKI K., *Porównanie zdolności adsorpcyjnych biomasy osadu czynnego i popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego wobec wybranych barwników metalokompleksowych*, [w:] Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2013, 245-252.

DETERMINATION OF COLOR REMOVAL AND CONTENT OF CHROMIUM
IN THE SOLUTIONS OF METAL COMPLEX DYES AFTER THEIR ADSORPTION
ON ACTIVATED CARBON.

Water pollution caused by emissions of color industrial wastewater is now a serious environmental threat. Dyes and pigments, even at very low concentrations, may modify the physical and chemical properties of water and they are toxic to aquatic flora, animals and human beings. Among the many wastewater treatment technologies, adsorption on activated carbon is one of the most efficient and reliable methods [1, 2].

The aim of the study was to examine the selected metal complex dyes Acid Blue 193 (AB 193) and Acid Black 194 (AB 194) for the content of chromium(III), which is considered harmless, but in uncontrolled conditions in the environment can be oxidized to the mutagenic form (VI) [3]. The concentration of chromium in the dye solution after adsorption on the activated carbon was also determined. 96÷75% and 99÷40% removal of color and 55÷97% and 35÷97% removal of chromium for AB 193 and AB 194 respectively were obtained, depending on the initial concentration of the dye. The adsorption capacities of activated carbon for the tested metal complex dyes were also determined.

Beata KAROLINCZAK*

GOSPODAROWANIE NIECZYSTOŚCIAMI CIEKŁYMI W POLSCE

W artykule przedstawiono najważniejsze zagadnienia dotyczące gospodarowania nieczystościami ciekłymi na terenach wiejskich w Polsce. Przeanalizowano zmiany czynników mających bezpośredni wpływ na ilość nieczystości ciekłych na przestrzeni lat 2003-2012. Wyniki analizy pozwoliły na oszacowanie struktury oczyszczania ścieków powstających na terenach wiejskich, w tym również na określenie szczelności systemu gospodarowania nieczystościami ciekłymi. Dokonano również prognozy kierunków ich przyszłych zmian.

1. WPROWADZENIE

1.1. PODSTAWOWE DEFINICJE

Rozważania w zakresie gospodarowania nieczystościami ciekłymi należy poprzedzić zdefiniowaniem pojęć „ścieki” i „nieczystości ciekłe”. Według definicji zawartej w *Ustawie prawo ochrony środowiska* [24], ścieki to wody zużyte wprowadzane do wód i do ziemi. Według definicji zawartej w *Ustawie o utrzymaniu czystości i porządku w gminach* [23], nieczystości ciekłe to ścieki gromadzone przejściowo w zbiornikach bezodpływowych. Nieczystości ciekłe, jako że nie są wprowadzane do wód i do ziemi, nie są więc ściekami.

Podstawowym aktem prawnym, definiującym najważniejsze pojęcia w zakresie gospodarowania nieczystościami ciekłymi, jest *Ustawa o utrzymaniu czystości i porządku w gminach* [23]. Według zawartej w niej definicji, zbiorniki bezodpływowe to instalacje i urządzenia przeznaczone do gromadzenia nieczystości ciekłych w miejscu ich powstawania. Stacje zlewne to zaś instalacje i urządzenia zlokalizowane przy kolektorach sieci kana-

* Politechnika Białostocka, b.karolinczak@pb.edu.pl

lizacyjnej lub przy oczyszczalniach ścieków służące do przyjmowania nieczystości ciekłych dowożonych pojazdami asenizacyjnymi z miejsc gromadzenia. W języku potocznym nieczystości ciekłe bywają określane mianem ścieków dowożonych lub nieczystości płynnych, a stacje zlewne mianem stacji zlewnych. Za jedyne poprawne uznaje się jednak określenia występujące w regulacjach prawnych [5, 22]. Wśród nieczystości ciekłych wyróżnia się bytowe i przemysłowe.

1.2. ANALIZA PRZEPISÓW PRAWNYCH W ZAKRESIE GOSPODAROWANIA NIECZYSTOŚCIAMI CIEKŁYMI

W *Ustawie o utrzymaniu czystości i porządku w gminach* [23] zostały określone obowiązki właściciela nieruchomości i gminy w zakresie zgodnego z prawem pozbywania się nieczystości ciekłych. Ponadto zostały w niej zdefiniowane obowiązki przedsiębiorców prowadzących działalność w zakresie opróżniania zbiorników bezodpływowych i transportu nieczystości ciekłych.

Najogólniej rzecz ujmując, do obowiązków właściciela nieruchomości wyposażonej w zbiornik bezodpływowy, spełniający określone wymagania, należy gromadzenie i zgodne z prawem pozbywanie się nieczystości ciekłych. W większości przypadków należy pod tym rozumieć konieczność podpisania umowy z przedsiębiorcą świadczącym usługi opróżniania zbiorników bezodpływowych i transportu nieczystości ciekłych oraz konieczność posiadania dowodów potwierdzające uiszczenie opłat za te usługi. Za niedopełnienie powyższych obowiązków grozi kara grzywny.

Gmina, w przypadku gdy podłączenie wszystkich nieruchomości do sieci kanalizacyjnej jest niemożliwe lub powoduje nadmierne koszty, jest zobowiązana do budowy, utrzymania i eksploatacji stacji zlewnych (własnych lub wspólnych z innymi gminami). Jej zadaniem jest także prowadzenie ewidencji zbiorników bezodpływowych oraz określenie, w drodze uchwały rady gminy, górnej stawki opłaty za usługę opróżniania zbiorników i transport nieczystości ciekłych. W przypadku gdy właściciel nieruchomości nie zawarł umowy, na gminie spoczywa obowiązek zorganizowania opróżniania zbiorników bezodpływowych, a jego koszty obliczone z uwzględnieniem górnej stawki ponoszą użytkownicy. Gmina, po akceptacji mieszkańców w drodze uchwały rady gminy, może przejąć od właścicieli nieruchomości obowiązek zgodnego z prawem pozbywania się nieczystości ciekłych, ustalając za to opłatę.

Ustawa [23] reguluje także obowiązki gminy względem przedsiębiorców prowadzących działalność w zakresie opróżniania zbiorników i transportu nieczystości ciekłych oraz obowiązki tychże przedsiębiorców.

Szczegółowa analiza przepisów, uwzględniająca również inne akty prawne, została przedstawiona w poradniku „Zasady gospodarowania nieczystościami ciekłymi” [14].

2. METODYKA BADAŃ

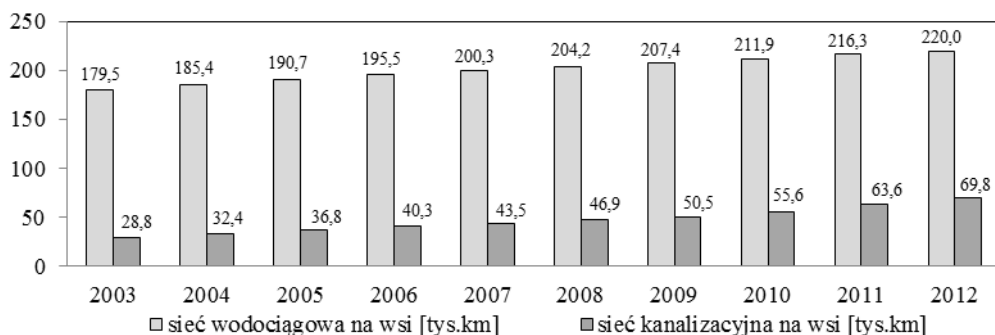
Materiał badawczy stanowiły dane liczbowe zamieszczone w rocznikach statystycznych GUS *Infrastruktura komunalna w Polsce (2004-2012)* [9]. Aby poznać i ocenić stan gospodarowania nieczystościami ciekłymi w Polsce należało przeanalizować zmiany czynników mających bezpośredni wpływ na ich ilość, takich jak:

- długość sieci wodociągowej i kanalizacyjnej na wsi,
- liczba ludności korzystającej z sieci wodociągowej i kanalizacyjnej na wsi,
- liczba zbiorników bezodpływowych i przydomowych oczyszczalni ścieków,
- liczba stacji zlewnych i oczyszczalni ścieków na wsi,
- ilość nieczystości ciekłych wywiezionych do oczyszczalni ścieków,
- zużycie wody z wodociągów w gospodarstwach domowych na wsi,
- ilości ścieków odprowadzanych z gospodarstw domowych na wsi.

3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

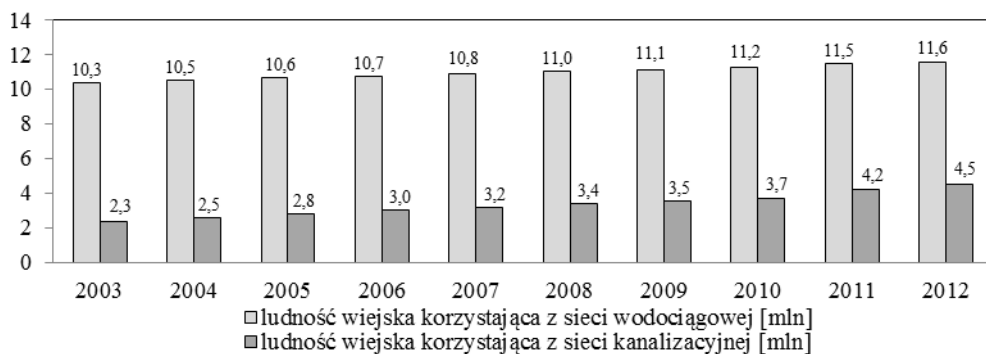
Na rysunku 1 przedstawiono zmiany długości rozdzielczej sieci wodociągowej i kanalizacyjnej na wsi w latach 2003-2012, a na rysunku 2 zmiany liczby ludności z nich korzystającej.

W przestrzeni lat 2003-2012 długość sieci wodociągowej wzrosła o 23%, podczas gdy długość sieci kanalizacyjnej o 142%. W tym czasie liczba przyłączy kanalizacyjnych uległa zwiększeniu o 145%. Różnice w tempie rozwoju sieci wodociągowej i kanalizacyjnej w analizowanym okresie wynikają z faktu, iż większość zadań w zakresie zwodociągowania terenów niezurbanizowanych została zrealizowana w latach poprzednich. Na przestrzeni lat 2003-2012 liczba ludności wiejskiej korzystającej z sieci wodociągowej wzrosła o 12%, podczas gdy korzystających z sieci kanalizacyjnej o 92%. Analizując jednak stosunek liczby ludności wiejskiej korzystającej z sieci wodociągowej do jej całkowitej długości zauważa się, że uległ on obniżeniu z 58 osób/km w 2003 roku do 53 osób/km w 2012 roku. Jeszcze większe obniżenie występuje w przypadku sieci kanalizacyjnej: w 2003 roku na kilometr sieci przypadało średnio 81 osób, podczas gdy w 2012 roku już tylko 64. Przyczyną tak niskich wartości analizowanych wskaźników jest rozproszona struktura zabudowy terenów wiejskich, a także panujące przez wiele lat przeświadczenie o zasadności ich pełnego skanalizowania. Sposób odprowadzania i oczyszczania ścieków zależy jednak od struktury zabudowy danej miejscowości i może być różny w jej poszczególnych częściach [7]. Pierwsze inwestycje w zakresie budowy sieci kanalizacyjnej przeprowadzano na obszarach o zwartej zabudowie, a wiele kolejnych podejmowano na obszarach o zabudowie rozproszonej, z pominięciem analiz efektywności ekonomicznej.



Rys. 1. Rozdzielcza sieć wodociągowa i kanalizacyjna na wsi w latach 2003-2012

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych GUS [9]



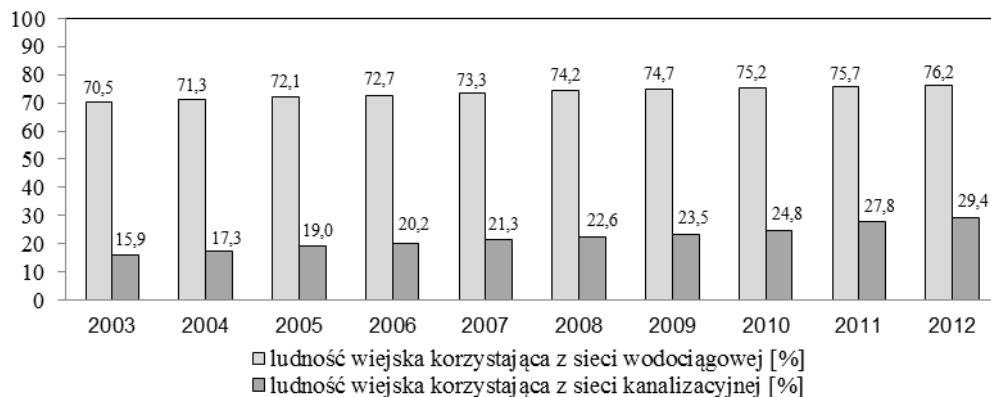
Rys. 2. Ludność wiejska korzystająca z sieci wodociągowej i kanalizacyjnej w latach 2003-2012

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych GUS [9]

Osiągnięcie wskaźnika technicznej i ekonomicznej zasadności budowy sieci kanalizacyjnej (120 osób/km sieci) [19] jest nadal bardzo trudne, nawet na obszarach o szczególnych walorach przyrodniczych, objętych ochroną prawną, stanowiących ponad 32% powierzchni Polski [9], na których przyjmuje się jego niższą wartość (90 osób/km) [19]. Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi zakłada zatem, że docelowo tylko 70-75% gospodarstw wiejskich będzie korzystało z sieci wodociągowej, a jedynie 30-40% będzie odprowadzało ścieki siecią kanalizacyjną do oczyszczalni [25]. Analizując stan obecny (rysunek 3), można przypuszczać, iż założenia te zostały już zrealizowane.

Inwestycje poczynione na przestrzeni lat 2003-2012 pozwoliły na wzrost odsetka ludności wiejskiej korzystającej z sieci wodociągowej z 70,5 do 76,2%, a w przypadku sieci kanalizacyjnej z 15,5 do 29,4%. Należy zauważyć, iż na przestrzeni analizowanego okresu wzrost odsetka ludności wiejskiej korzystającej z sieci kanalizacyjnej był niemal dwukrotny. Można przypuszczać, iż z powodu ograniczeń w realizacji Krajowego Programu Oczyszczania Ścieków Komunalnych długość sieci nie ulegnie już znaczącej zmianie [3, 11], czyli wskaźnik ten utrzyma się na obecnym poziomie.

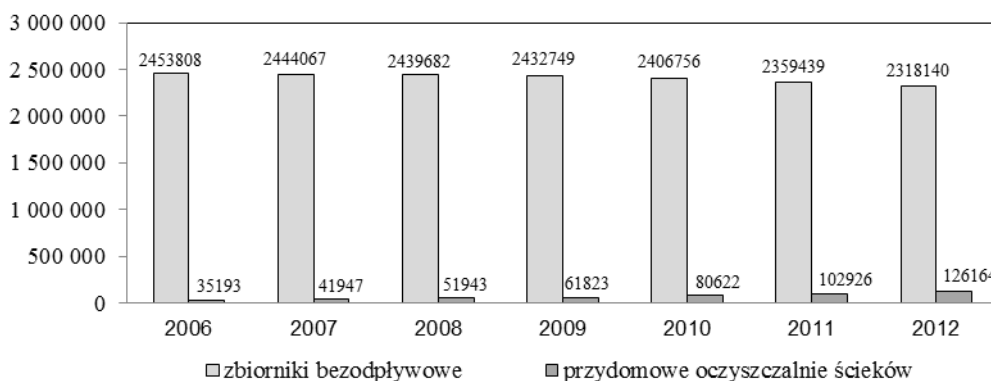
Chociaż pełne skanalizowanie terenów wiejskich jest ekonomicznie nieuzasadnione, niski stopień skanalizowania przy wysokim stopniu zwodociągowania stwarza istotne zagrożenie dla jakości wód i gleb, a także pogarsza warunki bytowe ludności [18, 25].



Rys. 3. Odsetek liczby ludności wiejskiej korzystającej z sieci wodociągowej i kanalizacyjnej

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych GUS [9]

Zgodnie z Ustawą [23] w przypadku, gdy budowa sieci kanalizacyjnej jest technicznie lub ekonomicznie nieuzasadniona, właściciel nieruchomości ma obowiązek wyposażenia jej w zbiornik bezodpływowy nieczystości ciekłych lub w przydomową oczyszczalnię ścieków. Zmiany ich liczby na przestrzeni analizowanego okresu przedstawiono na rysunku 4.



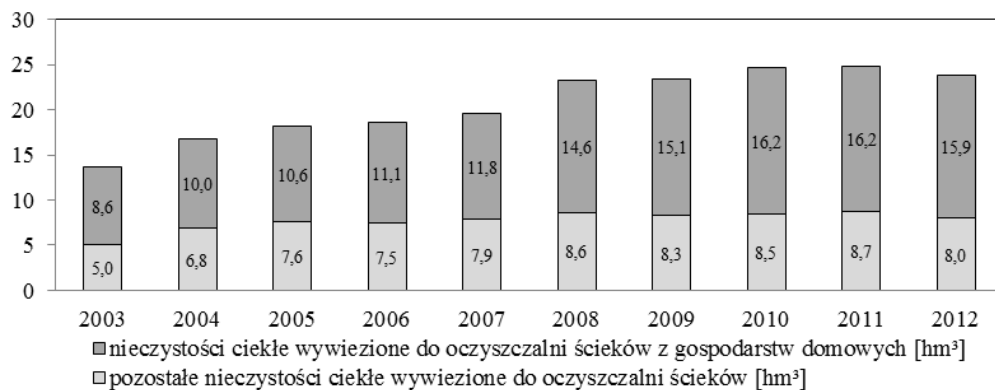
Rys. 4. Zbiorniki bezodpływowe i przydomowe oczyszczalnie ścieków na wsi w latach 2006-2012.

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych GUS [9]

Jak wynika z danych przedstawionych na rysunku 4, dominującym rozwiązaniem na terenach wiejskich jest kanalizacja bezodpływowa. Nadal eksploatuje się ponad 2,3 mln zbiorników bezodpływowych. Liczne programy, zapewniające dofinansowa-

nie budowy przydomowych oczyszczalni ścieków sprawiły jednak, że ich liczba na przestrzeni lat 2006-2012 wzrosła niemal trzykrotnie, a w tym samym okresie liczba zbiorników bezodpływowych uległa obniżeniu o jedyne 6%. W 2012 roku było w Polsce prawie 126 tys. przydomowych oczyszczalni ścieków, ujętych w ewidencjach gminnych. Spośród wszystkich gospodarstw niekorzystających z sieci kanalizacyjnej w 2006 roku tylko 1% było wyposażonych w przydomowe oczyszczalnie ścieków, a w 2012 roku 5%. Oznacza to, że pozostałe 95% nadal korzysta ze zbiorników bezodpływowych. Przewiduje się, że ten stan utrzyma się jeszcze przez długi czas [4].

Nieczystości ciekłe gromadzone w zbiornikach bezodpływowych są okresowo dowożone do najbliższej zlokalizowanych oczyszczalni ścieków, których w 2006 roku na terenach wiejskich było 2113, a w 2012 roku o 357 więcej. Nieczystości ciekłe są wprowadzane do oczyszczalni ścieków za pomocą stacji zlewnych, budowanych na sieci kanalizacyjnej, bądź też przy oczyszczalniach ścieków. W praktyce częściej stosuje się to drugie rozwiązanie. W 2006 roku w Polsce eksploatowano 2031 stacji zlewnych, a w 2012 roku liczba ta wzrosła o 203. Pomimo obowiązku nałożonego przez Rozporządzenie Ministra Infrastruktury [20], wiele z nich nie jest wyposażonych w urządzenia umożliwiające pomiar ilości przyjmowanych nieczystości ciekłych. Ich niepełna ewidencja powoduje niekontrolowane przeciążanie oczyszczalni i wzrost kosztów ich eksploatacji [5]. Tym samym zaniżeniu ulegają dane statystyczne, dotyczące ilości nieczystości ciekłych dowiezionych do oczyszczalni komunalnych w latach 2003-2012, przedstawione na rysunku 5.



Rys. 5. Nieczystości ciekłe dowiezione do oczyszczalni ścieków w latach 2003--2012

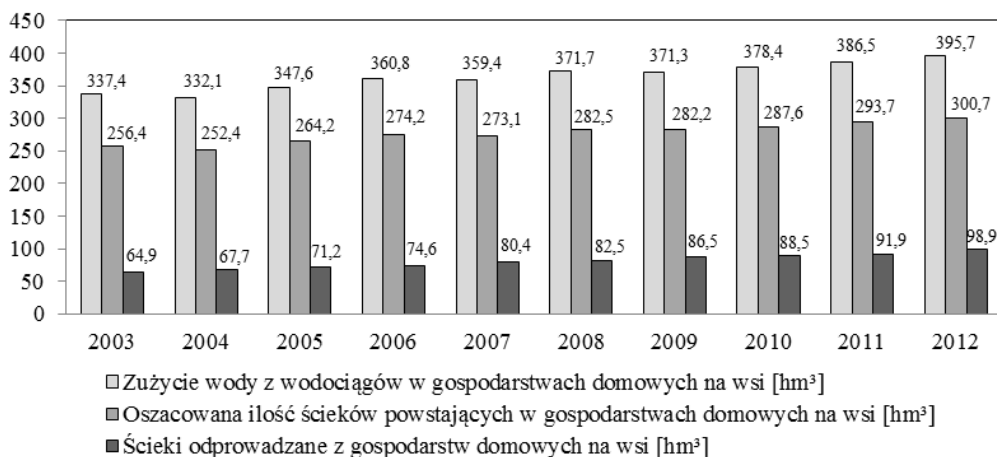
Źródło: opracowanie własne na podstawie danych GUS [9]

Pomimo możliwych niedoszacowań, w analizowanym okresie obserwuje się powolny, lecz systematyczny wzrost ilości nieczystości ciekłych dowiezionych do oczyszczalni komunalnych. Dotyczy on głównie nieczystości odebranych z gospodarstw domowych, stanowiących średnio 63% ich całkowitej ilości. Co więcej, ilość nieczystości ciekłych dowiezionych do oczyszczalni komunalnych systematycznie

wzrasta, przy czym dopływ ścieków pozostaje niezmienny, często nawet gdy spada ilość użytkowników zbiorników bezodpływowych, a wzrasta korzystających z kanalizacji [18]. Obserwowany na przestrzeni analizowanego okresu 75% wzrost ilości nieczystości ciekłych dowiezionych do oczyszczalni komunalnych jest tym bardziej zaskakujący, iż obniżeniu ulegała liczba eksploatowanych zbiorników. Przyczyną tego wzrostu jest wprowadzanie instrumentów administracyjno-ekonomicznych pozwalających na kontrolę szczelności zbiorników i częstotliwości ich opróżniania.

Szacuje się jednak, że tylko 13% nieczystości ciekłych gromadzonych w zbiornikach bezodpływowych trafia do oczyszczalni ścieków [6]. Powodem tego jest proceder celowego rozszczelniania zbiorników bądź wywożenia ich zawartości na pola, do lasów i rowów [4, 5, 13, 15, 16, 17, 18]. Skala nieszczelnego systemu gospodarowania nieczystościami ciekłymi jest trudna do oszacowania, ponieważ często nie wiadomo, jaka jest wielkość wskaźnika bezzwrotnego zużycia wody. Według różnych autorów waha się on w granicach od 5 do 24% [1, 8, 12] i zależy od charakteru prowadzonej działalności [2].

Próby oszacowania ilości ścieków powstających na terenach wiejskich dokonano przyjmując maksymalną, 24% wartość wskaźnika bezzwrotnego zużycia wody. Na rysunku 6 przedstawiono zmiany w zakresie: ilości wody pobranej przez gospodarstwa domowe z wodociągów na wsi, oszacowanej ilości powstających ścieków oraz ilości ścieków odprowadzanych z gospodarstw domowych na wsi do zbiorczych oczyszczalni (uwzględniającą ilość ścieków doprowadzaną systemem kanalizacyjnym i ilość nieczystości ciekłych dowiezioną taborem asenizacyjnym).



Rys. 6. Zużycie wody z wodociągów, oszacowana ilość ścieków i ścieki odprowadzane z gospodarstw domowych na wsi w latach 2003—2012. Źródło: opracowanie własne na podstawie danych GUS [9]

Widoczne są znaczne różnice w oszacowanej ilości ścieków powstających w gospodarstwach domowych, a ilością ścieków odprowadzanych ścieków.

W 2003 roku na terenach wiejskich powstało ponad 256 hm³ ścieków, z czego jedynie 25% było odprowadzane do oczyszczalni ścieków. W 2012 roku powstawało niespełna 301 hm³ ścieków, z czego do oczyszczalni odprowadzano 33%.

Szacuje się, że ilość ścieków oczyszczanych w przydomowych oczyszczalniach nie przekraczała 26,5 tys. m³/d, czyli 9,7 hm³/rok. Wartość tę otrzymano mnożąc liczbę przydomowych oczyszczalni ścieków bliską 126 tys. [9] przez ilość powstających w nich ścieków, obliczoną przy założeniu, że każda z nich obsługuje czteroosobowe gospodarstwo, średnie zużycie wody przez mieszkańca terenów wiejskich wynosi 0,07 m³/d [9], a wskaźnik bezzwrotnego zużycia wody 24% [1]. Ścieki oczyszczane w przydomowych oczyszczalniach stanowiły więc nieco ponad 3% oszacowanej ilości ścieków powstających w gospodarstwach domowych na terenach wiejskich.

Na podstawie przeprowadzonej powyżej analizy można określić strukturę oczyszczania ścieków powstających na terenach wiejskich w Polsce. Kształtuje się ona następująco: 33% ścieków jest oczyszczana w zbiorczych oczyszczalniach, 3% w przydomowych oczyszczalniach, a pozostałe 64% stanowią najprawdopodobniej nieczystości ciekłe gromadzone w nieszczelnych zbiornikach, które w formie nieoczyszczonej są odprowadzane do ziemi. Podobne wyniki podają inni autorzy [6, 10, 18, 21]. Nieszczelny system gospodarowania nieczystościami ciekłymi powoduje długotrwałą degradację środowiska, jest też źródłem poważnego ryzyka sanitarnego.

Działania mające na celu uszczelnienie systemu gospodarowania nieczystościami ciekłymi będą zdecydowanie skuteczniejsze, jeśli będą prowadzone lokalnie. Ich efektem będzie wzrost ilości nieczystości ciekłych dowiezionych do gminnych oczyszczalni ścieków. Należy przy tym mieć na uwadze fakt, iż może to spowodować przeciążenie oczyszczalni ładunkiem zanieczyszczeń, a zatem wiele z nich będzie wymagało modernizacji. Alternatywnym rozwiązaniem mogłoby być dalsze rozpowszechnianie przydomowych oczyszczalni ścieków, przy czym większej kontroli wymaga prawidłowość ich budowy i eksploatacji.

4. WNIOSKI

Wyniki przeprowadzonej analizy zmian na przestrzeni lat 2003-2012 w gospodarce wodno-ściekowej terenów wiejskich Polski pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Ze względów technicznych i ekonomicznych długość sieci kanalizacyjnej nie powinna już ulegać znaczącym zmianom. Konieczne jest wprowadzenie działań umożliwiających skuteczniejszą kontrolę działania systemów zdecentralizowanych tj. przydomowych oczyszczalni ścieków i kanalizacji bezodpływowej.
2. Efektem działań mających na celu upowszechnienie przydomowych oczyszczalni ścieków jest niemal dwukrotny wzrost ich liczby, przy czym liczba

- zbiorników bezodpływowych, w których gromadzone są nieczystości ciekłe uległa obniżeniu zaledwie o 6% i są one nadal dominującym rozwiązaniem na terenach wiejskich.
3. Efektem działań mających na celu uszczelnienie systemu gospodarowania nieczystościami ciekłymi jest 75% wzrost ilości nieczystości ciekłych dowiezionych do oczyszczalni komunalnych.
 4. Oszacowana struktura oczyszczania ścieków powstających na terenach wiejskich w Polsce przedstawia się następująco: 33% ścieków jest oczyszczana w zbiorczych oczyszczalniach ścieków, 3% w oczyszczalniach przydomowych, a pozostałe 64% to najprawdopodobniej nieczystości ciekłe gromadzone w nieuszczelnionych zbiornikach, odprowadzane w formie nieoczyszczonej do ziemi i wód.
 5. Konieczne jest prowadzenie dalszych, skuteczniejszych działań w zakresie uszczelnienia systemu gospodarowania nieczystościami ciekłymi. Jednocześnie należy mieć na uwadze, iż ich konsekwencją będzie wzrost ilości nieczystości ciekłych dowożonych do oczyszczalni. Wiele z nich będzie wymagało modernizacji ze względu na pojawiające się ryzyko przeciążenia ładunkiem zanieczyszczeń.

Publikacja powstała w ramach realizacji projektu badawczego własnego doktorskiego finansowanego ze środków służących rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich (nr W/WBiIS/4/2012)

LITERATURA

- [1] BERGEL T., KACZOR G., *The volume of wastewater discharged from rural households to the sewer system in the light of tap water consumption structure*, Polish Journal of Environmental Studies, 2007, Vol.16, No. 2A, Part II, 109-112.
- [2] BERGEL T., BUGAJSKI P., *Wpływ czynników na bezzwrotne zużycie wody w gospodarstwach wiejskich*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2008, nr 9, 60-63.
- [3] BŁASZCZYK P., GROMIEC M., MIŁASZEWSKI R., *Wpływ realizacji KPOŚK na zaspokojenie zapotrzebowania na usługi kanalizacyjne*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2011, nr 7/8, 251-253.
- [4] BŁAŻEJEWSKI R., *Stan kanalizacji na terenach niezurbanizowanych w Polsce i perspektywy jej rozwoju*, Przegląd Komunalny, 2007, nr 11, 83-86.
- [5] BŁAŻEJEWSKI R., NAWROT T., *Jak uszczelnić system gromadzenia i dowożenia nieczystości ciekłych*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2009, nr 9, 2-3.
- [6] BŁAŻEJEWSKI R., *Kanalizacja terenów niezurbanizowanych*, Wodociągi-Kanalizacja, 2012, nr 1(95), 34-35.
- [7] BORUSZKO D., PIOTROWSKI P., MIŁASZEWSKI R., *Ocena ekonomicznej efektywności komunalnej oczyszczalni ścieków w gminie Sokół*, Rocznik Ochrony Środowiska, 2013, nr 15, 1086-1097.

- [8] CŹWIERTNIA R., *Prawidłowy wskaźnik jednostkowego zapotrzebowania wody – podstawa optymalnego projektowania sieci wod.- kan. oraz obiektów wodociągowych i kanalizacyjnych*, Forum Eksploatatora, 2004, nr 2, 14-17.
- [9] Główny Urząd Statystyczny, *Infrastruktura Komunalna*, 2003-2013.
- [10] Główny Urząd Statystyczny, *Ochrona Środowiska*, 2013.
- [11] GOLEŃ M., *Oczyszczanie ścieków na wsi–którędy droga?* Wodociągi–Kanalizacja, 2010, nr 5(75).
- [12] HEIDRICH Z., *Przydomowe oczyszczalnie ścieków – poradnik*, Centralny Ośrodek Informacji Budownictwa, Warszawa 1998.
- [13] HEIDRICH Z., KALENIK M., PODEDWORNA J., STAŃKO G., *Sanitacja wsi*, Warszawa 2008, Wydawnictwo Seidel-Przywecki Sp. z o.o., 107–118.
- [14] MAKSYMOWICZ B., OPĘCHOWSKI S., *Zasady gospodarowania nieczystościami ciekłymi. Poradnik*, Ośrodek Badawczo–Rozwojowy Ekologii Miast, Łódź 2006.
- [15] *NIK o zaopatrzeniu w wodę i odprowadzaniu ścieków*, Forum Eksploatatora, 2012, nr 4, 10-11.
- [16] NOWAK R., *Wybrane aspekty gospodarki ściekowej na terenach wiejskich*, [w]: (Materiały) VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa nt. Kompleksowe i szczegółowe problemy Inżynierii Środowiska, Koszalin – Ustronie Morskie 2005.
- [17] NOWAK R., *Kanalizacja bezodpływowa–potencjalne i realne zagrożenie dla środowiska przyrodniczego*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2012, nr 6, 263-265.
- [18] PIASKOWSKI K., TERLECKA M., *Zaginione ścieki, czyli problemy gospodarki wodno–ściekowej terenów wiejskich*, Forum Eksploatatora, 2012, nr 2, 28-31.
- [19] *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 lipca 2010 r. w sprawie sposobu wyznaczania obszaru i granic aglomeracji* (Dz.U. 2010 nr 137 poz. 922).
- [20] *Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 17 października 2002 roku w sprawie warunków wprowadzania nieczystości ciekłych do stacji zlewnych* (Dz.U.2002 nr 188 poz. 1576).
- [21] TOMCZUK B., *Analiza stopnia wykorzystania wiejskich oczyszczalni ścieków w województwie podlaskim*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2011, nr 11, 430-432.
- [22] TOMCZUK B., *Ścieki dowożone czy nieczystości ciekłe?* Forum Eksploatatora, 2011 nr 2, 82-83.
- [23] *Ustawa z dnia 13 września 1996 r. o utrzymaniu czystości i porządku w gminach* (Dz.U. 2012 poz. 391)
- [24] *Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska* (Dz.U. 2001 Nr 62 poz. 627)
- [25] *Założenia do strategii zrównoważonego rozwoju wsi i rolnictwa*, Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi, Warszawa 2010.

SEPTAGE MANAGEMENT IN POLAND

The article presents the most important issues concerning the management of septage in rural areas in Poland. It provides the analysis of the changes in the factors that had a direct impact on the amount of septage in the years between 2003-2012. Results of the analysis allowed to estimate the structure of the wastewater treatment in rural areas, including the determination of tightness of the septage management system. The directions of its further changes were also predicted.

Anna KILISZCZYK, Michał RYTEL, Stefan RUSSEL*

WPLYW METABOLITÓW WYBRANYCH SZCZEPÓW MYKSOBAKTERII NA WSKAŹNIKI MAKSYMALNEJ WYDAJNOŚCI KWANTOWEJ ŻYCICY TRWAŁEJ

Myksobakterie należą do organizmów wytwarzających liczne bioaktywne substancje. W przeprowadzonym doświadczeniu zbadano wpływ 10% płynu hodowlanego zawierającego żywe komórki trzech wybranych szczepów myksobakterii (*Myxococcus xanthus*, *Sorangium cellulosum* oraz *Cystobacterineae ferrugineu*) na kiełkowanie oraz wskaźnik maksymalnej wydajności kwantowej fotoukładu II (FV/FM) życicy trwałej. Uprawę roślin prowadzono w warunkach jałowych w fitotronie przy fotoperiodzie 16/8 godzin (dzień/noc) w temperaturze 22 °C w dzień i 12 °C w nocy. Do analizy wydajności Aparatu fotosyntetycznego użyto aparatu FluorCams. Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że badane szczepy nie wpływają na liczbę kiełkujących nasion życicy, wykazano natomiast ich stymulujące działanie na wydajność aparatu fotosyntetycznego.

1. WSTĘP

Z pośród wszystkich biologicznie aktywnych metabolitów wtórnych około 80% syntetyzowanych jest przez organizmy prokariotyczne, pozostałe 20% powstaje w komórkach organizmów eukariotycznych. Obecnie znanych jest około 10 000 biologicznie aktywnych związków chemicznych pochodzenia mikrobiologicznego. Myksobakterie, gram ujemne bakterie należące do rzędu *Myxococcales*, produkują liczne bioaktywne substancje w tym antybiotyki oraz substancje zapobiegające rozwojowi komórek nowotworowych. Prowadzone są liczne badania nad wytwarzanymi przez myksobakterie zewnątrzkomórkowymi enzymami takimi jak proteazy, celulazy i ksylanazy [9, 10]. Spośród 2150 przebadanych szczepów myksobakterii o właściwościach bakteriolitycznych 55% wykazuje zdolność produkcji substancji bioaktywnych, natomiast z 720 szczepów myksobakterii celulolitycznych 95% syntetyzuje związki biologicznie czynne [2, 7, 8]. Myksobakterie wytwarzają

* Instytut Technologiczno-Przyrodniczy, Zakład Biologii Środowiska i Higienizacji Wsi

związki aktywne biologicznie, należące do różnych klas molekularnych, takich jak polipeptydy, liniowe i cykliczne peptydy czy heterocykliczne związki chemiczne [4, 8].

W toku badań z gleb łąkowych wyizolowano bakterie należące do rzędu *Myxoxoccales*. Do analiz wybrano szczepy: *Myxococcus xanthus*, *Sorangium cellulosum* oraz *Cystobacterineae ferrugineu*.

Celem pracy była ocena wpływu żywych komórek mykobakterii oraz wytwarzanych przez nie metabolitów na wskaźnik maksymalnej wydajności fotoukładu II (F_v/F_M) u życicy trwale uprawianej w warunkach hydroponicznych.

Liczne badania wskazują, że parametry fluorescencji chlorofilu są wskaźnikami zmian zachodzących w aparacie fotosyntetycznym pod wpływem czynników stresowych [5, 6].

Dla większości roślin w optymalnych warunkach wzrostu maksymalna wartość F_v/F_M , określająca potencjalną wydajność PSII wynosi 0,83 [1]. Obniżenie wartości tego parametru świadczy o tym, że badana roślina wcześniej była narażona na działanie czynników stresowych, które uszkodziły funkcje PSII, zmniejszając efektywność transportu elektronów [3].

2. METODYKA

W przeprowadzonym doświadczeniu wykorzystano wybrane gatunki mykobakterii, które wyizolowano z gleb łąkowych: *Myxococcus xanthus*, *Sorangium cellulosum* oraz *Cystobacterineae ferrugineus*.

Hodowle bakterii prowadzono przez 12 dni, w temperaturze 30 °C na pożywce płynnej CY o składzie: 0,3% casitone (hydrolizat kazeiny), 0,1% ekstrakt drożdżowy, 0,1% $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, pH 7.0.

Procent skielkowanych nasion oznaczono na szalkach Petriego z wykorzystaniem 2 warstw bibuły Whatman No 1 w temperaturze pokojowej. Nasiona życicy zostały przed kiełkowaniem odkażone w 50% etanolu. Dla każdej kombinacji kiełkowaniu poddano 100 nasion. Kontrolę stanowiły nasiona kiełkujące w wodzie. Wpływ metabolitów wytwarzanych przez mykobakterie badano kiełkując nasiona życicy w 10% wodnych roztworach płynu hodowlanego zawierającego komórki mikroorganizmów. Liczbę kiełkujących nasion liczone po 3, 6 i 9 dniach.

Rośliny uprawiono w warunkach jałowych w fitotronie przy fotoperiodzie 16/8 godzin (dzień/noc) w temperaturze 22 °C/12 °C.

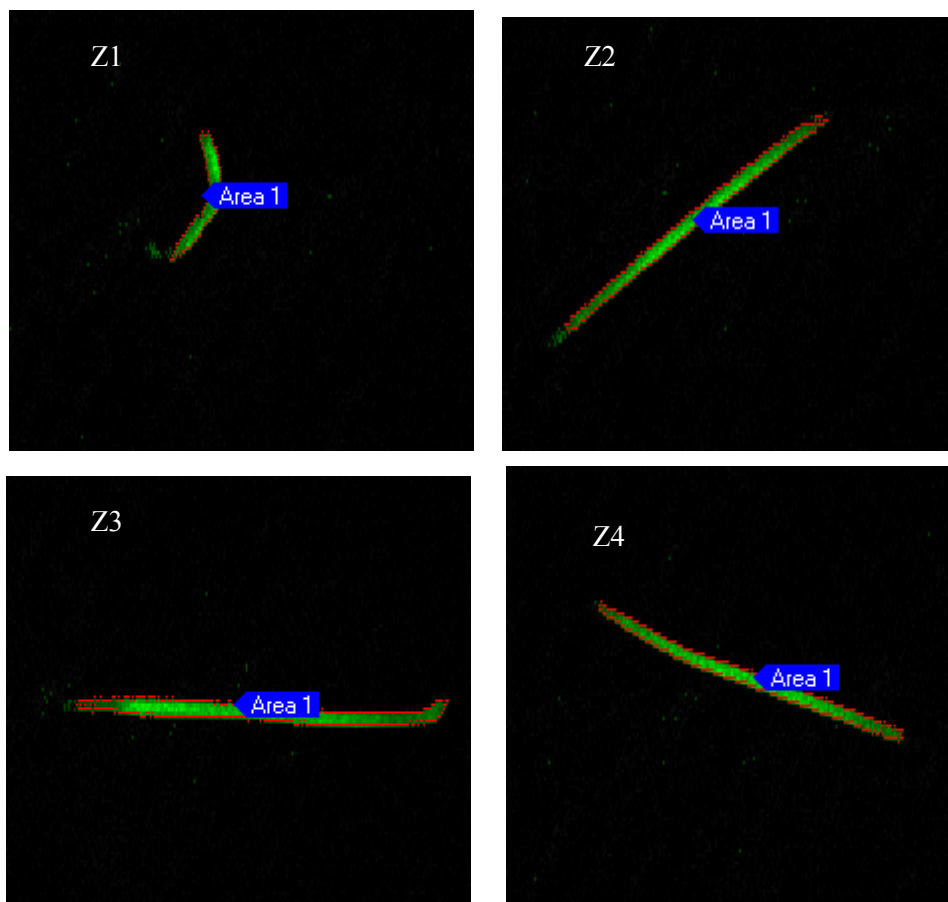
Skład pożywki na której uprawiano rośliny:

woda destylowana	900 cm ³
płyn hodowlany zawierający	
bakterie/woda	100cm ³
Ca(NO ₃) ₂ x 4H ₂ O	1,18 g
KN ₀ ₃	0,51 g

MgSO ₄ x 7 H ₂ O	0,49 g
KH ₂ PO ₄	0,14 g
roztwór Fe-	2,75 cm ³
EDTA mikroelementy	1,00 cm ³

W doświadczeniu zastosowano następujące oznaczenia:

Z0 – kontola (nie zawierająca płynu hodowlanego), Z1 – pożywka z dodatkiem hodowli *Myxococcus xanthus*, Z2 - pożywka z dodatkiem hodowli *Sorangium cellulosum*, Z3 - pożywka z dodatkiem hodowli *Cystobacterineae ferrugineus*. Dla każdej kombinacji wykonano trzy powtórzenia.



Rys. 1. Ilustracja fluorescencji życicy trwałej uprawianej w warunkach hydroponicznych po 7 dniach wzrostu. Z0 - bez dodatku komórek i metabolitów bakteryjnych; z komórkami oraz metabolitami wytworzonymi przez Z1 –*Myxococcus xanthus*, Z2 - *Sorangium cellulosum*, Z3 - *Cystobacterineae ferrugineus*

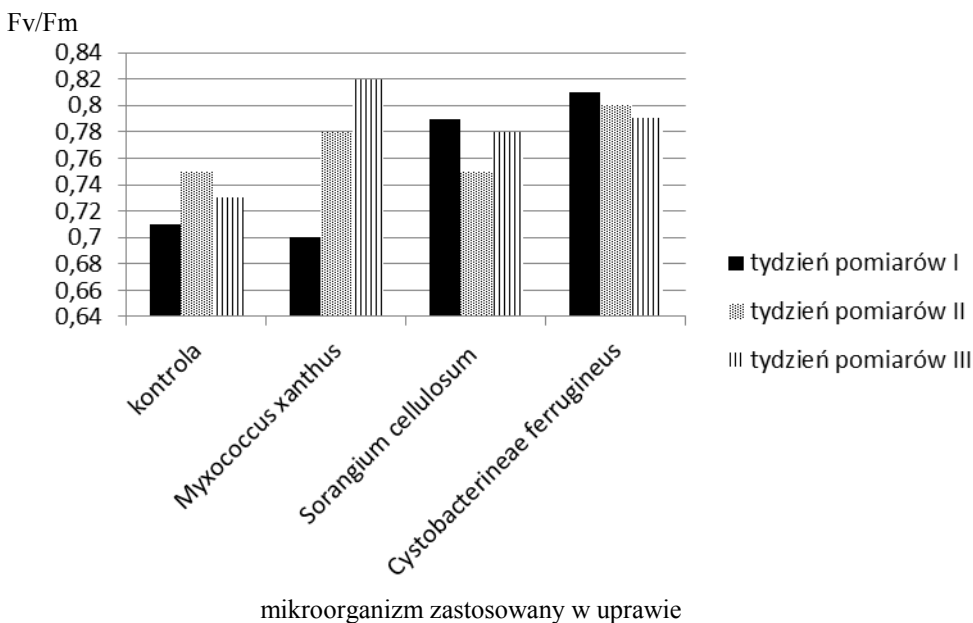
Analizę parametrów fizjologicznych przeprowadzono z wykorzystaniem urządzenia do pomiarów i obrazowania fluorescencji chlorofilu FluorCams (Rys. 1).

3. WYNIKI

W tabeli 1 przedstawiono procent kiełkujących nasion życicy trwałej w zależności od zastosowanego dodatku płynu hodowlanego myksobakterii. Liczba kiełkujących nasion w każdym z zastosowanych roztworów była zbliżona i wynosiła 92-93%.

Tabela 1. Kiełkowanie nasion życicy trwałej w zależności od zastosowanego płynu hodowlanego

	kontrola	<i>Myxococcus xanthus</i>	<i>Sorangium cellulosum</i>	<i>Cystobacterineae ferrugineus</i> .
Kiełkowanie nasion [%]	93	95	92	93



Rys. 2. Wydajność kwantowa fotoukładu II (FV/FM) w roślinach życicy trwałej uprawianej hydroponicznie z dodatkiem płynu hodowlanego zawierającego komórki wybranych szczepów myksobakterii

Wartości maksymalnej wydajności kwantowej (FV/FM) wahały się w zakresie od 0,7 do 0,82. Najwyższą wartość badanego parametru odnotowano w trzecim tygodniu badań u życicy uprawianej z dodatkiem płynu hodowlanego zawierającego szczep *Myxococcus xanthus*. Średnie badanego parametru dla poszczególnych kombinacji wynosiły od 0,73 dla kontroli do 0,81 dla szczepu *Cystobacterineae ferrugineus*. Najniższą wartość wydajności kwantowej (0,75) odnotowano średnio w pierwszym natomiast najwyższą (0,78) w trzecim w tygodniu badań.

WNIOSKI

1. Nie stwierdzono inhibitującego działania wydzielanych przez zastosowane szczepy myksobakterii metabolitów na liczbę kiełkujących nasion życicy trwałej.
2. Przeprowadzone badania wykazały stymulujący wpływ wybranych myksobakterii na aktywność aparatu fotosyntetycznego.
3. Myksobakterie należące do gatunku *Myxococcus xanthus* wpływały najkorzystniej na kondycję roślin, czego wskaźnikiem był parametr maksymalnej wydajności kwantowej.
4. Stymulujący wpływ badanych szczepów myksobakterii na aktywność aparatu fotosyntetycznego zwiększał się w kolejnych terminach pomiarowych.
5. Przeprowadzone analizy należy potraktować jako badania rozpoznawcze, które umożliwią zaplanowanie dalszych prac mających na celu ocenę oddziaływania myksobakterii na kiełkowanie i kondycję roślin.

LITERATURA

- [1] ANGELINI G., RAGNI P., ESPOSITO D., GIARDI P., POMPILI M.L., MOSCARDELLI R., GIARDI M.T. 2001. *A device to study the effect of space radiation on photosynthetic organisms*. Physica Medica - Vol.XVII, Supplement 1, 1 st International Workshop on Space Radiation Research and 11th Annual NASA Space Radiation Health Investigators' Workshop Arona (Italy), May 27-31, 2000.
- [2] GERTH K., PRADELLA S., PERLOVA O., BEYER S., MÜLLER R., 2003, *Myxobacteria: proficient producers of novel natural products with various biological activities—past and future*
- [3] HE J., CHEE C.W., GOH C.J. 1996. *Photoinhibition of Heliconia under natural tropical conditions: the importance of leaf orientation for light interception and leaf temperature*. Plant Cell Environ. 19, 1238-1248.
- [4] HÖFLE G., REICHENBACH H., 1990, *Biologically active substances from microorganisms –an interdisciplinary research project at the GBF*, Sci. Ann. Rep. 16, s. 5-22, Gesellschaft für Biotechnology, Forschung, Braunschweig.
- [5] KALAJI M. H., ŁOBODA T. 2010. *Fluorescencja chlorofilu w badaniach stanu fizjologicznego roślin*. Wydawnictwo SGGW, Warszawa

- [6] NAUMANN B., EBERIUS M., APPENROT K. J. 2007. *Growth rate bases dose-response relationships and EC-values of ten heavy metals using the duckweed growth inhibition test (ISO 20079) with Lemna minor L. clone St. J. Plant Physiol.* 164: 1656–1664
- [7] REICHENBACH H., 1993, *Biology of the myxobacteria: Ecology and taxonomy*. W: Myxobacteria II, Red. Dworkin M., Kaiser D., s. 13-62, American Society for Microbiology, Washington, DC
- [8] REICHENBACH H., 2001, *Myxobacteria, producers of novel bioactive substances*, J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 27, s. 149-156
- [9] DAWID W., 2000, *Biology and global distribution of myxobacteria in soils*, FEMS Microbiol. Rev. 24, s. 403-427
- [10] SHIMKETS L. J., DWORKIN M., REICHENBACH H., 2006, *The myxobacteria*. W: The Prokaryotes, 3rd ed., Red. Dworkin M., Falkow S., Rosenberg E., Schleifer K. H., Stackebrandt E., vol. 7, s. 31-118, Springer Verlag, Heidelberg

THE IMPACT OF SELECTED MYXOBACTERIA STRAINS METABOLITES IN MAXIMUM QUANTUM YIELD OF PS II OF PERENNIAL RYEGRASS

Myxobacteria belong to organisms producing a numerous of bioactive substances. The carry-smoked experiment the effect of 10% culture liquid culture of three selected strains myksobakterii (*Myxococcus xanthus*, *Sorangium cellulosum* and *Cystobacterineae ferrugineu*) on germination and the rate of the maximum quantum yield of photosystem II (FV / FM) of perennial ryegrass. Plants grown under sterile conditions in a growth chamber with a photoperiod of 16/8 Hours (day / night) at 22 °C in the day and 12 °C at night. FluorCams was used to analyze the photosynthetic activity. The conducted experiments showed that the tested strains did not affect the number of germinating seeds of perennial ryegrass, did demonstrate a stimulating effect on the efficiency of the photosynthetic activity.

Izabella KŁODOWSKA, Joanna RODZIEWICZ, Paula SZYMCZYK,
Kamila OSTROWSKA*

WPLYW ODDZIAŁYWANIA PRĄDU ELEKTRYCZNEGO NA PROCES AUTOTROFICZNEJ DENITRYFIKACJI W REAKTORZE BIO-ELEKTROCHEMICZNYM Z UNIERUCHOMIONĄ BIOMASĄ

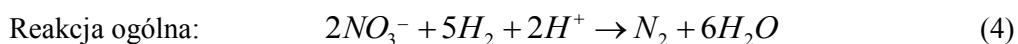
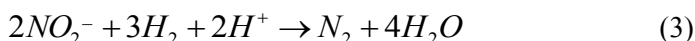
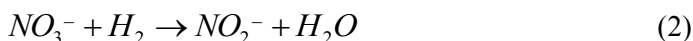
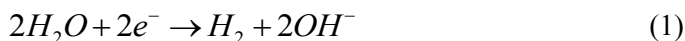
W pracy przedstawiono wpływ zmiennej gęstości przepływającego prądu elektrycznego oraz zmiennego czasu jego oddziaływania, na odczyn ścieków i efektywność hydrogenotroficznej denitryfikacji zachodzącej w reaktorze wielo-katodowym. Przeprowadzone badania pokazały, iż o ile wzrost gęstości prądu elektrycznego oraz hydraulicznego czasu zatrzymania ścieków w układach wpłynął na zmniejszenie stężenia azotanów(V), to nie zapewniał całkowitego przebiegu procesu denitryfikacji. Zwiększanie wartości parametrów technologicznych powodowało wzrost odczynu ścieków oraz akumulację azotanów(III) w ściekach oczyszczonych. Najwyższą efektywność usuwania azotanów(V) wynoszącą $59,5 \pm 2,86\%$ uzyskano po 24 godzinnym oddziaływaniu prądu elektrycznego, przy gęstości równej $0,09 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$. pH ścieków wzrosło do wartości 9,3, a stężenie azotanów(III) stanowiło $10,1 \pm 1,9 \text{ mg}_{\text{NO}_2}\cdot\text{l}^{-1}$.

1. WPROWADZENIE

Podnoszenie standardów dotyczących odprowadzania oczyszczonych ścieków do zbiorników wodnych sprawia, iż konwencjonalne metody zastępuje się ulepszonymi rozwiązaniami technologicznymi. Należą do nich także te, które łączą procesy biologiczne z elektrochemicznymi w celu zwiększenia efektywności usuwania azotu ze ścieków [13, 14, 23, 24, 25]. Działania te są zasadne, ponieważ klasyczne metody biologiczne, przy braku organicznego źródła węgla, charakteryzują się niewielką sprawnością procesu denitryfikacji. A doprowadzanie organicznego substratu powoduje wtórne zanieczyszczenie ścieków pozostałym, niewykorzystanym węglem organicznym i toksycznymi produktami

*Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Oczapowskiego 2, 10-719 Olsztyn,
izabella.klodowska@uwm.edu.pl

ubocznymi. Wiąże się to także z dodatkowym przyrostem biomasy i późniejszym problemem z unieszkodliwianiem osadów [7, 32]. Efektywność biologicznego usuwania azotu można zwiększyć poprzez wewnętrzną produkcję wodorowego donora, generowanego na powierzchni katody w procesie elektrolizy wody, w wyniku przepływu prądu elektrycznego. Hydrogenotroficzna denitryfikacja przebiega według reakcji (1–4) [29]:



Proces autotroficzny wiąże się z mniejszym przyrostem biomasy [22, 28]. A wykorzystanie wodoru przez mikroorganizmy denitryfikacyjne do redukcji azotanów(V), jest korzystne ze względu na niskie koszty źródła elektronów, nieszkodliwość, niską rozpuszczalność w wodzie (1,6 mg/L/bar w 20°C) oraz brak konieczności usuwania jego nadmiaru i produktów ubocznych [20].

Zastosowano w niniejszych badaniach układ z immobilizowaną biomasą, ponieważ zapewnia bezpośredni kontakt z potencjalnym źródłem elektronów. Pozwala w prosty sposób kontrolować ilość produkowanego wodoru poprzez regulowanie natężenia prądu elektrycznego. Ponadto umożliwia lepszą stabilność oczyszczania, dzięki większej powierzchni do rozwoju mikroorganizmów, wyższym obciążeniom hydraulicznym, mniejszej wrażliwości na substancje toksyczne [17] oraz wyeliminowaniu procesu sedymentacji [2]. Jak również immobilizacja zmniejsza ryzyko utraty biomasy i stwarza warunki do wydłużenia wieku osadu [1, 31].

Istotnymi czynnikami wpływającymi na proces biologicznej denitryfikacji, poza parametrami technologicznymi, są czynniki środowiskowe m.in. pH. Liczne publikacje podają, iż jego zakres powinien mieścić się: od 6,5 do 7,0 pH [5], od 6,5 do 8,0 pH [19], od 6,0 do 9,0 pH [6] lub od 7,6 do 8,6 [8, 10, 18]. Mook i in., [19] twierdzą, iż pH powyżej 8,6 może wpłynąć na akumulację azotanów(III) i zmniejszyć szybkości usuwania azotanów(V), jak również poniżej 7,0 pH, powodując rozkład jonów węglanowych i uwalnianie dwutlenku węgla. Z tego względu, w licznych publikacjach można spotkać się z badaniami skoncentrowanymi na przebiegu procesu hydrogenotroficznej denitryfikacji w ściśle określonym zakresie pH [8, 10, 11, 16]. Parametr ten regulowano kwasem fosforanowym [7], dwuwęglanem [7], wodorowęglanem [9] lub stosowano anodę węglową na powierzchni której wydzielany, pod wpływem prądu, dwutlenek węgla neutralizował odczyn oraz zapewniał odpowiednie warunki beztlenowe dla wzrostu błony biologicznej [32, 34].

Skloniło to autorów niniejszej pracy do zbadania przebiegu procesu elektrolitycznie wspomaganą denitryfikacji, w warunkach niekorygowanego odczynu. W celu określenia

w jakim stopniu, zmienna gęstość przepływającego prądu elektrycznego oraz zmienny czas jego oddziaływania, wpłynie na odczyn ścieków i na efektywność hydrogenotroficznej denitryfikacji w układzie wielo-katodowym z immobilizowaną błoną biologiczną.

2. METODYKA BADAŃ

W doświadczeniu wykorzystano zmodyfikowane ścieki syntetyczne sporządzone wg Weinbergera (PN-87/C-04616/10). Ścieki charakteryzowały się wskaźnikami zanieczyszczeń podanymi w tabeli 1. Układy badawcze pracowały zgodnie z przyjętymi założeniami technologicznymi przedstawionymi w tabeli 2.

Tabela 1. Wskaźniki zanieczyszczeń w ściekach syntetycznych

Wskaźnik	Jednostka	Wartość średnia
Azot azotanowy(V)	[mgN _{NO₃} ·L ⁻¹]	102,7
ChZT _{Cr}	[mgO ₂ ·L ⁻¹]	26,0
Przewodnictwo elektrolityczne	[mS·cm ⁻¹]	1,3
Potencjał oksydoredukcyjny	[mV]	224,1
pH	[-]	7,45
Temperatura	[C]	21,5

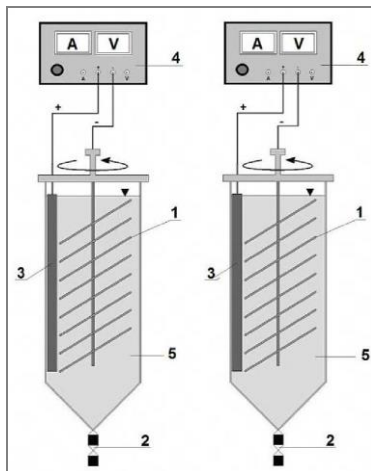
Tabela 2. Założenia technologiczne pracy reaktorów

Parametr	Jednostka	Wartość
Hydrauliczny czas zatrzymania	[h]	24
Obciążenie hydrauliczne	[L·m ⁻² ·d ⁻¹]	2,10
Obciążenie ładunkiem ChZT	[g·m ⁻² ·d ⁻¹]	0,055
Obciążenie ładunkiem N-NO ₃ ⁻	[g·m ⁻² ·d ⁻¹]	0,216

2.1. UKŁAD BADAWCZY

Badania prowadzono w 2 reaktorach o objętości 5,0 L każdy z immobilizowaną biomasą na powierzchni nośnika obrotowego w postaci tarcz (rys.1). W pojedynczym reaktorze znajdował się pakiet 8 tarcz ze stali nierdzewnej o średnicy 0,10 m i powierzchni całkowitej 1000 cm². Tarcze zamocowane współosiowo na pionowym wale obracały się z prędkością 10 obr./min, a ich zanurzenie wynosiło 100%. Katodę stanowiły tarcze z unieruchomioną błoną biologiczną, zaś anodę – elektroda aluminiowa o powierzchni całkowitej 900 cm², zamontowana w reaktorach. Elektrody przewoda-

mi izolowanymi były podłączone do zasilacza laboratoryjnego, w celu utrzymania wymaganego natężenia prądu elektrycznego tj. 60 mA i 90 mA. W trakcie cyklu nie korygowano odczynu ścieków w reaktorach.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego: (1) katoda – tarcze z unieruchomioną błoną biologiczną, (2) spust, (3) anoda, (4) źródło prądu elektrycznego, (5) reaktor

2.2. METODY ANALITYCZNE

Analizom fizyko-chemicznych były poddawane ścieki doprowadzane i odprowadzane z reaktorów. Zakres analiz obejmował:

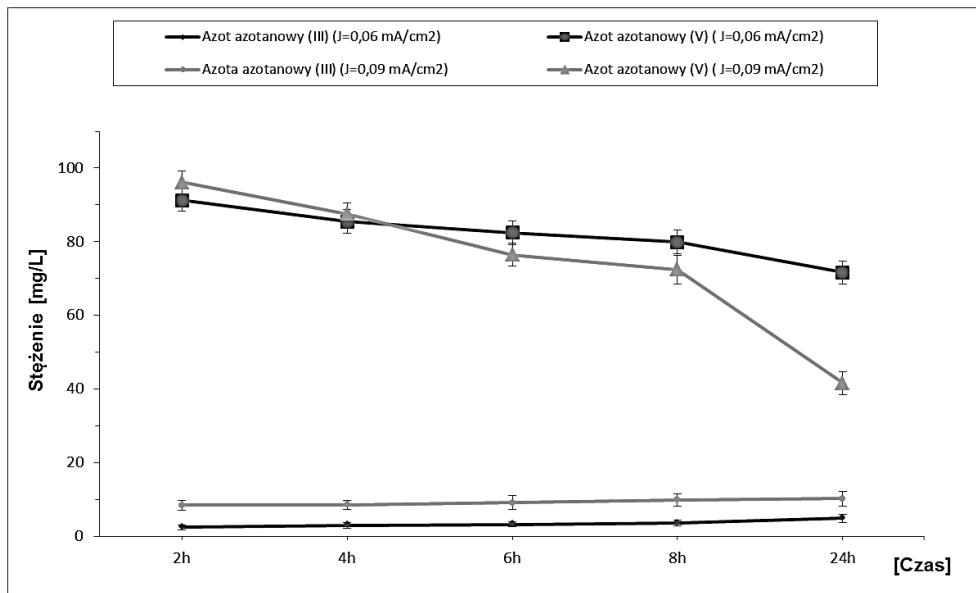
- azot azotanowy (V) metodą kolorymetryczną [ISO 7890-3:1988],
- azot azotanowy (III) metodą kolorymetryczną [ISO 6777:1984],
- związki organiczne (ChZT) metodą dwuchromianową [ISO 6060:1989],
- odczyn i temperaturę miernikiem pH HI 123 Hanna Instruments,
- potencjał oksydoredukcyjny miernikiem pH 211 Hanna Instruments,
- przewodnictwo elektrolityczne Conductivity meter: OK-102/1.

3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

W pracy przedstawiono wpływ gęstości prądu elektrycznego i czasu jego oddziaływania na odczyn ścieków i stężenie mineralnych form azotu w odpływie z bioelektrochemicznego reaktora z immobilizowaną błoną biologiczną.

Przeprowadzone badania pokazały, iż wydłużanie czasu przepływu prądu elektrycznego oraz wzrost jego gęstości, wpływa na zwiększenie efektywności usuwania azotanów(V) ze ścieków (rys. 2). Z początkowego stężenia wynoszącego $102,7 \text{ mgN}_{\text{NO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ uzyskano po upływie doby, obniżenie stężenia do poziomu $41,6 \pm 3,13 \text{ mgN}_{\text{NO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ dla wyższej gęstości prądu elektrycznego $0,09 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-1}$. Natomiast przy zmniejszonej produkcji H_2 na powierzchni katody wynikającej z niższej gęstością prądu $0,06 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-1}$, zanotowano wyższą koncentrację azotanów(V) w ściekach oczyszczonych równą $71,6 \pm 3,08 \text{ mgN}_{\text{NO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$.

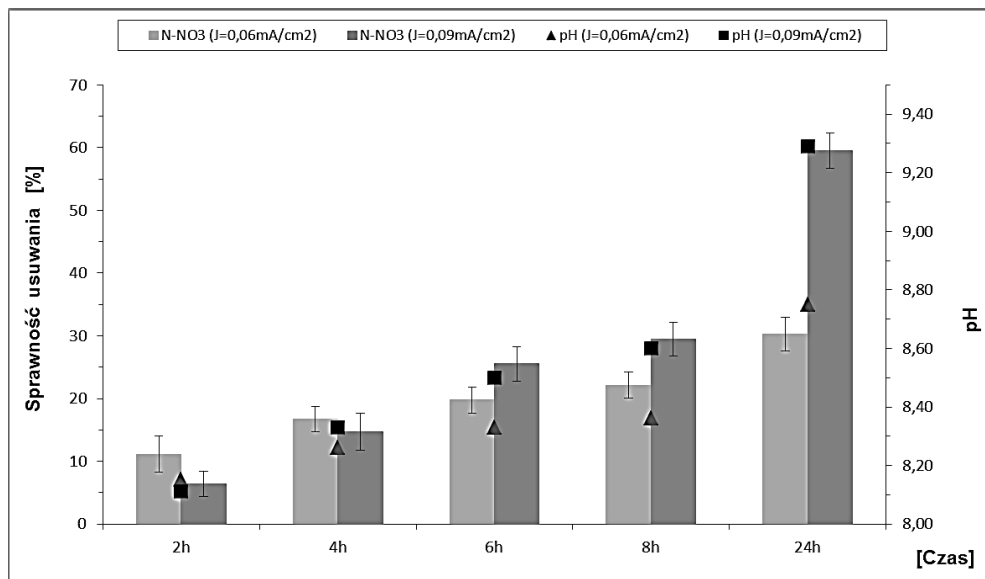
Efektywność procesu denitryfikacji w znacznym stopniu była uzależniona od warunków środowiskowych panujących w układach.



Rys. 2. Zmiana stężenia utlenionych form azotu w zależności od czasu oddziaływania prądu elektrycznego

W obu reaktorach w czasie cyklu wzrastała alkaliczność ścieków. Zjawisko to było rezultatem jednocześnie zachodzących procesów, elektrolizy wody i denitryfikacji (rys. 3). Odnotowano, iż przy gęstości równej $0,06 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-1}$ odczyn z początkowej wartości $7,45 \text{ pH}$ (tab. 1) wzrósł po 2h do $8,1 \text{ pH}$, a po 24h do $8,7 \text{ pH}$. I był niższy, w porównaniu z wartościami obserwowanymi dla wyższej gęstości prądu elektrycznego $0,09 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-1}$ (wzrost od $8,2$ do $9,3 \text{ pH}$) (rys. 3). Według większości badaczy, optymalne pH dla przebiegu procesu denitryfikacji powinno się mieścić w zakresie $7,6-8,6$ [8,10,18]. Aczkolwiek Ghafari i in., [10] twierdzą, iż różnorodność gatunkowa mikroorganizmów tworzących błonę biologiczną stwarza trudność jednoznacznego określenia tolerancyjnego zakresu pH dla wszystkich szczepów bakterii denitryfika-

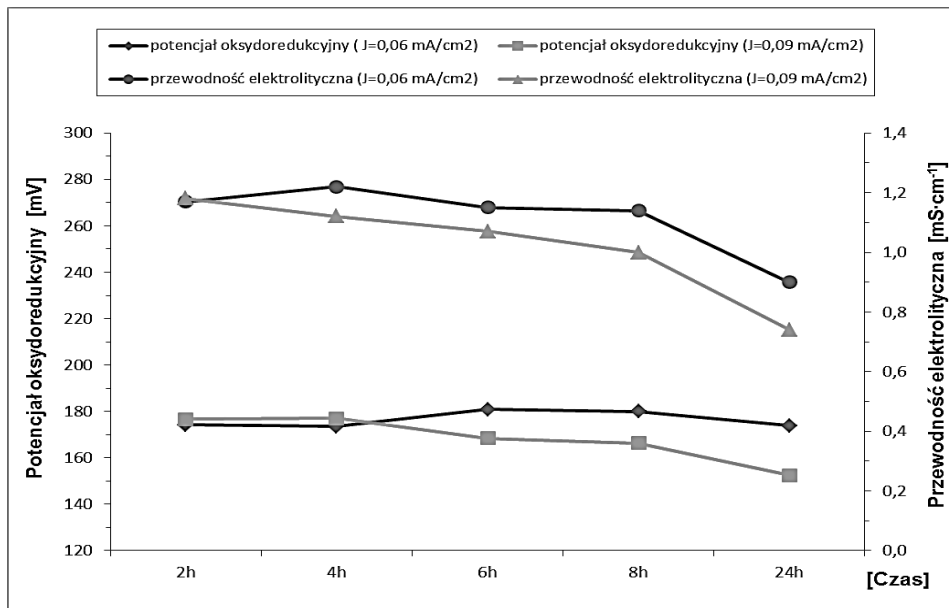
cyjnych. A niewłaściwy odczyn może prowadzić do częściowej denitryfikacji i akumulacji azotanów(III) [11,19] oraz wpłynąć na zmniejszenie aktywności biologicznej bakterii [3, 16]. Podwyższona koncentracja tej niekorzystnej formy azotu w środowisku mieszanych populacji bakterii może oddziaływać na wzrost tych gatunków, dla których stanowią one akceptory elektronów, co jednoznacznie zmniejszy usuwanie azotanów(V) [4]. Zwiększająca się zasadowość w głównej mierze przyczyniła się do częściowego przebiegu procesu denitryfikacji. Utrudniła wytwarzanie wodoru, co wpłynęło na zmniejszenie sprawności procesu usuwania azotanów(V) i gromadzenie azotanów(III) w obu reaktorach. Przez cały okres badań najwyższą koncentrację azotanów(III) zaobserwowano dla wyższej gęstości prądu – $0,09 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$. Średnio wyniosła ona od $8,4\pm 1,3 \text{ mgN}_{\text{NO}_2}\cdot\text{L}^{-1}$ po 2h do $10,1\pm 1,9 \text{ mgN}_{\text{NO}_2}\cdot\text{L}^{-1}$ po upływie doby. Azotany(III) nie oddziaływały toksycznie na mikroorganizmy denitryfikacyjne, o czym świadczy wzrastająca sprawność procesu (rys. 3). Według Wang i in., [30] hamujący wpływ azotanów(III) obserwowany jest powyżej stężenia $15 \text{ mgN}_{\text{NO}_2}\cdot\text{L}^{-1}$. Niższą po 24h efektywność elektrolitycznie wspomaganą denitryfikacji wynoszącą $30,3\pm 2,71\%$ zanotowano dla gęstości $0,06 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$, natomiast wyższą przy gęstości równej $0,09 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$ – $59,5\pm 2,86\%$. Dla pierwszej gęstości prądu sprawność procesu mieściła się w zakresie od $11,16\pm 2,85\%$ (2h) do $30,3\pm 2,71\%$ (24h). W przypadku wyższej gęstości, wartości te wyniosły odpowiednio $6,41\pm 2,05\%$ i $59,5\pm 2,86\%$. Można zakładać, iż przeprowadzenie procesu w warunkach stabilnego i optymalnego pH, zapewniłoby uzyskanie wyższej wydajności.



Rys. 3. Wpływ czasu oddziaływania prądu elektrycznego na pH i sprawność usuwania azotanów(V)

Osiągnięcie wysokiego stopnia usuwania azotanów (V) w procesie denitryfikacji autotroficznej, wymaga również odpowiedniego czasu zatrzymania ścieków (HRT) w kładzie [15], co potwierdzają niniejsze badania (rys. 3). Krótszy HRT może spowodować, iż wodorowy donor nie zostanie w całości wykorzystany. A dłuższy czas oddziaływania prądu i jego wyższe natężenie mogą przyczynić się do nadmiernej produkcji wodoru w błonie biologicznej oraz wzrostu pH poprzez zwiększone stężenie jonów hydroksylowych i hamowanie procesu przez akumulację azotanów(III) [27]. Kluczowe znaczenie ma również ilość zastosowanych w układzie katod. Potwierdzają to wyniki uzyskane przez Zhao i in., [33], którzy prowadząc badania w 12,0 l reaktorze z 1 katodą w postaci drutu ze stali nierdzewnej i 8 prętów węglowych jako anoda, dla początkowego stężenia wynoszącego $50,55 \text{ mgN}_{\text{NO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ i natężenia równego 60 mA oraz HRT = 8h, uzyskali maksymalną efektywność równą $6,8 \pm 0,2\%$. Jest ona znacznie niższa, od wyników uzyskanych w trakcie niniejszych badań. Przy takich samych parametrach technologicznych i początkowej koncentracji azotanów(V) równej $102,7 \text{ mgN}_{\text{NO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$, osiągnięto efektywność stanowiącą $22,2 \pm 2,09\%$ (rys. 3), co było wynikiem zastosowania układu wielo-katodowego z unieruchomioną biomasa. Zastosowanie 8 katod ze stali nierdzewnej i 1 anody aluminiowej zwiększyło powierzchnię immobilizacji mikroorganizmów, wyrównało dystrybucję wodorowego donora oraz zmniejszyło odległość transportu substratów ze ścieków do błony biologicznej i elektronów z katody do potencjalnych biorców (bakterii). Zaproponowane przez nielicznych badaczy [21, 27, 34] układy z multi-elektrodami oraz z elektrodami trójwymiarowymi potwierdzają skuteczność takich rozwiązań technologicznych.

Zgodnie z doniesieniami Islama i Suidana, [12] oraz Sakakibary i in., [26] wzrost produkcji H_2 na powierzchni katody w powiązaniu z wydłużeniem hydraulicznego czasu zatrzymania ścieków i zwiększaniem gęstości przepływającego prądu elektrycznego przez układ, wpłynął na obniżenie stężenia azotanów(V) i wartość potencjału oksydoredukcyjnego (rys. 2 i 4). Potwierdza to redukcyjny charakter środowiska w układach. Z początkowej wartości 224,1 mV, potencjał obniżył się po 24h do 173,8 mV dla niższej gęstości, zaś dla wyższej gęstości do 152,4 mV. Obniżająca się równolegle wartość przewodności elektrolitycznej obrazuje zwiększanie stopnia oczyszczania ścieków z zanieczyszczeń mineralnych i wykorzystywania gazowego wodoru przez mikroorganizmy w procesie biosyntezy (rys. 4). Obniżaniu się stężenia azotanów(V) wraz ze wzrostem HRT towarzyszył spadek wartości omawianego parametru. W przypadku wyższej gęstości prądu z $1,3 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ do $0,7 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ po 24h. Natomiast wyższa koncentracja utlenionej formy azotu zanotowana dla niższej gęstości prądu wiązała się z wyższą wartością przewodności elektrolitycznej, wynoszącą po upływie doby $0,9 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.



Rys. 4. Zmiana przewodności elektrolitycznej i potencjału oksydoredukcyjnego w zależności od czasu oddziaływania prądu elektrycznego

Wykorzystanie reaktora wielo-katodowego do usuwania związków azotu ze ścieków charakteryzujących się niskim stężeniem substancji organicznych i brakiem potencjalnego źródła węgla organicznego, może być obiecującym i przyszłościowym rozwiązaniem technologicznym przeznaczonym do oczyszczania ścieków o takiej właśnie charakterystyce. Zadowolające rezultaty można uzyskać nawet przy niskich gęstościach przepływającego prądu elektrycznego, co jest atrakcyjne z technologicznego, energetycznego i środowiskowego punktu widzenia.

4. WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań wynikają następujące wnioski:

1. Efektywność procesu hydrogenotroficznej denitryfikacji zależała od hydraulicznego czasu zatrzymania, gęstości prądu elektrycznego i pH ścieków.
2. Najwyższą skuteczność usuwania azotanów (V), zanotowano dla wyższej gęstości prądu elektrycznego i najdłuższego czasu jego oddziaływania.
3. Wydłużanie czasu oddziaływania prądu oraz jego gęstości wpływało na wzrost alkaliczności ścieków, co mogło utrudnić wytwarzanie wodorowego donora i wzrost azotanów (III) w ściekach oczyszczonych.

4. Uzyskane efektywności procesu denitryfikacji autotroficznej w warunkach nie-regulowanego odczynu wskazują, iż korygowanie parametru środowiskowego może nie być warunkiem koniecznym dla zapewnienia całkowitej denitryfikacji.
5. Zwiększenie ilości katod, zmniejszenie natężenia przepływającego prądu elektrycznego oraz wydłużenie czasu jego oddziaływania, może przeciwdziałać wzrostowi pH i akumulacji azotanów(III). Ta sugestia będzie tezą przyszłych badań.

LITERATURA

- [1] ANDREOTTOLA G., FOLADORI P., RAGAZZI M., TATANDO F. *Experimental comparison between MBBR and activated sludge system for the treatment of municipal wastewater*. Water Science Technology, 2000, Vol. 41, No. 4-5, 375-382.
- [2] ARNZ P., ESTERL S., NERGER C., DELGADO A., WILDERER P. A. *Simultaneous loading and draining as a means to enhance efficacy of sequencing biofilm batch reactors*. Water Research, 2000, Vol. 34, No. 5, 1763-1766.
- [3] ARVIN E., KRISTENSEN G.H. *Effect of denitrification on the pH in biofilms*. Water Science Technology, 1982, Vol. 14, 833-848.
- [4] BEAUBIEN A., HU Y., BELLAHCEN D., URBAIN V., CHANG J. *Monitoring metabolic activity of denitrification processes using gas production measurements*. Water Research, 1995, Vol. 29, 2269-2274.
- [5] CAST K.L., FLORA J.R.V. *An evaluation of two cathode materials and the impact of copper on bio-electrochemical denitrification*. Water Research, 1998, Vol. 32, No. 1, 63-70.
- [6] ERBANOVA E., PALARČÍK J., SLEZÁK M., MIKULÁŠEK P. *Removing of nitrates from wastewater by using pond culture*. Procedia Engineering, 2012, Vol. 42, 1552-1560.
- [7] GHAFARI S., HASAN M., AROUA M.K. *Effect of carbon dioxide and bicarbonate as inorganic carbon sources on growth and adaptation of autohydrogenotrophic denitrifying bacteria*. Journal of Hazardous Materials, 2009, Vol. 162, 1507-1513.
- [8] GHAFARI S., HASAN M., AROUA M.K. *Improvement of autohydrogenotrophic nitrite reduction rate through optimization of pH and bicarbonate dose in a batch experiments*. Journal Bioscience Bioengineering, 2009a, Vol. 107, 275-280.
- [9] GHAFARI S., HASAN M., AROUA M.K. *Nitrate remediation in a novel upflow bio-electrochemical reactor (UBER) using palm shell activated carbon as cathode material*. Electrochimica Acta, 2009b, Vol. 54, 4164-4171.
- [10] GHAFARI S., HASAN M., AROUA M.K. *A kinetic study of autohydrogenotrophic denitrification at the optimum pH and sodium bicarbonate dose*. Bioresource Technology, 2010, Vol. 101, 2236-2242.
- [11] GLASS C., SILVERSTEIN J. *Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrite accumulation*. Water Research, 1998, Vol. 32, 831-839.
- [12] ISLAM S., SUIDAN M.T. *Electrolytic denitrification: long term performance and effect of current intensity*. Water Research, 1998, Vol. 32, 528-536.
- [13] KŁODOWSKA I., RODZIEWICZ J., JANCZUKOWICZ W., FILIPKOWSKA U. *Effect of electrochemical process on the concentration of total nitrogen and orthophosphates in the outflow from the reactor with immobilized biofilm*. Annual Environmental Protection, 2013, Vol. 15, 1952-1964.

- [14] KRZEMIENIEWSKI M., RODZIEWICZ J. *Nitrogen compounds removal in a rotating electrobiological contactor*. Environmental Engineering Science, 2005, Vol. 22, No 6, 816–822.
- [15] LEE J.W., LEE K.H., PARK K.Y., MAENG S.K. *Hydrogenotrophic denitrification in a packed bed reactor: effects of hydrogen-to-water flow rate ratio*. Bioresource Technology, 2010, Vol. 101, No. 11, 3940–3946.
- [16] LEE K.C., RITTMANN B.E. *Effects of pH and precipitation on autohydrogenotrophic denitrification using the hollow-fiber membrane-biofilm reactor*. Water Research, 2003, Vol. 37, 1551–1556.
- [17] LI T.W., PENG Y.Z., WANG Y.Y., ZHU G.B., CHI W.Q., GU G.W. *Experimental study on sequencing batch biofilm reactor with biological filtration for wastewater treatment*. Water Science Technology, 2003, Vol. 48 No 11-12, 299-307.
- [18] LU C.X., GU P. *Hydrogenotrophic denitrification for the removal of nitrate in drinking water*. Environmental Science, 2008, Vol. 29, 671–676.
- [19] MOOK W.T., CHAKRABARTI M.H., AROUA M.K., KHAN G.M.A., ALI B.S., ISLAM M.S., ABU HASSAN M.A. *Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review*. Desalination, 2012, Vol. 285, 21–13.
- [20] MOUSAVI S., IBRAHIM S., AROUA M.K., GHAFARI S. *Development of nitrate elimination by autohydrogenotrophic bacteria in bio-electrochemical reactors – A review*. Biochemical Engineering Journal, 2012, Vol. 67, 251–264.
- [21] PROSNANSKY M., SAKAKIBARA Y., KURODA M. *High-rate denitrification and SS rejection by biofilm–electrode reactor (BER) combined with microfiltration*. Water Research, 2002, Vol. 36, 4801–4810.
- [22] RIJN J. V., TAL Y., SCHREIER H.J. *Denitrification in recirculating systems: theory and applications*. Aquaculture Engineering, 2006, Vol. 34, No 3, 364–376.
- [23] RODZIEWICZ J., FILIPKOWSKA U., DZIADKIEWICZ E. *Electrolytically-aided denitrification on a rotating biological contactor*. Environmental Technology, 2011, Vol. 32, No. 1, 93-102.
- [24] RODZIEWICZ J., FILIPKOWSKA U., JANCZUKOWICZ W. *Application of rotating biological contactor for treatment of wastewaters from fish breeding*. Annual Environmental Protection, 2011, Vol. 13, No. 1, 1173-1183.
- [25] RODZIEWICZ J., FILIPKOWSKA U., SOMINKA K. *Research on the electrolytically-aided denitrification on the four-stage rotating biological contactor*. Annual Environmental Protection, 2011, Vol. 12, No. 1, 835-846.
- [26] SAKAKIBARA Y., ARAKI K., TANAKA T., WATANABE T., KURODA M. *Denitrification and neutralization with an electrochemical and biological reactor*. Water Science Technology, 1994, Vol. 30, 151–155.
- [27] SAKAKIBARA Y., NAKAYAMA T. *A novel multi-electrode system for electrolytic and biological water treatments: electric charge transfer and application to denitrification*. Water Research, 2001, Vol. 35, 768–778.
- [28] SHRIMALI M., SINGH K.P. *New methods of nitrate removal from water*. Environmental Pollution, 2001, Vol. 112, No. 3, 351–359.
- [29] SZEKERES S., KISS I., TUVIA T. BEJERANO, M. INEÃ SM. SOARES. *Hydrogen-dependent denitrification in a two-reactor bio-electrochemical system*. Water Research, 2001, Vol. 35, No. 3, 715-719.
- [30] WANG J.H., BALTZIS B.C., LEWANDOWSKI G.A. *Fundamental denitrification kinetic studies with Pseudomonas denitrificans*. Biotechnology Bioengineering, 1995, Vol. 47, 26-41.
- [31] WELANDER U., HENRYSSON S., WELANDER T. *Biological nitrogen removal from municipal landfill leachate in a pilot scale suspended carrier biofilm process*. Water Research, 1998, Vol. 32, No. 5, 1564-1570.

- [32] ZHAO Y., FENG C., WANG Q., YANG Y., ZHANG Z., SUGIURA N. *Nitrate removal from groundwater by cooperating heterotrophic with autotrophic denitrification in a biofilm–electrode reactor*. Journal of Hazardous Materials, 2011, Vol. 192, 1033–1039.
- [33] ZHAO Y., ZHANG B., FENG CH., HUANG F., ZHANG P., ZHANG Z., YANG Y., SUGIURA N. *Behavior of autotrophic denitrification and heterotrophic denitrification in an intensified biofilm–electrode reactor for nitrate-contaminated drinking water treatment*. Bioresource Technology, 2012, Vol. 107, 159–165.
- [34] ZHOU M., FU W., GU H., LEI L. *Nitrate removal from groundwater by a novel three-dimensional electrode biofilm reactor*. Electrochimica Acta, 2007, Vol. 52, 6052–6059.

EFFECT OF ELECTRIC CURRENT ON AUTOTROPHIC DENITRIFICATION PROCESS IN BIO-ELECTROCHEMICAL REACTOR WITH IMMOBILIZED BIOFILM

The effect of variable time and electric current density on wastewater pH and the hydrogenotrophic denitrification efficiency in rotating multi-disc reactor was investigated. The research showed that increase of electric current density and hydraulic retention time caused decrease in the nitrates concentration, but did not assure complete denitrification process. Increasing technological parameters resulted in increase of wastewater pH and nitrites accumulation. The highest removal efficiency of nitrates – $59.5 \pm 2.86\%$ was obtained after 24 hours electric current passage at density of $0.09 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-1}$. During the process of pH increasing to 9.3 and concentration of nitrites to $10.1 \pm 1.9 \text{ mgN}_{\text{NO}_2} \cdot \text{L}^{-1}$.

*wentylacja, budownictwo jednorodzinne,
budownictwo niskoenergetyczne,
wymienniki gruntowe, odzysk ciepła*

Maria KOSTKA*, Agnieszka ZAJĄC*

SYSTEMY WENTYLACJI MECHANICZNEJ NAWIEWNO-WYWIEWNEJ W BUDOWNICTWIE JEDNORODZINNYM

W artykule zaprezentowano rozwiązania systemów mechanicznej wentylacji nawiewno–wywiewnej, stosowane w nowoczesnym budownictwie indywidualnym. Dla przykładowego budynku jednorodzinnego o powierzchni 150 m² wykonano analizę kosztów eksploatacji instalacji w całorocznym cyklu działania. Obliczenia wykonano dla 3 różnych lokalizacji na terenie Polski, charakteryzujących się odmiennymi warunkami klimatycznymi.

1. WPROWADZENIE

Tendencją polskiego sektora budownictwa, uwidocznioną w zmianach przepisów budowlanych, jest dążenie do minimalizacji zużycia energii. W dniu 1 stycznia 2014 r. weszła w życie kolejna nowelizacja *Rozporządzenia Ministra Infrastruktury w sprawie warunków technicznych jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie*, w której przeważająca część zmian dotyczy właśnie, bezpośrednio lub pośrednio, wymagań związanych z zapotrzebowaniem budynków na energię. W związku z powyższymi zmianami, w branży instalacyjnej i budowlanej dominuje obecnie temat budownictwa energooszczędnego i pasywnego. Wielu inwestorów, ze względu na pojawiające się możliwości otrzymania dotacji, np. z programu Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej (NFOŚiGW), rozważa ewentualność budowy takich obiektów.

Wątpliwości i pytania osób chcących zbudować dom energooszczędny dotyczą często konieczności zastosowania w nim wentylacji mechanicznej. W starszych bu-

* Instytut Klimatyzacji i Ogrzewnictwa, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Wroclawska

dynkach, w których stosowana jest wentylacja naturalna, zapotrzebowanie na energię związaną z przewietrzaniem pomieszczeń nie dominuje w całościowej strukturze potrzeb energetycznych. Inaczej sytuacja przedstawia się w obiektach nowoczesnych, w których dużą wagę przykładą się do dobrej izolacyjności przegród zewnętrznych - ścian, okien, dachów, itd. W budynkach takich zużycie energii związane z koniecznością ogrzania powietrza wentylującego, zaczyna wyraźnie górować nad pozostałymi potrzebami energetycznymi obiektu. Aby możliwe było zmniejszenie ilości energii zużywanej na ten cel, konieczne jest zastosowanie wentylacji mechanicznej nawiewno-wywiewnej z odzyskiem ciepła z powietrza usuwanego z budynku.

2. ODZYSK CIEPŁA W SYSTEMACH WENTYLACYJNYCH

Podstawowym procesem obróbki powietrza, będącym jednocześnie bodźcem do stosowania wentylacji mechanicznej w budownictwie jednorodzinym, jest odzysk ciepła z powietrza wywiewanego. Znowelizowane *Rozporządzenie Ministra Infrastruktury w sprawie warunków technicznych jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie* mówi o obowiązku stosowania odzysku ciepła w systemach wentylacyjnych, w których strumień powietrza wynosi co najmniej $500 \text{ m}^3/\text{h}$, przy czym jego sprawność powinna wynosić nie mniej niż 50%. Co prawda w przypadku domów jednorodzinnych o standardowej powierzchni tak duże strumienie powietrza zazwyczaj nie występują, jednak wykorzystanie procesu odzysku ciepła jest zasadne i powszechnie stosowane. Przeglądając ofertę wymienników stosowanych w centralach domowych na pierwszy plan wysuwają się wymienniki krzyżowe, krzyżowe – przeciwprądowe oraz obrotowe. O ile pierwsze z nich mają możliwość odzysku wyłącznie ciepła jawnego (odzysk temperatury), to kolejne mogą zostać wykonane w wersji odzyskującej tylko ciepło jawne lub jawne i utajone (odzysk wilgoci). Jeżeli wymiennik zbudowany jest z wielu równoległe ustawionych płyt (przepon), pomiędzy którymi utworzone są kanaliki, przez które na przemian przepływa powietrze zewnętrzne oraz wywiewane, mówimy o procesie rekuperacji. W przypadku wymiennika obrotowego odzysk ciepła odbywa się w obracającym się bębnie (rotorze), który omywany jest częściowo przez powietrze zewnętrzne, a częściowo przez wywiewane – następuje tu proces regeneracji.

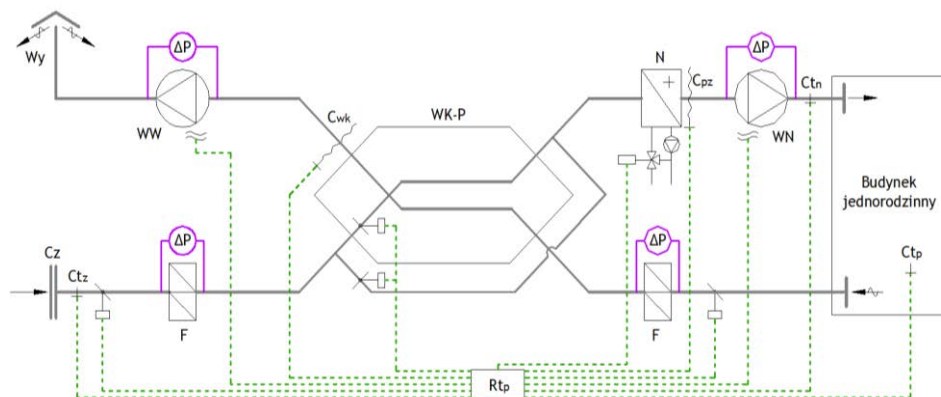
W wymiennikach płytowych strumień powietrza nawiewanego do pomieszczeń ulega ogrzaniu na skutek przekazania ciepła z powietrza wywiewanego poprzez przeponę urządzenia. W każdych warunkach, gdy powierzchnia ścianki wymiennika ma niższą temperaturę od punktu rosy powietrza usuwanego, następuje wykroplenie wilgoci zawartej w powietrzu wywiewanym. Co za tym idzie, w okresie występowania ujemnych temperatur zewnętrznych, należy się liczyć z możliwością wystąpienia szronienia urządzenia. Zamarzanie wody w szczelinach doprowadzić może do czę-

ściowego bądź całkowitego zablokowania przepływu powietrza usuwanego z budynku, co z kolei warunkuje konieczność zastosowania zabezpieczenia przeciwmroźniowego wymiennika. Niefortunnie, im wyższa jest sprawność odzysku ciepła, tym wymiennik jest bardziej narażony na wystąpienie szronienia, co z kolei powoduje wzrost kosztów związanych z eksploatacją systemu wentylacyjnego, a konkretnie - z działaniem zabezpieczenia przeciwmroźniowego, które w wymiennikach przepływowych często przybiera formę by-passa (kanału obejściowego wymiennika) bądź nagrzewnicy wstępnej. Wymienniki obrotowe są mniej narażone na zamarzanie, a ich zabezpieczenie realizowane jest poprzez okresowe spowolnienie obrotów wirnika.

W domowych centralach wentylacyjnych dostępnych na polskim rynku, znaleźć można również rozwiązanie zabezpieczenia przeciwmroźniowego wymiennika polegające na okresowym zmniejszeniu wydajności wentylatora nawiewnego lub zwiększeniu - wywiewnego. Ze względu na niekorzystny wpływ powstającego wówczas w budynku podciśnienia (infiltracja powietrza zewnętrznego do pomieszczeń) rozwiązanie to nie zostało szczegółowo opisane w dalszej części artykułu.

3. SYSTEMY WENTYLACJI MECHANICZNEJ NAWIEWNO - WYWIEWNEJ

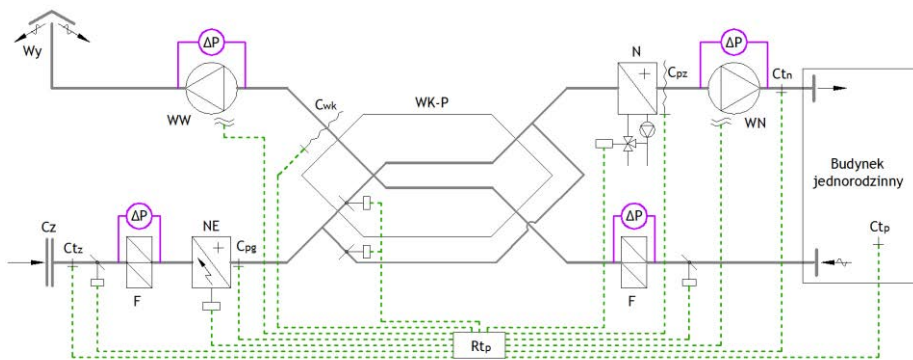
Na rysunku 1 przedstawiono schemat systemu wentylacyjnego z odzyskiem energii z powietrza wywiewanego w wymienniku krzyżowo – przeciwpływowym z obejściem i wodną nagrzewnicą główną (WK-P – wymiennik krzyżowo – przeciwpływowym, WW - wentylator wywiewny, WN – wentylator nawiewny, F – filtr powietrza, N – nagrzewnica, Cz – czerpnia, Wy – wyrzutnia, ΔP – presostat, Ctz – czujnik temperatury powietrza zewnętrznego, Ctp – czujnik temperatury powietrza w pomieszczeniu, Ctn – czujnik temperatury powietrza nawiewanego, Cpz – czujnik przeciwmroźniowy, Cwk – czujnik temperatury powietrza usuwanego)



Rys. 1. Schemat systemu wentylacyjnego z odzyskiem energii z powietrza wywiewanego na wymienniku krzyżowo – przeciwpływowym z obejściem i wodną nagrzewnicą główną (WK-P – wymiennik krzyżowo – przeciwpływowym, WW - wentylator wywiewny, WN – wentylator nawiewny, F – filtr powietrza, N – nagrzewnica, Cz – czerpnia, Wy – wyrzutnia, ΔP – presostat, Ctz – czujnik temperatury powietrza zewnętrznego, Ctp – czujnik temperatury powietrza w pomieszczeniu, Ctn – czujnik temperatury powietrza nawiewanego, Cpz – czujnik przeciwmroźniowy, Cwk – czujnik temperatury powietrza usuwanego)

Zabezpieczenie przeciwzamrożeniowe wymiennika realizowane jest poprzez bypass i uruchomione zostaje gdy temperatura wskazana przez czujnik C_{wk} , umieszczony na powietrzu usuwanym, spadnie poniżej nastawy – standardowo $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$. W przedstawionym systemie wiąże się to z koniecznością zastosowania nagrzewnicy wodnej lub elektrycznej, o stosunkowo dużej mocy, po stronie powietrza nawiewanego do pomieszczeń. Zastosowanie nagrzewnicy wodnej wymaga doprowadzenia do centrali przewodów grzewczych wraz z niezbędną dla tego obiegu armaturą (zawory regulacyjne, odcinające, itp.) oraz zastosowania zabezpieczenia przeciwzamrożeniowego. Zastosowanie nagrzewnicy elektrycznej z kolei będzie wiązało się z podłączeniem instalacji elektrycznej, zastosowaniem zabezpieczeń przeciwprzegrzaniowych oraz zwiększeniem kosztów eksploatacyjnych.

Alternatywą dla przedstawionego na rysunku 1 rozwiązania jest układ, w którym na napływie powietrza nawiewanego do wymiennika zastosowana jest wstępna nagrzewnica elektryczna, zastępująca nagrzewnicę główną lub będącą jej uzupełnieniem. Urządzenie to podgrzewa powietrze do bezpiecznej temperatury, eliminując możliwość wystąpienia szronu po drugiej stronie wymiennika (od strony powietrza wywiewanego). Podobnie jak w poprzednim przypadku uruchomienie nagrzewnicy wstępnej następuje po spadku temperatury powietrza usuwanego za wymiennikiem poniżej $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Przykład takiego rozwiązania został przedstawiony na rysunku 2.

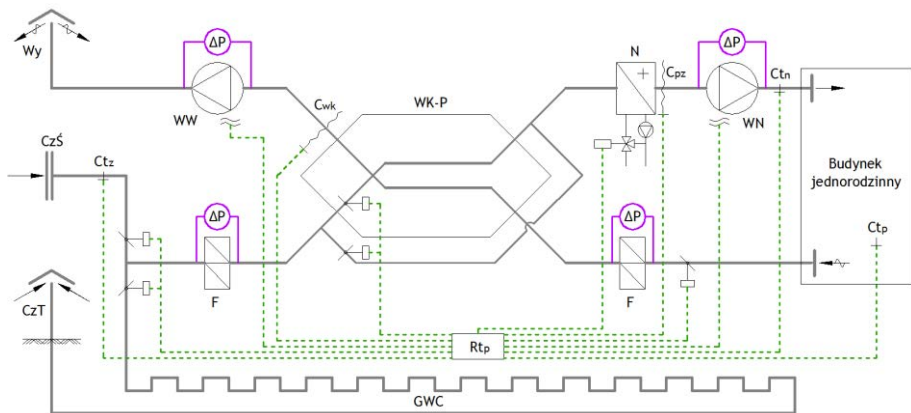


Rys. 2. Schemat systemu wentylacyjnego z odzyskiem energii z powietrza wywiewanego na wymienniku krzyżowo – przeciwprądowym z obejściem i elektryczną nagrzewnicą wstępną (WK-P – wymiennik krzyżowo – przeciwprądowy, WW – wentylator wywiewny, WN – wentylator nawiewny, F – filtr powietrza, NE – nagrzewnica elektryczna, N – nagrzewnica wtórna (opcjonalnie), Cz – czerpnia, Wy – wyrzutnia, ΔP – presostat, C_{tz} – czujnik temperatury powietrza zewnętrznego, C_{tp} – czujnik temperatury powietrza w pomieszczeniu, C_{tn} – czujnik temperatury powietrza nawiewanego, C_{pg} – czujnik przeciwprzegrzaniowy i zaniku przepływu powietrza, C_{pz} – czujnik przeciwzamrożeniowy, C_{wk} – czujnik temperatury powietrza usuwanego)

Metodą na obniżenie kosztów eksploatacyjnych związanych z zabezpieczeniem wymiennika przed zamarzaniem jest zastosowanie przeponowego bądź bezprzepono-

wego gruntowego wymiennika ciepła. Schemat takiego rozwiązania przedstawiono na rysunku 3. W wymienniku gruntowym powietrze napływające do systemu wentylacyjnego ulega wstępnemu ogrzaniu - zimą i ochłodzeniu latem. Wymienniki projektowane są w sposób umożliwiający podgrzanie powietrza do temperatury ok. $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ - w czasie trwania najniższych temperatur zewnętrznych oraz jego ochłodzenie do ok. $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ - w czasie największych upałów. Wzrost temperatury powietrza w okresie zimowym do $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ eliminuje możliwość zamarzania wymiennika do odzysku ciepła i jednocześnie doprowadza do układu „darmową” energię gruntu, co uwidacznia się wyraźnie w zmniejszeniu kosztów eksploatacyjnych systemu. W okresie letnim ochłodzenie powietrza w wymienniku gruntowym jest również pewnym zyskiem energetycznym związanym z chłodzeniem budynku, jednakże niewielki strumień powietrza przepływającego w systemie powoduje, że ilość uzyskanej energii nie jest wystarczająca do widocznego obniżenia temperatury w pomieszczeniach.

W przypadku systemów wentylacyjnych z wysokosprawnymi wymiennikami do odzysku ciepła (wymenniki krzyżowo – przeciwpływowe lub obrotowe, $\eta \geq 80\%$) zastosowanie wymiennika gruntowego prowadzi najczęściej do całkowitej eliminacji z układu nagrzewnicy powietrza. Jeżeli natomiast w centrali wentylacyjnej zastosowano wymiennik do odzysku ciepła o niewielkiej sprawności (wymennik krzyżowy $\eta \approx 50 - 70\%$), nagrzewnica stosowana jest w miejscu przedstawionym na rysunku 3 i jest to najczęściej urządzenie elektryczne o niewielkiej mocy.



Rys. 3. Schemat systemu wentylacyjnego z odzyskiem energii z powietrza wywiewanego na wymienniku krzyżowo – przeciwpływowym z obejściem i wymiennikiem gruntowym (WK-P – wymiennik krzyżowo – przeciwpływowym, GWC – gruntowy wymiennik ciepła, WW - wentylator wywiewny, WN – wentylator nawiewny, F – filtr powietrza, N – nagrzewnica wtórna (opcjonalnie), CzT – czerpnia terenowa, CzŚ – czerpnia ścienna, Wy – wyrzutnia, ΔP – presostat, Ctz – czujnik temperatury powietrza zewnętrznego, Ctp – czujnik temperatury powietrza w pomieszczeniu, Ctn – czujnik temperatury powietrza nawiewanego, Cpz – czujnik przeciwarzamroziowy, Cwk – czujnik temperatury powietrza usuwanego)

Rozwiązanie systemu wentylacyjnego z gruntowym wymiennikiem jest polecane dla budownictwa niskoenergetycznego i pasywnego. Co więcej, w wymaganiach dopłat z funduszy NFOŚiGW [1] jest to rozwiązanie obowiązkowe dla domów pasywnych zlokalizowanych z IV i V strefie klimatycznej Polski. Również wśród osób nieubiegających się o dotację jest to system szybko zyskujący na popularności ze względu na wyraźne i odczuwalne finansowo zalety jego stosowania.

Kolejną możliwością zmniejszenia kosztów eksploatacyjnych systemu wentylacji budynku jednorodzinego jest zastosowanie centrali z podwójnym odzyskiem ciepła z powietrza wywiewanego w standardowym wymienniku płytowym lub obrotowym lub też za pomocą powietrznej pompy ciepła. Rozwiązanie to, ze względu na stosunkowo wysoki koszt inwestycyjny, nie jest jednak zbyt popularne, zdecydowanie rzadziej stosowane od systemów przedstawionych na rysunkach 1-3.

4. CAŁOROCZNE KOSZTY EKSPLOATACYJNE

Na potrzeby artykułu wykonano porównanie kosztów eksploatacyjnych systemów wentylacji mechanicznej nawiewno-wywiewnej przedstawionych na rysunkach 1-3. Obliczenia wykonano w oparciu o przeciętny czas występowania temperatur zewnętrznych, wg danych meteorologicznych udostępnionych na stronie Ministerstwa Transportu i Gospodarki Morskiej [2]. Strumień powietrza wentylującego, dla przykładowego domku jednorodzinego o powierzchni 150 m^2 , został określony w oparciu o Polskie Normy [3]. Założono 3 lokalizacje budynku na terenie Polski, charakteryzujące się odmiennymi warunkami klimatycznymi – Hel, Wrocław oraz Zakopane. Strumień powietrza wynoszący $250 \text{ m}^3/\text{h}$ dostarczany i usuwany jest z budynku przez wentylatory o współczynniku poboru mocy elektrycznej wynoszącym $0,4 \text{ W}/(\text{m}^3/\text{h})$ – dwa wentylatory po 100 W każdy. Ponadto, dla systemu z gruntowym wymiennikiem ciepła, ze względu na występowanie w nim dodatkowych strat ciśnienia na przepływie powietrza, założono 30% wzrost mocy wentylatora nawiewnego. Każdy układ wyposażony jest w krzyżowy – przeciwprądowy wymiennik do odzysku ciepła z powietrza wywiewanego o sprawności 80%. W systemie z nagrzewnicą wstępną założono zastosowanie urządzenia elektrycznego. Dla uproszczenia obliczeń przyjęto całodobową pracę centrali wentylacyjnej ze stałą wydajnością oraz brak wewnętrznych zysków ciepła w budynku. Pokrywanie wentylacyjnych strat ciepła, wynikających z ogrzewania powietrza od temperatury uzyskanej za odzyskiem ciepła do temperatury nawiewu ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), realizowane jest bezpośrednio lub pośrednio (nagrzewnica wodna) przez układ centralnego ogrzewania o jednostkowym koszcie energii $0,22 \text{ zł}/\text{kWh}$. W systemach z nagrzewnicą elektryczną założono jednostkowy koszt energii $0,60 \text{ zł}/\text{kWh}$, a dla systemu z nagrzewnicą wodą -moc elektryczną pompy obiegowej 20 W .

Dla każdego rozwiązania założono 3-krotną wymianę filtrów powietrza w ciągu roku. Wyniki obliczeń kosztów eksploatacyjnych systemów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Porównanie całorocznych kosztów eksploatacyjnych systemów wentylacyjnych stosowanych w budownictwie jednorodzinym

		HEL	WROCLAW	ZAKOPANE
Wentylacja mechaniczna z odzyskiem ciepła w wymienniku krzyżowym - przeciwprądowym i z wtórnym uzdatnieniem powietrza w nagrzewnicy wodnej	Uzdatnianie powietrza, zł	425	491	668
	Transport powietrza, zł	1051	1051	1051
	Transport czynnika grzewczego, zł	99	96	101
	Filtry powietrza, zł	60	60	60
	KOSZT SUMARYCZNY, zł	1635	1698	1880
Wentylacja mechaniczna z odzyskiem ciepła w wymienniku krzyżowym - przeciwprądowym i z wtórnym uzdatnieniem powietrza w nagrzewnicy elektrycznej	Uzdatnianie powietrza, zł	1158	1340	1821
	Transport powietrza, zł	1051	1051	1051
	Filtry powietrza, zł	60	60	60
	KOSZT SUMARYCZNY, zł	2270	2451	2933
Wentylacja mechaniczna z odzyskiem ciepła w wymienniku krzyżowym - przeciwprądowym, ze wstępną nagrzewnicą elektryczną i wtórnym uzdatnieniem powietrza przez system centralnego ogrzewania	Uzdatnianie powietrza, zł	526	716	1095
	Transport powietrza, zł	1051	1051	1051
	Filtry powietrza, zł	60	60	60
	KOSZT SUMARYCZNY, zł	1637	1828	2206
Wentylacja mechaniczna z gruntowym wymiennikiem ciepła, z odzyskiem ciepła w wymienniku krzyżowym – przeciwprądowym oraz z wtórnym uzdatnieniem powietrza przez system centralnego ogrzewania	Uzdatnianie powietrza, zł	261	260	300
	Transport powietrza, zł	1209	1209	1209
	Filtry powietrza, zł	60	60	60
	KOSZT SUMARYCZNY, zł	1530	1529	1569
System wentylacji naturalnej	Uzdatnianie powietrza, zł	1890	1935	2350

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W artykule zaprezentowano rozwiązania systemów mechanicznej wentylacji nawiewno – wywiewnej, stosowane w nowoczesnym budownictwie indywidualnym. Dla

przykładowego budynku jednorodzinego o powierzchni 150 m² wykonano analizę kosztów eksploatacji instalacji w całorocznym cyklu działania. Analizę przeprowadzono dla 4 najczęściej stosowanych konfiguracji systemów wentylacji mechanicznej nawiewno – wywiewnej oraz odniesiono je do kosztów uzdatniania powietrza w systemie wentylacji naturalnej o tej samej wydajności. Obliczenia wykonano dla 3 różnych lokalizacji na terenie Polski, charakteryzujących się odmiennymi warunkami klimatycznymi.

Z przeprowadzonej analizy można wysunąć wniosek, że wybór systemu wentylacyjnego dla domu jednorodzinego powinien być ściśle powiązany z lokalizacją obiektu na terenie Polski oraz z rodzajem źródła energii, którym dysponuje inwestor. Im bardziej surowy jest klimat w miejscu usytuowania obiektu tym wyraźniejsze są różnice w kosztach uzdatniania powietrza, na co największy wpływ ma działanie systemu przeciwwymrozeniowego wymiennika do odzysku ciepła. Najmniej wrażliwym na zmianę warunków klimatycznych jest układ wykorzystujący gruntowy wymiennik ciepła jako element wstępnego uzdatniania powietrza wentylującego. Pamiętać należy również, że rozbieżność pomiędzy tym systemem a pozostałymi będzie się zwiększać jeśli w budynku zastosowane zostanie źródło ciepła o większym jednostkowym koszcie przygotowania energii. W przeprowadzonej analizie nie uwzględniano kosztów uzdatniania powietrza w okresie letnim. Założono, że pomieszczenia nie są chłodzone, a więc niemożliwe było uwzględnienie zysków energii z tytułu pracy gruntowego wymiennika ciepła w lecie, które należy jednak zakwalifikować jako dodatkowy atut tego rozwiązania.

Podczas przeprowadzania analizy założono, że strumień powietrza doprowadzony do budynku w systemie wentylacji naturalnej jest analogiczny do strumienia dostarczanego mechanicznie. Ze względu na ścisły związek pomiędzy wydajnością wentylacji naturalnej i nieustannie zmieniającą się różnicą temperatury pomiędzy wnętrzem budynku a otoczeniem, jest to pewne uproszczenie, które ma pozwolić czytelnikowi na orientację w wysokości kosztów ponoszonych z tytułu pracy takiego systemu.

LITERATURA

- [1] Dopłaty do kredytów na domy energooszczędne. Wymagania techniczne dla budynków (wg <http://www.nfosigw.gov.pl>).
- [2] Typowe lata meteorologiczne i statystyczne dane klimatyczne dla obszaru Polski do obliczeń energetycznych budynków (wg <http://www.transport.gov.pl>).
- [3] PN-83/B-03430. Wentylacja w budynkach mieszkalnych, zamieszkania zbiorowego i użyteczności publicznej. Wymagania wraz ze zmianą PN-83/B-03430/Az3, PKN Warszawa, luty 2000.
- [4] PRZYDRÓŻNY E., Wysokosprawne systemy wentylacji i klimatyzacji – technologia i projektowanie, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii i Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2007r.

MECHANICAL VENTILATION SYSTEMS FOR SINGLE FAMILY HOUSES

The paper presents the mechanical ventilation systems used in modern, single family houses. Authors performed the operating costs analysis of the systems for an exemplary detached building with a floor area of 150 m². Calculations were made for three locations in Poland, characterized by different climatic conditions.

Anastassiya KRUTKO*, Jacek A. WIŚNIEWSKI*, Marek MOŁCZAN*

OCENA WPLYWU WYBRANYCH ANIONÓW NA SKUTECZNOŚĆ USUWANIA SUBSTANCJI ORGANICZNYCH Z WODY Z WYKORZYSTANIEM MAGNETYCZNEJ ŻYWICY ANIONOWYMIENNEJ MIEX®

Proces wymiany anionów z wykorzystaniem magnetycznej anionowymiennej żywicy MIEX® stanowi alternatywę koagulacji przy usuwaniu naturalnych substancji organicznych z wody. Dla wody modelowej o barwie 20 mg Pt/dm³ w testach kinetycznych ustalono optymalną dawkę żywicy (15 cm³/dm³) i czas kontaktu z wodą (20 min). Przy dwukrotnie podwyższonych stężeniach konkurencyjnych anionów zaobserwowano zmniejszenie skuteczności obniżenia barwy i absorpcji, na co największy wpływ miało zwiększenie stężenia siarczanów (przy optymalnej dawce i czasie kontaktu dla barwy - z 99% do 95%, dla absorpcji - z 97% do 95%). Badaniom poddano również skuteczność metody przy zwiększonej zawartości wodorowęglanów, azotanów i chlorków.

1. WSTĘP

Naturalne substancje organiczne (NSO) stanowią mieszaninę związków organicznych obecnych w wodach naturalnych, szczególnie w wodach powierzchniowych [4]. Źródłem tych związków są przemiany chemiczne i biologiczne, jakie zachodzą w szczątkach roślinnych i zwierzęcych. Przeważający udział w NSO mają związki o charakterze hydrofobowym, które odpowiadają za ponad połowę rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) w wodzie [4]. Są one znane w literaturze naukowej jako substancje humusowe.

W procesie dezynfekcji wody, związki organiczne reagują z dezynfektantem tworząc szkodliwe halogenowe związki organiczne (TOX). Największą ilość wśród rozpoznanych związków TOX stanowią trihalometany (THM) (ok. 20%) oraz kwasy halogenoocetowe (HA) (10%) [9]. Ze względu na kancerogeny charakter tych związków, ich zawartość

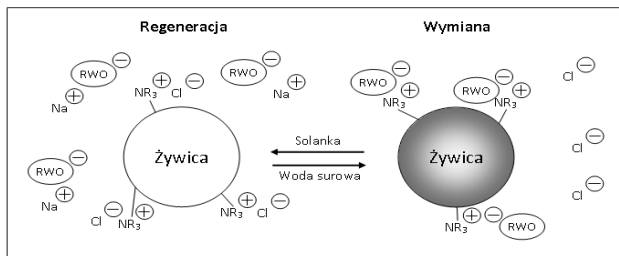
* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

jest limitowana w wodzie do spożycia w Unii Europejskiej (THM) oraz w USA (THM, HA) [10, 11].

Podstawowym procesem stosowanym w technologii oczyszczania wody w celu usunięcia NSO jest koagulacja. Proces ten pozwala na skuteczne usunięcie wielcząsteczkowej frakcji hydrofobowej, podczas gdy małącząsteczkowa frakcja hydrofilowa usuwana jest z mniejszą skutecznością [4]. Z tego powodu, w przypadku oczyszczania wody o dużym udziale małącząsteczkowych związków organicznych, obserwuje się niską skuteczność usuwania NSO w procesie koagulacji [3]. Wysoką skutecznością usuwania substancji organicznych z wody charakteryzuje się proces adsorpcji na węglu aktywnym, jednak odbywa się to kosztem szybkiego wyczerpania pojemności sorpcyjnej. Wysokie efekty w tym zakresie pozwala osiągnąć membranowy proces nanofiltracji, jednak należy pamiętać, że w procesie tym zachodzi jednoczesne zmiękczenie wody [1], co nie jest korzystne w przypadku wody o małej twardości początkowej.

Z powyższych względów poszukuje się alternatywnych metod usuwania związków organicznych z wody. Jedną z takich metod jest wymiana anionów z wykorzystaniem magnetycznej żywicy anionowymiennej MIEX[®]. Z danych literaturowych wynika, że proces wymiany anionów charakteryzuje się preferencyjnym usuwaniem małącząsteczkowych związków organicznych, odpowiedzialnych za hydrofilową frakcję NSO [2, 4], których skuteczność usuwania w procesie koagulacji jest niewystarczająca. Dotychczasowe prace nad usuwaniem naturalnych substancji organicznych z wody z wykorzystaniem żywicy anionowymiennej MIEX[®] wskazują, że proces ten charakteryzuje się wysoką skutecznością w zakresie usuwania rozpuszczonych związków węgla [6, 7].

MIEX[®] (Magnetized Ion-Exchange Resin) jest makroporową, silnie zasadową żywicą anionowymienną, której ziarna posiadają wewnątrz element magnetyczny. Ze względu na mały rozmiar ziaren żywicy (ok. 180 μm) możliwa jest szybka wymiana anionów, natomiast komponent magnetyczny powoduje aglomerację ziaren w duże skupiska, które mogą być skutecznie usunięte z wody w procesie sedymentacji. Na rys. 1 przedstawiono zasadę działania żywicy anionowymiennej MIEX[®]. Można zauważyć, że żywica pracuje w naprzemiennych cyklach wymiany anionów i regeneracji: w fazie wymiany anionów – aniony z oczyszczanej wody (w tym makroaniony RWO) łączą się z grupami jonowymi żywicy, zaś w procesie regeneracji – grupy jonowe obsadzane są anionami czynnika regenerującego (NaCl).



Rys. 1. Zasada działania żywicy anionowymiennej MIEX[®]

2. METODYKA BADAŃ

2.1. ROZTWORE BADAWCZE

Do przygotowania roztworów modelowych użyto wodę pochodzącą z terenu torfowiska w Batorowie. Woda z torfowiska charakteryzowała się następującymi parametrami: pH: 4,7; barwa: 218,9 mg Pt/dm³; zasadowość: 0,1 mval/dm³; siarczany: 16 mg/dm³; chlorki: ślady; azotany: 6,6 mg/dm³

Wodę modelową o intensywności barwy równej 20 mg Pt/dm³ przygotowano poprzez odpowiednie rozcieńczenie wody z torfowiska za pomocą wody dejonizowanej. Następnie, dodawano do wody obliczoną naważkę soli sodowych (NaHCO₃, Na₂SO₄, NaCl, i NaNO₃) w celu uzyskania stężenia anionów na poziomie występującym w wodzie wodociągowej. Stężenia te wynosiły: HCO₃³⁻ – 3,4 mval/dm³, SO₄²⁻ – 110 mg/dm³, Cl⁻ – 41,7 mg/dm³, NO₃⁻ – 18,9 mg/dm³.

W drugiej części badań (której celem była ocena wpływu zwiększonego stężenia anionów mineralnych na efektywność usuwania anionów organicznych wywołujących barwę wody), przygotowano wody modelowe o dwukrotnie zwiększonym stężeniu kolejnych anionów.

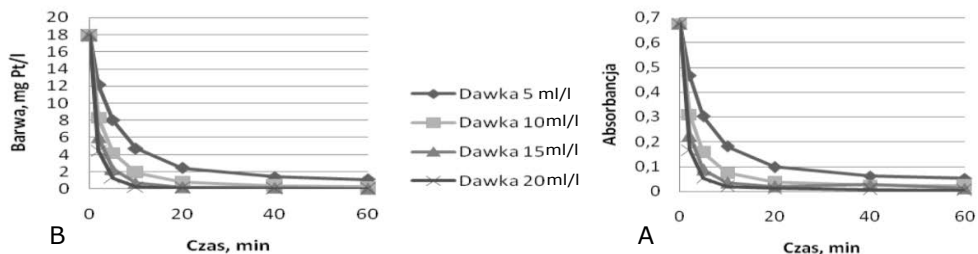
2.2. TESTY KINETYCZNE

Celem testu kinetycznego jest uzyskanie danych o szybkości usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody przy różnych dawkach żywicy oraz wybór optymalnych wartości dawek żywicy i czasu kontaktu. Test kinetyczny wykonywano wg procedury opisanej w [5]. Badania prowadzono w zlewkach o pojemności 1 dm³, przy różnych dawkach żywicy: 5, 10, 15 i 20 cm³/dm³. Po dodaniu do wody określonej dawki żywicy, zawartość zlewek poddano intensywnemu mieszaniu w czasie 60 min. Intensywność mieszania dobrano tak, aby zapewnić utrzymanie żywicy w stanie zawieszonym oraz uzyskać równomierny jej rozdział w całej objętości wody. Próbkę do analiz pobierano początkowo co 2,5–5 min, a późniejszej fazie procesu wymiany anionów – co 10–20 min, nie przerywając mieszania. Pobraną próbkę sączone przez filtr membranowy 0,45 μm, a następnie oznaczano: barwę oraz absorbancję w UV_{254nm}. Ponadto, w wodzie surowej oraz po czasie kontaktu 60 min oznaczano stężenie anionów: wodorowęglanów (jako zasadowość), siarczanów, chlorków i azotanów.

Po wyborze optymalnej dawki żywicy, przeprowadzono testy kinetyczne dla wody, w której zwiększono dwukrotnie stężenie kolejnych anionów. Badania te prowadzono przy stałej dawce żywicy (15 cm³/dm³).

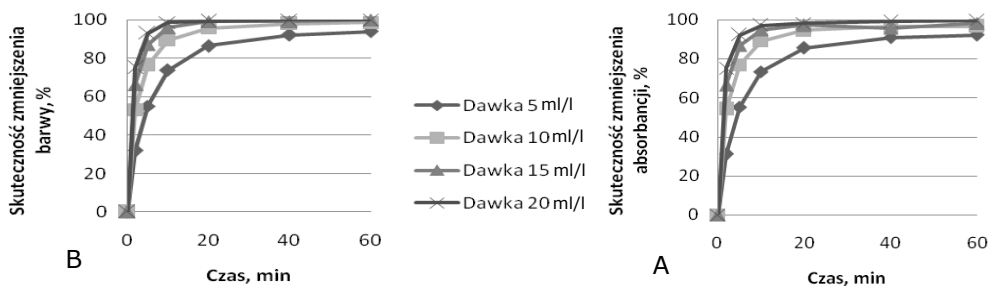
3. WYNIKI BADAŃ

Na rys. 2 przedstawiono przebieg procesu usuwania związków organicznych (mierzonej intensywnością barwy oraz absorbancją w ultrafiolecie), przy różnych dawkach żywicy MIEX®.



Rys. 2. Spadek intensywności barwy wody (B) oraz absorbancji (A) przy różnych dawkach żywicy MIEX®

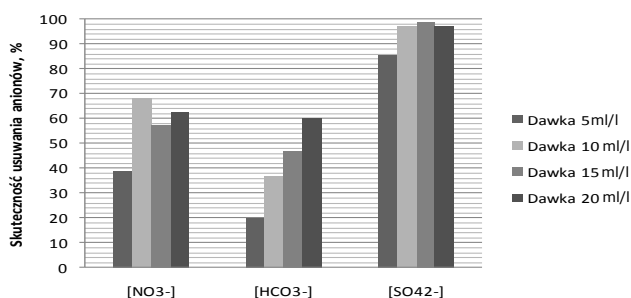
Zauważono, że szybkość procesu rośnie wraz ze wzrostem dawki żywicy, w wyniku czego skróceniu ulega czas niezbędny do osiągnięcia minimalnego stężenia substancji organicznych w oczyszczanej wodzie. Stwierdzono, że najmniejsze dawki żywicy (tj. 5 i 10 cm^3/dm^3) nie zapewniają odpowiedniej efektywności procesu usuwania NSO z wody, proces wymiany anionów przebiega stosunkowo wolno, a stężenie substancji organicznych pozostających w wodzie jest relatywnie duże. Za korzystną przyjęto dawkę równą 15 cm^3/dm^3 : dawka ta zapewnia szybki przebieg procesu wymiany anionów i wysoką jego skuteczność. I tak, już po 10 min kontaktu wody z żywicą uzyskano 96% zmniejszenia barwy oraz 95% zmniejszenia absorbancji (rys. 3). Skuteczności te wzrosły po 20 min kontaktu, odpowiednio, do 99 i 97%. Po 60 min uzyskano całkowite usunięcie barwy oraz 98% obniżenia absorbancji.



Rys. 3. Skuteczność zmniejszenia barwy wody (B) oraz absorbancji (A) przy różnych dawkach żywicy MIEX®

Jednocześnie zaobserwowano, że zwiększenie dawki żywicy do $20 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ powoduje tylko niewielki wzrost szybkości wymiany anionów, co powoduje zwiększenie skuteczności usuwania anionów NSO w początkowej fazie procesu. W dalszej części procesu (od 10 do 60 min) skuteczność wymiany anionów substancji organicznych wzrasta w nieznacznym stopniu. Przedstawiony powyżej efekt rosnącej skuteczności procesu wymiany anionów NSO na aniony chlorkowe przy wzrastającej dawce żywicy MIEX[®] należy wiązać z większą ilością dostępnych grup jonowych żywicy – w wyniku tego rośnie szybkość wymiany anionów oraz ilość anionów NSO związanych przez grupy jonowe żywicy.

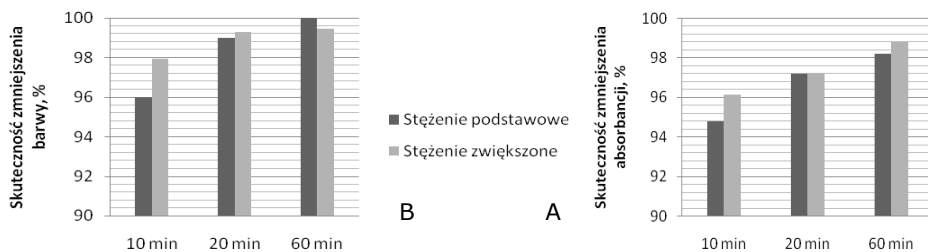
Należy zwrócić uwagę, że w wyniku kontaktu żywicy z wodą zachodzi również usuwanie anionów nieorganicznych drogą ich wymiany na jony chlorkowe. Stwierdzono, że skuteczność usuwania zależy przede wszystkim od ładunku anionu, a w drugiej kolejności – od rozmiaru anionu. Dwuwartościowe jony siarczanowe są usuwane z wody ze skutecznością 97,3% już przy dawce żywicy równej $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ (rys. 4), a przy dawce $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ – usunięcie tych jonów wzrasta do 98,5%. Jest to oczywiście związane z intensyfikacją sił elektrostatycznego przyciągania jonów SO_4^{2-} przez grupy jonocenne żywicy. Natomiast w przypadku jonów HCO_3^- , skuteczność ich usuwania jest wyraźnie mniejsza i przy dawce żywicy równej $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ wynosi tylko 46,7% (rys. 4). Efekt ten należy przypisać stosunkowo dużemu rozmiarowi jonu (promień jonu hydratyzowanego wynosi $0,394 \text{ nm}$ [8]), co znacznie spowalnia jego transport do grup jonowych znajdujących się wewnątrz ziarna żywicy. Z kolei, mały rozmiar jonów NO_3^- (promień jonu hydratyzowanego wynosi $0,335 \text{ nm}$ [8]) ułatwia ich transport do grup jonowych żywicy, w wyniku czego skuteczność wymiany tych jonów na jony chlorkowe jest większa, niż jonów HCO_3^- .



Rys. 4. Skuteczność usuwania anionów nieorganicznych z wody przy różnych dawkach żywicy MIEX[®]. Czas kontaktu żywicy z wodą: 60 min

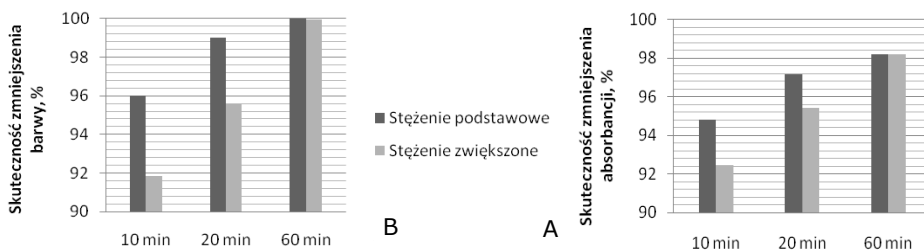
W drugiej części badań przeanalizowano wpływ zwiększonego stężenia nieorganicznych anionów na skuteczność usuwania substancji organicznych z wody. Na kolejnych rysunkach porównano przebieg procesu usuwania anionów substancji organicznych z wody modelowej o podstawowym stężeniu anionów nieorganicznych oraz z wody o dwukrotnie wyższym stężeniu określonego anionu. Można zauważyć, że tylko w przypadku jonów NO_3^- nie obserwuje się wpływu zwiększonego stężenia tych

jonów na szybkość i skuteczność obniżenia barwy wody (rys. 5). Jest to zapewne związane z relatywnie niskim stężeniem tych jonów, nawet w roztworze o podwyższonym stężeniu: stężenie jonów azotanowych wynosi $0,61 \text{ mval/dm}^3$, co stanowi 8,1% stężenia równoważnikowego wszystkich nieorganicznych anionów w tej wodzie.



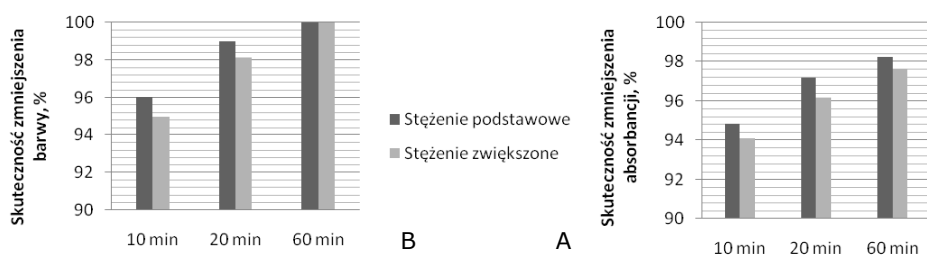
Rys. 5. Skuteczność zmniejszenia barwy (B) oraz absorpcji (A) wody o składzie podstawowym oraz wody o zwiększonym stężeniu jonów azotanowych po czasie: 10, 20 i 60 min. Dawka żywicy: $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$

Analizując wpływ pozostałych anionów należy zwrócić uwagę, że zwiększone stężenie chlorków, siarczanów lub wodorowęglanów wykazuje konkurencyjne działanie wobec anionów NSO (rys. 6, 7, 8). Jest to szczególnie zauważalne w przypadku jonów chlorkowych: zwiększone stężenie tych jonów powoduje spadek skuteczności obniżenia barwy i absorpcji w pierwszej fazie procesu wymiany anionów (rys. 6). Przyczyną tego zjawiska jest stosunkowo wysokie stężenie jonów Cl^- ($2,35 \text{ mval/dm}^3$), które stanowi 28,1% stężenia równoważnikowego wszystkich nieorganicznych anionów w tej wodzie. Ponadto, mały rozmiar tych jonów (promień jonu hydratyzowanego wynosi $0,332 \text{ nm}$ [8]) ułatwia dyfuzję tych jonów do grup jonowych żywicy. W takich warunkach jony chlorkowe mogą wypierać z grup jonowych aniony NSO.



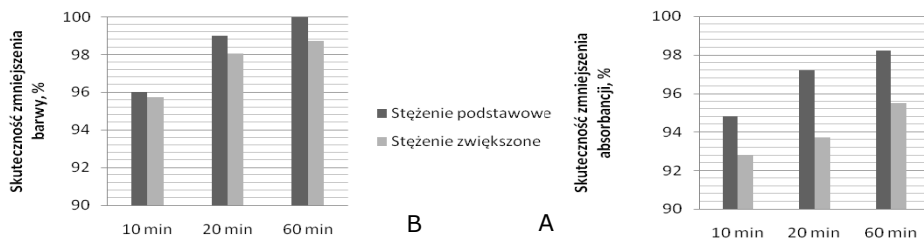
Rys. 6. Skuteczność zmniejszenia barwy (B) oraz absorpcji (A) wody o składzie podstawowym oraz wody o zwiększonym stężeniu jonów chlorkowych po czasie: 10, 20 i 60 min. Dawka żywicy: $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$

Analizując wpływ zwiększonego stężenia jonów siarczanowych i wodorowęglanowych na skuteczność usuwania anionów substancji organicznych stwierdzono, że nie jest on tak wyraźny, jak w przypadku jonów chlorkowych. Jony SO_4^{2-} są usuwane z wody przez żywicę MIEX[®] z bardzo wysoką skutecznością (rys. 4), jednak ich zwiększone stężenie powoduje tylko niewielki spadek skuteczności obniżenia barwy i absorpcji w pierwszej fazie procesu wymiany anionów (rys. 7). Oznacza to, że jony siarczanowe nie stanowią znaczącej konkurencji (nawet przy zwiększonym stężeniu tych jonów) dla anionów substancji organicznych. Wpływ na to może mieć stosunkowo duży rozmiar jonu SO_4^{2-} (0,379 nm [8]), co może spowalniać transport tych jonów do grup jonowych żywicy.



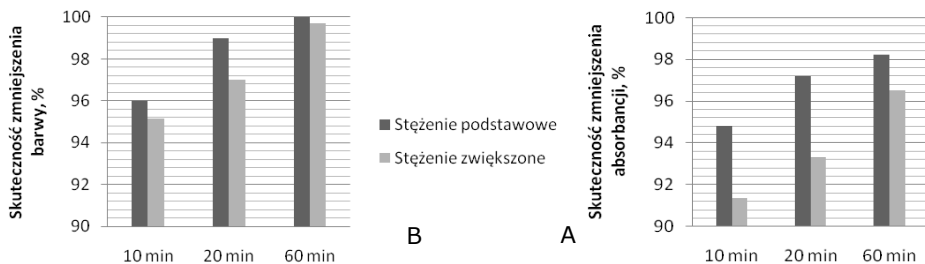
Rys. 7. Skuteczność zmniejszenia barwy (B) oraz absorpcji (A) wody o składzie podstawowym oraz wody o zwiększonym stężeniu jonów siarczanowych po czasie: 10, 20 i 60 min.
Dawka żywicy: $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$

Podobny efekt zaobserwowano w przypadku jonów wodorowęglanowych (rys. 8). Zwiększone stężenie tych jonów wywołuje stosunkowo niewielki spadek skuteczności obniżenia barwy i absorpcji, ale dotyczy to pełnego czasu procesu wymiany anionów. Jon HCO_3^- jest największym w grupie analizowanych anionów (0,394 nm [8]). Jego wielkość powoduje spowolnienie dyfuzji tych jonów do grup jonowych żywicy, a tym samym ograniczoną konkurencyjność tych jonów wobec anionów NSO.



Rys. 8. Skuteczność zmniejszenia barwy (B) oraz absorpcji (A) wody o składzie podstawowym oraz wody o zwiększonym stężeniu jonów wodorowęglanowych po czasie: 10, 20 i 60 min.
Dawka żywicy: $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$

Zbadano również efekt zwiększonego stężenia wszystkich towarzyszących anionów nieorganicznych na skuteczność obniżenia barwy i absorpcji w wodzie. Zaobserwowano stosunkowo niewielki wpływ zwiększonego stężenia anionów na skuteczność obniżenia barwy wody (rys. 9B). Zarazem zaobserwowano wielokrotny wpływ wysokiego stężenia anionów w zakresie obniżenia absorpcji badanej wody (rys. 9A). Przyczyną tego zjawiska może być zróżnicowanie wielkości anionów substancji organicznych odpowiedzialnych za barwę i absorpcję wody.



Rys. 9. Skuteczność zmniejszenia barwy (B) oraz absorpcji (A) wody o składzie podstawowym oraz wody o zwiększonym stężeniu jonów: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , po czasie: 10, 20 i 60 min. Dawka żywicy: $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$

Oznacza to, że aniony nieorganiczne – szczególnie te o małym rozmiarze i odpowiednio wysokim stężeniu (np. aniony Cl^-) – konkurują z anionami substancji organicznych odpowiedzialnymi za absorpcję wody o miejsca w grupach jonowych żywicy. W związku z powyższym, należy przyjąć, że w procesie usuwania naturalnych substancji organicznych z wody z wykorzystaniem żywicy anionowymiennej MIEX[®], należy uwzględnić spadek skuteczności usuwania substancji NSO z wody, która charakteryzuje się zwiększonym stężeniem anionów nieorganicznych (szczególnie chlorków).

4. WNIOSKI

Magnetyczna żywica anionowymienna MIEX[®] umożliwiła skuteczne usunięcie naturalnych substancji organicznych z wody. Dla wody o typowym stężeniu anionów nieorganicznych i barwie równej $20 \text{ mg Pt}/\text{dm}^3$, korzystna dawka żywicy wyniosła $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, przy czasie kontaktu żywicy z wodą równym 20 min. W takich warunkach, skuteczność obniżenia barwy i absorpcji wody wyniosła, odpowiednio, 99 i 97,2%.

Procesowi usuwania naturalnych substancji organicznych z wody towarzyszy wymiana nieorganicznych anionów na jony chlorkowe. Skuteczność usuwania tych anio-

nów z wody zależy od ładunku anionu, jego rozmiaru i stężenia. Największą skuteczność uzyskano dla jonów siarczanowych (98,5%, przy dawce żywicy 15 cm³/dm³), natomiast w przypadku jonów wodorowęglanowych zaobserwowano znacznie mniejszą wymianę na jony chlorkowe (46,7%).

Wzrost stężenia anionów nieorganicznych powodował zmniejszenie skuteczności usuwania naturalnych substancji organicznych z wody. Największy wpływ na skuteczność usuwania substancji organicznych z wody miały jony chlorkowe: wzrost stężenia tych jonów z 42 do 84 mg/dm³ powodował zmniejszenie skuteczności obniżenia barwy wody z 99 do 95% oraz absorbancji wody z 97 do 95% (przy dawce żywicy 15 cm³/dm³ i po czasie kontaktu 20 min).

LITERATURA

- [1] BODZEK M., KONIECZNY K., *Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody*, Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz 2005.
- [2] BOLTO B., DIXON D., ELDRIDGE R., KING S., *Removal of THM precursors by coagulation or ion exchange*, Water Research, Vol. 36, No. 20, 5066–5073.
- [3] HUMBERT H., GALLARD H., SUTY H., CROUE J.P., *Natural organic matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activated carbon (PAC)*, Water Research, 2008, Vol. 42, No. 6–7, 1635–1643.
- [4] MATILAINEN A., GJESSING E.T., LAHTINEN T., HED L., BHATNAGAR A., SILLANPÄÄ A., *An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment*, Chemosphere, 2011, Vol. 83, No. 11, 1431–1442.
- [5] MOŁCZAN M., BIŁYK A., SLUNJSKI M., CELER K., *Zastosowanie testów naczyniowych do oceny skuteczności usuwania substancji organicznych z wody w procesie MIEX[®] DOC*, Ochrona Środowiska, 2005, Vol. 27, No. 2, 3–7.
- [6] MOŁCZAN M., BIŁYK A., SLUNJSKI M., SICIŃSKI T., STRÓŻ J., *Badania pilotowe skuteczności oczyszczania wody w procesie MIEX[®] DOC*, Ochrona Środowiska, 2005, Vol. 27, No. 4, 19–26.
- [7] MOŁCZAN M., BIŁYK A., *Zastosowanie żywicy anionowymiennej MIEX[®] do oczyszczania wody o dużej intensywności barwy*, Ochrona Środowiska, 2006, Vol. 28, No. 2, 23–26.
- [8] NIGHTINGALE E.R., *Phenomenological theory of ion salvation. Effective radii of hydrated ions*, The Journal of Physical Chemistry, 1959, Vol. 63, No. 9, 1381–1387.
- [9] RICHARDSON S.D., *Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water*, Trends in Analytical Chemistry, 2003, Vol. 22, No. 10, 666–684.
- [10] Dyrektywa Rady 98/83/WE z dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
- [11] United States Environmental Protection Agency, National Primary Drinking Water Regulations, 816-F-09-0004, May 2009.

THE EFFECT OF SELECT ANIONS ON THE MIEX[®] ANION EXCHANGE PROCESS
FOR REMOVAL OF ORGANIC MATTER FROM WATER

The MIEX[®] anion exchange process is an alternative to coagulation for the removal of organic matter from water. Using water with color 20 mg Pt/dm³ as a model, the optimal resin dosage (15 cm³/dm³) and water contact time (20 min) were obtained using a kinetic assay.

When competing anions were doubled, there was an observed decline in the reduction of color and absorbance.

The effect of increasing the concentration of bicarbonate, nitrate, chloride, and sulfate were examined. Of these anions, sulfate had the largest observed influence, reducing color from 99% to 95%, and reducing absorbance from 97% to 95%.

Justyna KUBICZ*

ZANIECZYSZCZENIA BAKTERIOLOGICZNE W SUBEKOSYSTEMIE MIKROWARSTWY PRZYPOWIERZCHNIOWEJ ZBIORNIKA MIETKOWSKIEGO

Przypowierzchniowa mikrowarstwa jest najbardziej zewnętrzną warstwą zbiornika wodnego. Jest zlokalizowana na granicy dwóch środowisk wody i powietrza. Jest szczególnym środowiskiem chemicznym i fizycznym. Literatura tematu wskazuje, że posiada dużą podatność do gromadzenia zwiększonych ilości mikroorganizmów i substancji chemicznych. W opracowaniu przedstawiono wstępne wyniki badań bakteriologicznych i fizykochemicznych przypowierzchniowej mikrowarstwy wody Zbiornika Mietkowskiego. Na podstawie opisanych analiz można wyciągnąć bardzo ograniczone wnioski, które wskazują na potrzebę kontynuacji badań. Zbyt mała ilość próbek i brak powtórzeń uniemożliwia wysunięcie wniosków dotyczących wzbogacenia lub nie, subekosystemu przypowierzchniowej mikrowarstwy Zbiornika Mietkowskiego w zanieczyszczenia bakteriologiczne i substancje organiczne. Pod względem ogólnej jakości bakteriologicznej, wody zbiornika wykazują wysoką zawartość bakterii psychrofilnych i mezofilnych. Liczbowy stosunek ogólnej liczby bakterii psychrofilnych do ogólnej liczby bakterii mezofilnych wskazuje, że wody zbiornika są odbiornikiem zanieczyszczeń antropogenicznych. Jeżeli chodzi o wyniki badań wybranych do analizy wskaźników fizykochemicznych wskazują one na dobry stan wód zbiornika.

1. WSTĘP

Przypowierzchniowa mikrowarstwa wody jest cienką warstwą o grubości kilkuset milimetrów tworzącą się na styku atmosfery i hydrosfery [1]. Jest szczególnym środowiskiem chemicznym i fizycznym. Literatura tematu wskazuje, że posiada dużą podatność do gromadzenia zwiększonych ilości mikroorganizmów i substancji chemicznych. Zawartość tych związków oraz mikroorganizmów zwykle przekracza stę-

* Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. C.K. Norwida 25, 50-375 Wrocław.

żenia w wodzie podpowierzchniowej [Norkrans 1980]. Według literatury wędrówki mikroorganizmów w znaczący sposób wiążą się z kumulacją substancji chemicznych w mikrowarstwie przypowierzchniowej. Zależność tą szczególnie obserwuje się w przypadku substancji biogenicznych, których stężenie wpływa na liczebność mikroorganizmów.

Badania subekosystemu mikrowarstwy przypowierzchniowej wykonano na Zbiorniku Mietkowskim na rzece Bystrzycy, położonym 30 km na południowy zachód od Wrocławia, o powierzchni około 980 ha. Zbiornik ma funkcję retencyjną, przeciwpowodziową i rekreacyjną, którą należy podkreślić z uwagi na cel prowadzonych badań. Jest również czynną kopalnią. Znajduje się w otoczeniu terenów zajętych w większości przez intensywne uprawy rolne. Zbiornik Mietkowski znajduje się w granicach Parku Krajobrazowego Dolina Bystrzycy. Ma czynny wkład w zachowanie i utrzymanie siedlisk cennych gatunków szczególnie ptaków, z uwagi na to, że jego poziom wody ulega znacznym wahaniom w ciągu roku a odsłaniane okresowo muliste dno zbiornika staje się w tym okresie miejscem żerowania wielu ptaków.

W związku z tym, że omawiany zbiornik pełni funkcję miejsca do uprawiania sportów wodnych, ważne jest zachowanie jego odpowiedniej jakości sanitarnej. Dotychczasowe badania naukowe wykazują, że zawarte w mikrowarstwie przypowierzchniowej w zwiększonej ilości mikroorganizmy mogą być przenoszone z powierzchni wody do atmosfery w postaci wodnych aerozoli. Na skutek tego w strefie nadbrzeżnej obserwuje się szkodliwy wpływ na zwierzęta i zdrowie człowieka, szczególnie przy wystąpieniu wysokiej wilgotności powietrza oraz zaistnieniu odpowiednich warunków wietrznych. Stąd cel badawczy, czyli określenie zanieczyszczenia bakteriologicznego w mikrowarstwie zbiornika. Dodatkowo w opracowaniu dla porównania przeanalizowano jakość sanitarną podpowierzchniowej warstwy wody do głębokości 50 cm. Badania uzupełniono analizą fizykochemiczną obu warstw.

2. MATERIAŁ I METODYKA

Bakteriologiczne badania przypowierzchniowej mikrowarstwy (dalej określana jako mp) Zbiornika Mietkowskiego wykonano w trzech punktach badawczych: poniżej dopływu Bystrzycy do zbiornika (1), w centralnej części zbiornika (2) i powyżej ujścia wody ze zbiornika do rzeki Bystrzycy (3). Lokalizację punktów pomiarowych przedstawiono na rysunku 1. Próbkę wody z mikrowarstwy pobierano metodą szklanej płyty (SM). W tym celu posługiwano się płytą o wymiarach 50 cm x 50 cm i grubości 3 mm. Zdezynfekowaną płytę zanurzano w wodzie zachowując przy tym kąt 45°. Po ustabilizowaniu się powierzchni płytę energicznym ruchem wyciągano z wody. Wodę ściągano gumową wycieraczką z obu stron płyty [1, 3]. Dodatkowo wykonano badania warstwy podpowierzchniowej (w dalszej części tekstu opisywana jako pp). Próbkę

wody pobierano w tym przypadku czerpakiem ze stałej głębokości 50 cm od powierzchni wody. We wszystkich przypadkach wodę pobierano do jałowych szklanych butelek. Z uwagi na wstępny charakter badań próbki wody do badań bakteriologicznych pobrano jednokrotnie 17 lipca 2013 roku.



Rys. 1. Lokalizacja punktów pomiarowych

W próbkach oznaczono ogólną liczbę bakterii psychrofilnych i mezofilnych (wynik w jednostkach jtk/ml). Zbadano poziom bakterii z grupy coli (jtk/100ml), liczbę paciorkowców kałowych (jtk/100 ml), liczbę gronkowców koagulazo-dodatnich (w 1ml), *Escherichię coli* (jtk/ml) oraz zawartość *Clostridium perfringers* (jtk/ml). Badania mikrobiologiczne wykonano w Laboratorium Zakładu Mikrobiologii Żywności i Higieny Przetwórstwa Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu w oparciu o normy PN-EN ISO 6222:2002, PN-EN ISO 9308-1:2002, PN-EN ISO 7899-2:2002, PN-EN ISO 6888-1, PN ISO 7251, PN-EN 134001:2000. Dodatkowo zbadano w pobranych próbkach wartość wybranych wskaźników jakości fizykochemicznej wody. Wśród nich znajdowało się BZT5, azotany, azotyny, amoniak, tlen rozpuszczony, przewodność oraz pH. Analizy fizykochemiczne wykonano w Laboratorium Technologii Wody i Ścieków Wydziału Inżynierii Kształtowania Środowiska i Geodezji Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu.

3. WYNIKI

We wszystkich pobranych próbkach oznaczono dużą liczebność bakterii pochodzących ze spływów powierzchniowych, głównie z gleby i powietrza, należących do grupy bakterii psychrofilnych, dla których optymalna temperatura wzrostu nie przekracza 25 °C [5, 8]. Są to bakterie niechorobotwórcze. Z uwagi na fakt, że mogą mieć działanie toksyczne ich liczba powinna być stale monitorowana. Ponadnormatywny wzrost ich liczebności świadczyć może między innymi o obecności w wodzie łatwo przyswajalnych związków organicznych [2]. Największą ilość tych organizmów w subekosystemie mikrowarstwy przypowierzchniowej stwierdzono w punkcie 3 (u ujścia wody ze zbiornika) 3200 jtk/ml, w drugiej kolejności znajdował się punkt 2 (centralna część zbiornika), gdzie stwierdzono średnią ilość bakterii psychrofilnych na poziomie 2100 jtk/ml, a najmniejszą zawartość stwierdzono w górnej części zbiornika 1600 jtk/ml. W warstwie podpowierzchniowej największą zawartość bakterii psychrofilnych stwierdza się w centralnej części obiektu, natomiast najmniej u ujścia w punkcie 3. Zwraca się także uwagę na stosunek zawartości bakterii w mp i pp. Jedynie w ostatnim punkcie pomiarowym warstwa podpowierzchniowa zawiera mniej mikroorganizmów.

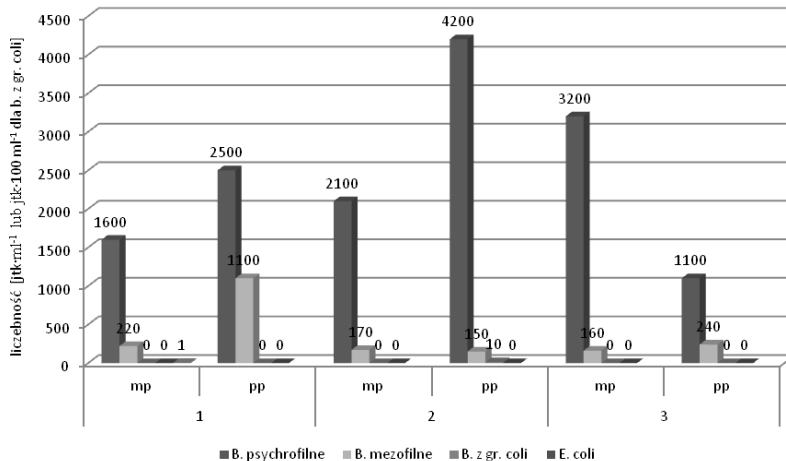
Wraz ze ściekami do wód powierzchniowych wprowadzane są bakterie występujące stale w przewodzie pokarmowym człowieka i zwierząt. Często są to bakterie będące przyczyną chorób o charakterze żołądkowo-jelitowym. Bakterie te należą do grupy mezofilnych. Są przystosowane do wzrostu w temperaturze około 35-37°C i do dużej zawartości substancji odżywczych w środowisku [5]. Liczebność bakterii mezofilnych jest wskaźnikiem stopnia zanieczyszczenia sanitarnego [10]. W mikrowarstwie obserwujemy ilość tych bakterii na poziomie 220 jtk/ml punkcie 1, 170 jtk/ml w punkcie 2 i 160 jtk/ml w punkcie 3. Wzbogacenie mirowarstwy obserwuje się w tym przypadku tylko w centralnym punkcie pomiarowym (zawartość bakterii w pp 150 jtk/ml). W pozostałych punktach nie obserwujemy tej zależności (zawartość w pp: punkt 1- 1100 jtk/ml, punkt 3- 210 jtk/ml). Do analiz dodatkowo obliczono stosunek ogólnej liczby bakterii psychrofilnych do mezofilnych. Jest to ważny wskaźnik w ocenie jakości wody. Według literatury jeżeli stosunek jest mniejszy od 10 wody uznaje się za silnie zanieczyszczone [2, 11]. Wskaźnik ten wskazuje na zanieczyszczenie wód zbiornika w punkcie 1, zarówno w mikrowarstwie przypowierzchniowej jak i podpowierzchniowej, czyli na dopływie wód do obiektu. Niski stosunek zawartości ogólnej liczby bakterii psychrofilnych do mezofilnych charakteryzuje również warstwę podpowierzchniową w punkcie 3 (ujście wody ze zbiornika). Wartości określające stosunek A22 do A37 przedstawia tabela 1. Bakterie pochodzenia kałowego z grupy coli wykryto jedynie w warstwie podpowierzchniowej u ujścia wody ze zbiornika (zawartość 10 jtk/100ml). W żadnej z próbek nie stwierdzono enterokoków, które sprawdzają się jako wskaźnik czystości kąpielisk, z uwagi na zaobserwowaną zależność pomiędzy stężeniem paciorkowców kałowych w wodzie a zachorowaniami osób kąpiących

się [8]. Nie zaobserwowano również *Escherichii coli* wskazującej na świeże zanieczyszczenie kałowe [6, 8, 9].

Tabela 1. Stosunek liczbowy ogólnej liczby bakterii psychrofilnych (A_{22}) do ogólnej liczby bakterii mezofilnych (A_{37}) w wybranych punktach badawczych

Punkt	Stosunek A_{22}/A_{37}	
	mp	pp
1	7,27	2,27
2	12,35	28,00
3	20	4,6

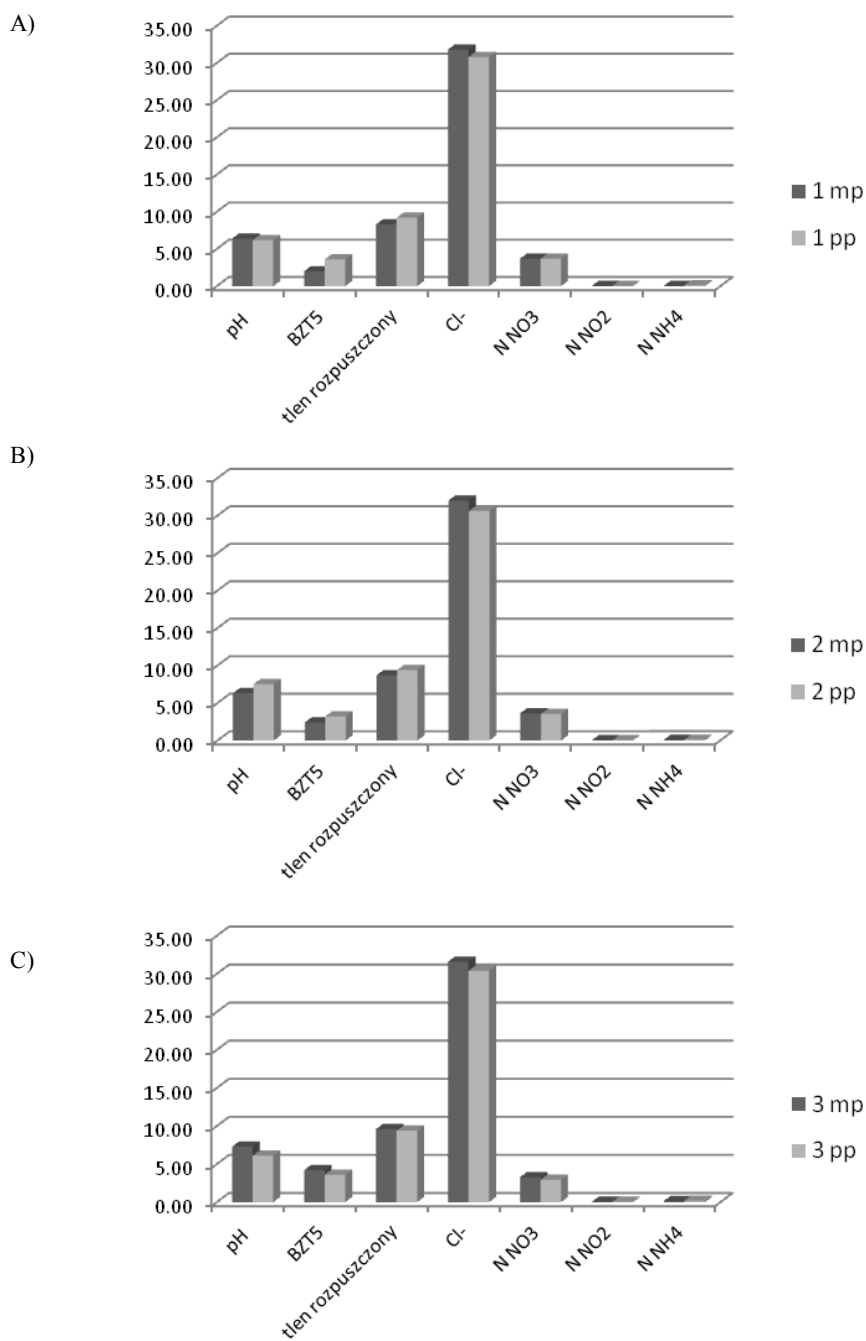
Także badania pod kątem występowania beztlenowych bakterii przetrwalnikujących *Clostridium perfringers*, które charakteryzują zbiorowiska mikroflory kałowej [4] nie wykazały ich obecności w żadnym punkcie obiektu.



Rys. 2. Liczba badanych grup bakterii w poszczególnych punktach pomiarowych

Badania fizykochemiczne próbek wody wykazują stosunkowo niskie wartości BZT_5 (wyniki analiz wyglądają następująco mp w punkcie 1 2,0 mgO_2/l , pp w punkcie 1 3,6 mgO_2/l , mp w punkcie 2 2,4 mgO_2/l , pp w punkcie 2 3,2 mgO_2/l oraz mp w punkcie 3 4,2, pp w punkcie 3 3,6 mgO_2/l). Odczyn wody w pobranych próbkach kształtuje się w zakresie 6,1–7,5. W przypadku punktu 1 i punktu 3 odczyn w mikrowarstwie jest wyższy od odczynu warstwy podpowierzchniowej, odpowiednio o 0,2 w punkcie 1 i 1,2 w punkcie 3. Przewodność elektrolityczna kształtuje się w granicach 374 – 398 $\mu S/m$. W górnej i dolnej części obiektu mikrowarstwy przypowierzchniowa wykazuje nieznacznie niższe wartości niż warstwa podpowierzchniowa.

W części centralnej nie stwierdzamy takiej zależności.



Rys. 3. Poziom wybranych wskaźników fizykochemicznych w poszczególnych punktach badawczych:
a) punkt 1, b) punkt 2, c) punkt 3

W przypadku azotanów i azotynów w punktach 2 i 3 ich zawartość jest wyższa w mikrowarstwie przypowierzchniowej niż w wodach leżących poniżej. W punkcie 1 zawartość tych związków w obu warstwach wody jest jednakowa. Poziom azotanów w wodach Zbiornika Mietkowskiego wynosi od $2,95 \text{ N}_{\text{NO}_3}/\text{dm}^3$ (pp punkt 3) do $3,68 \text{ N}_{\text{NO}_3}/\text{dm}^3$ (mp i pp punkt 1). Jeżeli chodzi o azotyny ich zawartość kształtuje się w zakresie od $0,03 \text{ N}_{\text{NO}_2}/\text{dm}^3$ (pp w punkcie 2) do $0,06 \text{ N}_{\text{NO}_2}/\text{dm}^3$ (mp w punkcie 3). W przypadku stężenia azotu amonowego w każdym przypadku jego stężenie jest wyższe w warstwie podpowierzchniowej (znajduje się w zakresie $0,1 - 0,20 \text{ N}_{\text{NH}_4}/\text{dm}^3$ w pp oraz $0,05 - 0,2 \text{ N}_{\text{NH}_4}/\text{dm}^3$ w mp). Zawartość chlorków we wszystkich przypadkach wskazuje na wyższy poziom w mikrowarstwie podpowierzchniowej (w mp $31,6-32 \text{ mg}_{\text{Cl}}/\text{dm}^3$, w pp $30,4-30,8 \text{ mg}_{\text{Cl}}/\text{dm}^3$). Rysunek 3 obrazuje poziomy niektórych substancji w badanych próbkach.

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W opracowaniu przedstawiono wstępne wyniki badań bakteriologicznych i fizykochemicznych przypowierzchniowej mikrowarstwy wody Zbiornika Mietkowskiego.

Na podstawie opisanych analiz można wyciągnąć bardzo ograniczone wnioski, które wskazują na potrzebę kontynuacji badań. Zbyt mała ilość próbek i brak powtórzeń uniemożliwia wysunięcie wniosków dotyczących wzbogacenia lub nie, subekosystemu przypowierzchniowej mikrowarstwy Zbiornika Mietkowskiego w zanieczyszczenia bakteriologiczne i substancje organiczne.

Z całą pewnością możemy stwierdzić wysoką zawartość bakterii psychrofilnych i mezofilnych w badanych warstwach wody. Liczbowy stosunek ogólnej liczby bakterii psychrofilnych do ogólnej liczby bakterii mezofilnych wskazuje, że wody zbiornika są odbiornikiem zanieczyszczeń antropogenicznych. Szczególnie zwraca się uwagę na punkt badawczy zlokalizowany przy dopływie wód rzeki Bystrzycy do Zbiornika Mietkowskiego, gdzie wartości tego wskaźnika są poniżej 10. Jeżeli chodzi o wyniki badań wybranych do analizy wskaźników fizykochemicznych wskazują one na dobry stan wód zbiornika. Otrzymane wyniki można również zestawić ze stosowanymi w Polsce kryteriami dotyczącymi wody do spożycia przez ludzi. Co da nam szerszy obraz jakości wód zbiornika. Według wytycznych liczebność bakterii psychrofilnych nie powinna przekraczać 100 komórek w 1ml, natomiast bakterii mezofilnych 50 komórek w 1 ml wody (Dz.U. 2007 nr 61 poz. 417) [12]. Wykonane badania wykazują przekroczenie tej normy we wszystkich przypadkach.

LITERATURA

- [1] ANTONOWICZ J., *Dobowa dynamika migracji substancji biogennych w subekosystemie mikrowarstwy przypowierzchniowej wody jeziornej*, Problemy Ekologii, 2008, Vol 12, Nr 5.
- [2] DART R.K., *Microbiological aspect of pollution control*, Elsevier Science Publ. Inc., North Holland 1997.
- [3] HARVCY G., BURZEL L., *A Simple microlayer method for small Samples*, Limnology Oceanography, 1972, No 17, 156-157.
- [4] FRAK M., NESTOROWICZ A., *Ocena stanu sanitarnego wybranych zbiorników wodnych parków miejskich Warszawy*, Przegląd Naukowy Inżynieria i Kształtowanie Środowiska, 2009, Z..2 (44), 3-10.
- [5] KUNICKI – GODLFINGER W.J.H, *Życie bakterii*. Wyd. Naukowe PWN 2001.
- [6] LIBUDZISZ Z., KOWAL K, ŻAKOWSKA Z. (red), *Mikrobiologia techniczna*, T.1. PWN Wydawnictwo Naukowe 2007.
- [7] NORKRANS B., *Surface Microlayer in Aquatic Environments*, Advances in Microbial Ecology, 1980, No 4, 51-85.
- [8] OLAŃCZUK-NEYMAN K., *Mikrobiologiczne aspekty odprowadzania ścieków do przybrzeżnych wód morskich*, Inżynieria Morska i Geotechnika, 2003, No 2, 55- 62.
- [9] SMYŁŁA A., *Analiza sanitarna wody*, Wyd. WSP 2002.
- [10] ZABŁOCKA-GODLEWSKA E., MAŁACHOWSKA A., MROZOWSKA J., *Kontrola środowiska dla celów sanitarnych, Laboratorium z mikrobiologii ogólnej i środowiskowej*, red. J.Mrozowska, PŚ, Gliwice, 1999. 210-269.
- [11] ZMYSŁOWSKA I., *Mikrobiologia środowiskowa*, Wyd. UWM, Olsztyn 2002.
- [12] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz.U. 2007 nr 61 poz. 417.

BACTERIAL POLLUTION IN THE SUBECOSYSTEM OF SURFACE MICROLAYER
IN ZBIORNIK MIETKOWSKI

Surface microlayer is the interface between air and water. The surface microlayer has been considered to be enriched, relatively to subsurface water with various chemical and micrological components. Many studies shows that microorganisms contained in the subsurface microlayer can be transferred from the water surface to the atmosphere as water sprays. The result is that in coastal zone is observed detrimental effects on animal and human health, especially during the occurrence of high humidity and the occurrence of suitable wind conditions. The aim of the research is to determine the bacteriological contaminants in subecosystem of subsurface microlayer. Analyses of subsurface water complit the research . The tests include concentration of psychrophilic bacteria, mesophilic bacteria, coli form, e.coli , clostridium perfringers. It is considered a high content of psychrophilic and mesophilic bacteria in the tested water layers. Too small number of measurements and lack of repeats prevents draw scientific conclusions about enrichment or not, subecosystem of subsurface microlayer of Zbiornik Mietkowski in bacteriological pollution.

Justyna KUJAWSKA*

SPOSOBY ZAGOSPODAROWANIA I UTYLIZACJI ZWIERCIN POWSTAJĄCYCH PRZY POSZUKIWANIU GAZU ŁUPKOWEGO

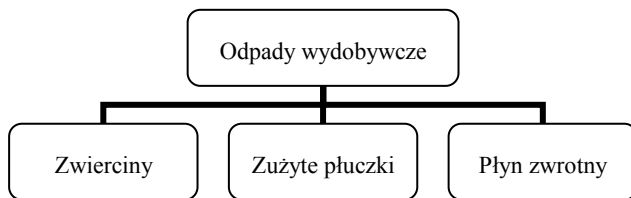
Potwierdzona obecność i wielkość niekonwencjonalnych zasobów gazu ziemnego w Polsce stanowi ceną przesłankę na energetyczną niezależność kraju w perspektywie najbliższych dziesięcioleci, ale także stwarza poważne zagrożenie środowiskowe. Z dostępnych danych wynika, że na 1 mb otworu wiertniczego wytwarzana ilość odpadów wynosi około $0,6 \text{ m}^3$. Obecnie w Polsce wykonywanych jest 18 wierceń, w najbliższych latach planowane jest 333 otworów wydobywczych, co pozwala szacować ilość powstających odpadów na około $87500 \div 210000 \text{ Mg}$ odpadów wiertniczych rocznie. W Polsce odpady powstające przy poszukiwaniu i wydobywaniu gazu łupkowego są składowane na składowiskach. Wzrastająca ilość odpadów oraz powszechna świadomość społeczna o szkodliwości tych odpadów a zatem i potencjalnych zagrożeń dla środowiska, powoduje konieczność znalezienia sposobu ich zagospodarowania. W pracy przedstawiono przegląd metod utylizacji odpadów wydobywczych.

1. ODPADY POWSTAJĄCE PRZY POSZUKIWANIU GAZU ŁUPKOWEGO

Wielkość wydobywanych zasobów gazu łupkowego w naszym kraju można szacować na poziomie około 350 mld m^3 . Poszukiwanie i eksploatacja gazu łupkowego wymaga wykonywania odwiertów pionowych i poziomych, które sięgają nawet kilka tysięcy metrów w głąb ziemi. W Polsce do 2021 roku prognozowane jest 333 wierceń. [1] Podstawową metodą eksploatacji gazu ze skał łupkowych jest metoda szczelinowania hydraulicznego, polegająca na zatłaczaniu do skał łupkowych wody z domieszkami substancji chemicznych lub innego medium (np. ditlenek węgla) pod znacznym ciśnieniem oraz proppantu (materiału posadzkowego). W trakcie prac wiertniczych oraz szczelinowania hydraulicznego powstają zróżnicowane odpady wydobywcze ciekłe i stałe.

* Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska ul. Nadbystrzycka 40B 20-618 Lublin

Podział odpadów powstających przy poszukiwaniu i wydobywaniu gazu łupkowego obrazuje schemat 1.



W tabeli 1 przedstawiono wykaz odpadów powstających przy poszukiwaniu, wydobywaniu i eksploatacji gazu łupkowego zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001r. w sprawie katalogu odpadami.

Tabela 1. Wykaz odpadów powstających przy poszukiwaniu, wydobywaniu, eksploatacji gazu łupkowego zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dn. 27.09.2001r. w sprawie katalogu odpadów

Kod odpadu	Odpady 0105 Płuczki wiertnicze i inne odpady wiertnicze
01 05 05	płuczki i odpady wiertnicze zawierające ropę naftową
01 05 06	płuczki i odpady wiertnicze zawierające substancje niebezpieczne
01 05 08	płuczki wiertnicze zawierające chlorki i odpady inne niż powyższe
01 05 07	płuczki wiertnicze zawierające baryt i odpady inne niż powyższe,
Odpady niewiertnicze	
06 04 04	odpady zawierające rtęć
07 02 013	odpady zawierające tworzywa sztuczne
08 01 11	odpady zawierające lakiery, farby, oleje (silnikowe, hydrauliczne) i inne

Średnia ilość odpadów – zużytej płuczki i zwiercin – podczas jednego wiercenia wynosi około 2500÷6000 Mg.

W latach 2013-2016 prognozowane jest wytworzenie w Polsce około 87500 ÷ 210000 Mg odpadów wiertniczych rocznie [2].

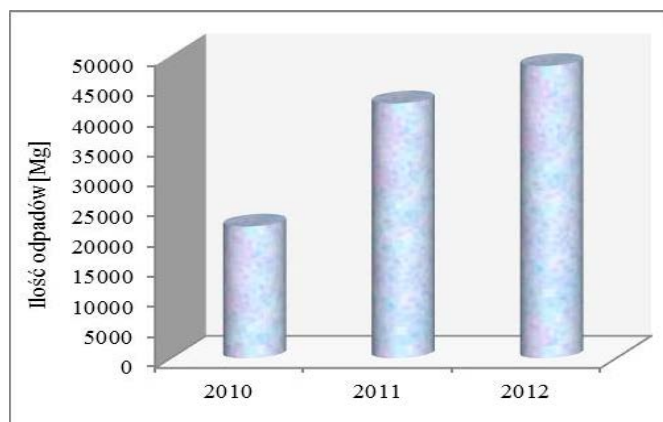
Ilość odpadów wydobywczych w województwie lubelskim wg raportów wojewódzkich dotyczących gospodarki odpadami przedstawia wykres 1.

Ilość powstających odpadów wydobywczych wskazuje konieczność nad rozpoczęciem badań nad ich właściwościami chemicznymi, zaś gospodarka odpadami stanowi jeden z najważniejszych problemów ekologicznych ostatnich lat.

W Polsce nie są dostępne kompleksowe badania właściwości odpadów powstających podczas poszukiwania, wydobywania i eksploatacji gazu łupkowego.

Odpady wydobywcze przy poszukiwaniu gazu łupkowego to odpady typu mineralno-organicznego. Odpadowe płuczki wiertnicze są układami koloidalnymi o właściwościach tiksotropowych, stanowiącym złożone kompozyty drobnodispersyjnych ciał stałych (organicznych i nieorganicznych), makromolekuł, polimerów oraz cieczy.

Zazwyczaj zawierają duże stężenie chlorków (do 90 000 mg/dm³) i siarczanów (do 20 000 mg/dm³), mogą zawierać metale ciężki oraz substancje ropopochodne.



Rys. 1. Ilość odpadów wiertniczych w województwie lubelskim [3]

Skład, wielkość i właściwości odpadów wiertniczych mogą się zmienić w szerokim zakresie w zależności od warunków geologiczno-technologicznych wiercenia oraz rodzaju użytych płuczek wiertniczych. Zwierciny zawierają głównie skały i łupki z rodzimego materiału z którego są wiercone i mogą być połączone z różną ilością płynu wiertniczego. W swoim składzie zawierają ropopochodne węglowodory: alifatyczne węglowodory, policykliczne aromatyczne węglowodory (PAHs), polichlorowane bifenyle (PCBs) i metale ciężkie m.in. bar, ołów, cynk, rtęć, chrom, arsen i nikiel. Zróżnicowany skład chemiczny zwiercin uzależniony jest od wielu czynników oznacza to, że nie istnieje ujednoczony skład zwiercin co komplikuje oznaczenie ich toksyczności oraz określenie wpływu na środowisko. [4]

Trudności w opracowaniu skutecznej technologii zagospodarowania odpadów wynikają ze zmiennego i zróżnicowanego składu odpadów.

Zasady gospodarowania odpadami z przemysłu wydobywczego określa na poziomie unijnym Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2006/21/WE z dnia 15 marca 2006 r. w sprawie gospodarowania odpadami pochodzącymi z przemysłu wydobywczego (Dz.Urz. UE L 102 z 11.04.2006 r.), na poziomie krajowym Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001r. w sprawie katalogu odpadami (Dz. U. Nr 112 poz. 1206) [5].

W świetle ustaw i rozporządzeń w gospodarce odpadami i zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju istotą nowoczesnego postępowania z odpadami wyraża zasada 3R tj. reduce, reuse, recycle.

Oznacza to:

1. redukcję ilości odpadów,
2. ponowne używanie tych, których nie udało się zredukować,
3. przetwarzanie surowców, których nie można użyć ponownie.

Pierwszy upubliczniony raport w Polsce z wykonanego procesu szczelinowania hydraulicznego w Łebieniu nie wykazuje procesów potwierdzających odzysk i recykling odpadów wydobywczych [6].

Poniżej przedstawiono metody utylizacji i zagospodarowania odpadów powiertniczych.

2. METODY UTYLIZACJI I ZAGOSPODAROWANI ODPADÓW POWIERTNICZYCH

2.1. DOŁY UROBOWE

Najstarszą i najpowszechniej stosowaną metodą zagospodarowania odpadów wiertniczych było składowanie ich w dołach urobowych i/lub na składowiskach. Doły urobowe usytuowane są w bezpośrednim sąsiedztwie wiertni.

Stosowanie dołów urobowych jest niekorzystne dla środowiska gdy odpady zawierają wysokie stężenie: oleju, soli, biologicznie aktywnych metali i innych niebezpiecznych związków, które mogą migrować z dołów i zanieczyszczać zasoby wodne [7].

Istnieje kilka podstawowych czynników niezbędnych do zapewnienia prawidłowego działania dołów urobowych, tak aby nie stwarzały zagrożenia środowiskowego. Należy do nich:

- konstrukcja dołu urobowego: odpowiednia pojemność dołu urobowego, dno dołu urobowego powinno znajdować się w odległości co najmniej 0,5m od poziomu wód powierzchniowych; obwałowanie dna musi być nieprzepuszczalne i wytrzymałe mechanicznie [8],

- odpowiedni rodzaj gleby otaczającej dół urobowy najlepiej gleba gliniasta,
- stała kontrola i monitoring odpływów i wycieków,
- znajomość składu chemicznego oraz radioaktywności zwiercin [4].

Likwidacja dołów urobowych odbywa się w dwóch etapach: oczyszczanie ścieków wiertniczych i odprowadzenie wody do wód powierzchniowych oraz unieszkodliwienie i likwidacja zwiercin i szlamu.

Najczęściej oczyszczanie ścieków wiertniczych polegają na dodaniu do zbiorników czynników koagulujących (CaO , FeSO_4) i flokujących. Unieszkodliwienie odpadów polega na ich zestalaniu, szlam miesza się ze środkami neutralizującymi i zagęszczającymi i całość pokrywa warstwą gleby [8].

Jest to prosta i tania technika, ale obdarzona ryzykiem wycieku do wód podziemnych.

2.2. ZESTALANIE I STABILIZACJA

Zestalanie i stabilizacja są procesami przekształcania odpadów w celu poprawy ich właściwości fizycznych i chemicznych.

Zestalanie jest to przekształcanie odpadów w wyniku dodania środków wiążących w monolit o określonej wysokiej wytrzymałości i strukturalnej jednolitości. Proces zmienia tylko stan fizyczny odpadów przez zastosowanie dodatków, nie zmieniając składu chemicznego odpadów.

Stabilizacja jest techniką w której w wyniku reakcji chemicznych dodanego reagenta z odpadami, odpady zostają przeprowadzone do postaci stabilnej.

Często zestalania i stabilizacja stosowane są równocześnie, co umożliwia zmianę fizycznej i chemicznej struktury odpadów.

Do zestalania i stabilizacji stosuje się spoiwa hydrauliczne, cement, wapno, pucolany, gips, krzemiany oraz organiczne środki wiążące. Do oceny skuteczności zestalania odpadów stosuje się kryteria wytrzymałościowe (np. wg US.EPA wytrzymałość zestalanej masy na ściskanie powinna być większa niż 0,352 MPa) oraz fizykochemiczne (ługowność oraz skład chemiczny wyciągu w wodzie destylowanej, w wodzie nasyconej ditlenkiem węgla) [9].

Stosowanie procesów zestalania i stabilizacji odpadów zależy od uzyskanego materiału i jego chemicznego charakteru.

Jedną z najpopularniejszych metod zagospodarowania odpadów wiertniczych do celów geotechnicznych jest ich zestalanie i stabilizacja za pomocą spoiw hydraulicznych i powietrznych. Ze względu na charakter chemiczny odpadów wiertniczych jest to metoda mało skuteczna, bowiem składniki chemiczne zawarte w płuczkach wiertniczych spowalniają a nawet całkowicie zatrzymują proces hydrolizy i hydratacji składników mineralnych cementów a szczególnie krzemianów wapniowych. Z kolei próby zestalania odpadów przy użyciu spoiw powietrznych na bazie spoiw wapiennych gdzie produktem hydrolizy jest portland Ca(OH)_2 który można poddać karbonatyzacji za pomocą CO_2 jest zabiegiem kosztownym i mało opłacalnym [10].

Patent RU 2198142 przedstawia sposób neutralizacji zwiercin. Sposób obejmuje rozdzielanie odpadów wiertniczych na fazę stałą i ciekłą przez dodawanie uwodnionych glinokrzemianów do wartości pH 9-12. Oddzielona faza stała jest mieszana i dodawany jest środek zestalający, który zawiera cement portlandzki, wapno palone, węglan wapnia, fotogipsy, dolomit.

Patent P-21305 z dnia 25.03.2010 r. przedstawia sposób kompozycji środka do zestalania odpadów zawierającego szkło wodne, cement portlandzki oraz spoiwo sodowe. Kompozycja środka wiążącego według wynalazku charakteryzuje się wysokim udziałem aktywnej krzemionki co powoduje wysoką wytrzymałość mechaniczną ze-

stalonych odpadów wiertniczych, hydrofobowości i podwyższoną odporność na warunki otoczenia. Dzięki swoim właściwościom kompozycja może znaleźć zastosowanie jako środek do dekontaminacji niebezpiecznych odpadów przemysłowych.

Procesów zestalania i stabilizacji odpadów wiertniczych w produkcji cementu nie stosuje się, gdy odpady wiertnicze zawierają więcej niż 45% wagowych substancji organicznych a mniej niż 15% substancji stałych [11].

Shaffer i in. przeprowadzili serię badań nad wykorzystaniem zwiercin stabilizowanych w matrycach krzemionkowych o pH wyższym od 11 do poprawy wzrostu roślinności bagiennej. Stabilizowane zwierciny nie powodowały wzrostu roślin, jednakże zaobserwowano bioakumulację metali ze zwiercin [12].

Procesy zestalania i stabilizacji są czasochłonne i kosztowne.

2.3. TERMICZNE METODY OCZYSZCZANIA

Termiczne metody oczyszczania najczęściej stosowane są do unieszkodliwiania odpadów zaolejonych. Obejmują następujące procesy spopielenie, gazyfikację, desorpcję, pyrolizę. Procesy termiczne są najbardziej efektywne do destrukcji związków organicznych, zmniejszają mobilność metali i niektórych soli [13].

Spopielenie to technologia utleniania odpadów w wysokich temperaturach zazwyczaj 1200–1500 °C. Metoda pozwala na separację stałych, płynnych i lotnych składników odpadów. Spopielenie jest używane do niszczenia odpadów organicznych, wysoko toksycznych, łatwopalnych. W metodzie wykorzystuje się piece obrotowe, piece cementowe. Piece mogą mieć również urządzenia kontrolujące emisję zanieczyszczeń w celu zminimalizowania emisji. Popiół powstały w wyniku spalania odpadów, zostaje włączony do surowca cementowego.

Termiczna desorpcja jest procesem fizycznej separacji przeprowadzania zanieczyszczeń w formę lotną. Odpady są ogrzewane do temperatury 600 °C do odparowania wody i zanieczyszczeń organicznych. Proces jest najbardziej efektywny dla odpadów zawierających lekkie węglowodory, węglowodory aromatyczne i inne lotne związki organiczne. Do utylizacji odpadów wiertniczych stosuje się piece [11].

Termiczne metody oczyszczania odpadów mają wysokie zapotrzebowanie energetyczne i wygórowane koszty technologii obróbki termicznej. Problemem są też powstające pyły i opary [14].

2.4. METODY BIOREMEDIACJI

Bioremediacja jest procesem polegającym na usunięciu lub przekształceniu zanieczyszczeń w formy mniej szkodliwe z udziałem mikroorganizmów tj. bakterii, grzybów, glonów. Bakteriami zdolnymi do całkowitej mineralizacji alifatycznych i aromatycznych węglowodorów zawartych w odpadach wiertniczych są: *Rhodococcus*

erythropolis, *Micrococcus luteus*, *Pseudomonas fluorescens* i *Mycobacterium frederikbergense*. Grzybami zdolnymi do biodegradacji odpadów wydobywczych są: *Cladosporium sp.*, *Aspergillus sp.*, *Cunninghamella sp.*, *Penicillium sp.*, *Fusarium sp.*, *Cladophialophoria sp.*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Pleurotus ostreatus*, *Trichoderma asperellum*.

Bioremediacja stosowana jest głównie do oczyszczania gleb zanieczyszczonych odpadami wiertniczymi [15].

Bioremediacja jest techniką przyjazną środowisku, pozwala na kontrolę lotnych związków, odpady przetwarzane są w produkty w miejscu wytworzenia co obniża koszty procesów. Czasami bioremediacja jest przejściowym etapem obróbki lub usuwania węglowodorów z odpadów. Wadą metody jest stosunkowo długi czas przebiegu procesu, wymagający wielu miesięcy do osiągnięcia pożądanego efektu [16].

Obecnie badania bioremediacji odpadów wydobywczych prowadzone są głównie na skalę laboratoryjną.

Najpowszechniej stosowane techniki bioremediacji to: kompostowanie, bioreaktory, vermiculture, landfarming i land spreading.

2.4.1. KOMPOSTOWANIE

Kompostowanie polega na mieszaniu odpadów z organicznymi materiałami wypełniającymi tj. słomą, drewnianymi wiórami, trocinami, łupinami w celu zwiększenia porowatości. Biodegradację odpadów można zwiększyć dodając nawozy azotowo-fosforowe co pozwala szybciej osiągnąć optymalne poziomy węgla do azotu, węgla do fosforu. Optymalne wartości procesu kompostowania to wilgotność 40-60% a temperatura 70°C. Długotrwała wysoka temperatura może doprowadzić do zwęglenia produktu końcowego, co powoduje jego bezużyteczność do dalszego wykorzystania.

Kriipsalu i inni przeprowadzili kompostowanie olejowych ścieków rafineryjnych w warunkach laboratoryjnych. Badania wykazały redukcję węglowodorów ropopochodnych (TPH) na poziomie 62% przy użyciu jako materiału wypełniającego piasku; 74% przy użyciu ścieków kuchennych, 49% przy użyciu drewnianych wiór. Powstałe produkty mogły być stosowane komercyjnie [17].

Z większości przeprowadzonych badań wynika, że produkty powstałe po kompostowaniu są nieszkodliwe i mogą być powszechnie stosowane.

2.4.2. VERMICULTURE

Vermiculture to proces polegający na użyciu dżdżownic do rozkładu organicznych odpadów do końcowego produktu, który można stosować do poprawy żyzności gleby oraz zwiększenia uprawy roślin.

Norma i in. przeprowadzili doświadczenia, które wykazały spadek koncentracji węglowodorów z 4600 mg/dm³ do poniżej 100 mg/dm³ w czasie 28 dni, a poniżej 200 mg/dm³ po 10 dniach [11].

2.4.3. LANDFARMING

Ideą landfarmingu jest wykorzystanie naturalnego zespołu mikroflory i fauny glebowej do metabolizowania i transformacji odpadów w miejscu wytwarzania. Dodatkowym rezultatem jest rozcieńczenie metali zawartych w odpadach oraz przekształcenie i asymilacja innych zanieczyszczeń nie tylko organicznych zawartych w odpadach. W praktyce oczyszczanie odpadów ograniczone jest do górnej warstwy gleby do 10-35 cm. Proces może być wspierany przez dodatek nawozów azotowo-fosforowych, kompostu, gnojowicy. Zmienność pór roku wpływa na czas trwania procesu.

Przed rozpoczęciem landfarmingu odpadów ważne jest rozpoznanie terenu topografii i hydrologii podłoża. W procesie landfarmingu łatwiej biodegradowalne są związki o małej masie cząsteczkowej alifatyczne i monoaromatyczne. Związki o większej masie cząsteczkowej mogą przenikać do wód głębinowych. Landfarming wymaga kontroli przepływu zanieczyszczeń do wód głębinowych [12].

Zaletą landfarmingu jest niski koszt.

W Southeastern Louisiana University USA przeprowadzono badania nad przydatnością oczyszczonych zwiercin jako domieszki pod rośliny bagienne. Okazało się, że nie ma istotnych różnic między uprawą roślin na glebie rodzimej oraz na glebie modyfikowanej domieszką zwiercin [16].

Większość badań landfarmingu do tej pory przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych co nie uwzględnia specyficznych czynników takich jak: charakterystyka gleby, warunków środowiskowych, oddziaływania środowiska, zmienności warunków środowiskowych.

Niektóre badania dowodzą, że landfarming korzystnie wpływa na gleby piaszczyste poprzez zwiększenie zdolności zatrzymywania wody i zmniejszenie strat nawozowych a zatem zwiększenie produktywności gleby.

W raporcie technicznym z Taranki przedstawiono wpływ zwiercin na piaszczyste gleby. Zastosowanie procesu landfarmingu może spowodować zamianę nieużytecznych piasków w pastwiska. Doświadczenie prowadzono w warunkach polowych, porównując 3 pola, jedno naturalne, drugie zmieszane ze zwiercinami opartymi na płuczkach wodnych, trzecie zmieszane z syntetycznymi zwiercinami. Badania wykazały, że ogólna zawartość węgla azotu i fosforu w badanych glebach zmieniały się w okresie od 3 do 4 lat po zastosowaniu zwiercin. Poziom węgla po rozpoczęciu doświadczenia w 2007 roku wzrósł, jednak w 2010 roku poziom węgla spadł do połowy. Poziom azotu spadł już na początku badań i był niski przez cały okres trwania badań. Poziom fosforu wzrósł znacząco po aplikacji zwiercin i pozostał wysoki do końca

badania. Wahania poziomu składników odżywczych wskazują, że zwierciny wpływają na jakość gleby. Trudne jednak okazało się wskazanie przyczyn zmiany składników odżywczych gleby [18].

3. PODSUMOWANIE

Opisane skrótkowo sposoby postępowania z wybranymi odpadami wydobywczymi powstającymi przy poszukiwaniu, eksploatacji gazu łupkowego nie są uniwersalnymi propozycjami rozwiązania problemu w zakresie gospodarki odpadami.

Sposoby zagospodarowania odpadów obarczone są licznymi wadami są to albo wysokie koszty, albo mała efektywność procesu.

Zarówno efektywność poszukiwania i wydobycia gazu łupkowego jak i bezpieczeństwo zależą od stosowania prawidłowych zasad gospodarowania odpadami, która obejmuje zarówno aspekty ilościowe jak i jakościowe. Skutecznym sposobem gwarantującym bezpieczną eksploatację jest podejmowanie działań zapobiegających potencjalnym zanieczyszczeniom oraz monitoring badawczy. Kompleksowy sposób zarządzania odpadami na każdym etapie umożliwi bezpieczne prowadzenie działalności wydobywczej opłacalnej ekonomicznie bez pogarszania stanu środowiska.

LITERATURA

- [1] PISZCZYŃSKA K., *Poszukiwanie I rozpoznawanie niekonwencjonalnych złóż węglowodorów- stan pracy i działania Ministerstwa Środowiska*, Przegląd Geologiczny, 2012, vol. 61, nr 6, 334-337. 9.
- [2] MACUDA J., *Środowiskowe aspekty produkcji gazu ziemnego z niekonwencjonalnych złóż*, Przegląd geologiczny, 2010, vol. 58, nr 3, 266-270.
- [3] <http://www.bip.lublin.pl/um/index.php?id=478> z dn 2.01.2014.
- [4] ABBE E. O., GRIMES M. S, FOWLER D. G., BOCCACCINI R. A., *Novel sintered glass-ceramics from verified oil well drill cuttings*, Journal Material Science, 2009, vol. 60, 1.
- [5] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 27 września 2001r. w sprawie katalogu odpadami (Dz. U. Nr 112 poz. 1206).
- [6] PAŃSTWOWY INSTYTUT GEOLOGICZNY, Państwowy Instytut Badawczy, Badania aspektów środowiskowych procesu szczelinowania hydraulicznego wykonanego w otworze Lebień LE-2H, Raport końcowy, 2012.
- [7] BANSAL, K.M., AND SUGIARTO M., "Exploration and Production Operations – Waste Management A Comparative Overview: US and Indonesia Cases," SPE54345, SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference, Jakarta, Indonesia, April 20-22, 1999.
- [8] STELIGA T., *Bioremediacja odpadów wiertniczych zanieczyszczonych substancjami ropopochodnymi ze starych dolów urobowych*, Prace Instytutu Nafty i Gazu Nr 163, INiG Kraków 2009, 30-40.
- [9] SEBASTIAN M., SZPADT R., *Zestawienie i stabilizacja odpadów przemysłowych*, Przegląd Komunalny, 2001, nr 12, 123-125.

- [10] PATENT 212941 z dnia 25.09.2009 r., Sposób utylizacji odpadów wiertniczych, Akademia Górniczo-Hutnicza Kraków PL, Twórcy: Brylicki W., Stryczek S., Gonet A., Małolepszy J., Jambrozik A., Czekaj L.
- [11] <http://web.ead.anl.gov/dwm/techdesc/thermal/index.cfm> z dn 2.01.2014.
- [12] BALL S. A., STEWART R. J., SCHLIEOHAK K., *A review of current options for the treatment and safe disposal of drill cuttings*, Waste Management & Research, 2012, vol. 30, nr. 5, 457-473.
- [13] ROBINSON J.P. KINGMAN S.W., SNAPE C.E., *Remediation of oil-contaminated drill cuttings using continuous microwave heating*, Chemical Engineering Journal, 2009, 152, 458-463.
- [14] <http://www.academicjournals.org/AJEST> z dn. 12.02.2014.
- [15] STELIGA T., *The use of biotests in estimation of weathered drilling waste bioremediation* Archives of Environmental Protection, 2011, 37, 61-79.
- [16] GONET A., *Metody przetwarzania organiczno-mineralnych odpadów wiertniczych w aspekcie ich zagospodarowania*, Wydział Wiertnictwa Nafty i Gazu Kraków 2006, 9-25.
- [17] KRIIPASLU M., MARQUES M., NAMMARI D.R., HOGLAND, 2007, *Biotreatment of oily sludge: the contribution of amendment material to the content of target contaminants and the biodegradation dynamics*, Journal of Hazardous Materials, 2007, vol. 148, 616-622.
- [18] TECHNICAL REPORT 2011-35, *Land farming of drilling wastes Impacts on soil biota within sandy soils in Taranaki (Year 1 of 3)*, ISSN: 0114-8184 Taranaki Regional Council Private Bag 713 Stratford October 2011.

THE TREATMENT AND SAFE DISPOSAL OF DRILL CUTTINGS FROM SHALE GAS EXPLORATION AND EXTRACTION

Exploration and exploitation of shale gas deposits produce a number of waste products, which are classified as mining waste. When it comes to wells drilling, unconventional gas deposits are associated with greater amount of drilling fluid and drill cuttings than conventional gas deposits.

The potential environmental impacts of contaminated fluids from drilling operations have attracted increasing community awareness and scrutiny. Variability in drill cuttings means that there is no standardized cutting composition formula that can be used in determining the toxicology and environmental impacts of the cuttings. The potentially dangerous substances in drill cuttings are: hydrocarbon, crude oil adsorbed on the cuttings, additives in the drilling mud and heavy metals.

Normal practice for the treatment of contaminated drill cuttings involves treatment using appropriate technology to reduce oil retention to the applicable regulatory limit, followed by either disposal to landfill. The amount of drilling cuttings indicates the need to use treatment technology. The essence of the modern waste management expresses the principle 3R i.e. reduce, reuse, recycle

This article presents current advances in treatment of drill cuttings. The problems with current technologies are cost, time and space requirements for residual waste. Given the specificity of undertakings related to prospecting for exploring and possible exploitation of gas from unconventional resources as well as the technology being currently applied one can say that waste management is one of the key elements in the exploitation process. Both the effectiveness of an activity pursued and its safety depend in a great measure on a rational waste management in the project that covers both quantitative and qualitative aspects. Taking actions which prevent any potential pollution and dedicated test monitoring constitutes an efficient tool that can guarantee safe exploitation.

Karolina KUPCZYK, Marcin DĘBOWSKI, Marcin ZIELIŃSKI,
Magdalena ROKICKA, Artur MIELCAREK*

GLONY JAKO POTENCJALNE ŹRÓDŁO ENERGII ODNAWIALNEJ (OZE)

W pracy przedstawiono dostępne metody wykorzystania energetycznej biomasy glonów. Dotychczas wykorzystywano biomasę pochodzenia rolniczego, jednak coraz częściej pojawiają się doniesienia, że jej ilość jest niewystarczająca, a dodatkowo przeznaczanie na cele energetyczne roślin konsumpcyjnych budzi kontrowersje natury etycznej. Z przeprowadzonego przeglądu literatury wynika iż glony mogą być potencjalnym źródłem wielu rodzajów biopaliw: biogazu powstającego w procesach beztlenowego rozkładu biomasy, biodiesla produkowanego z lipidów kumulowanych w komórkach glonów, wodoru pochodzącego z przemian fotobiologicznych lub pozyskiwana biomasa glonów może być przeznaczona do bezpośredniego spalania.

1. WSTĘP

Na przełomie stuleci ludzkość wykorzystywała i eksploatowała zasoby naturalne znajdujące się na Ziemi. Postępująca eksploatacja źródeł nieodnawialnych takich jak węgiel, ropa czy gaz prowadzi do nadmiernego wykorzystania tych surowców i wyczerpania zapasów. Rozpoczęcie ery przemysłowej opartej na energochłonnych systemach spowodowało wzrost zapotrzebowania na energię. Żeby sprostać wyzwaniom stojącym przed sektorem energetycznym i spełnić wymogi ochrony środowiska niezbędny jest rozwój odnawialnych źródeł energii. Systemy energetyczne oparte na wykorzystaniu biomasy o różnej charakterystyce i pochodzeniu. Istnieją jednak analizy stwierdzające, że wykorzystywanie gruntów rolnych pod uprawy energetyczne może negatywnie wpłynąć na globalną podaż żywności i wzrost cen[7,12, 24]. Degradacja środowiska naturalnego spowodowała konieczność poszukiwania alternatywnych zamienników. Biomasa stała się ekologicznie uzasadnionym źródłem powstawania energii.

* UWM w Olsztynie, Katedra Inżynierii Środowiska ul. Warszawska 117, 10-720 Olsztyn

Obok wykorzystania tradycyjnej biomasy dużym zainteresowaniem cieszą się glony. Coraz częściej prowadzone są badania nad tym potencjalnym źródłem biomasy z uwagi nad ich dużą produktywnością, wysoką efektywność fotosyntetyczną oraz odporność na różnego rodzaju zanieczyszczenia. Glony mogą być źródłem kilku rodzajów odnawialnych biopaliw- biodiesel, biowodór i biometan [14].

2. TERMOCHEMICZNE PRZETWARZANIE BIOMASY GLONÓW NA CELE ENERGETYCZNE

Technologie konwersji biomasy glonów do energii można podzielić na dwie główne grupy związane z przetworzeniem termochemicznym i biochemicznym [6]. Jedną z technologii termochemicznych jest zastosowanie procesu zgazowania, czyli częściowego utlenienia biomasy w temperaturze mieszczącej się w zakresie od 800 °C do 1000°C [3]. W tym rozwiązaniu technologicznym biomasa reaguje z tlenem oraz parą wodną, czego bezpośrednim efektem jest generowanie gazu syntezowego, czyli mieszaniny CO, H₂, CO₂, N i CH₄ [4]. Gaz syntezowy charakteryzuje się niską kalorycznością w zakresie od 4,0 do 6,0 MJ·m⁻³ i może być spalany bezpośrednio lub używany, jako paliwo do silników i turbin gazowych [14]. Innym procesem prowadzącym do pozyskania biopaliwa ciekłego jest technologia oparta na termochemicznym upłynnianiu biomasy glonów [21]. Proces prowadzony jest w temperaturach mieszczących się w granicach od 300 °C do 350 °C oraz pod ciśnieniem 5,0–20,0 MPa. Reakcje termochemiczne prowadzące do wytworzenia biooleju przebiegają w obecności wodoru, jako katalizatora procesu [9]. Reaktory do prowadzenia procesów termochemicznego upłynniania są skomplikowane konstrukcyjnie i technologicznie, co bezpośrednio wpływa na koszty ich budowy oraz eksploatacji [15]. Kolejną technologią stosowaną do przetwarzania biomasy glonów na biopaliwo jest piroliza. W porównaniu do innych prezentowanych w literaturze metod jest to rozwiązanie opisane obszernie, jako obiecujące i przynoszące bardzo dobre rezultaty, które dają duże nadzieje na zastosowanie pirolizy w instalacjach pracujących w skali technicznej. Miao i Wu [17] zastosowali proces pirolizy do pozyskiwania oleju z mikroalg *Chlorella protothecoides* pochodzących z hodowli prowadzonej w warunkach heterotroficznych. Wydajność zastosowanego rozwiązania technologicznego pozwoliła na uzyskanie biooleju w ilości 57,9% suchej masy glonów wprowadzanych do ciągu technologicznego pirolizy. Wartość opałowa uzyskanego biopaliwa wynosiła średnio 41,0 MJ·kg⁻¹. Udowodniono, iż wydajność procesu odzysku oleju z suchej masy glonów poddawanych pirolizie rosła z 5,7% do 55,3% po podniesieniu temperatury z 254 °C do 502 °C. Dalsze zwiększanie wartości tego parametru wpływało bezpośrednio na obniżenie końcowych efektów pirolizy. Najwyższe wartości opałowe odzyskanego biooleju kształtowały się na poziomie 39,7 MJ·kg⁻¹. Wiele wyników badań prezentowanych

w literaturze wskazuje, iż bioolej pozyskiwany z biomasy glonów charakteryzuje się wyższą jakością od biopaliwa pozyskiwanego podczas pirolizy roślin lignocelulozowych [5, 18].

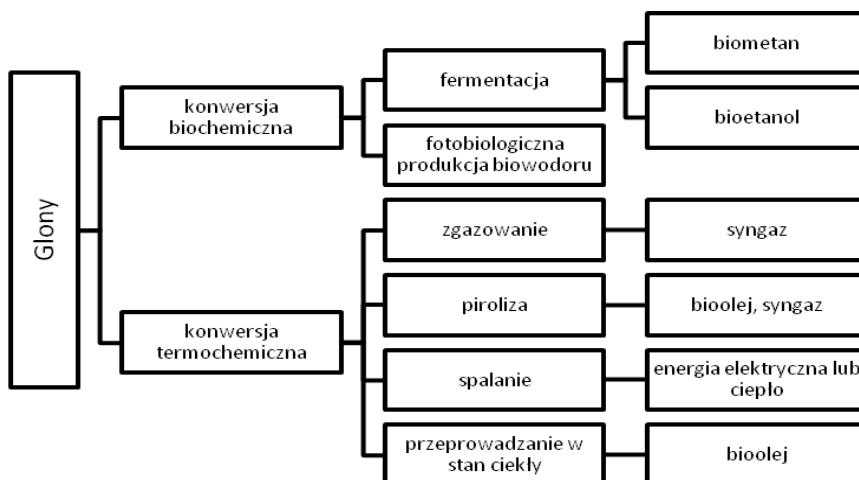
3. BIOCHEMICZNE METODY PRZETWARZANIE BIOMASY GLONÓW NA CELE ENERGETYCZNE

Glony mogą być źródłem alkoholu etylowego. Stwierdzono, iż istnieje możliwość przeprowadzenia efektywnej fermentacji alkoholowej glonów z rodzaju *Chlorella sp.* ze względu na wysoką zawartość skrobi (ok. 37,0% suchej masy). W trakcie eksperymentów uzyskano 65,0 % sprawność konwersji węglowodanów do etanolu [11]. Przeprowadzone dotychczas prace badawcze potwierdzają, iż w określonych warunkach produkcja alkoholu etylowego z biomasy glonów jest technicznie wykonalna i ekonomicznie uzasadniona. W większości przypadków jednak fermentacja alkoholowa stosowana jest jako dodatkowy zabieg technologiczny, do którego kierowane są odpady pochodzące z ekstrakcji oleju z biomasy glonów [3].

Eksperymenty potwierdzają, iż mikroalgi posiadają niezbędne genetyczne, metaboliczne i enzymatyczne uwarunkowania do wytwarzania H_2 w procesie przemian biochemicznych [8]. W warunkach beztlenowych wodor wytwarzany jest w szlakach metabolicznych glonów eukariotycznych jako dawca elektronów w procesie wiązania CO_2 . Stwierdzono, iż tego rodzaju mechanizm może przebiegać zarówno w warunkach ciągłego oświetlenia, jak i bez dopływu energii świetlnej [10]. Podczas fotosyntezy algi prowadzą konwersję cząsteczki wody do jonu wodorowego (H^+) i tlenu. Jony H^+ są następnie, w warunkach beztlenowych, przekształcane w wyniku oddziaływania enzymu hydrogenazy do wodoru cząsteczkowego H_2 [2]. Stwierdzono, iż zainicjowanie procesu fotosyntezy i obecność w środowisku fotosyntetycznego tlenu powoduje szybkie hamowanie funkcjonowania kluczowego enzymu, jakim jest hydrogenaza, co bezpośrednio wpływa na ograniczenie efektywności wywarzania wodoru przez biomasę glonów [1, 2, 16, 19,].

Kolejną z metod biochemicznej konwersji biomasy glonów do gazowego nośnika energii jest zastosowanie procesu fermentacji metanowej. Szacuje się, że konwersja biomasy glonów do biogazu jest wysoce opłacalnym i ekonomicznie uzasadnionym rozwiązaniem technologicznym, a ilość odzyskanej energii jest porównywalna z wartościami uzyskiwanymi podczas ekstrakcji lipidów komórkowych [25]. Dodatkowym produktem procesu oprócz wysokoenergetycznego biogazu jest osad pofermentacyjny, który może zostać wykorzystany w sposób bezpośredni jako nawóz dla roślin uprawnych lub po prostym przetworzeniu zawrócony do systemu hodowli biomasy glonów jako komponent pożywki [20, 22]. Trudności eksploatacyjne układów technologicznych fermentacji metanowej opartych na wykorzystaniu biomasy glonów

mogą wynikać z faktu, iż w składzie biochemicznym alg dominują białka, co może bezpośrednio wpływać na zbyt niski stosunek C:N. Zjawisko to można skutecznie ograniczyć poprzez kofermentację biomasy glonów oraz substratów organicznych bogatych w związki węglowe. Wysoka zawartość białka w biomase glonów może prowadzić do zwiększonej produkcji wolnego amoniaku, który działa toksycznie na mikroorganizmy odpowiedzialne za procesy fermentacji metanowej. Ponadto jony sodu występujące w biomase glonów pochodzących z systemów hodowlanych partych na wodzie słonej mogą hamować proces metanogenezy. Istnieją jednak doniesienia naukowe opisujące możliwość wpracowania i adaptowania mikroorganizmów osadu beztlenowego do sprawnej fermentacji biomasy glonów morskich [13, 23]. Wielu badaczy twierdzi, iż zastosowanie fermentacji metanowej jest najbardziej perspektywicznym i najefektywniejszym sposobem energetycznego wykorzystania biomasy glonów. Sialve i in. [25] stwierdzili, że zastosowanie procesu fermentacji metanowej prowadzonej w odpowiednich warunkach technologicznych jako pierwotnego sposobu przetworzenia biomasy glonów warunkuje wyższy efekt ekonomiczny w stosunku do zintegrowanego systemu ekstrakcji lipidów i beztlenowego przetworzenia pozostałości poekstrakcyjnych.



Rys. 1. Przetwarzanie biomasy z alg [6]

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Intensywny rozwój technologii odnawialnych źródeł energii (OZE) prowadzi do produkcji energii przy relatywnie niskim wpływie na środowisko naturalne. Surowce biotechnologiczne pochodzące z przemysłu rolno-spożywczego są limitowane wielo-

ma czynnikami. Jest to m.in. krótki okres dostępności (sezonowe zbiory) oraz szybka degradacja surowca. Rośliny energetyczne wymagają dużego areалу a także odpowiedniej klasy gleby. Budzi to sprzeciw społeczności rolniczej i konkurencję o ziemię do produkcji roślin na cele żywnościowe. Z tego względu rozpoczęto poszukiwania alternatywnej technologii wytwarzania biomasy. Coraz większym zainteresowaniem cieszy się technologia produkcji biomasy z mikroglonów, ponieważ technologie hodowlane nie konkurują o grunty rolne. Cechą, która wyróżnia algi jest niska zawartość substancji ligninowych, co jest korzystne szczególnie w przypadku metod biochemicznego przetwarzania. W świetle dostępnej literatury przedmiotu można stwierdzić, że glony mogą stać się w przyszłości cennym źródłem energii odnawialnej.

LITERATURA

- [1] AKKERMAN I., JANSSEN M., ROCHA J., WIJFFELS R.H., *Photobiological hydrogen production: photochemical efficiency and bioreactor design*. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27(11): 1195-208.
- [2] CANTRELL K.B., DUCEY T., RO K.S., HUNT P.G., *Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities*. Bioresource Technology, 2008, 99(17): 7941-53.
- [3] CLARK J., DESWARTE F. *Introduction to chemicals from biomass*. In: Stevens CV, editor. Wiley series in renewable resources. John Wiley & Sons., 2008.
- [4] DEMIRBAS A. *Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals*. Energy Conversion and Management, 2001, 42(11): 1357-78.
- [5] DEMIRBAS A. *Oily products from mosses and algae via pyrolysis.*, Energy Sources Part A Recovery Utilization and Environmental Effects, 2006, 28(10): 933-40.
- [6] DUNAHAY T., JARVIS E., DAIS S., ROESSLER P. *Manipulation of microalgal lipid production using genetic engineering*. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1996, 57-58(1): 223-231.
- [7] FARGIONE J., HILL J., TILMAN D., POLASKY S., HAWTHORNE P.: *Land clearing and the biofuel carbon debt*. Science, 2008, 319, 1235-1238.
- [8] GHIRARDI M.L., ZHANG L., LEE J.W., FLYNN T., SEIBERT M., GREENBAUM E., *Microalgae: a green source of renewable H₂*. Trends in Biotechnology, 2000, 18(12): 506-511.
- [9] GOYAL H.B., SEAL D., SAXENA R.C. *Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008, 12(2): 504-517.
- [10] GREENBAUM E., *Energetic efficiency of hydrogen photoevolution by algal water splitting*. Biophysical Journal, 1998, 54(2): 365-368.
- [11] HIRANO A., Ueda R., Hirayama S., Ogushi Y., *CO₂ fixation and ethanol production with microalgal photosynthesis and intracellular anaerobic fermentation*. Energy, 1997, 22(2-3): 137-142.
- [12] JOHANSSON D., AZAR C.: *A Scenario based analysis of land competition between food and bioenergy production in the us*. Climatic Change., 2007, 82 (3), 267-291.
- [13] KLOCKE M., MAHNERT P., MUNDT K., SOUIDI K., LINKE B., *Microbial community analysis of a biogas-producing completely stirred tank reactor fed continuously with fodder beet silage as mono-substrate*. Systematic and Applied Microbiology, 2007, 30: 139-151.
- [14] MCKENDRY P. *Energy production from biomass (part 3): gasification technologies*, Bioresource Technology, 2002b, 83(1): 55-63.
- [15] MCKENDRY P., *Energy production from biomass (part 2): conversion technologies*. Bioresource Technology, 2002a, 83(1): 47-54.

- [16] MELIS A. *Green alga hydrogen production: progress, challenges and prospects*. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27(11-12): 1217-1228.
- [17] MIAO X., WU Q., *High yield bio-oil production from fast pyrolysis by metabolic controlling of Chlorella protothecoides*. Journal of Biotechnology, 2004, 110(1): 85a.
- [18] MIAO X., WU Q., YANG C., *Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 71(2): 855-863b.
- [19] MIURA Y., AKANO T., FUKATSU K., MIYASAKA H., MIZOGUCHI T., YAGI K., *Hydrogen production by photosynthetic microorganisms*. Energy Conversion and Management, 1995, 36(6-9): 903-906.
- [20] OLGUIN E.J., *The cleaner production strategy applied to animal production*. In: OLGUÍN E.J., SÁNCHEZ G., HEMÁNDEZ E. Environmental biotechnology and cleaner bioprocesses. London: Taylor and Francis, 2000, 107-121.
- [21] PATIL V., TRAN K.-Q., GISELRA D H.R., *Towards sustainable production of biofuels from microalgae*, International Journal of Molecular Sciences, 2008, 9(7): 1188-1195.
- [22] PANG S.M., MIAH M.S., YEOH B.G., HASHIM M.A., *Spirulina cultivation in digested sago starch factory wastewater*. Journal of Applied Phycology, 2000, 12(3): 395-400.
- [23] SCHLÜTER A., BEKEL T., DIAZ N.N., DONDRUP M., EICHENLAUB R., GARTEMANN K.H., KRAHN I., KRAUSE L., KROMEKE H., KRUSE O., MUSSGUNG J.H., NEUWEGER H., NIEHAUS K., PUHLER A., RUNTE K.J., SZCZEPANOWSKI R., TAUCH A., TILKER A., VIEHOVER P., GOESMANN A., *The metagenome of a biogas-producing microbial community of a production-scale biogas plant fermenter analysed by the 454-pyrosequencing technology*. Journal of Biotechnology, 2008 r., 136: 77-90.
- [24] SEARCHINGER T., HEIMLICH R., HOUGHTON R., DONG F., ELOBEID A., FABI-OSA J., TOKGOZ S., HAYES D., YU T.: *Use of us croplands for biofuels in-creases greenhouse gases through emissions from land-use change*. Science, 2008, 319, 1238–1240.
- [25] SIALVE B., BERNET N., BERNARD O., *Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel*. Sustainable. Biotechnol. Adv., 2009, 27(4): 409-416.

ALGAE AS A POTENTIAL SOURCE OF RENEWABLE ENERGY

The study presents available methods of energy use of algal biomass. Until now used biomass of agricultural origin, but increasingly there are reports that the amount is insufficient, and in addition to expend for energy crops is controversial nature of consumer ethics. Algae can be a potential source of many types of biofuels. These include the biogas formed in the processes of anaerobic decomposition of biomass, biodiesel produced from lipids accumulated in algal cells, hydrogen derived from photo-biological transformations sourced biomass or algae may be used for direct combustion.

Małgorzata KUTYŁOWSKA*

BENCHMARKING W SEKTORZE WODOCIĄGÓW NA PRZYKŁADZIE WYBRANYCH WSKAŹNIKÓW

W pracy dokonano analizy porównawczej wybranych wskaźników opisujących niezawodność działania sieci dystrybucji wody uzyskanych podczas badań własnych w dwóch miastach z wartościami tych wskaźników podanych do Izby Gospodarczej Wodociągi Polskie na cele projektu benchmarkingu. Celem pracy jest porównanie zgodności wyników benchmarkingu z rzeczywistymi badaniami eksploatacyjnymi. W przypadku wskaźnika strat wody wyniki są jednakowe. Jednak już podczas analizy wskaźnika awaryjności sieci wodociągowej uzyskano drobne rozbieżności. Wnioski płynące z analizy porównawczej wskazują na konieczność prowadzenia dokładniejszych badań eksploatacyjnych i inwentaryzacyjnych przez przedsiębiorstwo przed podaniem danych do wykorzystania w projekcie benchmarkingu.

1. WSTĘP

1.1. POJĘCIE BENCHMARKINGU

Słowo *benchmark* oznacza w języku angielskim: wzorzec, reper, punkt odniesienia, a *benchmarking*: porównywanie, testowanie wzorcowe. Pojęcie to zostało zaadaptowane do szeroko pojętej dziedziny zarządzania i w dzisiejszym rozumieniu benchmarking jest procesem porównywania wyników działalności danego przedsiębiorstwa z wynikami innych firm działających w tej samej branży na rynku krajowym lub zagranicznym. Ponadto bardzo często w projektach benchmarkingu biorą udział firmy z różnych sektorów, co umożliwia dokonanie uogólnień w raporcie końcowym projektu i wskazanie kierunku dalszych działań na rynku [13]. Jedną z najlepszych definicji benchmarkingu określa ten proces jako narzędzie do wyznaczenia pewnych wskaźników, na podstawie których będzie możliwe porównanie i osiągnięcie wyższego poziomu działalności przedsiębior-

* Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wroclawska, pl. Grunwaldzki 9, 50-377 Wrocław, malgorzata.kutylovska@pwr.edu.pl.

stwa poprzez polepszenie jakości usług. Uzyskana w ten sposób poprawa wyników działalności przekłada się na lepszy ogólny wizerunek firmy. Wskaźniki (techniczno-ekonomiczno-niezawodnościowe) zależą od specyfiki danego przedsiębiorstwa. Inne wskaźniki będą analizowane przy określaniu efektywności działania urzędu pocztowego (np. szybkość dostarczenia przesyłek), a inne w przypadku przedsiębiorstwa wodociągowego (np. zużycie energii elektrycznej w procesie ujmowania i oczyszczania wody).

Istnieją trzy rodzaje benchmarkingu: benchmarking procesu, benchmarking wyników i benchmarking strategiczny. Wybór odpowiedniego rodzaju zależy od celu, jaki ma być osiągnięty po zakończeniu projektu. Do najważniejszych zalet benchmarkingu można zaliczyć: wzrost jakości organizacji i niezawodności działania przedsiębiorstwa, obniżenie kosztów produkcji, a także możliwość spojrzenia na firmę z zewnętrznej perspektywy. Z udziałem w projekcie benchmarkingu związane są również problemy, np. w wielu przypadkach istnieją znaczne trudności w znalezieniu odpowiedniego partnera do projektu oraz zakresu i obszaru porównań, brak dostępu do bazy danych, czy środków finansowych na realizację przedsięwzięcia [1].

1.2. BENCHMARKING W SEKTORZE WODOCIĄGÓW

W połowie lat 90. XX w. International Water Association (IWA) rozpoczęło prace nad projektem benchmarkingu, który miał za zadanie obiektywne porównanie strategii kontroli procesu oczyszczania ścieków. Powodem podjęcia tego tematu był fakt istnienia w literaturze wielu rozwiązań, lecz brak możliwości wybrania jednego optymalnego, co wynikało z wielu zmiennych czynników występujących w różnych przedsiębiorstwach. Wynikiem prac specjalnej komisji ds. benchmarkingu było stworzenie protokołu zawierającego wskazówki dotyczące kontroli procesu oczyszczania ścieków. Z uwagi na liczne zapytania i konieczność rozszerzenia tematyki powstały kolejne opracowania pod auspicjami IWA dotyczące wielu dziedzin z sektora wodociągów i kanalizacji. Cały czas aktywna jest grupa robocza, w skład której wchodzi naukowcy, eksploatacy systemów i konsultanci. Jej celem jest koordynacja działań w tematyce benchmarkingu, publikowanie kolejnych opracowań zawierających wskaźniki porównawcze w sektorze wodociągów i kanalizacji oraz pomoc jednostkom naukowym lub przedsiębiorstwom w rozpoczęciu oraz prowadzeniu i wdrożeniu projektu benchmarkingu. Współpraca pomiędzy IWA a innymi jednostkami owocuje ciągłym rozwojem w tej dziedzinie, a wyniki prezentowane są na licznych konferencjach naukowych [5].

Przedsiębiorstwa wodociągów i kanalizacji w Polsce oraz w innych krajach Europy dążą do optymalizacji sposobu zarządzania i kosztów eksploatacji oraz do zwiększenia niezawodności działania systemów dystrybucji wody i usuwania ścieków, także w zakresie poprawy jakości oczyszczanej wody i ścieków. W tym celu już od kilkunastu lat przeprowadzane są w wielu krajach (Niemcy, Austria, Szwajcaria, Dania, Wielka Brytania, Hiszpania) projekty benchmarkingowe [2, 3, 6, 10, 12], podczas

których analizowane są wskaźniki techniczne, ekonomiczne i niezawodnościowe. Wskaźniki do analizy opracowywane są na potrzeby konkretnego przedsiębiorstwa lub wykorzystywane są te stworzone przez IWA.

W Polsce od 2009 roku pod nadzorem Izby Gospodarczej Wodociągi Polskie (IGWP) prowadzony jest projekt benchmarkingu, który zaowocował opracowaniem raportu za rok 2010, w którym znajdują się wyniki analiz 39 wskaźników dla 131 przedsiębiorstw [7]. W tym opracowaniu analizie poddano między innymi takie obszary jak: eksploatacja, inwestycje i remonty, jakość obsługi klienta, środowisko, finanse. W każdym z obszarów analizowano wiele wskaźników, np. wielkość produkcji wody na mieszkańca, stopień wymiany sieci wodociągowej, stopień opomiarowania sprężarki wody, stopień zagospodarowania osadów, płynność bieżąca.

W związku z tym, że jednym z najdroższych elementów systemu zaopatrzenia w wodę jest sieć dystrybucji, przedsiębiorstwa wodociągowe starają się udoskonalać swoją działalność właśnie w tym obszarze. Dąży się do optymalizacji sposobu eksploatacji, coraz częściej dokonuje się planowych modernizacji sieci, a także w sposób ciągły monitoruje się jej stan techniczny. Działania te w konsekwencji powodują, że zmniejszają się realne nakłady finansowe oraz zwiększa się szeroko pojęta niezawodność systemu. Ponadto polepszenie efektywności działania możliwe jest między innymi dzięki udziałowi danego przedsiębiorstwa w projekcie benchmarkingu, a następnie prawidłowemu wdrożeniu i wykorzystaniu uzyskanych rezultatów.

Celem pracy jest analiza porównawcza wartości wybranych wskaźników (intensywność uszkodzeń i straty wody) z projektu benchmarkingowego z wartościami tych wskaźników obliczonych przez autorkę w oparciu o dane inwentaryzacyjne i eksploatacyjne uzyskane z dwóch przedsiębiorstw wodociągowych (miasto A i B) w ramach współpracy naukowo-technicznej. Dane wyjściowe do obliczeń wspomnianych wyżej wskaźników zostały zweryfikowane przez autorkę w porozumieniu z pracownikami tych przedsiębiorstw wodociągowych. Uzyskana w ten sposób baza danych posłużyła autorce do obliczeń i analiz nazywanych dalej badaniami własnymi. Porównanie wartości benchmarkingowych z wynikami obliczeń na podstawie danych uzyskanych z przedsiębiorstw jest zasadne, gdyż bardzo często zdarza się, że dane eksploatacyjne wykorzystywane do obliczeń podczas projektu benchmarkingu mogą trochę różnić się od tych, które brane są pod uwagę podczas wykonywania badań własnych pod kątem analizy stanu technicznego sieci wodociągowej. Wynika to głównie z braku specjalnej grupy benchmarkingowej w danym przedsiębiorstwie, która miałaby za zadanie nadzorować uczestnictwo w tym projekcie zwłaszcza pod kątem odpowiedniego przygotowania danych do obliczeń. Ponadto wspomniane wyżej różnice mogą wynikać z nieco odmiennego sposobu klasyfikowania zdarzeń (np. liczby i rodzaju uszkodzeń przewodów wodociągowych), a także różniącego się nieznacznie sposobu obliczeń, o czym będzie mowa w dalszej części pracy. Dopiero dokładna analiza i weryfikacja danych wejściowych, ich uporządkowanie i inwentaryzacja pozwala na wiarygodne określenie wartości wybranych wskaźników, które mogą różnić się od tych z raportów

benchmarkingowych, gdyż wyznaczone są na podstawie zweryfikowanych danych wejściowych. Ponadto niniejsza analiza porównawcza umożliwi ocenę przydatności wyników zawartych w raportach benchmarkingowych oraz pozwoli na wskazanie przedsiębiorstwom kierunku działań.

2. WSKAŹNIK INTENSYWNOŚCI USZKODZEŃ

2.1. MIASTO A

Badania własne awaryjności sieci dystrybucji wody w mieście A przeprowadzono dla lat 2001-2012. Średnio w rozpatrywanym okresie wskaźnik intensywności uszkodzeń wyniósł 0,32 uszk./ $(\text{km}\cdot\text{a})$ dla przewodów magistralnych i rozdzielczych, a dla przyłączy wodociągowych 0,78 uszk./ $(\text{km}\cdot\text{a})$, co wskazuje na średni poziom niezawodności działania rurociągów magistralnych i rozdzielczych, a niski dla przyłączy, biorąc pod uwagę klasyfikację zaprezentowaną na przykład w pracy [8]. W 2010 r. i 2011 r. wyznaczony podczas badań własnych w mieście A wskaźnik awaryjności przewodów wodociągowych bez przyłączy wynosił odpowiednio 0,28 i 0,10 uszk./ $(\text{km}\cdot\text{a})$, natomiast wraz z przyłączami był nieco wyższy i wynosił odpowiednio 0,37 i 0,16 uszk./ $(\text{km}\cdot\text{a})$. Z informacji uzyskanych w przedsiębiorstwie wodociągowym wynika, że do raportu przygotowywanego przez zespół powołany przez IGWP w ramach projektu benchmarkingu zostały wyznaczone wartości wskaźnika intensywności uszkodzeń dla całej sieci oraz bez przyłączy. Dlatego w tej pracy porównano jedynie te dwa wskaźniki, nie koncentrując się już na dokładniejszych analizach w podziale na materiał i średnice przewodów.

Wartości awaryjności sieci wodociągowej w 2010 r. i 2011 r. podane przez przedsiębiorstwo do IGWP w celu analiz benchmarkingowych były prawie takie same, jak wyznaczone podczas badań własnych. Drobne różnice rzędu 0,1 uszk./ $(\text{km}\cdot\text{a})$ w roku 2010 dla sieci ogółem (0,38 uszk./ $(\text{km}\cdot\text{a})$) oraz w roku 2011 dla sieci bez przyłączy (0,11 uszk./ $(\text{km}\cdot\text{a})$) mogą wynikać na przykład z zaokrągleń wyników obliczeń.

Wniosek płynący z tego porównania jest na pewno satysfakcjonujący dla przedsiębiorstwa wodociągowego. Z analizy porównawczej wynika, że w przypadku gromadzenia i weryfikacji danych eksploatacyjnych oraz sposobu obliczania wskaźnika intensywności uszkodzeń przewodów wodociągowych postępowano zgodnie z metodologią wielokrotnie prezentowaną w licznych przedmiotowych opracowaniach naukowych i wykorzystaną również podczas badań własnych [4, 9].

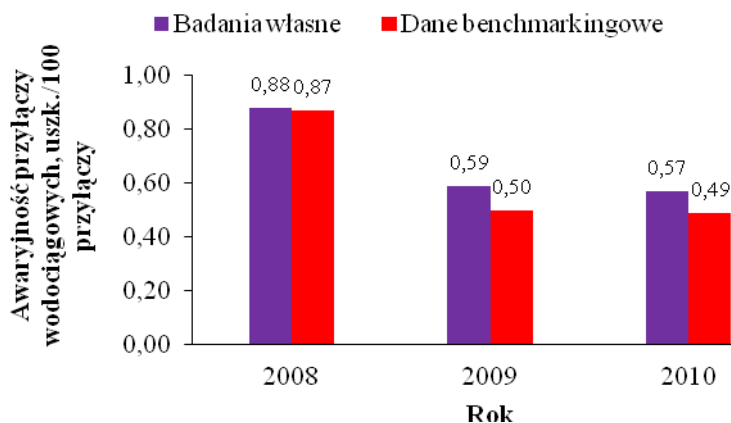
2.2. MIASTO B

Badania własne awaryjności sieci dystrybucji wody w mieście B przeprowadzono dla 12 lat eksploatacji. W tym czasie średni wskaźnik intensywności uszkodzeń prze-

wodów magistralnych i rozdzielczych wynosił 0,39 uszk./($\text{km}\cdot\text{a}$), a przyłączy 0,61 uszk./($\text{km}\cdot\text{a}$). Wyniki te świadczą o podobnym poziomie awaryjności sieci wodociągowej, jak w przypadku miasta A. Wartości wskaźników wg badań własnych w mieście B w latach 2008-2010 oraz podane przez przedsiębiorstwo do IGWP zestawiono w tabeli 1 i na rysunku 1.

Tabela 1. Wskaźniki awaryjności sieci wodociągowej bez przyłączy

Wskaźnik intensywności uszkodzeń, uszk./($\text{km}\cdot\text{a}$)	2008	2009	2010
Badania własne	0,31	0,30	0,27
Dane benchmarkingowe	0,31	0,34	0,33



Rys. 1. Awaryjność przyłączy wodociągowych

Z analizy powyższych danych wynika, że w roku 2008 wyniki z badań własnych oraz z projektu benchmarkingu są takie same. Natomiast w 2009 r. i 2010 r. zauważyć już można niewielkie różnice pomiędzy badaniami własnymi a danymi benchmarkingowymi w awaryjności sieci magistralnej i rozdzielczej (tab. 1) oraz przyłączy wodociągowych (rys. 1). Przyczyn nieznacznej odmienności wyników należy szukać najprawdopodobniej w nieco różniących się od siebie danych wejściowych do obliczeń. Niestety w raportach z projektów benchmarkingowych podawane są tylko końcowe wyniki bez sposobu obliczeń, co utrudnia analizę porównawczą. Można jedynie domyślać się, że długość sieci wodociągowej brana pod uwagę w obliczeniach do projektu benchmarkingowego różniła się nieznacznie od długości przyjętej w badaniach własnych, w których uwzględniano nie rzeczywistą długość przewodów, a tzw. długość obliczeniową, czyli wartość średnią w analizowanym przedziale czasu. Takie same uwagi można poczynić w odniesieniu do liczby przyłączy wodociągowych

(rys. 1). Przy znacznej zmianie długości sieci w okresie obliczeniowym stosowanie w obliczeniach długości rzeczywistej, a nie długości obliczeniowej może wpływać na uzyskanie nieprawidłowych wyników wskaźnika intensywności uszkodzeń. Ponadto podczas badań własnych dokonano uporządkowania danych o uszkodzeniach sieci, a także dokonano własnej klasyfikacji, co wpłynęło na drobne zmiany w liczbie awarii uwzględnianych w obliczeniach w stosunku do liczby uszkodzeń zapisanych w dziennikach awarii, które to najprawdopodobniej były podstawą obliczeń w badaniach benchmarkingowych.

Podany powyżej przykład wskazuje na konieczność ostrożnego podchodzenia do wyników zawartych w raportach benchmarkingowych, gdyż rozbieżności pomiędzy badaniami eksploatacyjnymi a wartościami wskaźników analizowanych w projekcie benchmarkingu są niekiedy znaczne i najprawdopodobniej nie dotyczą jedynie jednego wskaźnika (awaryjność sieci była tu tylko przykładem), ale mogą ukazywać działalność techniczno-ekonomiczną przedsiębiorstwa w innym świetle niż jest to w rzeczywistości. Na przykład w przypadku wskaźnika intensywności uszkodzeń sieci kanalizacyjnej bez przyłączy różnice pomiędzy badaniami własnymi a danymi benchmarkingowymi (miasto C) były już znaczne i wynosiły ok. 22%. W celu uniknięcia takich rozbieżności należałoby w danym przedsiębiorstwie wodociągowym najpierw uporządkować wszelkie dane eksploatacyjne wykorzystywane do obliczeń wskaźników, a także powołać oddzielny zespół pracowników odpowiedzialnych za prowadzenie i wdrażanie benchmarkingu w firmie.

3. WSKAŹNIK STRAT WODY

Straty wody są również brane pod uwagę przy ocenie niezawodności działania sieci wodociągowej i dlatego właściwe określenie tego wskaźnika jest warunkiem prawidłowej oceny stanu technicznego sieci. Z reguły stosuje się klasyczną metodę obliczania rzeczywistych strat wody (wyrażonych w procentach), czyli jako stosunek różnicy wody wtłoczonej do sieci i sprzedanej oraz zużytej na potrzeby własne systemu do ilości wody wtłoczonej. Podejście to pozwala wyznaczyć całkowite straty w całym systemie. Obecnie jednak coraz częściej w badaniach naukowych stosuje się kwantyfikację stref systemu dystrybucji wody [11] w celu wyznaczenia wskaźników strat w różnych rejonach miasta, różniących się pod względem np. ciśnień panujących w sieci oraz materiału i wieku przewodów. Parametry te mają znaczący wpływ na ilości wody utraconej bezpowrotnie z sieci. Ponadto IWA proponuje obliczanie strat wody metodami ujednoczonymi, np. zaleca stosowanie ILI (infrastrukturalny indeks wycieków) lub RLB (wskaźnik jednostkowych strat wody).

Do tej pory w projektach benchmarkingowych obliczano straty wody metodą klasyczną. Zarówno dla miasta A, jak i B wyniki badań własnych strat wody (na podstawie danych eksploatacyjnych uzyskanych z przedsiębiorstwa) i dane benchmarkingo-

we są właściwie takie same. W przypadku miasta A w roku 2011 straty wody wyniosły odpowiednio 7,7% i 7,5%. W mieście B w roku 2012 straty wody były równe 14,2% zarówno w badaniach własnych, jak i danych benchmarkingowych. Uzyskanie takich samych wyników jest najprawdopodobniej rezultatem braku rozbieżności pomiędzy danymi eksploatacyjnymi wykorzystywanymi do obliczeń. Akurat ten wskaźnik obliczany jest w sposób jednoznaczny i raczej nie ma możliwości uzyskania odmiennych wyników. Jednak już w przypadku określania strat wody jedną z metod zalecanych przez IWA, np. na podstawie wskaźnika UARL (objętość rocznych strat nieuniknionych) należy w obliczeniach uwzględnić takie zmienne, jak długość sieci magistralnej, rozdzielczej i przyłączy, liczbę przyłączy i średnie ciśnienie panujące w rozpatrywanej strefie pomiarowej [11]. W przypadku niektórych sieci dystrybucji wody wyznaczenie tego wskaźnika może sprawić pewne problemy, gdyż konieczne jest dysponowanie dokładnymi danymi inwentaryzacyjnymi dotyczącymi całej sieci. Oczywiście w większości przedsiębiorstw prowadzona jest inwentaryzacja sieci, ale nie zawsze jest ona dokładna i prawidłowa, co wykazały ostatnie badania własne w mieście A, gdzie nawet niektóre dane z systemu GIS (materiał, średnica i długość przewodów) nie były w wielu przypadkach zgodne z rzeczywistością. Z wielu badań naukowych wykonanych w kraju i za granicą wynika, że wyznaczanie strat wody nie jest zagadnieniem prostym. W związku z tym zaleca się, aby stosowanie klasycznej metody uzupełniać o ujednoczoną metodologię proponowaną przez IWA, zarówno w badaniach benchmarkingowych, jak typowych badaniach eksploatacyjnych. Pozwoli to być może na uzyskanie pełniejszych informacji o ilości wody traconej bezpowrotnie z sieci. Ponadto może połączenie kilku metod pozwoli na poznanie przyczyn niekiedy znacznych strat wody.

4. PODSUMOWANIE

Benchmarking jest nowoczesnym narzędziem do oceny działalności przedsiębiorstw pod kątem technicznym, ekonomicznym i niezawodnościowym. W związku z tym, że wartości wskaźników podane w raportach końcowych z projektów benchmarkingowych mogą różnić się od tych wyznaczonych podczas typowych badań eksploatacyjnych zaleca się, aby podawana była również w raportach metodologia gromadzenia i weryfikacji danych wejściowych niezbędnych do wyznaczenia tychże wskaźników.

W pracy dokonano porównania dwóch wskaźników (awaryjność sieci wodociągowej oraz straty wody) i na tej podstawie można już stwierdzić, że przedsiębiorstwa wodociągowe bardzo często nie są przygotowane do udziału w projekcie benchmarkingu z uwagi na brak uporządkowania i weryfikacji własnych danych eksploatacyjnych. Stan taki prowadzi czasem do nieumyślnego podania odmiennych od obliczonych podczas badań eksploatacyjnych wartości niektórych wskaźników

benchmarkingowych, co skutkuje tym, że inne przedsiębiorstwa chcące uzyskać rzetelne informacje o sytuacji na rynku w sektorze wodociągów i kanalizacji uzyskują niekiedy niepełne dane z działalności pozostałych firm biorących udział w projekcie. Ideą udziału w benchmarkingu jest konstruktywna wymiana doświadczeń i wyników działalności. W przypadku gdy obraz jest chociaż częściowo nieprawdziwy, to traci sens w ogóle prowadzenie takiego projektu. Można spodziewać się, że jeszcze większe różnice pomiędzy badaniami własnymi a informacjami z benchmarkingu będą np. w przypadku analizy awaryjności sieci kanalizacyjnej, gdyż sposób notowania i gromadzenia danych o awariach oraz ich klasyfikacja w niektórych przedsiębiorstwach odbiegają od ogólnie przyjętych standardów.

Zaleca się zatem w przedsiębiorstwach prowadzenie dokładnej analizy danych eksploatacyjnych wykorzystywanych później do obliczeń wskaźników benchmarkingowych. Sytuację może również poprawić stworzenie specjalnej grupy benchmarkingowej odpowiedzialnej za prowadzenie projektu benchmarkingu w firmie, a później za wdrożenie rozwiązań skutkujących usprawnieniem działalności przedsiębiorstw.

LITERATURA

- [1] BOGAN C.E., ENGLISH M.J., *Benchmarking jako klucz do najlepszych praktyk*, Wydawnictwo Helion, Gliwice 2006.
- [2] CLARKE M., BODEN P., MCDONALD A., *DEBTOR: debt evaluation, bench-marking and tracking—a water debt management tool to address UK water debt*, Water and Environment Journal, 2012, Vol. 26, 292-300.
- [3] GERNAEY K. V., JORGENSEN S. B., *Benchmarking combined biological phosphorus and nitrogen removal wastewater treatment processes*, Control Engineering Practice, 2004, Vol. 12, 357-373.
- [4] HOTŁOŚ H., *Ilościowa ocena wpływu wybranych czynników na parametry i koszty eksploatacyjne sieci wodociągowych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2007.
- [5] <http://www.iwahq.org/iwa-search/?p=0&q=benchmarking>
- [6] HUG O, RÖDIGER A., SCHAFFERT R., TIPPMANN S., *Prozess - Benchmarking „Rohrnetz betreiben“ und Kundenorientierung: Modernisierungspotenziale aufdecken und erschließen*, Energie Wasser Praxis, 2002, Vol. 7/8, 2-7.
- [7] IZBA GOSPODARCZA WODOCIĄGI POLSKIE, *Benchmarking – wyniki przedsiębiorstw wodociągowo-kanalizacyjnych za rok 2010*, Bydgoszcz 2012.
- [8] KOWALSKI D., MISZTA-KRUK K., *Failure of water supply networks in selected Polish towns based on the field reliability tests*, Engineering Failure Analysis, 2013, Vol. 35, 736-742.
- [9] KUTYŁOWSKA M., HOTŁOŚ H., *Failure analysis of water supply system in the Polish city of Głogów*, Engineering Failure Analysis, <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2013.07.019>
- [10] LINDTNER S., SCHAAR H, KROISS H., *Benchmarking of large municipal wastewater treatment plants treating over 100,000 PE in Austria*, Water Science and Technology, 2008, Vol. 57, No. 10, 1487-1493.
- [11] SZYMURA E., ZIMOCH I., *Kwantyfikacja stref systemu dystrybucji wody w ujęciu wskaźników strat wody i awaryjności sieci*, [w:] Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody, pod red. I. Zimoch, W. Sawiniak, Zakład Graficzny Błękitne Studio, Gliwice 2013, 473–484.

- [12] ZAMBRANO J.A., GIL-MARTINEZ M., GARCIA-SANZ M., IRIZAR I., *Benchmarking of control strategies for ATAD technology: a first approach to the automatic control of sludge treatment systems*, Water Science and Technology, 2009, Vol. 60, No. 2, 409-417.
- [13] ZIĘBICKI B., *Benchmarking w doskonaleniu organizacji usług użyteczności publicznej*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Krakowie, Kraków 2007.

BENCHMARKING IN WATER SECTOR IN THE CASE STUDY OF SELECTED INDICATORS

The comparative analysis of selected reliability indicators of water supply systems was described. The analysis was done on the basis of own investigations and results given by water utilities to the Chamber of Trade for benchmarking purposes. The aim of the work is to estimate the level of agreement between benchmarking values and own researches. The indicator of water losses is the same. The indicators of failure rate are slightly different. The conclusions are as follows: there is necessity for water utilities to carry on precise investigations of exploitation data before giving them to the benchmarking project.

Marlena KWIATKOWSKA, Marek KOZŁOWSKI*

POLIMEROWE MEMBRANY DO FILTRACJI WODY OTRZYMYWANE METODĄ ELEKTROPRZĘDZENIA

Przedstawiono przegląd literatury oceniając przydatność procesu elektroprzędzenia do produkcji włókien znajdujących zastosowanie w membranowych procesach filtracji wody. W pracy omówiono właściwości włókien z poliakrylonitrylu (PAN), alkoholu poli(winylowego) (PVA) oraz polilaktydu (PLA). Przedstawiono wyniki badań wytrzymałościowych, mikroskopowych (SEM), porowatość materiałów oraz zdolności filtracyjne. Opisano metody poprawy właściwości mechanicznych mat przez działanie par rozpuszczalnika, obróbkę cieplną oraz dodatek wielościennych nanorurek węglowych. Modyfikowane maty charakteryzowały się dobrymi właściwościami filtracyjnymi, w tym wysoce selektywnym rozdziałem składników.

1. WSTĘP

Włókna polimerowe można otrzymywać różnymi technikami: ciągnięcie, synteza według szablonu, rozdzielanie faz, samoorganizacja molekularna, elektroprzędzenie [15]. Ze względu na możliwość wytwarzania włókien submikronowych proces elektroprzędzenia z roku na rok zyskuje coraz większe uznanie [11]. Do formowania włókien wykorzystuje się szeroką gamę polimerów [1, 7, 9, 15–16, 18–19]. Istota metody jest prosta i polega na wytwarzaniu włókien ze stopionych polimerów lub ich roztworów w polu elektrycznym. Parametrami procesu elektroprzędzenia można sterować w szerokim zakresie uzyskując zróżnicowane morfologicznie włókna o dużym potencjale aplikacyjnym (opatrunki, nośniki leków, rusztowania tkankowe, sensory, membrany filtracyjne) [1, 6, 9, 11, 14–16, 18–19].

Pod pojęciem membrany filtracyjnej należy rozumieć selektywną barierę rozdzielającą dwie fazy. Transport przez nią zachodzi dzięki zastosowaniu odpowiedniej siły napędowej [16]. Według Kabsch–Korbutowicz oraz Majewskiej-Nowak w większości procesów membranowych siłą napędową jest różnica ciśnień, stężeń,

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, pl. Grunwaldzki 9, 50-377 Wrocław, marlena.kwiatkowska@pwr.edu.pl

temperatury lub potencjału elektrycznego po obu stronach membrany, ogólnie definiowana jako różnica potencjałów chemicznych [8]. W procesie separacji membranowej wyróżnia się trzy rodzaje roztworów: roztwór zasilający (*nadawa*), roztwór składający się z substancji przenikających przez membranę (*permeat*) oraz roztwór zawierający składniki zatrzymane przez membranę (*retentat*) [2-3]. W zależności od ich właściwości membrany mogą służyć do rozdzielania cząstek o rozmiarach od dziesiątek μm do dziesiątych części nm [2]. Wśród procesów membranowych wywołanych różnicą ciśnień wyróżnia się: mikrofiltrację (MF), ultrafiltrację (UF), nanofiltrację (NF) oraz odwróconą osmozę [5]. Do parametrów charakteryzujących membrany zalicza się:

- strumień permeatu (charakteryzuje wydajność membrany),
- współczynnik retencji (opisuje skuteczność separacji),
- porowatość (parametr związany z dystrybucją, jak również wielkością porów; wpływa na wydajność procesu),
- hydrofilowość (determinowana przez pomiar kąta zwilżania, ma wpływ na przepuszczalność membran),
- odporność na ciśnienie (odpowiada za żywotność membran) [8].

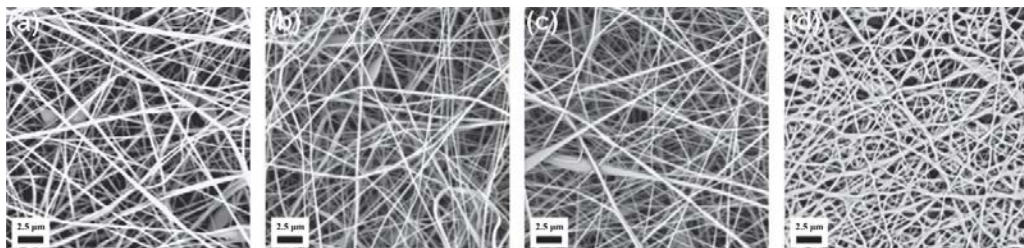
Przez długi czas membranowe techniki rozdzielania mieszanin traktowane były jako pomocnicze metody separacyjne w skali laboratoryjnej. W ciągu ostatnich lat możliwe stało się stosowanie technik membranowych także na dużą skalę. Powodem jest intensywny rozwój tworzyw sztucznych, z których zbudowana jest większość wysoce przepuszczalnych i selektywnych membran [10]. Ponadto w porównaniu z konwencjonalnymi metodami rozdzielania masy (destylacja, adsorpcja, ekstrakcja) wykorzystanie technologii membranowych pozwala na dużą oszczędność surowców i energii [13]. Narastające problemy związane z zanieczyszczeniem środowiska naturalnego skłaniają do poszukiwania rozwiązań najlepszych zarówno ekonomicznie jak i ekologicznie. Obecnie membrany stosowane są głównie w procesach uzdatniania wody oraz utylizacji ścieków i bardzo dobrze sprawdzają się w świetle restrykcyjnych przepisów dotyczących ochrony środowiska [5].

Włókniny otrzymane metodą elektroprzędzenia charakteryzuje obecność porów otwartych o średnicach rzędu nano- lub mikrometrów oraz duże rozwinięcie powierzchni właściwej, co sprawia, że z powodzeniem mogą być one wykorzystywane jako materiały filtracyjne w procesach separacji membranowej [3]. Ze względu na bardzo dużą przepuszczalność gazów jednym z pierwszych zastosowań komercyjnych było wykorzystanie tego typu materiałów do filtracji powietrza [3, 7, 12, 20]. W porównaniu do tradycyjnych membran wadę włókien otrzymanych metodą elektroprzędzenia stanowi mała wytrzymałość mechaniczna. Dla jej zwiększenia można stosować szereg metod. Jedną z nich stanowi przedzenie nanowłókien bezpośrednio na bardziej wytrzymały nośnik [3-4]. Inne rozwiązanie stanowi dodatek nanorurek lub krzemianów warstwowych do roztworu używanego do elektroprzędzenia. Kolejnym jest wzmocnienie punktów w których włókna stykają się, co można uzyskać przez zwiększenie temperatury lub zastosowanie par rozpuszczalnika [7, 12, 17, 20].

W niniejszej pracy przedstawiono przegląd literatury pod kątem przydatności procesu elektroprzędzenia do produkcji włóknin znajdujących zastosowanie w membranowych procesach filtracji wody [3–4, 7, 12, 20]. Zgromadzone informacje przeanalizowano pod kątem selektywności oraz wydajności procesu filtracji.

2. CHARAKTERYSTYKA WŁÓKNIN POLIMEROWYCH OTRZYMYWANYCH METODĄ ELEKTROPRZĘDZENIA

Nanowłókna można otrzymywać z szerokiej gamy polimerów naturalnych, syntetycznych, biodegradowalnych i nie ulegających biodegradacji. Huang i współautorzy opisali otrzymywanie włókien metodą elektroprzędzenia 10% roztworu poliakrylonitrylu (PAN) w dimetyloformamidzie (DMF) [7]. Proces prowadzony był w temperaturze pokojowej przy wilgotności powietrza 5–10%, napięciu 28 kV i szybkości dozowania roztworu 1ml/h. Tak otrzymaną matę polimerową autorzy pracy cięli na mniejsze odcinki i umieszczali w eksykatorze z roztworem dimetyloformamidu na 6, 9 i 18 h. Morfologia polimerowych włóknin określona została za pomocą mikroskopii elektronowej, zaś stopień porowatości oznaczano wykorzystując metodę porozymetrii rтєciowej. Przeprowadzone zostały także badania wytrzymałościowe oraz ocena przydatności wytworzonych membran do procesu filtracji wody. Na podstawie badań mikroskopowych autorzy pracy stwierdzili, że średnica włókien zwiększa się z czasem przebywania próbek w eksykatorze (rys. 1).

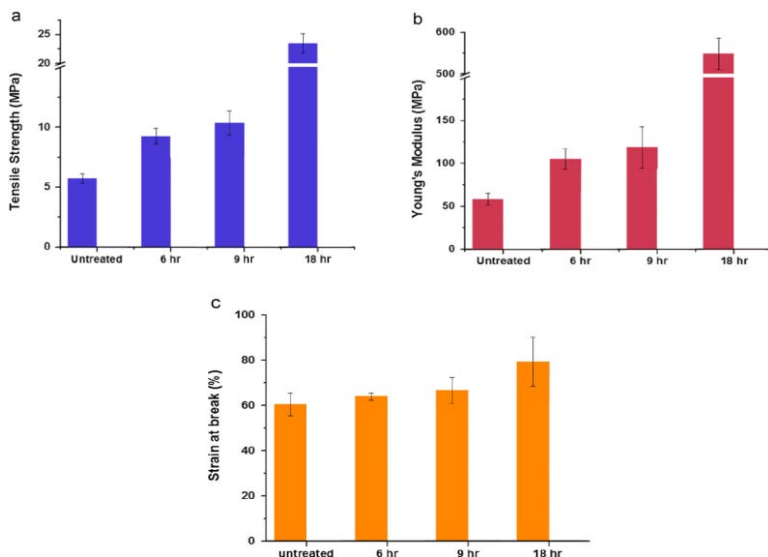


Rys. 1. Obrazy SEM włóknin PAN - próbka: (a) nie poddana działaniu par rozpuszczalnika, (b) po 6 h w eksykatorze, (c) po 9 godzinach w eksykatorze, (d) po 18 godzinach w eksykatorze [7]

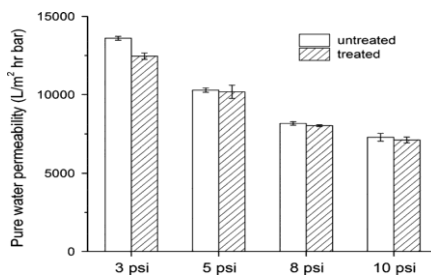
Włókniny przebywające w eksykatorze charakteryzowały się lepszymi parametrami mechanicznymi (wytrzymałość na rozciąganie, moduł Younga, wydłużenie przy zerwaniu) w porównaniu do polimerowej maty, której nie poddawano działaniu par rozpuszczalnika (rys. 2) [7].

Autorzy omawianej pracy uzyskali poprawę właściwości wytrzymałościowych wytworzonych materiałów dzięki większej zwartości struktury na skutek stopniowego rozpuszczania oraz spajania włókien polimerowych pod wpływem par rozpuszczalni-

ka. Pomiary przepuszczalności wody czystej potwierdziły, że włókniny o ulepszonych właściwościach wytrzymałościowych wykazywały zadowalającą odporność na deformację porów pod wpływem zastosowania zmiennych wartości ciśnienia (rys. 3) [7].



Rys. 2 . Właściwości wytrzymałościowe włókien PAN: (a) wytrzymałość na rozciąganie, (b) moduł Younga, (c) wydłużenie procentowe przy zerwaniu [7]

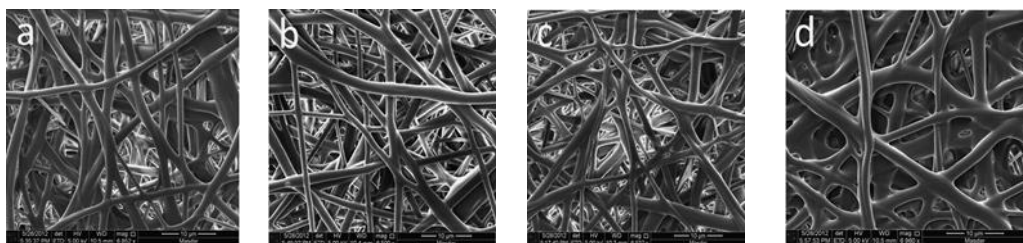


Rys. 3 . Filtracja wody czystej z wykorzystaniem membran PAN otrzymanych metodą elektroprzędzenia [7]

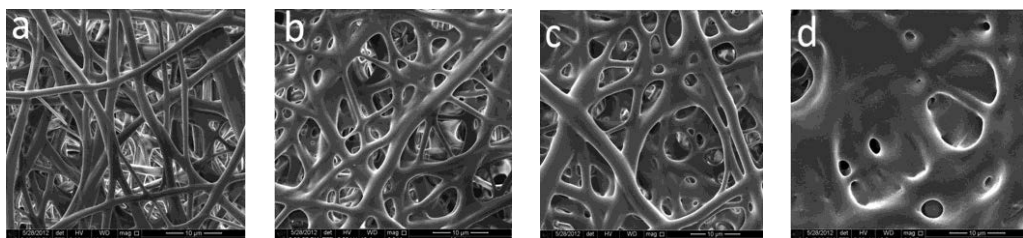
Li i współautorzy opisali proces elektroprzędzenia 13% roztworu polilaktydu (PLA) w acetonie. Otrzymane maty poddawane były wygrzewaniu w różnym czasie oraz przy zmiennych warunkach temperaturowych (rys. 4, 5) [12].

Zwiększając temperaturę do zakresu temperatury mięknienia poli(kwasu mlekowego) autorzy pracy doprowadzili do stapiania powierzchni włókien. Na podstawie analizy zdjęć mikroskopowych stwierdzili oni, że spajanie włókien zachodziło w temperaturze 90 °C po 120 minutach wygrzewania próbki. Zwiększając temperaturę do 95 °C zaobserwowane zostało zjawisko łączenia się włókien już po 30 minutach [12].

Włókniny otrzymane przez Li i współautorów charakteryzowały się większą wartością modułu Younga w porównaniu do włókien niewygrzewanych. Naszym zdaniem można to tłumaczyć zwiększeniem krystaliczności włókien PLA podczas obróbki cieplnej.



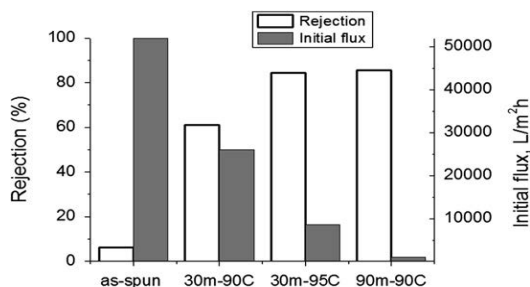
Rys. 4. Obrazy SEM membran PLA wygrzewanych w temperaturze 90 °C w czasie: (a) 30 min., (b) 60 min., (c) 90 min., (d) 120 min [12]



Rys. 5 . Obrazy SEM membran PLA wygrzewanych przez 30 min. w różnej temperaturze: (a) 90°C, (b) 95 °C, (c) 100 °C, (d) 105 °C [12]

Li i współautorzy przeprowadzili również badania przydatności otrzymanych membran do procesu mikrofiltracji. W tym celu wykorzystali oni wodną zawiesinę dwutlenku tytanu (TiO_2) oraz wodę dejonizowaną. Najlepsze wyniki (optymalny przepływ oraz wysoki stopień zatrzymania cząstek) odnotowano dla włókniny wygrzewanej w temperaturze 90°C przez 30 minut (rys. 6) [12].

Unikalną technologię wytwarzania membran do ultrafiltracji emulsji typu w/o przedstawili You i współautorzy [20]. Zaproponowali oni otrzymywanie dwuskładnikowych włókien w procesie elektroprzędzenia, po którym następowało zanurzenie wytworzonych próbek w mieszaninie wodno-acetonowej. Włókniny składały się z dwóch warstw: górnej (barierowej) oraz dolnej, stanowiącej nośnik.

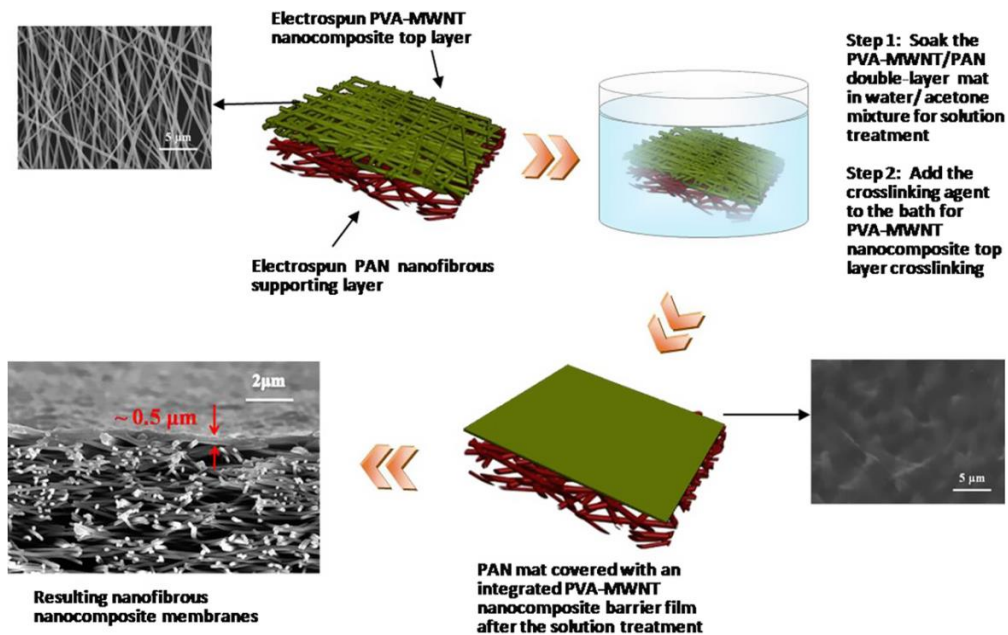


Rys. 6. Mikrofiltracja roztworu: woda dejonizowana/ dwutlenek tytanu za pomocą membran z PLA otrzymanych metodą elektroprzędzenia [12]

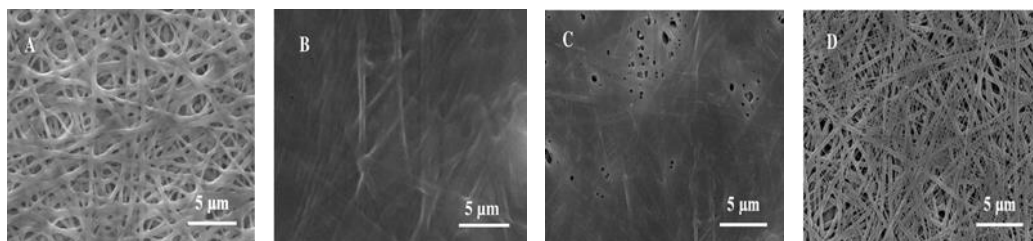
W celu uzyskania warstwy barierowej autorzy pracy stosowali proces elektroprzędzenia 8% roztworu poli(alkoholu winylowego) (PVA) w wodzie zawierający dodatek utlenionych, wielościennych nanorurek węglowych (MWNT) w różnej proporcji wagowej. Do wytworzenia warstwy nośnika użyto 8% roztwór poli(akrylonitrylu) w dimetyloformamidzie. Proces elektroprzędzenia prowadzony był przy napięciu wynoszącym odpowiednio 18 oraz 22 kV [20].

Otrzymywanie włókniny zanurzane były w mieszaninie wodno-acetonowej stanowiącej układ rozpuszczalnik – nierozpuszczalnik dla poli(alkoholu winylowego). Dzięki temu włókna PVA zamiast rozpuszczać się – stopniowo ulegały pęcznieniu. Gdy do kąpeli wodno-acetonowej dodawano aldehyd glutarowy oraz jednomolowy roztwór HCl warstwa PVA–MWNT ulegała sieciowaniu. Sieciowanie odbywało się w wyniku wiązań pomiędzy grupami hydrofilowymi występującymi na powierzchni utlenionych nanorurek a łańcuchami poli(alkoholu winylowego) [20]. Naszym zdaniem dzięki utworzeniu w warstwie barierowej nanometrycznych przestrzeni (kanałków) otrzymano selektywną membranę zdolną do przepuszczania wody i zatrzymywania cząstek oleistych.

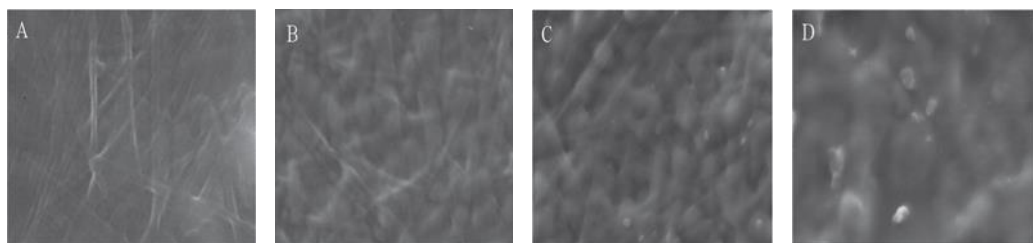
Omówiona koncepcja You i współautorów wytwarzania dwuwarstwowych struktur zawierających MWNC stanowi właściwy kierunek, co potwierdziły wyniki badań. Autorzy pracy wykazali, że skuteczność filtracyjna wytworzonych membran wzrastała wraz z procentową zawartością nanorurek w warstwie barierowej. Poprawie ulegały także właściwości wytrzymałościowe [20].



Rys. 7. Wytwarzanie dwuwarstwowych membran PVA–MWNT/ PAN przeznaczonych do ultrafiltracji emulsji typu w/o [20]



Rys. 8. Obrazy SEM włóknin PVA–MWNT/PAN po (a) 60 min, (b) 90 min, (c) 120 min, (d) 150 min przebywania w kąpeli wodno–acetonowej; warstwa górna [20]



Rys. 9. Obrazy SEM włóknin PVA–MWNT/PAN,; warstwa górna zawierająca nanorurki węglowe w różnej proporcji wagowej: (a) 0% wag., (b) 5% wag., (c) 10% wag., (d) 15% wag. [20]

3. WNIOSKI

Na podstawie analizy źródeł literaturowych stwierdzono, że włókniny polimerowe otrzymywane metodą elektroprzędzenia mogą być z powodzeniem stosowane do membranowych procesów filtracji wody ze względu na dużą porowatość, występowanie porów otwartych oraz możliwość otrzymania struktur o ulepszonych właściwościach wytrzymałościowych. Dowolność doboru materiału w przypadku procesu elektroprzędzenia sprawia, że do wytwarzania membran wykorzystać można także przyjazne dla środowiska polimery biodegradowalne. Stosując nanowłókninowe membrany polimerowe można dokonać rozdziału składników mieszanin w sposób kontrolowany i wysoce selektywny, co stanowi niezwykle istotną cechę w przypadku konieczności odzysku cennych surowców, np. submikronowego TiO_2 .

LITERATURA

- [1] BARANOWSKA-KORCZYC A., *Półprzewodnikowe sensory oparte na nanowłóknach otrzymywanych metodą elektroprzędzenia*, Rozprawa doktorska, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa 2012.
- [2] CEYNOWA J., *Membrany Selektywne i Procesy Membranowe*, [w:] Membrany – Teoria i Praktyka. Zeszyt I, pod. red. R. Wódkiego, Fundacja Rozwoju Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2003, 7–29.
- [3] GOPAL R., KAUR S., *Electrospun nanofibrous filtration membrane*, Journal of Membrane Science, 2006, Vol. 281, 581–586.
- [4] GRAFE T., GRAHAM K., *Polymeric Nanofibers and Nanofiber Webs: A New Class of Nonwovens*, International Nonwovens Technical Conference, Atlanta, Georgia, September 24-26 2002.
- [5] HOFMAN M., PIETRZAK R., *Membrany i Technologie Membranowe Stosowane w Ochronie Środowiska*, [w:] Adsorbenty i Katalizatory, pod. red. J. Ryczkowskiego, Uniwersytet Rzeszowski, Rzeszów 2012, 335–342.
- [6] HUANG Z.M., ZHANG Y.Z., *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*, Composites Science and Technology, 2003, Vol. 63, 2223–2253.
- [7] HUANG L., MANICKAM S.S., *Increasing strength of electrospun nanofiber membranes for water filtration using solvent vapor*, Journal of Membrane Science, 2013, Vol. 436, 213–220.
- [8] KABSCH-KORBUTOWICZ M., MAJEWSKA-NOWAK, *Techniki membranowe w ochronie środowiska*, Wykłady, Wydział Inżynierii Ochrony Środowiska, 2013.
- [9] KOŁBUK D., *Wpływ warunków elektroprzędzenia na strukturę i właściwości jedno- i dwuskładnikowych nanowłókien stosowanych w inżynierii tkankowej*, Rozprawa doktorska, Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa 2012.
- [10] KRÓLICZAK P., JANKOWSKI T., *Procesy membranowe w przemyśle spożywczym*, Materiały dydaktyczne Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, Poznań 2008.
- [11] KRUPA A., LACKOWSKI M., *Filtracja nanocząstek za pomocą nanowłóknin wytwarzanych metodą elektroprzędzenia*, [w:] Ochrona powietrza atmosferycznego-wybrane zagadnienia”, pod red. A. Musiałik-Piotrowskiej i J.D. Rutkowskiego, Sienna Góra 2012, 161–170.
- [12] LI L., HASHAIKEH, *Development of eco-efficient micro-porous membranes via electrospinning and annealing of poly (lactic acid)*, Journal of Membrane Science, 2013, Vol. 436, 57–67.

- [13] PORĘBSKI T., TOMZIK S., *Zastosowanie procesów membranowych w przemyśle chemicznym – recykling surowców, oszczędność energii*, Polimery, 2012, Vol. 57, 382–388.
- [14] RAFIEI S., MAGHSOODLOO S., *Mathematical modeling in electrospinning process of nanofibers: a detailed review*, Cellulose Chemistry and Technology, 2013, Vol. 47, 323–338.
- [15] RAMAKRISHNA S., FUJIHARA K., *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, World Scientific Publishing Company, Singapore, 2005.
- [16] RENUGA G., SATINDERPAL K., *Electrospun nanofibrous filtration membrane*, Journal of Membrane Science, 2006, Vol. 281, 581–586..
- [17] SADOWSKA K., *Nanorurki węglowe modyfikowane ugrupowaniami elektrochemicznie aktywne. Synteza, charakterystyka i zastosowanie*, Rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Chemicznej, Gdańsk 2009.
- [18] SUBBIAH T., BHAT G.S., *Electrospinning of nanofibers*, Journal of Applied Polymer Science, 2005, Vol. 96, 557–569.
- [19] XUEFEN W., XUMING CHEN, *High Flux Filtration Medium Based on Nanofibrous Substrate with Hydrophilic Nanocomposite Coating*, Environmental Science & Technology, 2005, Vol. 39, 7684–7691
- [20] YOU H., LI X., *High flux low pressure thin film nanocomposite ultrafiltration membranes based on nanofibrous substrates*, Separation and Purification Technology, 2013, Vol. 108, 143–151.

ELECTROSPINNING OF POLYMERIC MEMBRANES FOR WATER FILTRATION

The article reviews the aptitude of polymeric mats used in water membrane process filtration. Nonwovens fabricated from polyacronitrile (PAN), polyvinyl alcohol (PVA) and polylactide (PLA) by electrospinning method were described in this paper. The microscopic evaluation of the samples (SEM) and porosity of the material have been discussed. In order to control the pore size and improve mechanical properties of nonwovens a series of solvent vapors and annealing treatment were carried out on electrospun membranes. Modification with multiwall carbon nanotubes (MWCNT) was also presented. The filtration tests have shown that modified mats exhibited good membrane performance, in terms of both flux and particle separation.

Agata LANDWÓJTOWICZ*

WPLYW ZAGOSPODAROWANIA PRZESTRZENNEGO TERENU NA ZAWARTOŚĆ ZWIĄZKÓW AZOTOWYCH W WODZIE PODZIEMNEJ UJĘCIA „GROTOWICE”

W artykule dokonano analizy wpływu zagospodarowania terenu na stan jakościowy ujęcia wody „Grotowice” koło Opola. Przeprowadzona analiza zagospodarowania terenu pozwoliła na określenie głównych czynników zagrożenia dla jakości wód. Oszacowano, które z czynników mogą stanowić największe zagrożenie dla wód podziemnych. Ustalono, że zasilanie ujęcia odbywa się poprzez infiltrację wód opadowych w obszarze poza zasięgiem występowania kajpru. Dlatego też, pozbawione izolacji utworami nieprzepuszczalnymi wody wapienia muszlowego, narażone są na wpływ szeroko pojętych antropopresji. Trzy (1B, 1A i 3B) z czterech studni ujęcia znajdują się na terenie leśnym, jedna (6B) natomiast zlokalizowana jest na terenach łąkowych. Studnia 6 B jest usytuowana najbliżej obszarów zabudowanych, dlatego stwierdzono, iż jest najbardziej narażona na wpływ antropopresji. Pomimo to, że analiza jakości wód ujęcia wykazuje pozytywne i trwałe tendencję obniżania się zawartości zanieczyszczeń azotowych począwszy od 2008 roku, problem zanieczyszczenia związkami azotowymi dla analizowanego ujęcia jest wciąż aktualny. Na podstawie przedstawionych w artykule danych stwierdzono bezpośredni wpływ zagospodarowania przestrzennego na stan jakości ujęcia. Na podstawie przeprowadzonych analiz sformułowano wnioski do dalszych badań. W celu przeprowadzenia dokładnego modelowania należy przeprowadzić aktualizację badań dotyczących stężenia związków azotowych pochodzących z poszczególnych ognisk zanieczyszczeń.

1. WPROWADZENIE

Podatność wód podziemnych na działanie wszelkich zanieczyszczeń jest naturalną właściwością systemu wodonośnego, która określa ryzyko migracji substancji szkodliwych z powierzchni terenu do poziomu wodonośnego. Mianem podatności wód, czy też ich wrażliwości w polskim słowniku hydrogeologicznym określa się również odporność wód na zanieczyszczenia [1]. Wyróżniamy dwa rodzaje podatności: właściwa i specyficzna. Podatność właściwa czyli naturalna warunkowana jest wyłącznie budową geologiczną i warunkami hydrogeologicznymi ujęcia wody i jego strefy. Natomiast podatność specy-

* Politechnika Opolska, Wydział Mechaniczny, ul. Mikołajczyka 5, 45-271 Opole

ficzna uwzględnia oprócz warunków podatności właściwej również rodzaj zanieczyszczenia, charakter ogniska zanieczyszczeń oraz jego ładunek [2].

W podobny sposób można rozpatrywać samo zagrożenie wód podziemnych i podzielić je na potencjalne i aktualne. Zagrożenie potencjalne wynika z budowy geologicznej zbiornika, występowania lub braku warstw izolujących zbiornika, warunków zasilania, krążenia, drenażu oraz z zagospodarowania powierzchni terenu. Stopień potencjalnego zagrożenia został określony na podstawie czasu przenikania zanieczyszczeń z powierzchni terenu do zbiornika wód podziemnych oraz ich oddziaływania na te wody [3].

Ogniska zanieczyszczeń można podzielić na: punktowe, liniowe i pasmowe, mało-powierzchniowe i wielko-powierzchniowe [4]. Do źródeł punktowych zakwalifikować można wszelkie zbiorniki z zanieczyszczeniami, stacje paliw, studnie służące do odprowadzania ścieków oraz awaryjne wycieki z instalacji. Do źródeł liniowych i pasmowych zaliczyć można kanały, trasy kolejowe i drogi, rurociągi prowadzące gazy i ciecze. Natomiast do źródeł zarówno mało- jak i wielko-powierzchniowych zaliczyć można składowiska odpadów, źle zaizolowane osadniki rolne (służące do magazynowania gnojowicy, gnojówki lub obornika), obszary upraw rolniczych, obszary opadów pyłów i gazów z atmosfery [5].

Ze względu na pochodzenie zanieczyszczeń można je zakwalifikować do jednej z grup [4]:

- geogeniczne - pojawiające się w wyniku przyrodniczych i geologicznych uwarunkowań,
- antropogeniczne - będące wynikiem działalności i bytowania człowieka,
- poligenetyczne - powstające w wyniku kumulowania się zanieczyszczeń stwarzających zagrożenia dla ludności i uciążliwości techniczne.

Dodatkowo źródłem zanieczyszczenia może być sama atmosfera, z której do powierzchni ziemi mogą docierać gazy i pyły wskutek tzw. depozycji suchej lub mokrej. Większa część tych źródeł charakteryzuje się nieustaloną emisją, w związku z czym źródła te posiadają emisję o zmiennej wielkości, niejednokrotnie jest to emisja impulsowa. Czas trwania tej emisji również jest zmienny [5].

Zanieczyszczenia w wodach podziemnych pojawiają się poprzez źródła naturalne jak i antropogeniczne. Jakość wody może też być zmienna dzięki oddziaływaniu takich czynników zewnętrznych jak działalność handlowa, przemysłowa, miejska czy rolnicza. Oprócz wcześniej wymienionych przyczyn do zanieczyszczenia wody podziemnej dochodzi również ze źródeł na powierzchni ziemi (m.in.: z miejsc gromadzenia odpadów, gnojowicy), oraz ze źródeł znajdujących się między powierzchnią ziemi, a zwierciadłem wody (szamb lub rurociągów).

W wodach podziemnych znajduje się wiele pierwiastków pochodzenia naturalnego. W sposób naturalny śladowe pierwiastki zanieczyszczeń przedostają się do wód podziemnych bezpośrednio ze skorupy ziemskiej, przenikając do wód, jako jony wolne. Nie stanowią one jednak zagrożenia i w większości przypadków ilości zanieczyszczeń tego typu są niewielkie [6]. W podobny sposób – jako cząsteczki, przedostają się

do wód podziemnych substancje pochodzące z rozkładu materii organicznej. Przemieszczanie się do wód podziemnych substancji zależy od lokalnych uwarunkowań zwłaszcza hydrogeologicznych. W związku z tym wielkość dopływu substancji zanieczyszczeń do wód podziemnych, w tym substancji biogennych jest uwarunkowana głównie poprzez: sposób zagospodarowania przestrzennego obszaru strefy, przepuszczalność geologicznych utworów powierzchniowych, warunków meteorologicznych i ukształtowania terenu.

2. OPIS OBIEKTU BADAWCZEGO

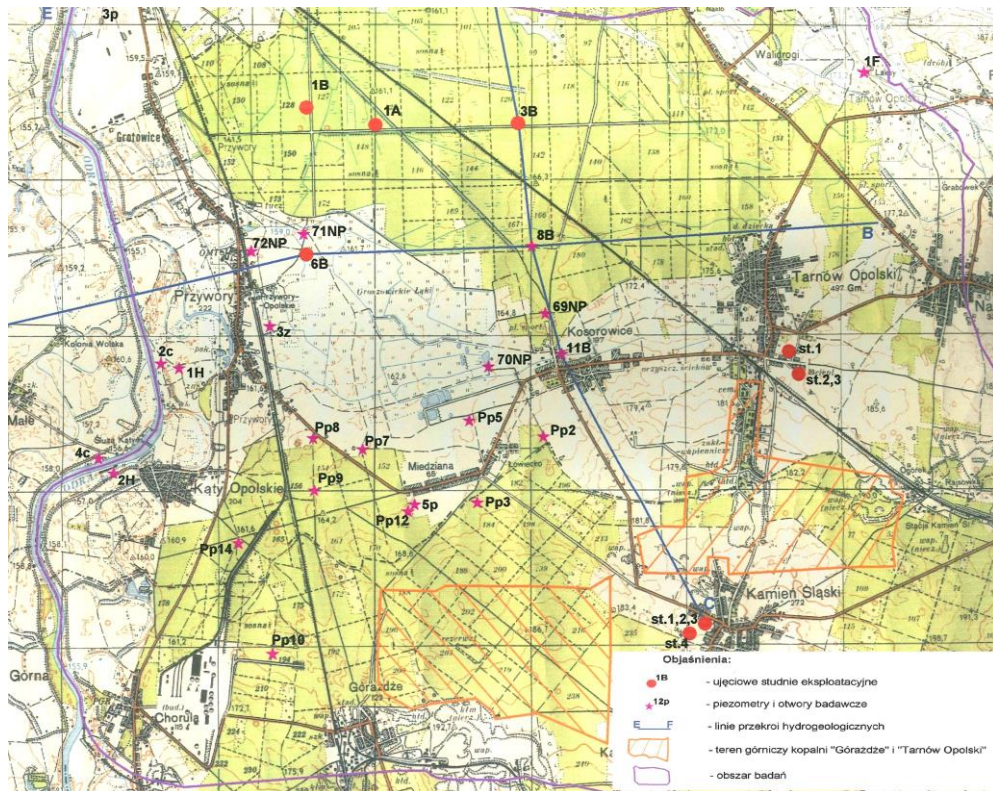
Ujęcie „Grotowice” należące do Głównego Zbiornika Wód Podziemnych nr 333 (GZWP) jest jednym z największych jego ujęć. Jest to zbiornik w utworach wapienia muszlowego, gromadzący wody w ośrodku szczelinowo-krasowym [6, 7]

Ujęcie wody Grotowice zlokalizowane jest na wschód od osiedla Grotowice, w mieście Opolu. Obszar, w którym znajduje się ujęcie zaliczany jest do fragmentu Równiny Opolskiej położonej na tym terenie na wysokości 155-160 m. n.p.m (Rys. 1). W pobliżu samego ujęcia nie znajdują się żadne zbiorniki wód powierzchniowych zarówno sztuczne jak i naturalne. Powierzchnia zbiornika wynosi 1835 km², a zasoby dyspozycyjne szacuje się na 200 - 225 tys. m³/d [6, 7, 8].

W skład ujęcia wchodzi obecnie 4 studnie 1A, 1B, 3B i 6B. Eksploatację studni 1B i 6B rozpoczęto w roku 1995, natomiast studni 3B w 2008 roku. Studnia 1A pełni funkcję studni awaryjnej. Ujęcie „Grotowice”, stanowi obok ujęcia „Zawada” podstawowe źródło zaopatrzenia w wodę mieszkańców Opolu. Wydajność eksploatacyjna ujęcia wynosi 16934,4 m³/d [8, 9].

W budowie geologicznej obszaru biorą udział skały karbonu, permu, triasu, kredy, trzeciorzędu i czwartorzędu. Zbiornik wody podziemnej tworzą utwory dolnego i środkowego piaskowca, retu oraz wapienia muszlowego. Zasilanie w wodę odbywa się na wychodniach utworów, z których są zbudowane. Drenaż tego zbiornika odbywa się przez ciekły powierzchniowe. Zbiornik ten oddziela od siebie słabo przepuszczalne iłolupki, margle ilaste i wapienie margliste [8, 10].

Zasadniczą rolę w izolacji zbiornika odgrywają ropy kajakowe. W rejonie Opolu pod pokrywą kajakową przepuszczalność ich nie przekracza 400 m²/d. W tego typu utworach bardzo często obserwuje się obniżanie zwierciadła wody. Podstawową przyczyną obniżania zwierciadła jest różnica między eksploatacją ujęcia, a możliwościami zasilania samego ujęcia. Tempo obniżania zwierciadła zmniejsza się w okresach zwiększonych opadów atmosferycznych [8].



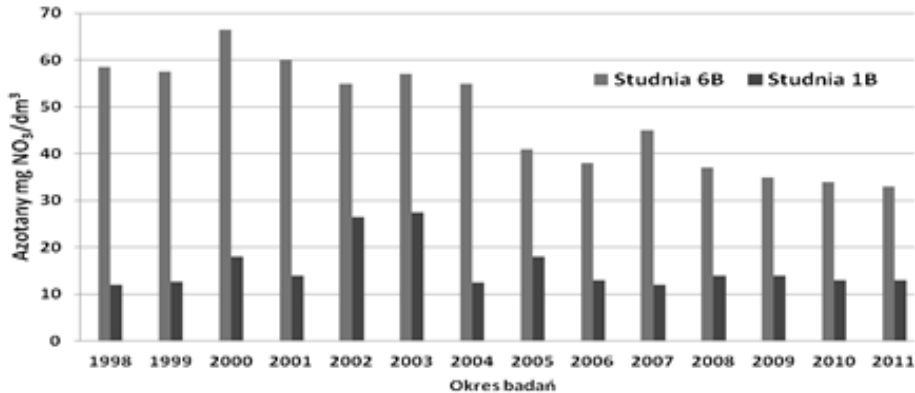
Rys. 1. Lokalizacja studni 1A, 1B, 3B, 6B ujęcia „Grotowice wraz z obszarami oddziaływania kopalni „Góraźdze” i „Tarnów Opolski” [13]

2.1. ZANIECZYSZCZENIA POJAWIAJĄCE SIĘ W STREFIE OBIEKTU BADAWCZEGO

Najbardziej aktualnym problemem analizowanego ujęcia jest zawartość związków azotowych spowodowana lokalizacją poszczególnych studni. Trzy z analizowanych badanych studni (1B, 1A i 3B) zlokalizowane są na użytkach leśnych. Natomiast studnia 6B na terenach użytków rolnych (Rys. 1) [6]. Wyniki badań [6] zawartości azotanów w okresie badawczym wskazują, że najwyższe wartości notuje się w wodzie ujmowanej ze studni 6B co obrazuje poniższy wykres.

Maksymalną zawartość oznaczono w lutym 2000 roku i wynosiła $66,5 \text{ mgNO}_3/\text{dm}^3$. Nadto należy wskazać, że do roku 2000 zawartość azotanów wzrastała. Mogło to być spowodowane skutkami zalewu terenu zasilana ujęcia wodami powodziowymi rzeki Odry w 1997 r. [6, 11, 12]. Znacznie mniejszą zawartość azotanów odnotowano w studni 1B. W całym okresie badawczym, zawartość azotanów wynosi poniżej $27,5 \text{ mgNO}_3/\text{dm}^3$. Należy jednak zauważyć, że jeszcze do 2003r. następował wzrost zawartości azotanów, a stabilizacja następowała od 2006r. W latach

2006-2011, maksymalna zawartość azotanów w tej studni kształtowała się na poziomie 12-14 mgNO₃/dm³. Odchylenie standardowe uzyskanych wyników za ten okres wynosi od 0,613 do 1,144 [6].



Rys. 2. Maksymalna zawartość azotanów w okresie badawczym [6]

Na podstawie przeprowadzonych analiz [6] można stwierdzić, że od 2005 roku obserwują się korzystne zmiany w zawartości azotanów zarówno w studni 6B i 1B. Szczególnie istotne zmiany zanotowano w poprawie jakości wody w studni 6B. Wskazać należy, że strefa zasilana tej studni położona jest na użytkach rolnych i w pobliżu terenów zabudowanych. Widoczna poprawa jakości wody związana jest z podjętymi działaniami samorządów gminnych na tym terenie po 1997 roku.

Należy zauważyć, że ze względu na budowę geologiczną zbiornika dochodzi do różnego rodzaju wymiany wód. W zbiorniku występują wody młode, które infiltrowały w masyw skalny kilkanaście lat temu. Właśnie te strefy są najbardziej narażone na zanieczyszczenia azotowe powstałe kilkanaście lat temu, gdy gospodarka nawozowa i komunalna nie były jeszcze uregulowane. Są także strefy występowania wód, które infiltrują od kilkuset do kilkuset tysięcy lat. Te strefy są całkowicie bezpieczne dla utrzymywania czystych wód podziemnych [8, 10].

Istotną przyczyną wciąż utrzymującego się wysokiego poziomu zanieczyszczeń w studni 6B jest jednak infiltracja wód potoku Lutnia, przepływającego stosunkowo niedaleko studni, formowana głównie poprzez zrzut wód z kopalni „Tarnów Opolski”. Infiltracja następuje w obrębie leja depresyjnego studni nr 6B ujęcia „Grotowice”. Efektem tej infiltracji jest stały wzrost koncentracji związków azotowych w wodach ujęcia [8, 10].

3. ZAGOSPODAROWANIE PRZESTRZENNE W REJONIE UJĘCIA „GROTOWICE”

Na podstawie rys. 1 można zaobserwować, iż studnie 1B, 3B oraz studnia awaryjna 1A znajdują się na obszarach leśnych. Jedynie studnia 6B zlokalizowana jest na terenach łąkowych i położona w bliskiej odległości od zabudowań miejscowości Przywory (500 m.).

Analizując budowę geologiczną rejonu ujęcia [13] można stwierdzić, że jego zasilanie odbywa się poprzez infiltrację wód opadowych w rejonie na południowy-wschód od ujęcia wody w obszarze wykraczającym poza zasięg osadów kajpru. W opisywanym rejonie pojawia się zasadniczy wpływ antropopresji na jakość wód wapienia muszlowego pozbawionych izolacji utworami nieprzepuszczalnymi. W zasięgu opisywanego obszaru znajduje się szereg niedawno skanalizowanych miejscowości m.in. Miedziana, Kąty Opolskie, Kamień Śląski, Paznowice, Walidrogi, Nakło, Tarnów Opolski, Kosorowice, Przywory, Groszowice i Malina [13].

W obszarze zasilania wód podziemnych ujęcia „Grotowice” można zaobserwować następujące ogniska zanieczyszczeń: zakłady przemysłowe, usługowe, magazyny materiałów ropopochodnych, środków ochrony roślin, miejsca zrzutu ścieków, żwirownie, dzikie wysypiska śmieci, zespoły kurników, nieizolowane zbiorniki na gnojowice i wiele innych [13]. Jednak kluczowe pod względem uciążliwości dla środowiska są obiekty położone w rejonie strefy ochronnej ujęcia:

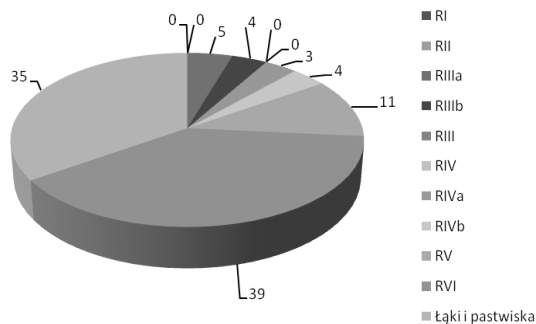
- Zakłady Naprawcze Mechanizacji Rolnictwa w Przyworach,
- Zakłady techniczno-Budowlane „Pol-Bau” w Przyworach,
- Przedsiębiorstwo „Biomar” w Przyworach,
- Żwirownia „Kosorowice-Miedziana”,
- Gminna oczyszczalnia ścieków w Kosorowicach,
- Gminne wysypisko w Kosorowicach,
- Cmentarze w Kątach Opolskich i Miedzianej [14].

Obszar strefy ochronnej ujęcia stanowią głównie użytki rolne z dominacją hodowli. Grunty orne stanowią łącznie około 700 ha, natomiast łąki zaledwie 100 ha. Przeważają tu gleby lekkie, które zaliczono do IV, V i VI klasy bonitacyjnej dla, których roczny poziom nawożenia (NPK) zalecono 200 kg/ha (od 185 do 220 kg/ha/rok. [5]. Należy zauważyć, iż tzw.: dyrektywa azotanowa [16] określająca zasady ochrony wód przed azotanami pochodzenia rolniczego, reguluje również dopuszczalną dawkę azotu w przypadku stosowania nawozów naturalnych. Dawka ta wynosi 170 kg N·ha⁻¹ [17]. W dyrektywnie nie ma niestety określonych dawek dla azotu mineralnego.

Strukturę zagospodarowania gruntów rolnych na obszarze strefy przedstawiono w tabeli nr 1 oraz na rys. 3.

Tabela 1. Struktura zagospodarowania ziemi na terenie strefy ochrony pośredniej ujęcia [5]

Sposób zagospodarowanie terenu -rodzaj użytku rolnego	Kosorowice [ha]	Przywory [ha]	Kąty Opolskie [ha]	Miedziana [ha]
RI	0	0	0	0
RII	0	0	0	0
RIIIa	0	39,74	35,27	0
RIIIb	0	34,67	24,02	0
RIII	0	0	0	0
RIV	0	0	0	0
RIVa	3,00	15,82	30,34	5,20
RIVb	5,51	36,71	14,57	1,74
RV	50,56	59,71	26,94	37,41
RVI	44,08	347,34	68,86	160,28
Łąki i pastwiska	209,28	258,67	48,69	33,47
Łącznie	312,42	792,66	248,67	238,10



Rys. 3. Struktura użytkowania gruntów w rejonie ujęcia wody „Grotowice” w ujęciu procentowym [opracowanie własne]

Na podstawie powyższego wykresu (Rys. 3) można stwierdzić, iż największy udział użytków zajmują gleby klasy VI aż 35% (gleby orne najłabsze) oraz łąki i pastwiska, aż 35%. Gleby klas III, IV i V zajmują łącznie zaledwie 26 % powierzchni badanego terenu. Gleby o klasie VI użytkowane rolniczo wielokrotnie poddawane są wapnowaniu (wprowadzanie określonych dawek wapna do gleb zakwaszonych) w celu mineralizacji i odkwaszenia gleby. Proces wapnowania prowadzi do zwiększenia intensywności pobierania azotu z powietrza zarówno przez mikroorganizmy wolnożyjące w glebie (*Azotobacter*), jak również współżyjące z większością roślin motylkowych. Wapnowanie gleb wpływa na intensyfikację rozkładu substancji organicznej oraz proces nityfikacji, które najefektywniej przebiegają przy słabo kwaśnym lub obojętnym odczynie gleby. Dzięki poprawie właściwości fizycznych, biolo-

gicznych i chemicznych gleby zabiegi te wielokrotnie prowadzą do zwiększenia powstawania zanieczyszczeń azotowych przenikających do wód gruntowych, a z nimi do wód podziemnych. Na terenach łąkowych, na których dochodzi do wypasu, pojawiają się okresowe zanieczyszczenia związkami azotu pochodzącymi z odchodów zwierząt hodowlanych-

Do analizy przyjęto ilość nawozów (NPK) wprowadzanych do gleb strefy ujęcia w wysokości 310 kgNPK/ha-rok dla gleb klas I–III, 200 kgNPK/ha-rok dla gleby klas IV–VI w przypadku prowadzenia intensywnej produkcji rolniczej oraz odpowiednio 200 kgNPK/ha-rok dla gleby klas I–III i 90 kgNPK/ha-rok dla gleby klas IV–VI w przypadku ekstensywnej produkcji rolniczej. Do oszacowania ilości azotu wprowadzanego do środowiska przyjęto wartość 20% jako średnią zawartość tego pierwiastka w nawozach. W tabeli nr 2 przedstawiono ilość azotu wprowadzanego do gleby w badanej strefie [5].

Tabela 2. Szacunkowe ilości azotu wprowadzanego do gleby [opracowanie własne na podstawie [5]]

Rodzaj gruntów	Ilość nawozów NPK [kg]	Ilość azotu [kg]	Ilość azotu [kg/ha]
Rolnictwo intensywne			
Gleby klas I-III	41443,65	8288,73	5,21
Gleby klas IV-VI	181610,64	36322,13	22,82
Łąki i pastwiska	170534,22	34106,84	21,43
Rolnictwo ekstensywne			
Gleby klas I-III	26737,84	5347,57	3,36
Gleby klas IV-VI	81724,79	16344,96	10,27
Łąki i pastwiska	49509,94	9901,99	6,22

Można zauważyć, iż ilość związków azotowych wprowadzanych do środowiska przy zastosowaniu gospodarki ekstensywnej, zmniejsza się o ponad połowę.

Na podstawie przeprowadzonej ankietyzacji [5] stwierdzono, że rolnicy w strefie ujęcia używają głównie nawozów sztucznych typu Polifoska, saletra amonowa i saletra potasowa. Nieliczni rolnicy stosują nawóz naturalny (stosowana jest gnojówka, obornik, nawóz kurzy i gnojowica).

Z obserwacji własnych wynika, że dawki azotu mogą być niejednokrotnie przekraczane ponad 170 kgN/ha-rok, zwłaszcza przez rolników prowadzących intensywną gospodarkę rolną i zwierzęcą.

Ze względu na pojawiające się zanieczyszczenia azotowe w wodach ujęcia, istotne są badania pod kątem rocznego zastosowania nawozów zawierających związki azotowe w celu oszacowania zagrożenia wynikającego z gospodarki rolnej. Na bezpośredni wzrost zawartości azotanów w glebie po zastosowaniu nawożenia wskazują m.in.: badania lizymetryczne z zastosowaniem różnych dawek nawozów w nawożeniu traw na glebie lekkiej [18]. Wykazano, iż odcieki z gleby lekkiej, która nie była poddana nawożeniu zawierały 9,7 mg NO₃/dm³, natomiast przy zastosowaniu saletry amono-

wej w dawce 100 kg N·ha⁻¹ obserwowano pięciokrotny wzrost zawartości azotanów (47,8 mg NO₃/dm³). Przy zastosowaniu dawki 150 kg N·ha⁻¹ poziom NO₃ wzrósł aż do 83,7 mg NO₃/dm³.

Kolejnym problemem zanieczyszczenia obszarowego w strefie są emisje pyłowe i gazowe pochodzące z tzw. niskiej emisji czyli spalania paliw stałych oraz odpadów, jak również biomasy w kotłach węglowych o niskiej sprawności. W związku z powyższym występuje relatywne zagrożenie związane z wpływem zanieczyszczenia powstającego podczas spalania paliw stałych (tab. 3) [5].

Tabela 3. Ilość azotu przekazywana do powietrza podczas spalania paliw stałych w strefie ujęcia „Grotowice” [5]

Paliwo	Zawartość azotu [%]	Szacunkowe zużycie paliwa [kg/rok]	Ilość azotu [kg/rok]
Węgiel kamienny	2,00	2712000	54000
Olej	0,03	108360000	40
Drewno	0,25	375000	900
Łącznie	-	22000	54940

Na podstawie tabeli 3 można stwierdzić, iż ilość związków azotowych wprowadzanych do powietrza ze spalania paliw stałych wynosi 54940 kg rocznie [5].

Podobny problem stanowią emisje przemysłowe pojawiające się w rejonie Zdzieszowic, Choruli, Blachowni, Kędzierzyna Koźła oraz Opola [13]. W badaniach prowadzonych przez Słodczyk i zespół [5], przyjęto jako wskaźnik obciążenia azotem powierzchni użytków rolnych w wysokości 15 kgN/ha·rok [15]. Biorąc pod uwagę powierzchnię strefy ochrony ujęcia „Grotowice” zajmującą 2226 ha, ilość azotu dostarczająca się za pomocą depozycji mokrej oszacowano na 33 390 kgN/rok. Natomiast według innych badań [15], miesięczna depozycja azotu azotanowego oraz azotu ogólnego wprowadzonego do gleby na obszarze zlewni Odry, wyniosły odpowiednio 0,03-1,35 kg/ha azotu amonowego oraz 0,29-1,28 kg/ha azotu ogólnego. Na podstawie tych badań (biorąc pod uwagę powierzchnię strefy ochronnej i maksymalną wartość miesięcznej depozycji w przeliczeniu na rok dla azotu ogólnego – 15,36 kgN/rok), można oszacować wielkość depozycji mokrej, która wynosi 34191 kgN/rok.

Istotnymi do rozpatrzenia są również zanieczyszczenia liniowe. Długość dróg krajowych i lokalnych przebiegających w strefie ochrony pośredniej ujęcia „Grotowice” wynosi 12,4 km, co w przeliczeniu na powierzchnię jezdni wynosi 7,4 ha. Na podstawie powyższych danych można obliczyć, iż źródła liniowe zanieczyszczeń w strefie ujęcia dostarczają do środowiska blisko 5,36 kgN/rok [5].

Innym znaczącym źródłem obszarowego zanieczyszczenia znajdującym się w zasięgu oddziaływania ujęcia wody „Grotowice” są czynne wyrobiska wapieni i zakłady przemysłu wapienniczego w Tarnowie Opolskim i w Górażdżach. Zakłady eksploatują kopalnie, w których wydobyte wapieni oraz margli wymaga odwodnienia masywu skalnego do znacznych głębokości. Wyrobiska odprowadzają ponad

100 000m³/d wód kopalnianych do Odry. Zabiegi te prowadzą do istotnej i znacznej zmiany reżimu i bilansu wodnego cieków przyrzecza Odry. Na rys 4. przedstawiono widok potoku Lutnia znajdującego się w strefie ujęcia, na którym można zaobserwować charakterystyczny kolor wody niosącej ze sobą cząsteczki wapna. Potokiem tym odprowadzane są wody z odwadniania kopalni „Tarnów Opolski” [5, 13].



Rys. 4. Potok Lutnia zlokalizowany w strefie ujęcia wody „Grotowice” [opracowanie własne]

Tabela 4. Ilość azotu powstająca z poszczególnych ognisk zanieczyszczeń w strefie ujęcia „Grotowice” [5]

Pochodzenie zanieczyszczeń		Ilość azotu [kg/ha-rok]
Rolnictwo	intensywne	49,45
	ekstensywne	19,85
Depozycja mokra		15,00
Komunikacja		0,0024
Łącznie		84,30*
		34,85**

*w przypadku zanieczyszczeń pochodzących z rolnictwa intensywnego

**w przypadku zanieczyszczeń pochodzących z rolnictwa ekstensywnego

Ze względu na sposób prowadzenia kruszenia skał w ww. zakładach (metoda strzałowa), istnieje prawdopodobieństwo, iż do wód podziemnych mogą dostawać się związki azotu amonowego pochodzące z materiałów wybuchowych, których składnikiem jest saletra amonowa [5].

Przedstawione powyżej badania dotyczące wpływu zanieczyszczeń azotowych z zagospodarowania przestrzennego rejonu ujęcia „Grotowice” ukazują szereg ognisk zanieczyszczeń zlokalizowanych w omawianej strefie. Na podstawie poniższej tabeli (tab. 4.) można stwierdzić, iż zanieczyszczenia azotowe wprowadzane do strefy ujęcia „Grotowice” w ciągu roku mieszczą się w przedziale od 3988,19 kgN/rok do 4017,79 kgN/rok (w zależności od sposobu użytkowania gruntu).

4. WPŁYW BUDOWY GEOLOGICZNEJ NA PRZENIKANIE ZANIECZYSZCZEŃ Z POWIERZCHNI OBSZARU UJĘCIA WODY „GROTOWICE”

Ochrona jakości wód ujęcia „Grotowice” związana jest głównie z zagadnieniami zagospodarowania przestrzennego. W omawianym ujęciu eksploatuje się głównie warstwę wodonośną w osadach środkowego triasu. O podatności warstw wodonośnych na zanieczyszczenia przenikające z powierzchni terenu decyduje głównie istnienie nadkładu oraz jego charakter. Miąższość nadkładu wynosi od kilkunastu metrów na południu od ujęcia do ponad 140 m na północy. W samych studniach ujęcia miąższość nadkładu wynosi od 74 m w studni 3B do 30 m w studni 6B. W części południowej w obszarze zasilania ujęcia, gdzie obserwuje się brak nadkładu izolującego, przepuszczalne osady triasowe stwarzają bardzo dobre warunki dla migracji zanieczyszczeń. Można się spodziewać, że do studni 6B, znajdującej się przy południowej granicy zasięgu utworów kajpru, mogą dopływać wody infiltrujące do wód podziemnych z pobliskiego potoku Lutnia. Potokiem tym odprowadzane są wody z odwadniania kopalni „Tarnów Opolski” zawierające znaczne ilości związków azotowych [15].

Płytkie wody gruntowe odzwierciedlające intensywność wszystkich opisanych procesów zanieczyszczających, zawierają wysokie stężenia azotanów i na przeważającej części obszaru jakość ich dalece odbiega od wymaganej jakości dla wód pitnych. W głębszych wodach wapienia muszlowego obserwuje się zróżnicowane wartości związków azotowych, które są bezpośrednio powiązane z zasięgiem północnej części zbiornika przykrytego osadami kajpru (izolującego wpływ zanieczyszczeń). Stężenie azotanów w części północnej jest kilkakrotnie mniejsze od wartości stężeń w części południowej i nie przekracza $5\text{mgNO}_3/\text{dm}^3$. Natomiast w części południowej, która nie jest izolowana zanieczyszczenia azotowe plasują się w granicach od $25\text{mgNO}_3/\text{dm}^3$ do $50\text{mgNO}_3/\text{dm}^3$ (czasem nawet powyżej).

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonej analizy można stwierdzić, że zagospodarowanie przestrzenne ma bezpośredni wpływ na jakość wody ujęcia „Grotowice”. Największe zagrożenie dla jakości wód w poziomie środkowego triasu wynika z możliwości przenikania ich z poziomu wodonośnego retu, który zawiera wody o podwyższonej mineralizacji i jest ogniskiem zanieczyszczenia wód, a zwłaszcza w przypadku ich nadmiernej eksploatacji.

Przeprowadzone analizy [8] wskazują również na wpływ opadów atmosferycznych na przenikanie zanieczyszczeń azotowych do wód ujęcia „Grotowice”. Można stwierdzić, iż ilość dni z opadem ma wpływ na wielkość zanieczyszczeń azotowych pojawiających się w badanych studniach zbiornika wód podziemnych. Natomiast wysokość opadów nie ma tak bezpośredniego wpływu [8].

Biorąc pod uwagę przedstawione uwarunkowania i wyniki analiz można wysunąć następujące wnioski:

1. Na pojawianie się w wodach ujęcia „Grotowice” zanieczyszczeń azotowych mogą mieć wpływ wszelakie zanieczyszczenia punktowe, liniowe oraz powierzchniowe. W celu przeprowadzenia dokładnej analizy wpływu należy monitorować stężenie omawianych zanieczyszczeń pochodzących z poszczególnych ognisk zanieczyszczeń.
2. Do utrzymania dobrej jakości wody konieczne jest utworzenie strefy ochronnej dla ujęcia. W celu wyznaczenia takiej strefy należy sporządzić model numeryczny uwzględniający budowę geologiczną, warunki hydrogeologiczne, planowaną wielkość poboru wody oraz istniejące zagospodarowanie terenu.
3. Uwzględniając istniejące zagospodarowanie terenu w strefie studni 6B (użytki rolne, zastoiska wodne) wskazane jest przeprowadzenie badań o większej częstotliwości w celu określenia stężeń związków azotowych w okresach roztopowych (wiosennych), jak również w czasie długotrwałych opadów deszczu.
4. Na obszarze najbliższej zabudowy mieszkaniowej należy uporządkować gospodarkę wodami opadowymi, tak aby do cieków powierzchniowych nie były odprowadzane niepodczyszczone ścieki z terenów dróg, chodników i placów przydomowych.

LITERATURA

- [1] DOWGIAŁŁO J., KLECKOWSKI A.S., MACIOSZYK T., RÓŻYCKI A. [red.], Słownik hydrogeologiczny, Dep. Geologii, Min. Środowiska, PIG, Warszawa, 2002.
- [2] VIRBA J. I ZAPOROZEC A. – *Guidebook on mapping groundwater vulnerability*, IAH Intern Contribution to Hydrogeology, v.16, Heise Verlag, Hannover, 1994 r., [w]: Mapa wrażliwości wód podziemnych na zanieczyszczenie, AGH, Kraków 2011.

- [3] KLECZKOWSKI A.S. [red.], 1990, *Mapa obszarów GZWP w Polsce wymagających szczególnej ochrony (z objaśnieniami) 1:500000*, AGH, Kraków 1990.
- [4] CIECKO P., I.IN., [pod kier.], *Raport o stanie środowiska w województwie małopolskim w 2010 roku*, WIOŚ, Kraków, 2011.
- [5] SŁODCZYK K., I.IN. [red.] *Ochrona środowiska w strefie ochrony ujęć wodnych Grotowice*, Politechnika Opolska, Opole 2001.
- [6] LANDWÓJTOWICZ A., RAK A., *Stan i prognoza zanieczyszczenia związkami azotowymi wody podziemnej ujęcia „Grotowice”*. Materiały VII Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo-Technicznej „Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody”, Gliwice, Politechnika Śląska, 2013, Vol. 3, s. 103-115.
- [7] KRYZA J., KRYZA H., KOŚCIAŃSKI R.K., *Gospodarowanie i zarządzanie zasobami wód podziemnych regionu opolskiego. GZWP - 333 (Trias Opolski)*, Aquator Sp. z o.o., Wrocław, Kruger Int.Cons.A.S., Kopenhaga, 1998.
- [8] LANDWÓJTOWICZ A., *Ocena wpływu opadów atmosferycznych na stan zanieczyszczeń azotowych wody ujęcia "Grotowice"*, Materiały z Konferencji Naukowej Doktorantów i Młodych Naukowców „Młodzi Dla Techniki 2013”, Politechnika Wrocławska, Płock, 2013.
- [9] *Aktualizacja Programu Ochrony Środowiska dla miasta Opola na lata 2012-2015 z perspektywą na lata 2016-2019*. Załącznik do Uchwały XXXIV/528/12 Rady Miasta Opola z dnia 29 listopada 2012 r.
- [10] *Charakterystyka ujęcia „Grotowice”* – materiał udostępniony przez WIK Sp. z o.o. w Opolu.
- [11] RAK, A. *Stan i prognoza rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń azotowych w wodach podziemnych Triasu Opolskiego*. Monografia red. H. Szymańska „Problemy ochrony zasobów wodnych w dorzeczu Odry - 2002”. PZITS, Szklarska Poręba, 2002, 810, 125-133.
- [12] RAK, A. *Wpływ powodzi 1997 roku na jakość wód podziemnych i systemu zasilania w wodę miasta Opola*. Materiały IV Konferencji Naukowo-Technicznej „Problemy oczyszczania ścieków i ochrony wód w dorzeczu Odry”, PZITS, Kudowa Zdrój, 1998, 5-6.
- [13] KRYZA, J. KRYZA, H. KLEŚTA, W. *Dodatek do dokumentacji hydrogeologicznej w celu ustanowienia strefy ochronnej ujęcia wody w utworach triasowych „Grotowice” koło Opola*. Aquator Sp. z o.o., Wrocław, 2012.
- [14] BIELECKA H., *Projekt stref ochrony ujęcia :Grotowice - Utrata” (studnie 1B, 3B i 6B)*, Proxima SA. Wrocław, 2001.
- [15] TWAROWSKI R. SZYKOWSKI A., GENDOLLA T., *Zanieczyszczenia opadów w dorzeczu Odry i ich znaczenie dla gospodarki wodnej*. [w]: Problemy oczyszczania ścieków w dorzeczu Odry. Materiały Konferencyjne, Polanica Zdrój.
- [16] Dyrektywa Rady 91/676/EWG z dnia 12 grudnia 1991 r. w sprawie ochrony wód podziemnych przed zanieczyszczeniami powodowanymi przez azotany pochodzenia rolniczego. Dz.U.UE L 375.
- [17] *Ustawa o nawozach i nawożeniu z dnia 10 lipca 2007 r. Dz.U. 2007 Nr 147 poz. 1033*.
- [18] CZYŻYK F., KOZDRAŚ M. *Wpływ nawożenia traw kompostem z osadów ściekowych na skład chemiczny odcieków z gleby* [w]: Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych. PAN, Warszawa 2003, Z.494 s.85-92.

INFLUENCE OF LAND USE ON THE CONTENT OF NITROGEN COMPOUNDS IN GROUNDWATER INTAKE "GROTOWICE"

This article analyzes the impact of land use on the area of water intake on the water quality intake "Grotowice" near Opole. The analysis of land use allowed for the identification of major risk factors for water quality. Based on studies was estimated factors which may constitute the greatest threat to groundwater. Despite the fact that the analysis of water quality intake shows a positive and last trend decrease in

the content of nitrogen pollution since 2008, the problem of contamination by nitrogenous compounds for the analyzed intake is still up to date. On the basis of the data presented in the article a direct impact on the state of spatial quality intake has been stated. Based on the conducted analysis, conclusions were formulated for further research were formulated.

Joanna LUDWICZAK, Marek KOZŁOWSKI*

SPIENIANIE ODPADOWYCH TWORZYW SZTUCZNYCH

W pracy zaprezentowano koncepcję ponownego wykorzystania odpadowych tworzyw sztucznych poprzez wytworzenie struktury komórkowej. Przedstawiono zasady tworzenia struktur komórkowych w materiałach pierwotnych oraz odpadowych na przykładzie polietylenu niskiej gęstości (LDPE), który jest jednym z najczęściej wykorzystywanych tworzyw polimerowych w przemyśle opakowaniowym. Proces porowania tworzyw sztucznych pozwala na uzyskanie materiałów o małej gęstości, co przynosi korzyści ekonomiczne oraz ekologiczne ze względu na oszczędność surowców. Zaprezentowano wyniki badań procesu porowania polietylenu z wykorzystaniem metody ciągłej. Określono wpływ ilości środka porującego (CBA) na gęstość, morfologię oraz wielkość komórek spienionego LDPE.

1. WSTĘP

Światowa produkcja tworzyw sztucznych w 2012 roku wyniosła 288 mln ton, co oznacza wzrost o 2,8% w odniesieniu do roku poprzedniego. Od wielu lat największym obszarem zastosowań tworzyw polimerowych jest sektor opakowaniowy, stanowiący 34,9% ogólnego zapotrzebowania na tworzywa sztuczne. Przemysł opakowań zdominowany jest przez butelki, folie, worki oraz różnego rodzaju pojemniki z polietylenu (PE), polipropylenu (PP), polistyrenu (PS) i poli(tereftalanu etylenu) (PET). Ilość wytworzonych odpadów w 2012 osiągnęła poziom ponad 25 milionów ton, z czego odpady opakowaniowe stanowią 62,2% wszystkich odpadów. W ciągu ostatnich pięciu lat zaobserwowano znaczący spadek ilości odpadowych tworzyw sztucznych składowanych na składowiskach, jednak wciąż składa się 38,1% odpadów. Aby osiągnąć w Europie cel „zero odpadów tworzyw sztucznych na składowiskach do roku 2020” należy stosować recykling tam, gdzie jest to tylko możliwe [5].

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, pl. Grunwaldzki 9, 50-377 Wrocław.

Jedną z metod zagospodarowania odpadów jest wytworzenie materiałów z tworzyw odpadowych, równocześnie nadając im nowe właściwości. Proces porowania umożliwia uzyskanie materiałów o strukturze komórkowej, o porach otwartych lub zamkniętych [2, 3, 6]. Korzyści płynące z wytworzenia struktury porowatej to głównie obniżenie masy gotowych produktów oraz zmniejszenie kosztów materiałowych. Do produkcji materiałów o strukturze komórkowej wykorzystuje się porofory chemiczne (CBA) lub fizyczne (PBA), będące źródłem gazu, który po rozpuszczeniu w polimerze, po dekompresji powoduje nukleację zarodków fazy gazowej oraz wzrost porów w matrycy polimerowej [1]. Materiały porowate stosowane są jako materiały biomedyczne, opakowania do żywności, części samochodowe i elementy samolotów o wysokiej wytrzymałości i dobrej izolacji akustycznej, sprzęt sportowy o zmniejszonej masie i dużą zdolnością pochłaniania energii [4].

Możliwość zagospodarowania nawet części odpadów poprzez wytworzenie materiałów o dobrych właściwościach izolacyjnych oraz niskiej gęstości pozwoli zarówno zmniejszyć ilość odpadów na składowiskach, jak również ograniczyć ilość surowców pierwotnych zużywanych do produkcji.

2. METODYKA BADAŃ

Do procesu wytłaczania porującego użyto polietylen niskiej gęstości LDPE Malen E FGAN 23, D-003 firmy Basell Orlen Polyolefins, przeznaczony jest do wytwarzania folii opakowaniowej o dobrej jakości i grubości powyżej 25 μm ; typowe właściwości badanego materiału przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Typowe właściwości LDPE Malen E FGAN 23, D-003

Właściwości	Metoda	Wartość
Gęstość	PN EN ISO 1872-2	0,922 g/cm ³
Wskaźnik szybkości płynięcia (MFR)	PN EN ISO 1872-2 (190 °C/2,16 kg)	0,70 g/10 min
Temperatura topnienia	PN EN ISO 1872-2	114 °C

Materiał odpadowy przygotowano przy użyciu wtryskarki BOY podczas 10 cykli przetwórczych w temperaturze 150-170-185-185-185 °C.

Do wytworzenia struktury porowatej użyto środek spieniający Hydrocerol CF firmy Clariant w ilości 0,5; 1,0; 2,0%.

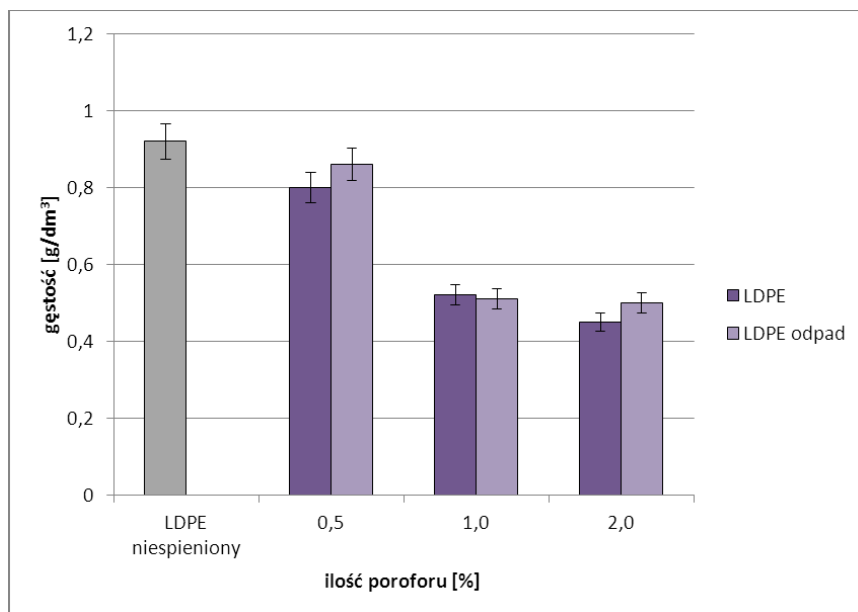
Proces porowania prowadzono metodą ciągłą przy użyciu wylączarki jednoślismkowej. Temperatura na poszczególnych strefach układu wynosiła 150-165-185-195-165 °C, prędkość wytłaczania 20 rpm. Otrzymano próbki o przekroju prostokątnym.

Gęstość materiałów badano metodą hydrostatyczną, stosując wagę WPB210/C/1 firmy Radwag.

Morfologię materiałów scharakteryzowano przy użyciu mikroskopu PZO Biolar PI przy powiększeniu ok. 60 razy. Próbki o grubości 0,1 mm do badań mikroskopowych przygotowano za pomocą mikrotomu.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

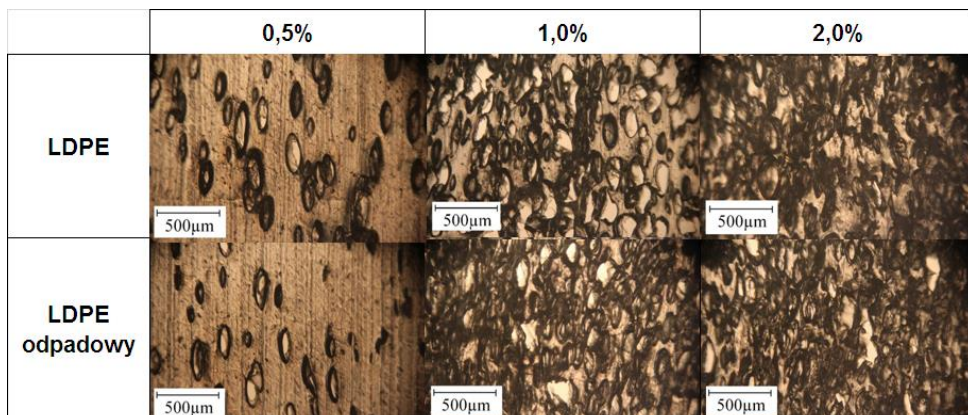
W celu określenia podatności polietylenu odpadowego do spieniania, oba materiały (pierwotny, odpadowy) poddano procesowi spieniania w tych samych warunkach. Ilość dodanego poroforu ma wpływ na gęstość LDPE, gęstość polietylenu zmniejsza się wraz ze wzrostem ilości CBA. Dodatek 0,5% środka porującego powoduje obniżenie gęstości, natomiast znaczne obniżenie gęstości w stosunku do polietylenu niespienionego ($0,92 \text{ g/dm}^3$) uzyskano stosując 1,0% oraz 2,0% poroforu (rys 1). Nie odnotowano znacznego wpływu 10-krotnego recyklingu na gęstość LDPE, wartości gęstości materiału odpadowego zbliżone do materiału pierwotnego (w zakresie błędu pomiarowego).



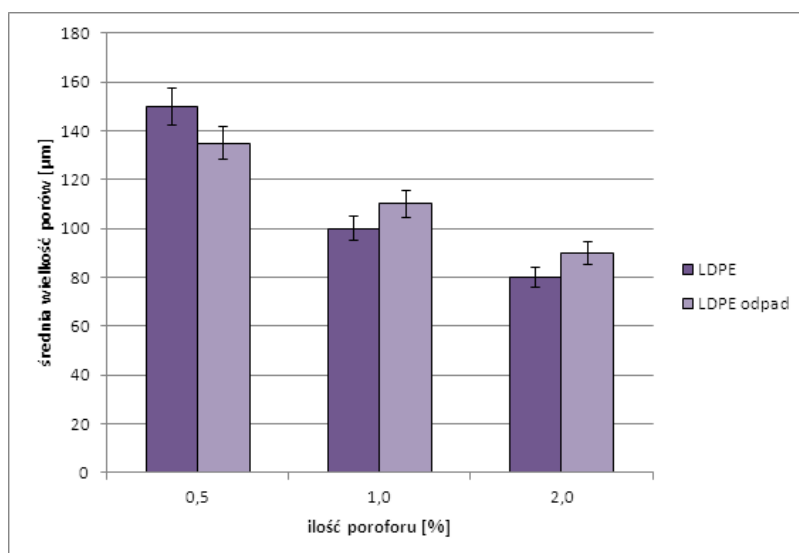
Rys. 1. Gęstość materiałów porowatych w zależności od ilości poroforu

Ilość środka porującego ma również wpływ na morfologię materiałów. Jak pokazano na rys. 2 ilość wytwarzanych porów zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości poroforu. Dodatek małej ilości (0,5%) środka porującego powoduje powstanie komórek w polietylenie, jednak zwiększenie zawartości do 1,0 oraz 2,0% CBA powoduje

powstanie struktury komórkowej o dużej ilości porów. Zdjęcia mikroskopowe uzyskane dla LDPE nie pokazują znacznych różnic w strukturze komórkowej materiału pierwotnego oraz odpadowego (rys. 2).



Rys. 2. Morfologia materiałów porowatych w zależności od ilości poroforu



Rys. 3. Morfologia materiałów porowatych w zależności od ilości poroforu

W materiałach spienianych przy użyciu 0,5% CBA odnotowano największą średnią wielkość porów. Większa ilość środka porującego (1,0; 2,0%) powoduje wytworzenie większej ilości komórek, sąsiadujące pory utrudniają wzajemny wzrost. Dodatek 1,0% CBA spowodował zmniejszenie wymiarów porów do ok. 100 µm, zawartość 2,0% poroforu umożliwia otrzymanie komórek o średnicy ok. 80 µm (rys. 3).

4. PODSUMOWANIE

Technologia wytłaczania porującego może być wykorzystywana do uzyskania polietylenu o strukturze komórkowej w materiałach pierwotnych oraz odpadowych.

Polietylen po 10 cyklach przetwórczych z powodzeniem może być poddawany procesowi porowania w warunkach niezmienionych w stosunku do polietylenu pierwotnego.

Możliwe jest uzyskanie materiałów o małej gęstości ($0,4 \text{ g/cm}^3$) za pomocą chemicznych środków porujących.

Wykazano wpływ ilości środka porującego na strukturę komórkową polietylenu pierwotnego oraz odpadowego.

LITERATURA

- [1] BALDWIN D.F., PARK C.B., SUH N.P., *An extrusion system for the processing of microcellular polymer sheets: Shaping and cell growth control*. Polymer Engineering & Science, 1996, Vol. 36, No 10, 1425–35.
- [2] KOZŁOWSKI M., *Lightweight Plastic Materials*. [w:] Thermoplastic Elastomers, El-Sonbati A. InTech; 2012. Pobrano z: <http://www.intechopen.com/books/thermoplastic-elastomers/lightweight-plastic-materials>.
- [3] KOZŁOWSKI M., KOZŁOWSKA A., FRĄCKOWIAK S., *Materiały polimerowe o strukturze komórkowej*. Polimery. 2010;55(10):726–39.
- [4] PARK C.B., SUH N.P., *Filamentary extrusion of microcellular polymers using a rapid decompressive element*. Polymer Engineering & Science, 1996, Vol. 36, No 1, 34–48.
- [5] PLASTICS – the Facts 2013, *An analysis of European latest plastics production, demand and waste date*. Pobrano z: <http://www.plasticseurope.co.uk>.
- [6] RODEHEAVER B.A., COLTON J.S., *Open-celled microcellular thermoplastic foam*. Polymer Engineering & Science. 2001, Vol. 41, No 3, 380–400.

FOAMING PROCESS OF PLASTICS WASTE

The paper presents the concept of re-use of plastics waste by forming a cellular structure. The principles of the formation of cellular structures of raw and waste materials, on the example of low density polyethylene (LDPE), which is one of the most widely used polymer in the packaging industry. Foaming process allows to obtain a low density materials, which brings ecological and economic advantages due to the saving of raw materials. The influence of the amount of foaming agent (CBA) on the density, cellular morphology and pores size of the foamed LDPE were presented.

Paulina ŁOBODZIN*, Jakub RAJEWSKI**

TRANSPORT JONÓW Cr(III) W UKŁADZIE Z DWUPRZENOŚNIKOWĄ MEMBRANĄ CIEKŁĄ

Przeprowadzono badania transportu jonów Cr(III) w układzie z dwuprzenośnikową immobilizowaną membraną ciekłą (SLM). Opracowano metodykę przygotowywania membrany ciekłej z dwoma przenośnikami. Do transportu jonów Cr(III) zastosowano mieszaninę przenośników Cyanex272 i D2EHPA. Stwierdzono, że efektywność procesu zależy od stosunku stężeń przenośników w fazie membranowej. Dodatek różnych ilości Cyanex272 do stałej ilości D2EHPA w membranie korzystnie wpływał na szybkość procesu. Lecz wydajność procesu dla tej mieszaniny nieznacznie obniżyła się. Znaczny wzrost szybkości wydzielania jonów Cr(III) zaobserwowano dla mieszaniny ze stałą ilością Cyanex272, a różnymi ilościami D2EHPA. Dodanie do membrany zawierającej 5% Cyanex272, 30% D2EHPA, pozwoliło na skrócenie czasu z 5 godzin (dla samego D2EHPA) do 1,5 godziny i umożliwiło usunięcie z roztworu ok. 98% jonów Cr(III).

1. WPROWADZENIE

Jednym z głównych zanieczyszczeń chemicznych wód są metale ciężkie i ich związki. Mają one zdolność kumulowania się w osadach dennych i są toksyczne dla organizmów żywych. Jednym z metali ciężkich jest chrom. Może on przyjmować stopnie utleniania od -2 do +6, jednak w środowisku naturalnym najczęściej występuje na +3 i +6 stopniu utlenienia. Pomimo stosowania wielu metod usuwania jonów chromu ze ścieków wciąż poszukuje się metod skuteczniejszych. Metodą, na którą zwrócono uwagę stosunkowo niedawno, jest przenoszenie jonów przez membranę ciekłą, głównie immobilizowaną – SLM (ang.: supported liquid membrane). Membrany ciekłe, dzięki realizacji transportu przenośnikowego, należą do grupy najskutecz-

* Instytut Technologii Eksploatacji Państwowy Instytut Badawczy w Radomiu, ul. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom

** Politechnika Warszawska, ul. Waryńskiego 1, Warszawa

niejszych technik selektywnego wydzielania metali z roztworów wodnych. Do najbardziej popularnych typów przenośników jonów metali należą: etery koronowe, związki fosforoorganiczne, aminy pierwszo-, drugo-, trzeciorzędowe oraz czwartorzędowe sole amoniowe.

Pierwowzorem dla układów membran była ekstrakcja. Procesy ekstrakcji przebiegają szybko, jednak wymagają dużych objętości ekstrahenta. Wady tej nie mają membrany ciekłe. Badania transportu Cr(III) przez immobilizowaną membranę ciekłą (SLM) przeprowadził Molinari i wsp. [1]. Stwierdzono, że odpowiedni stosunek o-ksylenu i nafty umożliwi stabilną pracę membrany, a dodatek przenośnika jonów (w tym przypadku DNNSA) zapewni dobre warunki pertracji.

Ochromowicz K., Apostoluk W. [2] stwierdzili, że istnieje pewna wartość stężenia przenośnika w membranie, które warunkuje najwyższą wydajność transportu. Ponadto na jakość procesu ma wpływ również forma jonu metalu w roztworze. Rozwiązaniem problemu może być tworzenie układów wykorzystujących mieszaninę przenośników charakteryzujących się powinowactwem do różnych form tego samego metalu.

Do tej pory niewiele jest doniesień literaturowych [3, 4] odnośnie zastosowania mieszaniny przenośników w membranach ciekłych. Wyniki te wskazują jednoznacznie, że membrana zawierająca odpowiednio dobrane składniki - przenośniki - wykazuje znacznie lepsze właściwości transportujące niż membrana z jednym przenośnikiem. Można postawić więc tezę, że zastosowanie mieszaniny przenośników umożliwi zwiększenie szybkości, wydajności oraz selektywności transportu jonów chromu przez membranę ciekłą. Użycie membrany ciekłej z dwoma przenośnikami do separacji Cr(III) z roztworów wodnych może zwiększyć efektywność i selektywność procesu.

Celem niniejszej pracy było zbadanie właściwości transportowych immobilizowanej membrany ciekłej z dwoma przenośnikami w odniesieniu do jonów Cr(III). W pracy zbadano wpływ składu mieszaniny przenośników kwasu di(2-etyloheksylo) fosforowego (D2EHPA) i kwasu bis(2,4,4-trimetylopentylo) fosfinowego (Cyanex272) na efektywność transportu jonów Cr(III) w układzie z immobilizowaną membraną ciekłą (SLM).

2. METODYKA BADAWCZA

Na podstawie analizy danych literaturowych [1-3] do badań wytypowano przenośniki zdolne do transportu chromu przez SLM. We wcześniejszych badaniach [5] wyznaczono stężenia przenośników, przy których transport chromu zachodził z największą wydajnością. Kolejnym etapem było opracowanie metodyki wytwarzania dwuprzenośnikowej membrany ciekłej przy zachowaniu stałej ilości w membranie jednego z przenośników.

Badania przeprowadzone były za pomocą zestawu przedstawionego w pracach [5, 6]. Stanowisko badawcze składało się z dwukomorowego cylindrycznego naczynia. Objętość obu komór wynosiła 130 cm^3 . Roztwory, zasilający o stężeniu $0,1 \text{ g/dm}^3$ Cr(III) (wodny roztwór chlorku chromu $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i odbierający (6 mol/dm^3 HCl) rozdzielala SLM o powierzchni $15,2 \text{ cm}^2$. Początkowe pH fazy zasilającej wynosiło 5. Podczas prowadzenia badań układ był termostatowany ($T=25 \pm 0,5^\circ\text{C}$). Do mieszania roztworów wodnych wykorzystano mieszadła mechaniczne (1200 obr./min).

Membranę stanowiła polimerowa, mikroporowata folia PTFE (Sartorius) nasycona roztworem mieszaniny przenośników z o-ksylenem (Fluka) i naftą oświetleniową (Dragon). Stosunek nafty do o-ksyleny wynosił 1:2. Krążek z folii PTFE immobilizowano w fazie organicznej przez 24 h. Nadmiar fazy organicznej usuwano i gotową membranę umieszczano pomiędzy komorami naczynia.

W badaniach jako przenośników użyto D2EHPA (Aldrich) oraz Cyanex272 (Cytec), które wykazują dobre właściwości ekstrahujące względem jonów Cr(III) [7-9].

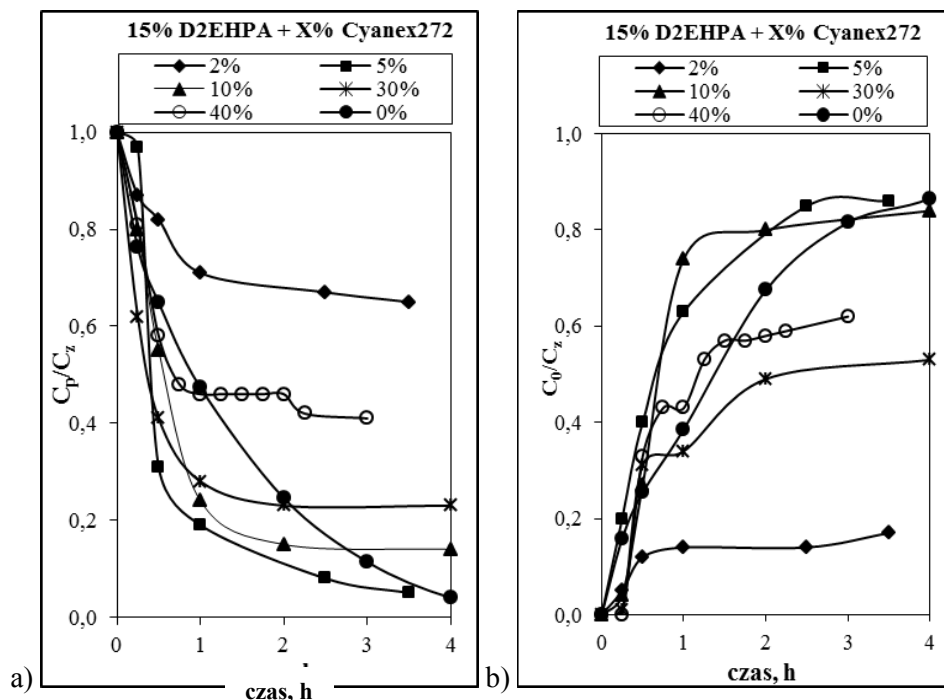
Z fazy zasilającej i odbierającej, w określonych odstępach czasowych, pobierano próbki do analizy o objętości 2 cm^3 . Zawartość chromu oznaczono metodą spektrofotometryczną z 1,5-difenylokarbazydem przy długości fali $\lambda=540 \text{ nm}$, po wcześniejszej mineralizacji próbek, w sposób opisany w normie PN-77/C-04604.02. Wartości strumienia jonów Cr(III) (J_0) oraz współczynnika wnikania (k) wyznaczono w sposób opisany w pracy [10].

3. WYNIKI BADAŃ

W membranach ciekłych dla określonego stężenia substancji transportowanej istnieje najkorzystniejsze stężenie przenośnika w membranie, przy którym transport jonów jest najbardziej wydajny [2, 8, 11]. Dla początkowego stężenia jonów chromu równego $0,1 \text{ g/dm}^3$ (takie stężenie chromu odnotowano w chromowym odcieku po garbowaniu skór) stężenie D2EHPA w membranie, dla którego stwierdzono największą wartość strumienia jonów Cr(III) ($J_0=4,598 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2\text{s}^{-1}$) wynosi 15%. W pierwszym etapie badań określono wpływ dodatku różnych ilości Cyanex272 na transport jonów Cr(III) przy zachowaniu stałej ilości D2EHPA. Wyniki przedstawiono na rys. 2, a wyznaczone na ich podstawie wielkości współczynników wnikania i strumieni jonów Cr(III) zestawiono w tabeli 1.

Wprowadzenie do membrany zawierającej 15% D2EHPA także Cyanex272 znacznie zwiększa szybkość wnikania i uwalniania jonów chromu w porównaniu do membrany z samym D2EHPA [5]. Nie poprawia to jednak efektywności przenoszenia chromu przez membranę. Dodatkowo, zwiększanie ilości Cyanex272 w membranie (powyżej 5%) powodowało spowolnienie procesu, o czym świadczy mniejsza wartość

strumienia (J_0) (tabela 1). Spowolnienie procesu mogło być spowodowane kumulowaniem się chromu w membranie [9].

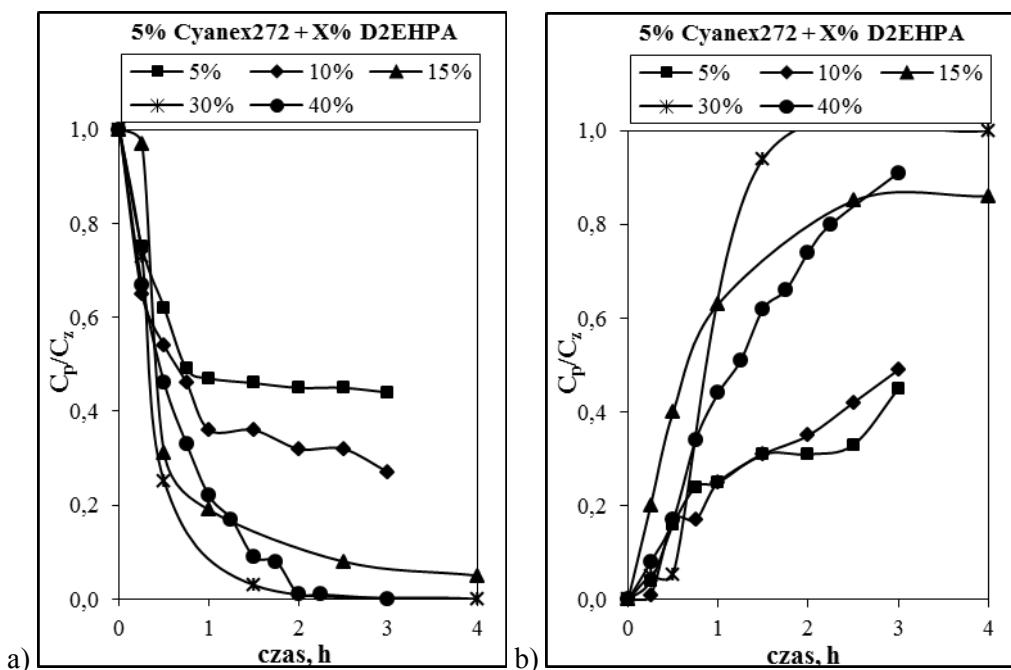


Rys. 1. Zmiana stężenia Cr(III) w czasie w fazie zasilającej (a) i odbierającej - 6M HCl (b) dla mieszaniny przenośników: 15% D2EHPA + X% Cyanex272. Początkowe stężenie $C_{Cr(III)}=0,1 \text{ g/dm}^3$; początkowe pH fazy zasilającej 5

Tabela 1. Parametry kinetyczne transportu Cr(III) w układzie zawierającym membranę z mieszaniną dwóch przenośników: 15% D2EHPA + X% Cyanex272 oraz 5% Cyanex + X% D2EHPA. C – stężenie przenośnika w membranie [%]; k - współczynnik wnikania [1/h]; J_0 – strumień jonów Cr(III) [$\times 10^{-5} \text{ mol/m}^2\text{s}$]

15% D2EHPA + X% Cyanex272					
C	2	5	10	30	40
k	1,515	0,846	0,409	0,350	0,359
J_0	0,848	5,761	2,787	2,384	2,446
5% Cyanex272 + X% D2EHPA					
C	5	10	15	30	40
k	0,296	0,445	0,846	2,409	1,587
J_0	2,014	3,028	5,761	16,402	10,804

Na podstawie wyników badań (rys. 1 i tabela 1) do dalszych analiz wybrano stężenie Cyanex272 równe 5%. Przy stałej zawartości Cyanex272 wprowadzano różne ilości D2EHPA. Analizując otrzymane wyniki (rys. 3) stwierdzono, że obecność dwóch przenośników w membranie: Cyanex272 stanowiący 5% objętości fazy membranowej i 30% D2EHPA, skraca czas procesu do ok. 1,5. godziny oraz zwiększa wydajność procesu do ok. 98-99%.



Rys. 2. Zmiana stężenia Cr(III) w czasie w fazie zasilającej (a) i odbierającej - 6M HCl (b) dla mieszaniny przenośników: 5% Cyanex272 + X% D2EHPA. Początkowe stężenie $C_{Cr(III)} = 0,1 \text{ g/dm}^3$, początkowe pH fazy zasilającej 5

Na podstawie zmian stężenia chromu w czasie wyznaczono współczynniki wnikań Cr(III) do membrany. Wartość strumienia jonów Cr(III) dla tej mieszaniny przenośników wzrosła trzykrotnie w porównaniu do samego D2EHPA (tabela 1). W tym przypadku obecność w membranie dwóch przenośników korzystnie wpływała na szybkość i wydajność transportu jonów chromu(III) w układzie z immobilizowaną membraną ciekłą SLM. Można to wyjaśnić tym, że wewnątrz membrany SLM cząsteczki D2EHPA będą ustawiać się w membranie warstwowo [12]. Odległości pomiędzy cząsteczkami przenośnika umożliwiają wykonywanie ruchów, dzięki którym D2EHPA przenosi transportowane jony. Drugi przenośnik, Cyanex272, będzie aktywny przy granicy membrany z fazą zasilającą. Z danych literaturowych [13] wynika, że

polarne części Cyanex272 skierowane są w kierunku fazy wodnej. Łańcuchy węglowodorowe zakotwiczone są w fazie organicznej. W związku z tym, cząsteczki Cyanex272 są aktywne na granicy faza wodna - faza organiczna i podczas ekstrakcji i tworzenia kompleksu z jonem metalu ta aktywność staje się mniejsza, obniża się napięcie powierzchniowe na granicy faz i kompleks dzięki temu przechodzi do fazy organicznej. Oznacza to, że w przypadku transportu dwuprzenośnikowego to Cyanex272 będzie wychwytywał i w większości wprowadzał jony chromu do membrany, gdzie w wyniku wytworzenia się przestrzennej molekuly z D2EHPA, będzie przekazywał jony metalu drugiemu przenośnikowi. D2EHPA, natomiast, odpowiedzialny będzie za transport wewnątrz membrany oraz w wyniku reekstrakcji będzie uwalniał cząsteczki transportowane do fazy odbierającej.

4. WNIOSKI

Wprowadzenie do fazy membranowej drugiego przenośnika poprawia parametry transportowe procesu. Jednak istotny wpływ na usuwanie Cr(III) mają rodzaj i stężenia przenośników w fazie membranowej. Gdy przy stałym stężeniu D2EHPA wprowadzano różne ilości Cyanex272 zaobserwowano wzrost szybkości transportu jonów metalu. Jednak całkowite usunięcie chromu z roztworu nie było możliwe.

W przypadku membrany z 5% Cyanex272 i różnymi ilościami D2EHPA również zauważono wzrost szybkości procesu. Wraz ze wzrostem stężenia drugiego przenośnika wzrastał efekt synergistyczny przenośników w membranie. Zauważono wzrost efektywności przenoszenia jonów Cr(III), jednak do pewnego progowego stężenia drugiego przenośnika (30% D2EHPA), po przekroczeniu którego wydajność spadała. Wartość strumienia jonów Cr(III) uzyskana dla mieszaniny zawierającej 5% Cyanex272 i 30% D2EHPA była ok. trzykrotnie większa od strumienia uzyskanego dla samego D2EHPA, a usunięcie jonów Cr(III) z roztworu zasilającego wynosiło ok. 98%.

LITERATURA

- [1] MOLINARI R., DRIOLI E., PANTANO G., *Stability and effect of diluents in supported liquid membrane for Cr(III), Cr(VI) and Cd(II) recovery*, Separation Science and Technology, 1989, 24, 1015-1032.
- [2] OCHROMOWICZ K., APOSTOLUK W., *Modelling of carrier mediated transport of chromium(III) in the supported liquid membrane system with D2EHPA*, 2010, 72, 112-117.
- [3] SUJOY BISWAS, PATHAK P.N., ROY S.B., *Carrier facilitated transport of uranium across supported liquid membrane using dinonyl-phenyl phosphoric acid and its mixture with neutral donors*, Desalination, 2012, 290, 74-82.

- [4] WOJCIECHOWSKI K., KUCHARZEK M., BUFFLE M., *Mechanism of Cu(II) transport through permeation liquid membranes using azacrown ether and fatty acid as carrier*, Journal of Membrane Science, 2008, 314, 152-162.
- [5] ŁOBODZIN P., RELIGA P., RAJEWSKI J., *Transport of Cr(III) through a supported liquid membrane*, Problemy Eksploatacji, 2013, 2, 177-186.
- [6] RELIGA P., RAJEWSKI J., ŚWIETLIK R., ŁOBODZIN P., *Rozdzielanie chromu (III/VI) w układzie z immobilizowaną membraną cieklą*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 2011, 50, 5, 96-97.
- [7] KOTAŚ J., STASICKA Z., *Chromium occurrence in the environmental and methods of its speciation*, Environmental Pollution, 2000, 107, 263-283.
- [8] MUHAMMAD IDIRIS SALEH, FAZLUL BARI MD, BAHRUDDIN SAAD, *Solvent extraction of lanthanum(III) from acidic nitrate-acetate medium by Cyanex272 in toluene*, Hydrometallurgy, 2002, 63, 75-84.
- [9] BUONOMENNA M.G., ORANGES T., MOLINARI R., DRIOLI E., *Chromium(III) removal by supported liquid membranes a comparison among D2EHPA, DNNSA and novel extractant as carriers*, Water Environment Research, 2006, 78, 69-75.
- [10] GAWROŃSKI R., RELIGA P., *Transport mechanism of chromium(III) through the unmixed bulk liquid membrane containing dinonylnaphthalenesulfonic acid as a carrier*, Journal of Membrane Science, 2007, 89, 187-190.
- [11] SARANGI K., REDDY B.R., DAS R.P., *Extraction studies of Cobalt(II) and Nickel(II) from chloride solutions using Na-Cyanex272.: Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex272 and their mixtures*, Hydrometallurgy, 1999, 52, 252-265.
- [12] CUSSLER E.L., ARIS R., BHOWN A., *On the limits of facilitated diffusion*, Journal of Membrane Science, 1989, 43, 149-164.
- [13] BISWAS R.K., SINGHA H.P., *Purified Cyanex272: Its interfacial adsorption and extraction characteristics towards iron(III)*, Hydrometallurgy, 2006, 82, 63-74.

TRANSPORT OF CR(III) IONS THROUGH MIXCARRIER LIQUID MEMBRANE

Transport of Cr(III) ions by mixcarrier supported liquid membrane (SLM) was studied. A method for preparing liquid membrane with two carriers was developed. A mixture of D2EHPA and Cyanex272 was used as a carrier. It was observed that the effectiveness of the process depends on the concentration ratio of carriers in liquid phase. The addition of various amounts of Cyanex272 to a constant quantity of D2EHPA increases the speed of the process. However, the efficiency of the process for this mixture decreased slightly. A significant increase was observed for the mixture with fixed number of Cyanex272 and different amounts of D2EHPA. The addition of 30% of D2EHPA to 5% Cyanex272 allowed to shorten the time from 5 to 1.5 hours and to remove ~98% of Cr(III) ions.

Justyna MAŁYSZKO *

CHARAKTERYSTYKA ICHTIOLOGICZNA W RZECE NYSY ŁUŻYCKA W WOJEWÓDZTWIE LUBUSKIM

Wędrowki ryb są warunkiem istnienia oraz koniecznością życia organizmów wodnych. Migracje te odbywają się na różne odległości. Biorą w nich udział wszystkie gatunki ryb. Diadromiczne gatunki ryb wędrują między wodami morskimi a śródlądowymi, natomiast gatunki ryb jednośrodowiskowych migrują na obszarze jednej rzeki. Najcenniejsze gatunki występowania ryb w województwie lubuskim związane jest z doliną Odry, Noteci oraz Warty. W dolinie Odry zachowane zostało urozmaicone środowisko pod względem ichtiologicznym. W dorzeczu Drawy oraz Płocicznej można napotkać na gniazda tarłowe łososia, co jest nie lada łatwym wyzwaniem do znalezienia w całym dorzeczu Odry. Dolina rzeki Nysy Łużyckiej charakteryzuje się bardzo dużą bioróżnorodnością. Ważnym aspektem jest występowanie i znaczne nagromadzenie rzadkich, ginących i pod ochroną różnych gatunków (piekielnica, różanka, czy minóg strumieniowy). Najcenniejszymi ichtiologicznie w regionie miejscami są bystre, wyżynne odcinki ze stałym naturalnym korytem oraz dużą czystością wody, która umożliwia występowanie wymagających gatunków ryb oraz minogów.

* Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Instytut Inżynierii Środowiska, pl. Grunwaldzki 24, 50-363 Wrocław

CHARACTERISTICS ICHTHIOLOGY OF THE FISHING IN THE RIVER NYSA ŁUŻYCKA IN LUBUSKIE

Walking fish are conditions for the existence and the necessity of living aquatic organisms. These migrations are held at different distances. Take part in them all species of fish. Diadromous fish species migrate between marine and inland waters, and fish species migrate to the area of one of the river. The most significant species for fish in Lubuskie is associated with the valley of the Oder and Warta, Noteć. In the valley of the Oder-preserved environment is varied in terms of ichthyology. In the basin of the Drawa and Płociczna you encounter on the nest spawning salmon, which is quite an easy challenge to find in the whole basin of the Oder. Nysa Łużycka river Valley is characterized by a very high biodiversity. An important aspect is the presence and significant accumulation of rare, endangered and under protection of various species (hellion, bitterling whether lamprey). The most valuable ichthyology in the region of interest are smart, upland sections with constant natural streambed and high purity water, which allows the occurrence of demanding fish and lampreys.

Marta MARCINKOWSKA*, Wojciech DOBICKI

BIOAKUMULACJA METALI CIĘŻKICH W TKANKACH RYB Z RZEKI BARYCZY

Zawartość metali ciężkich była analizowana u okoni (*Perca fluviatilis* L.) pochodzących z rzeki Baryczy odłowionych 2 listopada 2010 w okolicach Żmigrodu. Badaniom poddano tkankę mięśniową oraz organy: skrzela (łuki skrzelowe), wątroby, śledziony, przewody pokarmowe i gonady pobrane od 32 okoni w wieku od 2+ do 3+. Oznaczenia zawartości trzech metali ciężkich: miedzi, cynku i niklu wykonano metodą spektroskopii absorpcji atomowej za pomocą aparatu Varian SpectrAA FS220. Wyniki pozwoliły stwierdzić iż okonie z rzeki Baryczy i ich tkanki nie wykazują podwyższonych zawartości dla poszczególnych metali. Potwierdzono większe wchłanianie miedzi przez wątrobę, a najmniejsze przez mięśnie co jest korzystne pod względem wykorzystania tych ryb do celów konsumpcyjnych. Mięśnie były też tkanką o najmniejszej zawartości cynku i miedzi. Śledziona była odpowiedzialna za dużą kumulację miedzi i niklu, a małą dla cynku.

1. BIOAKUMULACJA METALI CIĘŻKICH W TKANKACH RYB Z RZEKI BARYCZY

1.1. WPROWADZENIE

Dolina Baryczy pod wieloma względami stanowi region unikatowy. Jej obszar należy do Natury 2000 (od Żmigrodu na zachodzie do okolic Przygodzic na wschodzie). Jest ostoją ptasią o randze europejskiej, a także obszarem wpisanym na listę obszarów Konwencji Ramsar. Barycz zasila pięć małych i pięć dużych kompleksów stawów rybnych (w sumie 130 stawów) wraz z otaczającymi łąkami, gruntami ornymi, mokradłami i lasami [22].

Zawartość metali ciężkich w tkankach ryb jest efektem ich pobrania w trakcie życia ryby w dwojaki sposób: jako kumulacja z otaczającego środowiska (wody) oraz

* Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul. C.K. Norwida 25/27, 50-375 Wrocław

poprzez przyjęcie metali wraz z pokarmem. W warunkach naturalnych obie drogi wnikania metali zachodzą równocześnie, a końcowy efekt w postaci stężenia pierwiastka w tkance jest funkcją ilości przyjętego metalu, współczynnika wchłaniania dla danej tkanki i tempa procesów eliminacji metali z organizmu. Bioakumulacja u różnych gatunków ryb zachodzi ze swoistą intensywnością, a także zmienia się w trakcie życia ryby. Mniejsze i młodsze ryby akumulują więcej metali niż większe i starsze z powodu szybszego wzrostu i metabolizmu [10].

Ryby drapieżne będące na szczycie piramidy troficznej czasami kumulują duże ilości metali ciężkich co może stwarzać poważne zagrożenie dla ludzi jako konsumentów. Z tego powodu mogą być biowsaźnikami jakości wód.

Bioakumulacja metali ciężkich w różnych tkankach ryb zależy od wielu czynników [1, 5, 17].

Celem badań było określenie zawartości wybranych metali ciężkich (Cu, Ni, Zn) w poszczególnych tkankach (skrzela, gonady, wątroby, przewody pokarmowe (żołądek plus jelito), śledziony, mięśnie) u okoni z rzeki Baryczy.

1.2. MATERIAŁ I METODY

Zawartość metali ciężkich była analizowana u okoni (*Perca fluviatilis* L.) pochodzących z rzeki Baryczy odłowionych 2 listopada 2010 w okolicach Żmigrodu. Po odłowieniu okonie zostały zważone (g), zmierzone [długość całkowita- Lt (mm)] i pobrano od nich łuski. Wiek ryb ustalono metodą odczytów wstecznych [9]. Badaniom poddano tkankę mięśniową oraz organy: skrzela (łuki skrzelowe), wątroby, śledziony, przewody pokarmowe i gonady pobrane od 32 okoni w wieku od 2+ do 3+. Mięsień pobrano z części grzbietowej i usunięto z niego skórę. Tkanki po wypreparowaniu płukano w wodzie destylowanej, osuszano. Usunięto treść z przewodu pokarmowego. Próbki mineralizowano techniką mikrofalowego roztwarzania „na mokro” z kwasem azotowym (65% HNO₃) w wysokociśnieniowym, zamkniętym piecu mikrofalowym MARS-5 firmy CEM (USA). Oznaczenia zawartości trzech metali ciężkich: miedzi, cynku i niklu wykonano metodą spektroskopii absorpcji atomowej za pomocą aparatu Varian SpectrAA FS220.

Dokładność analizy weryfikowano przy pomocy certyfikowanego materiału odniesienia DOLT-2 (wątroba rybia) i DORM-2 (mięśnie ryby)- National Research Council of Canada Institute for National Measurement. Wartości certyfikowane dla wykorzystanych materiałów referencyjnych wynosiły: Cr 0,370 ± 0,08; Zn 85,8 ± 2,5; Pb 0,22 ± 0,02; Cd 20,8 ± 0,5; Cu 25,8 ± 1,1. Natomiast wartości oznaczone wynosiły: Cr 0,369 ± 0,07; Zn 85,60 ± 2,19; Pb 0,21 ± 0,06; Cd 20,47 ± 0,37; Cu 25,76 ± 0,98 (6 powtórzeń dla naważek 0,9 g). Precyzja metody rozumiana jako stopień zgodności wyników wielokrotnych analiz tej samej próbki wynosiła do 5 %.

Wyniki podano w przeliczeniu na mg·kg w mokrej masie. Ogólnie przebadano 192 próbki tkanek i uzyskano 576 wyników. Wyniki poddano analizie i podano w formie

średnich, odchyłeń standardowych, wartości minimalnych i maksymalnych policzonych za pomocą programu Excel. Do analizy statystycznej wykorzystano Statistica 10.0 – analiza wariancji jednoczynnikowej dla różnic w kumulowaniu metali w tkankach oraz testu U Manna-Whitneya dla wykazania różnic w kumulowaniu w zależności od płci.

1.3. WYNIKI

Organami, które zakumulowały w sumie najwięcej badanych metali były gonady i wątroby (odpowiednio średnio 27,78 mg·kg i 25,83 mg·kg), a w dalszej kolejności przewód pokarmowy (średnio 23,44 mg·kg), skrzela (średnio 22,62 mg·kg), śledziony (14,29 mg·kg) i mięśnie (7,04 mg·kg) Wyniki oznaczeń trzech metali w organach badanych okoni zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Stężenia metali ciężkich w organach 32 okoni z rzeki Baryczy [mg*kg m.m.]

		32 OKONIE			
		średnia	SD	min	max
Cu	skrzela	1,15	0,46	2,71	0,79
	wątroba	2,60	0,47	3,43	1,74
	gonady	1,52	1,37	6,60	0,76
	mięśnie	0,79	0,17	1,16	0,63
	przewód pokarmowy	0,99	0,17	1,36	0,76
	śledziony	2,31	0,66	3,09	1,28
Ni	skrzela	0,88	0,52	0,30	2,04
	wątroba	1,66	0,58	1,04	3,09
	gonady	1,35	1,15	0,59	5,47
	mięśnie	1,06	0,22	0,74	1,67
	przewód pokarmowy	0,33	0,23	0,02	0,76
	śledziony	2,86	1,17	1,17	4,42
Zn	skrzela	20,60	3,21	15,77	29,25
	wątroba	21,57	2,47	17,03	26,90
	gonady	24,91	23,06	7,81	107,83
	mięśnie	5,20	0,63	4,08	6,11
	przewód pokarmowy	22,12	2,02	17,85	26,97
	śledziony	9,12	2,39	5,32	12,98

Tabela 2. Stężenia metali ciężkich w organach 32 okoni z rzeki Baryczy [mg•kg m.m.] z podziałem na samce i samice

		SAMCE				SAMICE			
		średnia	SD	min	max	średnia	SD	min	max
Cu	skrzela	1,32	0,70	0,79	2,71	1,05	0,16	0,82	1,37
	wątroba	3,01	0,46	2,26	3,43	2,35	0,27	1,74	2,67
	gonady	0,91	0,26	0,76	1,47	1,88	1,62	1,11	6,60
	mięśnie	0,78	0,16	0,65	1,11	0,79	0,18	0,63	1,16
	przewód pokarmowy	1,04	0,20	0,76	1,36	0,96	0,15	0,81	1,27
	śledziona	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	skrzela	0,94	0,70	0,30	2,04	0,84	0,40	0,44	1,70
	wątroba	1,89	0,72	1,04	3,09	1,52	0,42	1,22	2,68
	gonady	0,87	0,26	0,59	1,41	1,55	1,38	0,80	5,47
	mięśnie	1,16	0,28	0,82	1,67	1,00	0,16	0,74	1,26
	przewód pokarmowy	0,45	0,21	0,02	0,68	0,26	0,22	0,02	0,76
	śledziona	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	skrzela	22,09	3,43	19,19	29,25	19,70	2,78	15,77	24,66
	wątroba	23,60	2,28	20,43	26,90	20,36	1,67	17,03	23,48
	gonady	9,48	1,01	7,81	10,93	34,17	25,03	22,05	107,83
	mięśnie	5,23	0,70	4,28	6,08	5,18	0,61	4,08	6,11
	przewód pokarmowy	21,56	1,61	19,88	24,00	22,45	2,20	17,85	26,97
	śledziona	-	-	-	-	-	-	-	-

* brak danych ze względu na małe śledziony. Mineralizacja śledzion od trzech osobników wchodząca w skład jednej próbki

Tabela 3. Wykazane różnice statystyczne w kumulowaniu metali w tkankach w zależności od płci

	miedź	nikiel	cynk
skrzela	-	-	+
wątroba	++	-	++
gonady	++	+	++
mięśnie	-	-	-
przewód pokarmowy	-	+	-

- brak różnic statystycznych

+ istotne różnice statystyczne

++ wysoko istotne różnice statystyczne

Wątroba, gonady i skrzela kumulowały metale w następującej kolejności:

$$\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni}$$

Śledziona i mięśnie kumulowały metale ciężkie w kolejności:

$$\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu}$$

Przewód pokarmowy posiadał odmienną kolejność kumulacji metali ciężkich:

$$\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni}$$

MIEDŹ (CU)

Stwierdzono większą kumulację miedzi w wątrobach i śledzionach niż w gonadach, skrzelach, mięśniach i przewodach pokarmowych (różnice wysoko istotne w teście Dukana). Jednocześnie stwierdzono istotne różnice w kumulacji miedzi między wątrobą, a śledzioną. Największa zawartość miedzi w wątrobie wynika z roli detoksykacyjnej jaką pełni w organizmie. Gonady kumulowały więcej miedzi niż mięśnie i przewody pokarmowe (różnice wysoko istotne). Mięśnie i przewody pokarmowe kumulowały zbliżone i najniższe ilości Cu (brak istotnych różnic w teście Duncana). Rysunek 1 przedstawia zawartości miedzi dla poszczególnych tkanek.

NIKEL (NI)

Największe zawartości niklu stwierdzono w śledzionach. Są to różnice wysoko istotne w porównaniu do pozostałych tkanek. Przewody pokarmowe zawierały wysoko istotnie mniejsze zawartości niklu w porównaniu ze śledzioną, mięśniami, gonadami, wątrobą, a istotne w porównaniu ze skrzelami. Wątroba skumulowała istotnie więcej niklu niż mięśnie. Skrzela zawierały wysoko istotnie mniejsze ilości Ni niż wątroba a istotne niż gonady. Rysunek 2 przedstawia zawartości niklu w poszczególnych tkankach ryb.

CYNK (ZN)

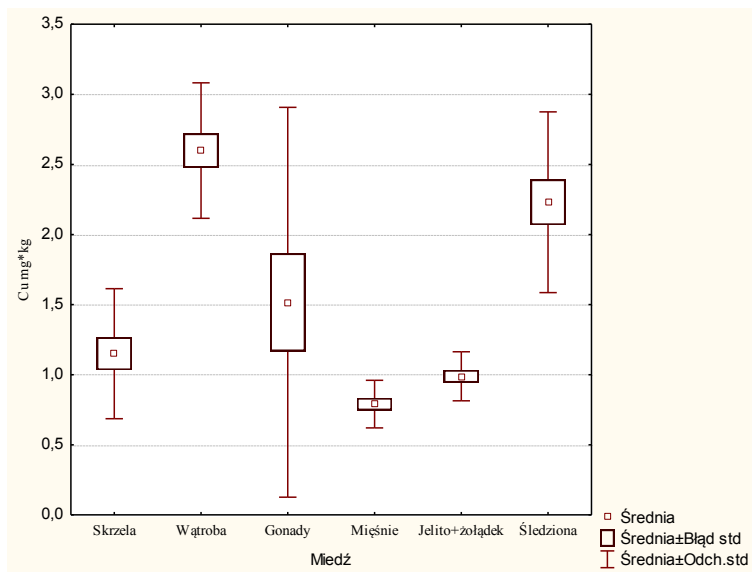
Mięśnie i śledziona skumulowały wysoce istotnie mniejsze zawartości cynku w porównaniu do skrzeli, wątrób, gonad i przewodów pokarmowych. Jednocześnie stwierdzono brak różnic w kumulacji cynku dla skrzeli, wątrób, gonad i przewodów pokarmowych. Rysunek 3 przedstawia zawartości cynku w poszczególnych tkankach ryb.

2. DYSKUSJA

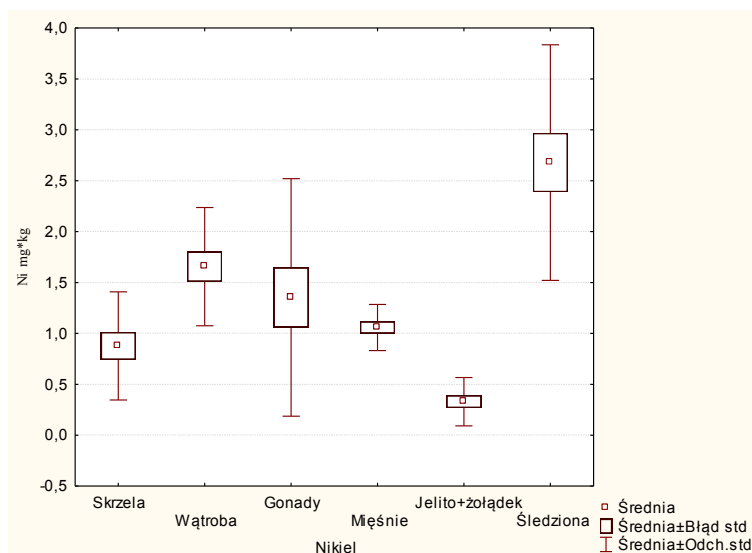
Jak podaje Kabata-Pendias [11] wątroba gromadzi największe ilości miedzi, a najmniejsze jej zawartości stwierdza się w mięśniach. W rybach rzek zanieczyszczonych stwierdza się zawartości niklu na poziomie przewyższającym 10 ppm świeżej masy. Obecność niklu w organach mięsnych obniża poziom cynku. Cynk znajduje się w różnych tkankach organizmów zwierzęcych na poziomie 10-200 ppm.

Okonie z rzeki Baryczy poddane badaniom posiadały podobne zawartości miedzi w skrzelach i mięśniach, a także cynku w mięśniach i wątrobie w porównaniu do karpia

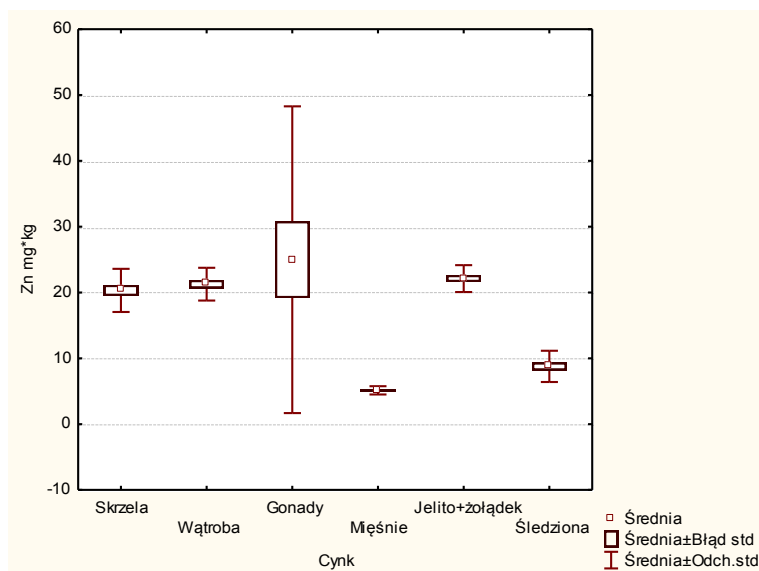
ze stawów w dolinie Baryczy [7]. Karpie ze stawów z tego samego rejonu posiadały jednak mniej miedzi w wątrobie i więcej cynku w skrzelach. Ryby konsumpcyjne z Dolnego Śląska (w tym okonie) posiadają podobne zawartości cynku i miedzi w mięśniach oraz cynku w wątrobie. Skrzelą tych ryb kumulują więcej cynku, a mniej miedzi, a wątroba posiada mniejsze zawartości miedzi [20].



Rys.1. Zawartości miedzi w tkankach pobranych od okoni (mg·kg)



Rys.2: Zawartości niklu w tkankach pobranych od okoni (mg·kg)



Rys. 3. Zawartość cynku w tkankach pobranych od okoni (mg·kg)

Jak podaje Protasowicki i inni [16] okonie z górnego biegu Odry w rejonie Wrocławia posiadają więcej miedzi w mięśniach i skrzelach, a znacznie wyższe w wątrobie. Stwierdzono również znacznie wyższe zawartości cynku w ww tkankach. Okonie z dolnego biegu Odry posiadają natomiast mniej miedzi w wątrobie i skrzelach.

Okonie i sandacze z jeziora Wojnowskiego charakteryzują się mniejszymi zawartościami miedzi w mięśniach i skrzelach, a większymi w wątrobie. Niklu natomiast jest więcej w skrzelach, a mniej w mięśniach i wątrobie u tych ryb. Sandacze posiadają więcej cynku w skrzelach, mięśniach i wątrobie [6, 13].

Polechoński i inni [14] podają podobne zawartości miedzi w tkankach okoni (wątroba, skrzela, mięśnie), ale mniejsze cynku w wątrobie i skrzelach, a większe w mięśniach.

Prace badawcze potwierdzają, że mięśnie kumulują mniejsze ilości miedzi i cynku niż inne tkanki [19,8,3].

Okonie przebadane przez Staniskienė B. i in. [18] na Litwie posiadają większe zawartości cynku i niklu w mięśniach, wątrobie, skrzelach i jelicie. Mniejsze zawartości stwierdzono tutaj dla miedzi w mięśniach i wątrobie, a podobne dla zawartości w skrzelach i jelicach.

Okonie z Baryczy posiadają mniejsze zawartości miedzi, niklu i cynku w mięśniach i skrzelach w porównaniu z okoniami ze zbiorników śródlądowych badanych przez Klavins M. i in. na Łotwie [12]. Zauważono tu podobne zawartości w.w. metali w wątrobie.

Berninger K. i Pennanen J. [2] badający okonie w jeziorach Finlandii stwierdzili większe zawartości cynku w mięśniach i wątrobie. Okonie ze zbiornika Novosibirsk i z okolic tamy na rzece Ob [15] posiadają mniejsze zawartości niklu w mięśniach, a podobne zawartości miedzi i cynku w tej tkance.

Okonie ze zbiorników z rejonu wydobycia żelaza [21] posiadają mniej niklu w wątrobie i mięśniach, ale więcej miedzi i cynku w tych tkankach. Podobne wartości stwierdzono dla miedzi w mięśniach.

3. WNIOSKI

1. Okonie z rzeki Baryczy i ich tkanki nie wykazują podwyższonych zawartości dla poszczególnych metali.
2. Potwierdzono większe wchłanianie miedzi przez wątrobę, a najmniejsze przez mięśnie, co jest korzystne pod względem konsumpcyjnym tych ryb.
3. Śledziona jest odpowiedzialna za dużą kumulację miedzi i niklu, a małą dla cynku.
4. Mięśnie są tkanką o najmniejszej zawartości cynku i miedzi.

LITERATURA

- [1] BADSHA K.S., GOLDSPINK C.R. (1982): *Preliminary observations on the heavy metal content of four species of freshwater fish in NW England*. I. Fish Biol., 21, 251-267.
- [2] BERNINGER K., PENNANEN J. (1994) Heavy metals in Perch (*Perca fluviatilis* L.) from two acidified lakes in the Salpausselka esker area in Finland. *Water, Air, and Soil Pollution* 81: 283-294
- [3] BERNINGER K., PENNANEN J. (1995): *Heavy metals in perch (Perca fluviatilis L.) from two acidified lakes in the Salpausselkä Esker area in Finland*. *Water Air Soil Pollut*, 82,283-294.
- [4] *Bioakumulacja metali ciężkich w organach karpia*. Zesz. Nauk. AR Wroc., Zoot. LI, 501, 57-61.
- [5] DOBICKI W. (1990): *Fish contamination with heavy metals in water-bearing area in Wrocław*. Zesz.Nauk. AR Wroc. Zoot., 32 (182): 127-135 (in Polish)
- [6] DOBICKI W., POLECHOŃSKI R. (2003): *Relationship between age and heavy metal bioaccumulation by tissues of four fish species inhabiting Wojnowskie Lakes*. *Acta Scientiarum Polonorum Piscaria*, 2(1), 27-44.
- [7] DOBICKI W., POLECHOŃSKI R., KOWALSKA-GÓRALSKA M., POKORNY P. (2004):
- [8] FALANDYSZ J. (1992): *Metal content in the muscular tissue and liver of perch Perca fluviatilis from the Gdańsk Bay*. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 25(4), 333-335 (in Polish)
- [9] HEESE T. (1992) *Optymalizacja metody określania tempa wzrostu ryb za pomocą odczytów wstecznych*. Monografia Wydziału Inżynierii Łodowej i Sanitarnej nr 42, Koszalin
- [10] JEZIERSKA B., WITESKA M. (2001): *Metal toxicity to fish*. Univ. of Podlasie, Monografie 42. Wyd. Akad. Podlaskiej Siedlce
- [11] KABATA-PENDIAS

- [12] KŁAWINS M., POTAPOVICS O., RODINOV V. (2008) *Heavy Metals in Fish from lakes in Latvia: Concentrations and Trends of Changes*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology
- [13] POLECHOŃSKI R., DOBICKI W. (2001): *Accumulation of heavy metals (Pb, Hg, Cd, Cr, Ni, Cu, Zn) In fish tissues of predominant species in ichtiofauna from Wojnowskie Lakes*. Pol.Jurnal. of Environmental Studies, vol.11, Supplement I- ECO- MED, 5-9
- [14] POLECHOŃSKI R., SZULKOWSKA-WOJACZEK E., DOBICKI W., KOWALSKA-GÓRALSKA M., POKORNY P., SENZE M. (2006): *Bioaccumulation of zinc and copper in hydrobiont of Slawa lake*. Chemistry for Agriculture, vol. 7, 571-575.
- [15] POPOV P.A., VIZER A.M, ANDROSOVA N.V (2012) *Metal content in muscular tissue of commercially important fish from Novosibirsk Reservoir and near dam on Ob' river*. Contemporary Problems of Ecology, Vol. 5, No. 4, 352-355.
- [16] PROTASOWICKI M., CIERESZKO W., PERKOWSKA A., CIEMNIAK A., BOCHENEK I., BRUCKA-JASTRZĘBSKA E., BIACHUTA J. (2007): *Metale ciężkie i chlorowane węglowodory w niektórych gatunkach ryb z rzeki Odry*. Rocznik Ochrony Środowiska, Tom 9, 95 – 105.
- [17] RADWAN S., KOWALIK W., KORNIJÓW R. (1990): *Accumulation of heavy metals in a lake ecosystem*. Sci. Total Environ., 96, 121-129.
- [18] STANISKIENE B., MATUSEVICIUS P., BUDRECKIENE R., SKIBNIEWSKA K.A. (2006) *Distribution of heavy metals in tissues of freshwater fish in Lithuania*. Polish J. of Environ. Stud. Vol. 15, No. 4 (2006), 585-591
- [19] SZULKOWSKA-WOJACZEK E., MAREK J., DOBICKI W., POLECHOŃSKI R. (1992): *Heavy metals in pond environment*. Zesz. Nauk. AR Wroc. Zoot. XXXVII, 218, 7-25 (in Polish)
- [20] SZULKOWSKA-WOJACZEK E., POLECHOŃSKI R., DOBICKI W. (2006): *Metale ciężkie w rybach konsumpcyjnych z Dolnego Śląska*. Mat. Konferencyjne „Promocja hodowli ryb słodkowodnych w południowej Polsce”.
- [21] TKATCHEVA V., HOLOPAINEN I.J., HYVARINEN H. (2000), *Heavy metals in Perch (Perca fluviatilis) from the Kostomuksha region (North-western Karelia, Russia)* Boreal Environment research 5, 209-220.
- [22] www.obszary.natura2000.pl

BIOACCUMULATION OF HEAVY METALS IN TISSUES OF FISH FROM THE RIVER BARYCZ

Concentration of heavy metals was analyzed in perch from the Barycz river caught on the 2nd of November 2010 near Żmigród. The analysis was conducted using muscle tissue and the following organs: gills (gill arch), livers, spleen, intestine duct and reproduction organs taken from 32 fish between 2+ and 3+ years old. Concentration of three heavy metals such as copper, zinc and nickel was performed using atomic absorption spectrometry and Varian SpectraAA FS220 equipment. Obtained results indicate that perch from the Barycz river and their tissues do not reveal elevated level of individual metals. Higher intake of copper in the liver and the lowest muscles intake was showed. It proves beneficial when using these fish in consumption. Muscles were also the tissue with the lowest content of copper and zinc. Spleen was responsible for high cummulation of copper and nickel and low for zinc.

Marcin MAZURCZAK, Izabela SÓWKA*

STAN POSZUKIWAŃ GAZU ŁUPKOWEGO W POLSCE

Celem pracy był przedstawienie stanu wiedzy na temat poszukiwań gazu ziemnego z łupków w Polsce. W artykule przedstawiono najważniejsze dane dotyczące ilości i obszaru wykonywanych wierceń. Opisano również zmiany w prawie ochrony środowiska, które mają celu przyspieszenie tempa realizowanych zadań związanych z poszukiwaniem gazu z łupków. Dodatkowo, dokonano krótkiego opisu wpływu realizowanych prac na środowisko naturalne z uwzględnieniem roli nadzoru poszczególnych organów państwa.

1. WSTĘP

Jak najszybsze rozpoczęcie wydobycia gazu ziemnego z łupków jest jednym z najważniejszych priorytetów rządu w obszarze polityki energetycznej. Pomimo zaangażowania polskich władz w ostatnim roku drastycznie spadło tempo realizowanych prac rozpoznawczych. Rozpoczęcie przemysłowego wydobycia gazu ziemnego z łupków było możliwe w Stanach Zjednoczonych m.in. dzięki odpowiednio skonstruowanemu prawu. Polska w ostatnich miesiącach podążyła drogą wyznaczoną przez władze w Waszyngtonie.

Pomimo tego, że bardzo wiele w ostatnich latach mówi się o zakresie i wynikach realizowanych prac rozpoznawczych w kraju panuje obecnie chaos informacyjny w tym zakresie. W artykule przedstawiono zatem najważniejsze dane dotyczące ilości wykonywanych wierceń, przyznanych koncesji oraz stanu wiedzy polskich organów na temat wpływu zrealizowanych poszukiwań gazu ziemnego z łupków na stan jakości środowiska naturalnego.

* Politechnika Wroclawska, Zakład Ekologii, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wroclawska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław,

2. PROCES KONCESJONOWANIA POSZUKIWAŃ GAZ ZIEMNEGO Z ŁUPKOW W POLSCE

Właścicielem złóż gazu ziemnego, ropy naftowej i innych surowców znajdujących się na terenie Polski jest Skarb Państwa [16]. Oznacza to, że podmioty, które są zainteresowane ich wydobyciem muszą otrzymać stosowne pozwolenie na realizację swoich założeń. Organem odpowiedzialnym za jego wydanie jest Ministerstwo Środowiska.

Pierwsze pozwolenia na poszukiwanie i rozpoznanie złóż gazu ziemnego z łupków zostały wydane w Polsce w 2001 roku. Koncesje otrzymał krajowy monopolista – Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo. Spółka jednak przez kolejne lata nie inwestowała w rozpoznanie tych złóż. Ożywienie na polskim rynku spowodował dopiero raport U.S. American Energy Information Administration, który oszacował polskie złoża gazu łupkowego na ponad 5 bln. m³ [15]. Obecnie poszukiwania tego surowca są prowadzone na obszarze 95 koncesji [7]. Pomimo tego, że w latach 2010-2014 kilka firm zrezygnowało z poszukiwań gazu z łupków w Polsce, na pozytywne rozstrzygnięcie czeka 41 wniosków koncesyjnych [4].

W przypadku węglowodorów, w tym gazu ziemnego z łupków, w polskim prawodawstwie wyróżnia się dwa rodzaje koncesji: na poszukiwanie lub/i rozpoznanie oraz na wydobycie kopalin ze złoża [16].

W pierwszej kolejności przedsiębiorstwu przyznawana jest koncesja na poszukiwanie lub/i rozpoznanie złóż. Dopiero po zlokalizowaniu złoża podmiot nabywa prawo do wydobycia zlokalizowanego złoża. Oba rodzaje koncesji są przyznawane na podstawie przetargu, a czas obowiązywania zgody na prowadzenie prac nie może być krótszy niż 3 lata i nie dłuższy niż 50 lat. Średni czas obowiązywania koncesji, które zostały już wydane to 5 lat [7], co oznacza, że w kolejnych miesiącach coraz więcej firm będzie się ubiegać o przedłużenie koncesji, które są w ich posiadaniu (tabela 1).

Tabela 1. Liczba ulegających wygaśnięciu koncesji na poszukiwanie i rozpoznanie gazu ziemnego łupków w określonym roku [7]

Rok	2013	2014	2015	2016	2017
Ilość koncesji ulegających wygaśnięciu	19	45	20	16	5

Obecnie obowiązujące przepisy dotyczące trybu przyznawania koncesji są niezgodne z prawem Unii Europejskiej oraz w opinii rządu i ekspertów nie gwarantują możliwości wpływania przez państwo na poziom i tempo wydobywania gazu ziemnego i ropy naftowej [9]. W połowie czerwca 2012 roku Ministerstwo Środowiska przedstawiło propozycje zmian do ustawy 'Prawo geologiczne i górnicze'. Najważniejsze elementy projektu obejmują: wprowadzenie jednej koncesji na poszukiwanie i wydobycie gazu ziemnego i ropy naftowej (przy czym udział w przetargu na tę koncesję będzie poprzedzony kwalifikacjami), wprowadzenie udziału inwestora państwowego w postaci Narodowego Opera-

tora Kopalni Energetycznych (NOKE) w każdej koncesji rozpoznawczej i wydobywczej, wprowadzenie udogodnień dla inwestorów, m.in. liberalizacji wymogów koncesyjnych dla badań geofizycznych przy poszukiwaniu węglowodorów, uproszczenie oraz doprecyzowanie przepisów środowiskowych dla przedsiębiorców [6].

3. STAN PRAC ROZPOZNAWCZYCH DOTYCZĄCYCH GAZU Z ŁUPKÓW W POLSCE

Pierwsze wiercenia w poszukiwaniu gazu ziemnego z łupków miały miejsce w Polsce w 2010 roku. Wtedy firmy wykonały jedynie 3 odwierty rozpoznawcze. Tempo prac poszukiwawczych wzrastało w kolejnych latach. W 2011 roku firmy wykonały ich 11, w 2012 roku 24, a w 2013 roku 12. Według danych Ministerstwa Środowiska z 2.12.2013 roku w trakcie wierceń było 6 otworów, a w planach było wykonanie kolejnych 4 [8].

Obszarem, gdzie koncentruje się największa aktywność firm poszukiwawczych jest Pomorze. Do tej pory w województwach pomorskim i kujawsko-pomorskim wykonano 25 odwiertów (tabela 2). Drugim pod względem tempa realizowanych działań jest województwo lubelskie. Do tej pory firmy wykonały na tym obszarze 16 odwiertów rozpoznawczych.

Tabela 2. Odwierty wykonane w poszukiwaniu gazu ziemnego z łupków w poszczególnych województwach [7,8]

Województwo	Ilość wykonanych odwiertów
dolnośląskie	1
kujawsko - pomorskie	1
lubelskie	16
mazowieckie	6
pomorskie	24
świętokrzyskie	2
warmińsko-mazurskie	4

Polska jest obecnie liderem w Europie pod względem ilości wykonywanych wierceń w poszukiwaniu gazu ziemnego z łupków. Ministerstwo Środowiska szacuje, że do 2021 roku w Polsce zostanie wykonanych 336 odwiertów [9]. Do tej pory w kraju wykonano 54 odwierty [8]. Według danych lipca 2013 roku, w 33 odwiertach w Polsce wykonano 16 razy zabieg szczelinowania hydraulicznego (tabela 3), przy czym jedynie w 6 z tych operacji było wykonanych w otworach poziomych.

Tabela 3. Zestawienie ilości zakończonych otworów poszukiwawczych typu „shale gas” wraz z rodzajem dokonanych zabiegów w otworze (stan na dzień 01.07.2013 r.) [5]

Rodzaj dokonanych zabiegów w otworze	Liczba otworów pionowych	Liczba otworów poziomych	Razem
szczelinowanie	10	6	16
tylko mikroszczelinowanie / Diagnostic Fracture Injection Test	3	0	3
brak szczelinowania	22	5	27
razem	35	11	46

Zakres prac poszukiwawczych w Polsce jest zbyt mały, aby ocenić ilość gazu ziemnego z łupków. Szacunki, które zostały opublikowane do tej pory bazują na wierceniach wykonanych w latach 60. i 70. ubiegłego wieku, które nie miały na celu zlokalizowanie tego typu złóż. Dotychczasowe informacje nie mogą być uznane za ostateczne i rzetelne, gdyż oparte zostały na zbyt małej bazie informacji i danych geologicznych. Niewielka zrealizowana dotychczas liczba odwiertów poszukiwawczych oraz brak wyników badań pobranych próbek geologicznych nie pozwala na zlokalizowanie i wiarygodne oszacowanie wielkości zasobu złóż gazu łupkowego w Polsce. By tego dokonać pożądanym byłoby wykonanie ok. 200 odwiertów [9].

Przedstawiciele firm i rządu oraz naukowcy deklarują, że gaz ziemny znajduje się w polskich skałach łupkowych, a firmy pracują obecnie nad modyfikacjami technologii stosowanej w Stanach Zjednoczonych. Zastosowanie metod wykorzystywanych za oceanem bez uwzględnienia różnic w budowie skał oraz głębokości, na której one zalegają nie doprowadziło do tej pory do zlokalizowania ani jednego złoża nadającego się do komercyjnej eksploatacji. Wydaje się, że najbliższym tego celu jest firma Lane Energy, która ogłosiła w sierpniu 2013 roku, iż przez prawie miesiąc z odwiertu Łebień LE-2H wydobywał się gaz w ilości ok. 8 tysięcy metrów sześciennych na dobę [10].

4. ZMIANY W PRAWIE OCHRONY ŚRODOWISKA

Rząd deklaruje, że jest zdeterminowany, aby przyspieszyć poszukiwania gazu ziemnego z łupków w Polsce. Dlatego w ciągu ostatnich kilku miesięcy zostało znowelizowane prawo środowiskowe, które wymuszało na przedsiębiorstwach realizowanie procedur gwarantujących bezpieczeństwo środowiskowe realizowanych prac. W lipcu 2013 roku Rada Ministrów znowelizowała rozporządzenie w sprawie przedsięwzięć mogących znacząco oddziaływać na środowisko. Zgodnie z nowymi regulacjami do działań, które wymagają uzyskania oceny środowiskowej jest zaliczane poszukiwanie lub rozpoznanie złóż kopalin wykonywane metodą otworów wiertniczych o głębokości większej niż 5000 m.

Ten przepis nie ma jednak zastosowania w strefach ochrony ujęć wody, na obszarach ochronnych zbiorników wód śródlądowych oraz na obszarach objętych formami ochrony przyrody. Dla wierceń wykonywanych o głębokości większej niż 1000 m na ww. obszarach konieczne jest uzyskanie decyzji środowiskowej [13].

Przyjęte rozwiązania prawne oznaczają, że poszukiwania gazu ziemnego z łupków w Polsce nie wymagają w przeważającej większości uzyskania decyzji środowiskowej. Obecnie konsultowane są kolejne przepisy liberalizujące prawo ochrony środowiska. Intencją rządu jest ograniczenie obszaru dla których konieczne jest wykonanie decyzji środowiskowe maksymalnie do 500 m od granicy planowanej lokalizacji wiertni. Zmianie ma ulec również czas kiedy ta procedura ma być wypełniona. Decyzje środowiskowe będą wymagane nie przed uzyskaniem koncesji na rozpoznawanie lub wydobywanie węglowodorów jak dotychczas, ale przed wydaniem decyzji o planie ruchu zakładu górniczego lub decyzji inwestycyjnej, kiedy wybrane będzie precyzyjnie miejsce wierceń rozpoznawczych lub wydobywczych. Dodatkowo, firmy nie będą zobowiązane do uzyskania kolejnej decyzji środowiskowej w wyniku pogłębiania głębokości odwiertu, zmiany terminów i harmonogramu działalności oraz zmiany podmiotu wykonującego koncesję [3].

5. WPŁYW ZREALIZOWANYCH PRAC NA ŚRODOWISKO NATURALNE

Poszczególne fazy poszukiwania i wydobywania gazu ziemnego z łupków mają wpływ na stan jakości środowiska naturalnego. W przypadku m.in. nieprzestrzegania procedur, błędów ludzkich, czy zdarzeń losowych może dojść do zanieczyszczenia wód gruntowych i powierzchniowych, emisji zanieczyszczeń do powietrza oraz hałasu. Istnieje również ryzyko niekorzystnego wpływu realizowanych prac na bioróżnorodność i krajobraz w okolicy wiertni. Doświadczenia innych krajów pokazują możliwość wystąpienia zdarzeń sejsmicznych [1].

Do tej pory na zlecenie polskich władz zostało wykonane jedno badanie środowiskowych aspektów wykonywanych prac. Ze względu na obawy związane ze skutkami ekologicznymi szczelinowania hydraulicznego zbadano jego wpływ na otoczenie w rejonie otworu poszukiwawczego LE-2H należącego do grupy 3Legs Resources. Badania wykonane przez Państwowy Instytut Geologiczny wykazały, że szczelinowanie nie wpłynęło na pogorszenie stanu czystości atmosfery. Nie zaobserwowano wpływu prac związanych ze szczelinowaniem na jakość wód powierzchniowych i podziemnych a sam pobór wody nie wpłynął na zmniejszenie zasobów wód podziemnych w rejonie wiertni. Zabieg szczelinowania nie wywołał na powierzchni żadnych drgań lub wstrząsów mogących stwarzać zagrożenie dla budynków czy infrastruktury, przy czym zaobserwowano podwyższony poziom hałasu podczas szczelinowania [14].

W ostatnich latach doszło do kilku incydentów, które mogłyby zagrażać stanowi środowiska naturalnego. Jednym z najpoważniejszych było przewrócenie się cysterny przewożącej płuczkę wiertniczą. Do zdarzenia doszło w sierpniu 2012 roku. Według BNK Petroleum, na zlecenie, której była przewożona ciecz, do przydrożnego rowu wyciekło ok. 12 tys. m³ płynu. Według ustaleń policji przyczyną tego zdarzenia było niedostosowanie prędkości przez kierowcę pojazdu [17].

Najnowszy raport Najwyższej Izby Kontroli na temat poszukiwań, wydobycia i zagospodarowania gazu ze złóż łupkowych wykazał, że w latach 2007–2012 nadzór urzędów górniczych nad przestrzeganiem przez przedsiębiorców przepisów w zakresie ochrony środowiska, wynikających z koncesji, planów ruchu zakładu górniczego, innych decyzji administracyjnych (np. decyzji o środowiskowych uwarunkowaniach realizacji przedsięwzięcia) był niewystarczający i nierzetelny. Zdaniem NIK nie skontrolowano wszystkich wykonanych odwiertów poszukiwawczych. Nie we wszystkich przeprowadzonych kontrolach odniesiono się do każdego z elementów i obszarów środowiska, tj. ochrony powierzchni ziemi, wód, powietrza, przed odpadami, hałasem oraz wibracjami powstającymi przy wykonywaniu robót wiertniczych. Również Minister Środowiska nie prowadził kontroli przedsiębiorców, w szczególności w zakresie zgodności wykonywanej działalności z udzieloną koncesją [9]. W trosce o przyszły stan środowiska naturalnego konieczne jest zaostrzenie obowiązujących procedur.

6. PODSUMOWANIE

Do tej pory w Polsce wykonano ponad 50 odwiertów poszukiwawczych. Jest to zbyt mała liczba, aby oszacować wielkość złóż gazu ziemnego z łupków. Receptą na opieszałość firm wydobywczych ma być liberalizacja przepisów środowiskowych, w wyniku której firmy zwalniane są z kolejnych wymogów gwarantujących bezpieczeństwo realizowanych prac. Do tej pory w Polsce nie odnotowano poważniejszych skutków wykonanych prac na stan jakości środowiska naturalnego. Ten stan rzeczy nie wynika jednak z nadmiernej troski organów państwa o przestrzeganie przyjętych standardów. Raport Najwyższej Izby Kontroli, który podsumował stan poszukiwań gazu ziemnego z łupków w Polsce w latach 2007 – 2012 wykazał, że podmioty odpowiedzialne za nadzór robót często nie wypełniają swoich zadań. Ta sytuacja w przyszłości musi jednak ulec zmianie. W innym przypadku może być zakłócony stan jakości środowiska naturalnego w bezpośredniej okolicy wiertni.

LITERATURA

- [1] AEA TECHNOLOGY PLC., *Support to the identification of potential risks for the environment and human health arising from hydrocarbons operations involving hydraulic fracturing in Europe, Report for European Commission DG Environment*, 2012.
- [2] MAZURCZAK M., SÓWKA I., ZWOZDZIAK J. *Wybrane aspekty środowiskowe i technologiczne związane z rozpoznaniem i wydobywaniem gazu ziemnego z łupków*, ROCZNIK OCHRONA ŚRODOWISKA, 2013, 15: 2496-2509.
- [3] Ministerstwo Środowiska, *Nowoczesne prawo dla wydobywania gazu i ropy w Polsce – rozpoczynamy konsultacje społeczne*, [w:] http://www.mos.gov.pl/arttykul/7_aktualnosci/20020_nowoczesne_prawo_dla_wydobywania_gazu_i_ropy_w_polsce_rozpoczynamy_konsultacje.html
- [4] Ministerstwo Środowiska, *Nowe wnioski koncesyjne wg stanu na dzień 1 stycznia 2014 r.*, [w:] http://www.mos.gov.pl/g2/big/2014_01/b6db863757e56c086d3d2c504fcf1873.pdf
- [5] Ministerstwo Środowiska, *Tabelaryczne zestawienie ilości zakończonych otworów poszukiwawczych typu „shale gas” wraz z rodzajem dokonanych zbiegów w otworze (stan na dzień 01.07.2013 r.)* [w:] http://www.mos.gov.pl/g2/big/2013_07/16e38023438490c6ccf7281f6b592753.pdf
- [6] Ministerstwo Środowiska, *Uzasadnienie projektu ustawy o zmianie ustawy – Prawo geologiczne i górnicze oraz niektórych innych ustaw*, 2013
- [7] Ministerstwo Środowiska, *Zestawienie koncesji na poszukiwanie i rozpoznawanie złóż gazu łupkowego w Polsce wraz z ich lokalizacją według stanu na dzień 1 maja 2013*, [w:] http://www.mos.gov.pl/g2/big/2013_05/b43fd307c8ead85202535f9ce7c159a1.pdf
- [8] Ministerstwo Środowiska, *Zestawienie prac rozpoznawczych za gazem z łupków – zakończonych i będących w trakcie (stan na dzień 2.12.2013 r.)*, [w:] <http://lupki.mos.gov.pl/pliki/201312/12-2013-otwory-kampania.pdf>
- [9] Najwyższa Izba Kontroli, *Informacja o wynikach kontroli – Poszukiwanie, wydobywanie i zagospodarowanie gazu ze złóż łupkowych*, 2013.
- [10] Natural Gas Europe, *Progress at Lebork - Hope for Polish Shales?*, [w:] <http://www.naturalgaseurope.com/lebien-well-lebork-conocophillips-poland-shale-gas>
- [11] New York State Department Of Environmental Conservation, *Potential Environmental Impacts Draft SGEIS on the Oil, Gas and Solution Mining Regulatory Program*, 2009.
- [12] Rozporządzenie Rady Ministrów w sprawie przedsięwzięć mogących znacząco oddziaływać na środowisko, Dz.U. 2010 nr 213 poz. 1397.
- [13] Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 25 czerwca 2013 roku zmieniające rozporządzenie w sprawie przedsięwzięć mogących znacząco oddziaływać na środowisko, Dz.U. 2013 poz. 817.
- [14] Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, *Badania aspektów środowiskowych procesu szczelinowania hydraulicznego wykonanego w otworze Lebień LE-2H*, 2011.
- [15] U.S. Energy Information Administration, *World shale gas resources: an initial assessment of 14 regions outside the United States*, 2011.
- [16] Ustawa prawo geologiczne i górnicze z dnia 9 czerwca 2011 R., Dz.U. 2011 nr 163 poz. 981.
- [17] WĘSIERSKI M., *Kolizja cysterny w Bytowie. BNK Petroleum zapewnia, że zawartość była niegroźna dla środowiska*, [w:] http://bytow.naszemiasto.pl/arttykul/galeria/kolizja-cysterny-w-bytow-w-bnk-petroleum-zapewnia-ze,1507369,t,id.html?sesja_gratka=24f28d9d4255967cf89021161e4d98e2

THE CONDITION OF SHALE GAS EXPLORATION PROCESS IN POLAND

The aim of the paper was to summarize information on the condition of shale gas exploration in Poland. The article presents the most important data with the number and areas where drilling operations have been done. The paper describes also changes in environmental law which were prepared to accelerate the pace of shale gas exploration process in Poland. The article describe also impact of ongoing operations on the environment, including the role of authorities in this process.

Justyna MAZUREK, Katarzyna BALDY-CHUDZIK*

WYKORZYSTANIE ANALIZY STATYSTYCZNEJ ILORAZU SZANS (ODDS RATIO) W BADANIACH WIELOLEKOOPORNOŚCI

Prezentowane badania dotyczą wykorzystania analizy statystycznej ilorazu szans do określenia prawdopodobieństwa współwystępowania określonych genów oporności na antybiotyki wśród komensalnych, wielolekoopornych *Escherichia coli* pochodzących od dwóch grup trzody chlewnej, z różną presją antybiotyków. W tym celu przebadano 51 szczepów od grupy świń w trakcie trwania antybiotykoterapii oraz 86 szczepów od świń po upływie 2,5 miesiąca od zakończenia terapii. Określono ich wrażliwość na 14 antybiotyków z 8 klas oraz zbadano obecność genów warunkujących oporność na te antybiotyki, na które stwierdzono najczęstszą oporność. Wśród izolatów od obu grup zwierząt stwierdzono wysokie odsetki wielolekooporności, oraz zróżnicowane rozpowszechnienie genów oporności na ampicylinę (*bla_{TEM}*), tetracykliny (*tetA,B,C,D*), streptomycynę (*strA/B,aadA1*), sulfonamidy (*sul1,2,3*) oraz trimetoprim (*dfrA1,7*). Statystycznie istotną, dodatnią korelację u *E. coli* od świń z podażą antybiotyków wykazało 9 par genów, zaś 7 par korelację ujemną. Wśród *E. coli* od świń po antybiotykoterapii, stwierdzono dodatnią korelację dla 11 par genów oraz ujemną dla jednej pary genów. Występowały różnice pomiędzy parami asocjujących genów oraz siłą asocjacji genów w obrębie *E. coli* pochodzących od grup zwierząt. Dla części par genów stwierdzono dodatnie korelacje u szczepów pochodzących od obu grup świń, natomiast niektóre dodatnie korelacje występowały tylko u jednej grupy badanej. Analiza ilorazu szans pozwoliła na oszacowanie lokalizacji badanych genów na ruchomych elementach genetycznych, takich jak plazmidy i integrony oraz na wyznaczenie genów które będą odpowiadać za wielolekooporność w badanej populacji po zaprzestaniu stosowania antybiotyków.

1. WSTĘP

Oporność na antybiotyki jest zdolnością przeciwstawiania się bakterii hamującemu lub bakteriobójczemu działaniu środka antybiotycznego. Cecha ta pojawia się w komórce mikroorganizmu w wyniku spontanicznej mutacji lub przez nabywanie genów

* Uniwersytet Zielonogórski, Katedra Biologii Molekularnej; ul. Monte Cassino 21b, Zielona Góra; j.mazurek@wnb.uz.zgora.pl

oporności na antybiotyki. Bakterie są zdolne do przyjmowania obcych elementów DNA takich jak plazmidy, transpozony, integrony i kaskady genowe [3, 21], które mogą być rozprzestrzeniane nawet pomiędzy różnymi gatunkami bakterii za pomocą horyzontalnego transferu genów [14]. Gromadząc kilka genów oporności na różne antybiotyki, bakterie stają się wielolekooporne. Do nasilenia tego zjawiska dochodzi podczas presji wywołanej obecnością antybiotyku w środowisku. Stosowanie antybiotyków wywołuje więc jednocześnie kształtowanie oraz rozpowszechnianie oporności. Obecny stan wiedzy wskazuje, że wysoka lekooporność dotyczy zarówno bakterii patogennych jak i komensalnych [19, 24]. Znaczącą pulę stanowiącą rezerwar genów oporności stanowią bakterie komensalne pochodzące od zwierząt, głównie hodowlanych [16]. Ze względu na zagrożenie publiczne wynikające z szerzenia się szczepów opornych, wprowadzono programy monitorowania oporności w tym dotyczące komensalnych bakterii od zwierząt hodowlanych, wskazując *Escherichia coli* jako jeden z indykatorów [6]. Pomocne w analizach rozprzestrzeniania się oporności mogą być analizy statystyczne, które wskazują na istotność otrzymanych wyników dla danej populacji, wskazują na siłę zależności zaobserwowanych cech oraz pozwalają na określenie prawdopodobieństwa pojawienia się ponownie zaobserwowanego zjawiska w innych populacjach. Iloraz szans (OR) reprezentuje prawdopodobieństwo, że dwie określone cechy występujące w danej populacji są zależne, oraz wskazuje na siłę tej zależności [9, 20]. Oszacowania interesującej wielkości ilorazu szans dokonuje się na podstawie pobranej próby losowej i w wyniku takiego oszacowania otrzymuje się tzw. przedział ufności dla OR w populacji wyznaczając przedział liczbowy spełniający z wysoką wiarygodnością warunek, że otrzymana wartość OR jest prawdziwą wartością ilorazu szans badanych cech dla całości populacji [23]. Celem prezentowanych badań było wykorzystanie analizy statystycznej ilorazu szans do określenia prawdopodobieństwa współwystępowania określonych genów oporności na antybiotyki wśród komensalnych wielolekoopornych *Escherichia coli* pochodzących od trzody chlewnej. Dodatkowo porównano populacje bakterii pochodzące od zwierząt poddawanych antybiotykoterapii oraz po jej zakończeniu.

2. MATERIAŁY I METODY

2.1. MATERIAŁ BADAWCZY

Materiał do badań stanowiły kałowe szczepy *Escherichia coli* pochodzące od trzody chlewnej z jednego gospodarstwa rolnego. Próbkę pobierano od 2 grup zwierząt (po 25 sztuk) – pierwszej, którym podawane były antybiotyki: sulfonamid, trimetoprim i ampicylina, oraz od drugiej grupy świń, które były 2,5 miesiąca po zakończeniu antybiotykoterapii. W oparciu o badania biochemiczne, metodę fingerprinting

PCR oraz analizę filogenetyczną [2] wyodrębniono 51 nieidentycznych szczepów od pierwszej, oraz 86 szczepów od drugiej grupy świń.

2.2. FENOTYPOWE BADANIE OPORNOŚCI

Oporność na antybiotyki badano metodą krążkowo – dyfuzyjną na agarze Mueller Hinton (Merck) zgodnie z normami CLSI [4]. Testowano wrażliwość na 14 antybiotyków z 8 grup: penicylin: ampicylinę (AM 10 µg) i piperacylinę (PIP 10 µg); cefalosporyn: cefalotynę (CF 30 µg), cefuroksym (CXM 30 µg) i cefoperazon (CFP 75 µg); aminoglikozydów: streptomycynę (S 10 µg), gentamycynę (G 10 µg) oraz neomycynę (N 30 µg); tetracyklin: tetracyklinę (T 30 µg) i doksycyklinę (D 30 µg); chloramfenikoli: chloramfenikol (C 30 µg); nitrofuranołów: nitrofurantoinę (FM 300 µg), sulfonamidów: sulfametoksazol/trimetoprim (STX 1.25/23.75 µg); chinolonów: kwas nalidiksowy (NA 30 µg) (Becton Dickinson). *E. coli* ATCC 25922 stosowano jako szczep referencyjny. Wielolekooporność określano w przypadku, gdy występowała oporność na co najmniej jeden antybiotyk z trzech lub więcej klas [13].

2.3. IDENTYFIKACJA GENÓW OPORNOŚCI

Obecność genów oporności na antybiotyki: ampicylinę: *bla*_{TEM}, (kodujący β- lak-tamazę hydrolizującą pierścień strukturalny antybiotyku), genów oporności na streptomycynę: *strA* /*B*, i *aadA1* (kodujących adenylotransferazy unieczynnijające antybiotyk), tetracykliny: *tetA*, *tetB*, *tetC* (kodujące białka transportowe aktywnie usuwające antybiotyk z komórki), sulfonamidy: *sul1*, *sul2*, *sul3* (warunkujące nadekspresję PABA – cząsteczki docelowej antybiotyku) oraz trimetoprim: *dfrA1* i *dfrA7* (nadekspresja DHFR- reduktazy dihydrofolianowej, będącej miejscem działania antybiotyku) wykrywano za pomocą reakcji PCR i elektroforezy w żelu agarozowym [18].

2.4. ANALIZA STATYSTYCZNA

Iloraz szans (odd – ratio) wyraża się wzorem (1):

$$OR = \frac{p}{1-p} \quad (1)$$

gdzie p to prawdopodobieństwo sukcesu, a $1-p$ jest prawdopodobieństwem porażki. W przypadku analizy genotypów w populacji, sukcesem jest pojawienie się określonego genotypu, a p określa prawdopodobieństwo (częstość) jego pojawienia się. Prawdopodobieństwo występowania określonego genotypu może zależeć od innych czynników – w danym przypadku rozważono zależność od występowania innego geno-

typu. Współzależność zapisano w postaci funkcyjnej, stosując się funkcję logistyczną (2):

$$\text{logit}(p_{\text{genotyp1}}) = \log\left(\frac{p_{\text{genotyp1}}}{1-p_{\text{genotyp1}}}\right) = \beta_0 + \beta_1 \chi_{\text{genotyp2}} \quad (2)$$

gdzie: p_{genotyp1} to prawdopodobieństwo pojawienia się genotypu 1; χ_{genotyp2} ma wartość 1, gdy pojawia się genotyp 2, lub 0 gdy genotyp 2 się nie pojawia. W poniższych analizach wykorzystano analizę logistyczną do opisanego częstości pojawiania się określonego genotypu w zależności występowania innego genotypu. Obliczenia i analizy wykonano przy za pomocą programu statystycznego R version 2.15.0.

3. WYNIKI

Badania wrażliwości na antybiotyki szczepów *E. coli* od świń z podażą antybiotyków, wykazały wysokie odsetki oporności na większość testowanych grup antybiotyków. Najwyższą oporność stwierdzono na streptomycynę (100%), następnie sulfmetaksazol/trimetoprim (92%) i ampicylinę (82%), cefalotynę (86%) oraz tetracyklinę (Tab1.) Szczepy *E. coli* izolowane od zwierząt bez podażu antybiotyków wykazywały niższe odsetki oporności, przy czym również najwyższą oporność wykazywały w stosunku do streptomycyny (81%) oraz sulfmetaksazolu/ trimetoprimu (73%) (Tab. 1).

W przypadku szczepów z obu grup stwierdzono wysokie odsetki szczepów wielolekoopornych. Wśród *E. coli* od świń w czasie podażu antybiotyków, 96% wykazywało wielolekooporność, natomiast po zakończeniu kuracji wielolekooporność wykazywało 60% szczepów (Tab. 2).

Analizowane szczepy badano następnie w kierunku genotypu oporności. Wśród szczepów opornych na ampicylinę stwierdzono występowanie genu *bla_{TEM}*, i jego rozpowszechnienie było proporcjonalne do liczebności szczepów opornych w obu grupach zwierząt (Tab. 3). Wśród *E. coli* opornych na streptomycynę wykryto obecność dwóch genów oporności: *strA/B* oraz *aadA1* i w przypadku *E. coli* od świń w trakcie antybiotykoterapii oba geny występowały z podobną częstością, natomiast wśród szczepów od świń po kuracji przeważała obecność genu *aadA1*. Oporność na tetracyklinę była warunkowana przez trzy różne geny *tetA*, *tetB* i *tetC*, przy czym gen *tetA* występował najczęściej u szczepów z obu grup zwierząt. Gen *tetB* występował częściej u *E. coli* od świń z drugiej grupy natomiast gen *tetC* częściej u świń z pierwszej grupy. Częstość rozpowszechnienia wszystkich zidentyfikowanych genów oporności na sulfmetaksazol - *sul* była wysoka u szczepów od zwierząt w czasie kuracji, natomiast po kuracji dominowała obecność genu *sul3*. Wśród szczepów opornych na trimetoprim od obu grup świń dominowało występowanie genu *dfrA1* nad *dfrA7* (Tab. 3).

Tabela 1. Oporność szczepów *E. coli* pochodzących od grup zwierząt z różną podażą antybiotyków

Antybiotyk	Liczba (%) szczepów opornych na antybiotyki wyizolowanych od świń	
	Grupa I (antybiotyki +)	Grupa II (antybiotyki -)
Ampicylina	42 (82)	25 (29)
Piperacylina	41 (80)	24 (28)
Cefalotyna	44 (86)	17 (20)
Cefuroksym	3 (6)	0 (0)
Cefoperazon	3 (6)	0 (0)
Streptomycyna	51 (100)	70 (81)
Gentamycyna	17 (33)	1 (1)
Nitrofurantoina	0 (0)	2 (2)
Tetracyklina	33 (65)	37 (43)
Doksycyklina	24 (47)	33 (38)
Sulfametoksazol/trimetoprim	47 (92)	63 (73)
Chloramfenikol	21 (41)	26 (30)
Nitrofurantoina	2 (4)	0 (0)
Kwas nalidiksowy	4 (8)	1 (1)

Tabela 2. Wielolekooporność szczepów *E. coli* pochodzących od grup zwierząt w trakcie antybiotykoterapii i po jej zakończeniu

Grupa świń	Liczba (%) szczepów		
	Wrażliwych	Opornych na 1-2 grupy antybiotyków	Wielolekoopornych
Grupa I (antybiotyki +)	0 (0)	2 (4)	49 (96)
Grupa II (antybiotyki -)	5 (6)	29 (34)	51 (60)

W celu określenia, czy istnieje asocjacja pomiędzy genami oporności wykrytymi w badanych izolatach, i czy współwystępowanie niektórych genów oporności wśród szczepów wielolekoopornych wykazuje zależności statystyczne, wykonano analizę korelacji stosując test Chi kwadrat. Stwierdzono znaczące korelacje ($P < 0,05$) w odniesieniu do występowania poszczególnych genów oporności (Tab. 4, 5). Dodatnia wartość dla β_1 oznacza, że pojawienie się danego genotypu zwiększa prawdopodobieństwo wystąpienia innego genotypu, można mówić więc o korelacji dodatniej. Ujemna wartość dla β_1 oznacza, że pojawienie się genotypu zmniejsza prawdopodobieństwo wystąpienia innego genotypu, i korelację określa się wówczas jako ujemną.

Statystycznie istotną, pozytywną korelację wykazano dla 9 par genów wykrytych u *E. coli* od świń w czasie antybiotykoterapii (Tab.4). Najsilniejszy związek stwierdzono pomiędzy występowaniem genów *tetC* oraz *sul3* (OR=68), *strA/B* i *sul2*

(OR=53,25), oraz *strA/B* wraz z *aadA1* (OR= 20,25), niższy dla genów *tetA* i *sul1* (OR=7,36) i *aadA1* i *dfrA1* (OR=6,75), pozostałe korelacje przedstawiono w tabeli 4. Stwierdzono również ujemne korelacje dla par genów: *sul2* i *sul3* (OR=0,03), *bla_{TEM}* i *dfrA1* (OR=0,03); *tetA* i *tetC* (OR=0,09), *sul1* i *sul3* (OR=0,12), *bla_{TEM}* i *tetA* (OR=0,12), *tetA* i *sul3* (OR=0,21), *tetC*- *sul1* (OR=0,26).

Tabela 3. Rozpowszechnienie genów oporności wśród szczepów *E. coli* pochodzących od grup zwierząt w trakcie antybiotykoterapii i po jej zakończeniu

Grupa świń	Liczba (%) szczepów z wykrytymi genami oporności odpowiadającymi za oporność na:										
	Ampicylinę	Streptomycynę		Tetracykliny			Sulfmetaksazol			Trimetoprim	
	<i>bla_{TEM}</i>	<i>strA/strB</i>	<i>aadA1</i>	<i>tetA</i>	<i>tetB</i>	<i>tetC</i>	<i>sul1</i>	<i>sul2</i>	<i>sul3</i>	<i>dfrA1</i>	<i>dfrA7</i>
Grupa I (antybiotyki+)	37 (72)	32 (63)	31 (61)	22 (43)	2 (4)	17 (33)	29 (57)	22 (43)	19 (37)	7 (14)	3 (6)
Grupa II (antybiotyki-)	23 (27)	7 (8)	26 (30)	21 (24)	14 (16)	2 (2)	6 (7)	6 (7)	14 (16)	21 (24)	3 (3)

W przypadku analizy korelacji występowania genów u *E. coli* od świń 2,5 miesiąca po kuracji, stwierdzono istotnie statystyczną, pozytywną asocjację dla 11 par genów. Najsilniejszą korelację stwierdzono pomiędzy genami *sul2* i *dfrA7* (OR=39,50), następnie *strA/B* i *sul2* (OR=19), *sul1* i *dfrA1* (OR=18,53), *strA/B* i *aadA1* (OR=17,70), *bla_{TEM}* i *sul1* (OR=17,22), *aadA1* i *sul3* (OR=12), *sul1* i *sul2* (OR=9,50) (Tab.5). Ujemną korelację w tej grupie badanej stwierdzono dla pary genów *tetA* – *tetB* (OR=0.09).

Stwierdzono różnice pomiędzy parami asocjujących genów oraz siłą asocjacji genów w obrębie *E. coli* pochodzących od grup zwierząt (Tab.6). Korelacja pomiędzy genami *tetC* i *sul3* oraz *strA/B* i *sul1* występowała tylko u *E. coli* od świń w czasie presji antybiotykowej, natomiast w przypadku par genów *bla_{TEM}* i *sul1*; *sul1* i *sul2*; *sul1* i *dfr1*; *sul2* i *dfr1*; *sul2* z *dfr7* istotna statystycznie korelacja występowała tylko u izolatów od świń bez presji antybiotykowej. Podobny stopień korelacji w przypadku obu analizowanych grup stwierdzono dla par genów *tetA* – *aadA1* i *tetA* – *sul1*, *strA/B* – *aadA1*; *aadA1* – *dfr1*, oraz również dodatni ale o różnej sile korelacji dla par genów *strA/B* – *sul2*, *aadA1* – *sul3*.

Tabela 4. Analiza korelacji występowania genów oporności u szczepów *E. coli* pochodzących od świń w trakcie antybiotykoterapii

Genotyp 1	Genotyp 2	Iloraz szans (OR)	Przedział ufności 2,5–97,5%	Wartość Chi kwadrat (χ^2)	Funkcja logistyczna (β_1)
<i>bla_{TEM}</i>	<i>tetA</i>	0,12	0,02–0,45	0,0037	-2,1595
<i>bla_{TEM}</i>	<i>sul1</i>	-	-	-	-
<i>bla_{TEM}</i>	<i>dfrA1</i>	0,03	0,00–0,19	0,0018	-3,5835
<i>tetA</i>	<i>tetB</i>	-	-	-	-
<i>tetA</i>	<i>tetC</i>	0,09	0,01–0,40	0,0042	-2,3716
<i>tetA</i>	<i>aadA1</i>	3,64	1,11–13,55	0,0402	1,2928
<i>tetA</i>	<i>sul1</i>	7,36	2,12–30,93	0,0030	1,9966
<i>tetA</i>	<i>sul2</i>	3,21	1,03–20,62	0,0484	1,1662
<i>tetA</i>	<i>sul3</i>	0,21	0,05–0,72	0,0182	-1,5731
<i>tetC</i>	<i>sul1</i>	0,26	0,07–0,86	0,0318	-1,3437
<i>tetC</i>	<i>sul3</i>	53,25	11–462,55	0,0000	4,0298
<i>strA/B</i>	<i>aadA1</i>	20,25	5,17–99,47	0,0001	3,0082
<i>strA/B</i>	<i>sul1</i>	3,77	1,17–13,07	0,0294	1,3275
<i>strA/B</i>	<i>sul2</i>	68	7,48–1597,70	0,0009	4,2195
<i>aadA1</i>	<i>sul3</i>	3,75	1,28–11,78	0,0188	1,3218
<i>aadA1</i>	<i>dfrA1</i>	6,75	2,10–24,90	0,0021	1,9095
<i>sul1</i>	<i>sul2</i>	-	-	-	-
<i>sul1</i>	<i>sul3</i>	0,12	0,03–0,41	0,0013	-2,1282
<i>sul1</i>	<i>dfrA1</i>	-	-	-	-
<i>sul2</i>	<i>sul3</i>	0,03	0,00–0,17	0,0012	-3,5370
<i>sul2</i>	<i>dfrA1</i>	-	-	-	-
<i>sul2</i>	<i>dfrA7</i>	-	-	-	-

Tabela 5. Analiza korelacji występowania genów oporności u szczepów *E. coli* pochodzących od świń po zakończeniu antybiotykoterapii

Genotyp 1	Genotyp 2	Iloraz szans (OR)	Przedział ufności 2,5–97,5%	Wartość Chi kwadrat χ^2	Funkcja logistyczna β_1
<i>blaTEM</i>	<i>tetA</i>	-	-	-	-
<i>blaTEM</i>	<i>sul1</i>	17,22	257–341,46	0,0116	2,8462
<i>blaTEM</i>	<i>dfrA1</i>	-	-	-	-
<i>tetA</i>	<i>tetB</i>	0,09	0,00–0,47	0,0214	-2,4423
<i>tetA</i>	<i>tetC</i>	-	-	-	-
<i>tetA</i>	<i>aadA1</i>	4,86	1,73–14,28	0,0031	1,5805
<i>tetA</i>	<i>sul1</i>	7,41	1,33–56,83	0,0274	2,0031
<i>tetA</i>	<i>sul2</i>	-	-	-	-
<i>tetA</i>	<i>sul3</i>	-	-	-	-
<i>tetC</i>	<i>sul1</i>	-	-	-	-
<i>tetC</i>	<i>sul3</i>	-	-	-	-
<i>strA/B</i>	<i>aadA1</i>	17,70	2,80–345,22	0,0097	2,8736
<i>strA/B</i>	<i>sul1</i>	-	-	-	-
<i>strA/B</i>	<i>sul2</i>	19	2,80–139,09	0,0023	2,9444
<i>aad A1</i>	<i>sul3</i>	12	3,60–48,40	0,0001	2,4849
<i>aad A1</i>	<i>dfrA1</i>	5,67	2,03–16,70	0,0011	1,7346
<i>sul1</i>	<i>sul2</i>	9,50	1,09–68,11	0,0253	2,2513
<i>sul1</i>	<i>sul3</i>	-	-	-	-
<i>sul1</i>	<i>dfrA1</i>	18,53	2,75–367,92	0,0097	2,9194
<i>sul2</i>	<i>sul3</i>	-	-	-	-
<i>sul2</i>	<i>dfrA1</i>	6,89	1,24–52,68	0,0333	1,9299
<i>sul2</i>	<i>dfrA7</i>	39,50	3,17–968,40	0,0056	3,6763

Tabela 6. Opisowe porównanie korelacji występowania genów oporności u szczepów *E.coli* pochodzących od świń w trakcie antybiotykoterapii oraz po jej zakończeniu

Genotyp 1	Genotyp 2	Opisowa siła i wartość korelacji genotypów u szczepów <i>E.coli</i> od grup świń	
		Grupa I (antybiotyki +)	Grupa II (antybiotyki -)
<i>blaTEM</i>	<i>tetA</i>	-	0
<i>blaTEM</i>	<i>sul1</i>	0	++
<i>blaTEM</i>	<i>dfr1</i>	-	0
<i>tetA</i>	<i>tetB</i>	0	-
<i>tetA</i>	<i>tetC</i>	-	0
<i>tetA</i>	<i>aadA1</i>	+	+
<i>tetA</i>	<i>sul1</i>	+	+
<i>tetA</i>	<i>sul2</i>	+	0
<i>tetA</i>	<i>sul3</i>	-	0
<i>tetC</i>	<i>sul1</i>	-	0
<i>tetC</i>	<i>sul3</i>	++++	0
<i>strA/B</i>	<i>aadA1</i>	++	++
<i>strA/B</i>	<i>sul1</i>	+	0
<i>strA/B</i>	<i>sul2</i>	++++	++
<i>aadA1</i>	<i>sul3</i>	+	++
<i>aadA1</i>	<i>dfr1</i>	+	+
<i>sul1</i>	<i>sul2</i>	0	+
<i>sul1</i>	<i>sul3</i>	-	0
<i>sul1</i>	<i>dfr1</i>	0	++
<i>sul2</i>	<i>sul3</i>	-	0
<i>sul2</i>	<i>dfr1</i>	0	+
<i>sul2</i>	<i>dfr7</i>	0	+++

- korelacja negatywna, + OR(1-10), ++ OR (11-20); +++ OR (21-30); ++++ OR >31; 0- korelacja nieistotna statystycznie

4. DYSKUSJA

Pojawienie się oporności na wiele antybiotyków u bakterii powoduje poważne zagrożenie dla zdrowia publicznego, ponieważ dostępne środki przeciwbakteryjne stają się nieskuteczne w leczeniu infekcji [8]. W ścisłym znaczeniu tego słowa, organizmy wielolekooporne są określane ze względu na ich oporność *in vitro* na więcej niż jeden środek przeciwbakteryjny [15]. Cecha ta dotyczy nie tylko bakterii patogennych ale również komensalnych, które mogą powodować, w sprzyjających warunkach, infekcje lub przekazywać geny oporności innym bakteriom przyczyniając się w ten sposób do szerzenia oporności w środowisku [5, 10]. Istotne są więc różnorodne metody monitorowania wielolekooporności.

Wielolekooporność stwierdzono dla większości szczepów *E. coli* (96%) pochodzących od zwierząt, którym podawano antybiotyki. Po ustąpieniu presji antybiotykowej ilość szczepów wielolekoopornych utrzymywała się nadal na wysokim poziomie (60%). Oznacza to, że oporność na antybiotyki jest utrzymywana w populacji i sugeruje, że ograniczenie stosowania antybiotyków, nie eliminuje opornych klonów bakterii ze środowiska. Obserwacja ta potwierdza dane literaturowe, wskazujące na to, że zaprzestanie stosowania antybiotyków nie powoduje znacznego spadku w występowaniu szczepów opornych [7, 22]. Oporność jest warunkowana przez obecność genów oporności, które są pozyskiwane intensywnie ze środowiska kiedy pojawia się w nim antybiotyk. W badanych grupach zwierząt, rozpowszechnienie genów oporności u *E. coli* wskazuje, że część z tych genów nie jest tracona po ustaniu presji antybiotyku, chociaż z punktu widzenia metabolizmu komórkowego ich utrzymywanie w komórce, jest dodatkowym kosztem energetycznym. Zastosowanie analizy statystycznej ilorazu szans pozwoliło na określenie korelacji występujących pomiędzy genami oporności i obrazujących wspólne rozprzestrzenianie się tych genów w badanych zbiorach szczepów, co skutkuje ich wielolekoopornością. Analizując otrzymane wyniki, najczęściej stwierdzano dodatnią korelację genów oporności na streptomycynę z genami oporności na sulfonamidy, tetracykliny z sulfonamidami oraz sulfonamidów z trimetoprimem. Najmniej dodatnich korelacji wykazano dla genu oporności na ampicylinę (*bla_{TEM}*). Podczas antybiotykoterapii świniom podawano sulfonamid, trimetoprim i ampicylinę. Można byłoby się więc spodziewać, że podawanie tych antybiotyków wywoła silną dodatnią korelację pomiędzy genami warunkującymi oporność na te antybiotyki (*bla_{TEM} – sul1,2,3*, *bla_{TEM} – dfrA1,7*, *sul1,2,3 – dfrA1,7*). Jednak nie stwierdzono istotnie statystycznej korelacji tych genów w tej grupie zwierząt. Stwierdzono natomiast korelacje pomiędzy genami oporności na antybiotyki, których tym zwierzętom nie podawano - oporności na tetracyklinę oraz oporności na streptomycynę. Powyższe obserwacje wskazują, że presja ze strony antybiotyków nie generuje ścisłej oporności tylko na podawane antybiotyki, ale że uruchamiane są mechanizmy prowadzące do gromadzenia w komórce różnych genów oporności.

Asocjacje pomiędzy parami genów oraz siła korelacji genów oporności u *E. coli* pochodzących od zwierząt w trakcie antybiotykoterapii i po jej zakończeniu były różne. Dla części par genów stwierdzono dodatnie korelacje u szczepów pochodzących od obu grup świń, natomiast niektóre dodatnie korelacje występowały tylko u jednej grupy badanej. Dodatnie korelacje mogą być wynikiem wspólnej lokalizacji genów oporności na mobilnych elementach genetycznych, takich jak plazmidy, transpozony i integrony, np. Johnson i współpracownicy badając związki pomiędzy wielolekoopornością a obecnością plazmidów u komensalnych *E. coli* od ludzi i drobiu, wykazali powiązanie pomiędzy określonymi wzorami wielolekooporności a występowaniem plazmidów typu IncA/C, IncP1- α , IncF, i IncII [11].

Korelacja pomiędzy genami oporności na tetracyklinę – *tetA*, *tetC* i genami oporności na sulfonamidy *sul2*, *sul3* oraz oporności na streptomycynę *strA/B* i sulfonami-

dy *sull* występowała tylko u *E. coli* od świń w czasie presji antybiotykowej. Inne korelacje były istotne statystycznie tylko dla szczepów po ustaniu presji i dotyczyły genów oporności na sulfonamidy *sull* i *sul2* z genami oporności na trimetoprim *dfr1* i *dfr7* oraz genu *sull* z genem oporności na ampicylinę *bla_{TEM}*. Co ciekawe, dopiero po ustaniu presji antybiotykowej wyłoniła się grupa asocjacji genów związanych ściśle z antybiotykami, które podawano wcześniej zwierzętom.

Podobny stopień korelacji w przypadku obu analizowanych grup zwierząt stwierdzono dla par genów oporności na antybiotyki których nie podawano świnom: tetracykliny – *tetA* i streptomycyny – *aadA1* oraz genu *aadA1* z innym genem oporności na streptomycynę – *strA/B*. Może to świadczyć o tym, że geny te są stale obecne w klonach które zasiedlają badane grupy zwierząt. Obecność dwóch typów genów warunkujących oporność na streptomycynę w badanych szczepach może zapewniać wysoką oporność na ten antybiotyk u *E. coli*, a u obu grup zwierząt liczba szczepów opornych na streptomycynę była bardzo wysoka (odpowiednio 100% i 81%). Również Boerlin wykazał dodatnią asocjację dla dwóch genów oporności na streptomycynę jako wymóg wysokiego poziomu oporności na ten antybiotyk [1]. Natomiast korelacja genu oporności na tetracykliny *tetA* z genem oporności na streptomycynę *aadA1* może wynikać z wspólnej ich lokalizacji na jednym plazmidzie, który jest stabilny w komórce, nawet po ustąpieniu presji antybiotyku. Stabilność asocjacji po ustaniu presji wykazana została również dla genów *tetA* – *sull*, *aadA1* – *dfrA1*. Asocjacja genów *aadA1* i *dfrA1* sugeruje, że stanowią one kasety genowe wbudowane w zmienny fragment integronu klasy 1 (ruchomy element genetyczny) [21] a dodatkowo występowanie tej asocjacji w obu badanych grupach zwierząt wskazuje na stabilność tego integronu w badanych populacjach bakterii. W prezentowanych badaniach wartość ilorazu szans dla pary genów *strA/B* z *sul2* była najwyższa dla szczepów w obu grupach zwierząt, co sugeruje, że geny te znajdują się na jednym plazmidzie, który jest stabilny w komórkach bakteryjnych niezależnie od presji antybiotykowej. Kolejną asocjacją występującą wśród *E. coli* w obu badanych grupach, była korelacja genu *sul3* i *aadA1*. Analiza sekwencji DNA tych genów w oparciu o bazę danych NCBI, wskazuje, że gen *sul3*, wraz z genem *aadA1*, występuje w większości przypadków na mobilnych plazmidach (np. rodzinie plazmidów pRYC), i podobna sytuacja może mieć miejsce w przypadku analizowanych szczepów.

Niektóre korelacje były istotne statystycznie tylko dla szczepów po ustaniu presji. Dotyczyły genów oporności na sulfonamidy *sull* i *sul2* z genami oporności na trimetoprim *dfrA1* i *dfrA7* oraz genu *sull* z *bla_{TEM}*. Gen *sull* jest identyfikowany prawie wyłącznie w integronach klasy 1 niesionych na dużych koniugacyjnych plazmidach [25], podobnie geny *dfrA1* i 7 stanowią często kasety genowe integronu tej kasy, co może stanowić uzasadnienie obserwowanej asocjacji genów. Dane literaturowe wskazują również, na lokalizację genu *sul2* na wielu dużych koniugacyjnych plazmidach, które są związane z występowaniem oporności na streptomycynę [25]. Powyższe ana-

lize mogą sugerować, że wśród *E. coli* badanej populacji krążą plazmidy koniugacyjne, niosące geny oporności.

W przypadku analizy korelacji genów oporności u *E. coli* od zwierząt w trakcie antybiotykoterapii stwierdzono występowanie licznych korelacji ujemnych. Jedną grupę stanowiły pary genów warunkujących oporność ten sam antybiotyk i dotyczyły oporności na sulfonamidy (*sul1* z *sul3*; *sul2* z *sul3*) oraz oporności na tetracyklinę (*tetA* i *tetC*), wskazując na wzajemne wykluczanie się obecności tych genów w komórkach bakterii. Drugą grupę stanowiły asocjacje genów warunkujących oporności na różne antybiotyki (*tetA* i *sul3*; *tetC* – *sul1* oraz *bla_{TEM}* i *tetA*, *bla_{TEM}* i *dfrA1*). Geny te leżą prawdopodobnie na plazmidach należących do tej samej grupy niezgodności, co oznacza brak ich współwystępowania w jednej komórce [11].

Porównując otrzymane korelacje z wynikami innych badaczy, można zauważyć podobieństwa oraz różnice w asocjujących genach. W badaniach korelacji genów oporności w zbiorze enterotoksycznych *E. coli* pochodzących od świń z Quebec (Kanada), Maynard i współpracownicy [17] wykazali dodatnią korelację genu *sul1* z genem *tetB*, oraz ujemną korelację z *tetA* i *tetC*. W naszych badaniach wystąpiła podobna ujemna korelacja genów *sul1* – *tetC* natomiast gen *sul1* był dodatnio zasocjowany z innym genem oporności na tetracyklinę – *tetA*. Zespół Maynarda wykazał również silną dodatnią korelację pomiędzy dwoma genami oporności na tetracyklinę *tetA* – *tetC*, która w naszych badaniach miała ujemną wartość. Inni autorzy [1, 12, 17] wykazali ujemną korelację genów *tetA* – *tetB*, wskazując na niezgodność plazmidów, które niosą te geny, przy czym w naszych badaniach, istotna statystycznie ujemna korelacja dla tych genów wystąpiła tylko u *E. coli* od świń po ustaniu kuracji antybiotykami. Boerlin i wsp. oraz Kozak w niezależnych badaniach określili korelacje dla genów oporności na streptomycynę, tetracykliny i sulfonamidy, u *E. coli* od świń z prowincji Ontario (Kanada) [1, 13], i większość z wykazanych przez nich korelacji pokrywa się w wynikami prezentowanymi w naszych badaniach, z wyjątkiem korelacji wykazanej w Ontario dla genu *tetB* z genami *aadA1*, *strA/B* oraz wykrytej w naszych badaniach korelacji genu *tetA* i *tetC* z genami oporności na sulfonamidy (*sul1*, *sul2*). Podobieństwa asocjujących par genów mogą wynikać z ich położenia na mobilnych elementach genetycznych, które są rozpowszechnione w różnych rejonach świata, natomiast różnice mogą wynikać z lokalnej ekspansji klonów *E. coli* opornych.

5. WNIOSKI

1. Analizy korelacji ilorazu szans są pomocne w szacowaniu współwystępowania genów oporności w szczepach bakterii wielolekoopornych.
2. Analiza ilorazu szans pozwoliła na określanie położenia badanych genów na mobilnych elementach genetycznych takich jak integrony i plazmidy.

3. Obserwowane różnice w wartościach ilorazu szans dla genów oporności na antybiotyki wśród bakterii u obu grup zwierząt pozwoliły na określenie, które geny oporności będą warunkowały oporność fenotypową utrzymującą się w badanej populacji bakterii niezależnie od występowania presji antybiotykowej.

4. Przeprowadzona analiza ilorazu szans, w porównaniu z danymi literaturowymi, pozwoliła wykazać, że pewne asocjacje genów oporności są rozpowszechnione w podobny sposób w różnych rejonach świata, natomiast inne wskazują na lokalny charakter rozpowszechnienia.

Badania zostały sfinansowane ze środków „Stypendium naukowego dla doktorantów kształcących się na kierunkach uznanych za szczególnie istotne z punktu rozwoju Województwa Lubuskiego” realizowanego w ramach Poddziałania 8.2.2 „Regionalne Strategie Innowacji”, Działania 8.2 „Transfer wiedzy”, Priorytetu VIII „Regionalne Kadry Gospodarki” Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego oraz budżetu państwa i Województwa Lubuskiego.

LITERATURA

- [1] BOERLIN P., TRAVIS R., GYLES C., REID-SMITH R., JANECKO N., LIM H., NICHOLSON V., MCEWEN S., FRIENDSHIP R., ARCHAMBAULT M., *Antimicrobial resistance and virulence genes of Escherichia coli isolates from swine in Ontario*, Applied and Environmental Microbiology, 2005, Vol. 71, No. 11, 6753–6761.
- [2] BOK E., MAZUREK J., PUSZ P., STOSIK M., BALDY-CHUDZIK K., *Age as a factor influencing diversity of commensal E.coli microflora in pigs*. Polish Journal of Microbiology, 2013, Vol. 62, No. 2, 165–171.
- [3] BUCZEK K., MARĆ M., *Antybiotykooporność bakterii – przyczyny i skutki*. Annales Universitatis Mariae Curie– Skłodowska Lublin– Polonia, 2009, VOL. LXIV (3).
- [4] CLSI, *Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests*; Approved Standard– Eleventh Edition. CLSI document M02-A11, 2012, Clinical and Laboratory Standards Institute.
- [5] COSTA P.M., LOUREIRO L., MATOS A., *Transfer of Multidrug- Resistant Bacteria Between Intermingled Ecological Niches: The Interface Between Humans, Animals and the Environment*, International Journal of Environmental Research and Public Health, 2013, No. 10, 278–294.
- [6] EFSA. *European Food Safety Authority approaches to risk assessment in the area of antimicrobial resistance with an emphasis on commensal microorganisms*, EFSA Journal, 2011, Vol. 9, No. 10, 196.
- [7] GILLESPIE S.H., *Antibiotic resistance in the absence of selective pressure*, International Journal of Antimicrobial Agents, 2001, Vol. 17, No. 3, 171–6.
- [8] GOOTZ T.D., *The global problem of antibiotic resistance*, Critical Reviews in Immunology, 2010, Vol. 30, No. 1, 79–93.
- [9] GRIMES DA., SCHULZ KF., *Making sense of odds and odds ratios*, Obstetrics & Gynecology, 2008, No. 111, 423–6.
- [10] HAMMERUM A., HEUER O., *Human health hazards from antimicrobial-resistant Escherichia coli of animal origin*, Clinical Infectious Diseases, 2009, Vol. 48, No. 7, 916–921.

- [11] JOHNSON T.J., LOGUE C.M., JOHNSON J.R., KUSKOWSKI M.A., SHERWOOD J.S., BARNES H.J., DEBROY C., WANNEMUEHLER Y.M., OBATA-YASUOKA M., SPANJAARD L., NOLAN L.K., *Associations between multidrug resistance, plasmid content, and virulence potential among extraintestinal pathogenic and commensal Escherichia coli from humans and poultry*, 2012, Foodborne Pathogens and Diseases, Vol. 9, No. 1, 37-46.
- [12] KANWAR N., SCOTT H.M., NORBY B., LONERAGAN G.H., VINASCO J., MCGOWAN M., COTTELL J.L., CHENGAPPA M.M., BAI J., BOERLIN P., *Effects of Ceftiofur and Chlortetracycline Treatment Strategies on Antimicrobial Susceptibility and on tet(A), tet(B), and bla CMY-2 Resistance Genes among E. coli Isolated from the Feces of Feedlot Cattle*, 2013, PLoS One, Vol. 8, Issue 11: e80575.
- [13] KOZAK G., BOERLIN P., JANECKO N., REID-SMITH R.J., JARDINE C., *Antimicrobial resistance in Escherichia coli isolates from swine and wild small mammals in the proximity of swine farms and in natural environments in Ontario, Canada*, Applied and Environmental Microbiology, 2009, Vol. 75, 559-566.
- [14] KRUSE H., SORUM H., *Transfer of multiple drug resistance plasmids between bacteria of diverse origins in natural microenvironments*, Applied and Environmental Microbiology, 1994, Vol. 60, No. 11, 4015-4021.
- [15] MAGIORAKOS A-P., SRINIVASAN A., CAREY R. B. ET AL., *Multidrug-resistant, extensively drug-resistant and pandrug-resistant bacteria: an international expert proposal for interim standard definitions for acquired resistance*. Clinical Microbiology and Infection, 2012, Vol. 18, 268-281.
- [16] MARSHALL B., LEVY S., *Food Animals and Antimicrobials: Impacts on Human Health*, Clinical microbiology reviews, 2011, Vol. 24, No. 4, 718-733.
- [17] MAYNARD CH., FAIRBROTHER J., BEKAL S., SANSCHAGRIN F., LEVESQUE R., BROUSSEAU R., MASSON L., LARIVIERE S., HAREL J., *Antimicrobial resistance genes in enterotoxigenic Escherichia coli O149:K91 isolates obtained over a 23-year period from pigs*, Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 2003, Vol. 47, No. 10, 3214-3221.
- [18] MAZUREK J., PUSZ P., BOK E., STOSIK M., BALDY-CHUDZIK K., *The phenotypic and genotypic characteristics of antibiotic resistance in Escherichia coli populations isolated from farm animals with different exposure to antimicrobial agents*, Polish Journal of Microbiology, 2013, Vol. 62, No. 2, 173-179.
- [19] MORTEN O. SOMMER A., DANTAS G., CHURCH G. M., *Functional characterization of the antibiotic resistance Reservoir in the human microflora*, 2009, Science, Vol. 325, 1128-1131.
- [20] SIMON S.D., *Understanding the Odds Ratio and the Relative Risk*, Journal of Andrology, 2001, Vol. 22, No. 4.
- [21] STALDER T., BARRAUD O., CASELLAS M., DAGOT C., PLOY M.C. *Integron involvement in environmental spread of antibiotic resistance*, Frontiers in Microbiology, 2012, Vol. 3, 119.
- [22] SUNDQVIST M., GELI P., ANDERSSON D.I., SJOLUND-KARLSSON M., RUNEHAGEN A., *Little evidence for reversibility of trimethoprim resistance after a drastic reduction in trimethoprim use*, Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 2009, Vol. 65, No. 2, 350-60.
- [23] SZYMANEK K., *Zależność cech. Przedział ufności dla ilorazu szans*, <http://www.szymanek.org/>
- [24] VERRAES C., VAN BOXSTAEL S., VAN MEERVENNE E., VAN COILLIE E., BUTAYE P., CATRY B., DE SCHAETZEN M. VAN HUFFEL X., IMBERECHTS H., DIERICK K., DAUBE G., SAEGERMAN C., DE BLOCK J, DEWULF J., HERMAN J. *Antimicrobial Resistance in the Food Chain: A Review*, International Journal of Environmental Research and Public Health, 2013, Vol. 10, 2643-2669.
- [25] WU S., DALSGAARD A., HAMMERUM A., PORSBO L.J., JENSEN L.B., *Prevalence and characterization of plasmids carrying sulfonamide resistance genes among Escherichia coli from pigs, pig carcasses and human*, Acta Veterinaria Scandinavica, 2010, Vol. 52:47.

APPLICATION OF ODDS RATIO STATISTICAL ANALYSIS IN THE STUDIES
OF MULTIPLE DRUG RESISTANCE.

The present study concerned the use of odds ratio statistical analysis to determine the probability of coexistence of specific antibiotic resistance genes in multidrug resistant commensal *Escherichia coli*. The research material consisted strains from two groups of pigs, treated with antibiotics, and 2.5 months after treatment. *E. coli* were tested for their sensitivity to antibiotics from eight classes and the presence of resistance genes was detected. Among the isolates from both groups of animals high percentages of multidrug resistance were found, and the prevalence of different ampicillin (*bla_{TEM}*), tetracycline (*tetB*, *C*, *D*), streptomycin (*strA/B*, *aadA1*), sulfonamides (*sul1,2,3*) and trimethoprim (*dhfrA1,7*) resistance genes was detected. The positive correlation has been show for 9 pairs of genes in *E. coli* from pigs during antibiotics treatment, and for 11 pairs of genes in *E. coli* from pigs after cessation of antibiotic administration. Also pairs of negative correlation were detected. There were differences between pairs of genes which revealed association and in the strength of genes association within the *E. coli* from two groups of animals. Odds ratio analysis allowed to estimate the location of tested genes on mobile genetic elements such as plasmids and integrons and an indication of the genes determining multidrug resistance in *E. coli* after the cessation of antibiotic pressure in the studied groups of animals.

*kwasy octowy, kwas cytrynowy, szybkość denitryfikacji,
zewnętrzne źródło węgla organicznego*

Artur MIELCAREK, Joanna RODZIEWICZ, Karolina KUPCZYK,
Magdalena ROKICKA*

WPLYW RODZAJU ZEWNĘTRZNEGO ŹRÓDŁA WĘGLA ORGANICZNEGO NA SZYBKOŚĆ DENITRYFIKACJI

Celem badań było określenie wpływu rodzaju zewnętrznego źródła węgla organicznego na aktywność bakterii denitryfikacyjnych w sekwencyjnym reaktorze porcjowym z błoną biologiczną (SBBR). Substrat organiczny stanowił kwas octowy (wariant 1) i kwas cytrynowy (wariant 2). W zależności od zastosowanego źródła węgla organicznego, uzyskano różną aktywność denitryfikacyjną mikroorganizmów błony biologicznej. Najwyższą szybkość usuwania azotu zanotowano dla kwasu octowego, która wynosiła $24,74 \text{ mgN/dm}^3 \cdot \text{h}$ ($787,89 \text{ mgN/m}^2 \cdot \text{h}$). W wariacie z kwasem cytrynowym szybkość denitryfikacji była równa $17,82 \text{ mgN/dm}^3 \cdot \text{h}$ ($567,52 \text{ mgN/m}^2 \cdot \text{h}$). Szybkość wykorzystania związków organicznych wynosiła $118,01 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$ ($3757,96 \text{ mgO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) i $99,66 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$ ($3173,89 \text{ mgO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) odpowiednio dla kwasu octowego i cytrynowego.

1. WPROWADZENIE

Ochrona środowiska naturalnego przed dopływem związków biogennych pochodzenia antropogenicznego podyktowana jest przede wszystkim koniecznością ograniczenia eutrofizacji zbiorników wodnych.

Rozwiązania technologiczne oparte na błonie biologicznej były w przeszłości projektowane w celu usuwania związków organicznych i nityfikacji. Wzrost wymagań dotyczących jakości oczyszczonych ścieków wymusza poszukiwanie nowych rozwiązań zapewniających zintegrowane usuwanie C, N i P zarówno w nowobudowanych oczyszczalniach ścieków jak i w istniejących już obiektach.

Dobre efekty usuwania związków azotu w błonie biologicznej uzyskuje się dla systemów wielostopniowych z recyrkulacją ścieków [3, 7]. Nowym kierunkiem badań

* Katedra Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Warszawska 117a, 10-719 Olsztyn

jest połączenie technologii błony biologicznej i sekwencyjnych reaktorów porcjowych (SBR) w sekwencyjnych reaktorach porcjowych z błoną biologiczną (SBBR- sequencing batch biofilm reactors). Sekwencyjne reaktory porcjowe zapewniają intensyfikację procesów usuwania zanieczyszczeń ze ścieków zarówno komunalnych, przemysłowych, jak również specyficznych np. odcieków ze składowisk odpadów. Jednym z kluczowych czynników wpływających na efekty oczyszczania ścieków jest zastosowany nośnik, zapewniający odpowiedni rozwój błony biologicznej i kontakt mikroorganizmów z dopływającymi zanieczyszczeniami. W tym celu wykorzystuje się różnego rodzaju wypełnienia m.in. w postaci kształtek [10, 11], węgla aktywnego [4], włókien [12]. Sprawność systemów SBBR zależy również od strategii pracy reaktora. Reaktory SBBR charakteryzują się stabilnością oczyszczania ścieków, nawet w przypadku dopływu substancji toksycznych, a także wykazują elastyczność w stosunku do zmian doprowadzanych ładunków zanieczyszczeń. Wiek biomasy uniezależniony jest od hydraulicznego czasu zatrzymania ścieków. Systemy SBBR mogą być wykorzystywane przy modernizacji istniejących oczyszczalni ścieków, jak również przy budowie nowych obiektów, gdzie zapewniają mniejszą objętość reaktorów.

Azot ze ścieków może być usuwany poprzez wbudowanie w biomasę oraz na drodze denitryfikacji. Ze względu na stosunkowo niewielki ładunek azotu jaki może zostać usunięty ze ścieków wraz z biomasą nadmierną podstawowym procesem umożliwiającym ograniczenie ilości azotu odprowadzanego do środowiska jest dysymilacyjna redukcja azotanów. W procesie tym ważną rolę odgrywają związki organiczne, które są donorem elektronów. Rodzaj związków organicznych i ich dostępność dla bakterii denitryfikacyjnych stanowi kluczowy czynnik w projektowaniu systemów biologicznego usuwania azotanów.

Zastosowanie zewnętrznego źródła węgla organicznego do wspomagania denitryfikacji w technologii osadu czynnego było w przeszłości obiektem wielu badań. W przypadku rozwiązań opartych na błonie biologicznej temat ten wymaga lepszego poznania.

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu dwóch kwasów organicznych (octowego i cytrynowego) na aktywność organizmów błony biologicznej w reaktorze typu SBBR, gdzie wypełnienie stanowił pakiet tarcz. Ponadto określono szybkość wykorzystania związków organicznych w zależności od zastosowanego źródła węgla.

2. METODYKA

W badaniach wykorzystano 4 sekwencyjne reaktory porcjowe z błoną biologiczną (SBBR). Wypełnienie reaktora stanowił pakiet 10 tarcz wykonanych ze stali nierdzewnej o średnicy 0,1 m i grubości 1mm. Tarcze połączono współosiowo, pod ką-

tem 30° w stosunku do pionowej osi reaktora. Odległość między tarczami wynosiła 2 cm. Tarcze były obracane za pomocą silnika elektrycznego z prędkością 60 obr./min. Reaktory wykonano ze szkła akrylowego w kształcie walca o średnicy wewnętrznej 0,14 m i pojemności czynnej 5 dm^3 . Budowa reaktora umożliwiała spust całej objętości oczyszczonych ścieków wraz z biomasą nadmierną, oraz zatrzymanie w reaktorze wyłącznie biomasy w postaci błony biologicznej przytwierdzonej do tarcz. Stosunek powierzchni tarcz do objętości reaktora wynosił $31,4 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Cykl pracy reaktora składał się z fazy napełniania, 12 godzinnej fazy mieszania, oraz spustu całej objętości oczyszczonych ścieków.

W badaniach zastosowano ścieki syntetyczne o parametrach charakteryzujących ścieki komunalne po nityfikacji (tab. 1). Ścieki przygotowano wykorzystując: KH_2PO_4 , NaNO_3 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, KCl , CaCl_2 , bulion wzbogacony oraz wodę wodociągową. W celu zapewnienia bakteriom denitryfikacyjnym związków węgla organicznego zastosowano kwas octowy (wariant 1) lub kwas cytrynowy (wariant 2). Wprowadzenie kwasów organicznych powodowało wzrost chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) w ściekach na początku cyklu do wartości $480 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$. Stosunek ChZT:N na początku cyklu był równy 6:1. Stężenie tlenu rozpuszczonego w reaktorze wynosiło $0,3 \pm 0,1 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$.

Badania były prowadzone w dwóch powtórzeniach dla każdego wariantu.

Tabela 1. Wskaźniki fizyko-chemiczne ścieków syntetycznych wykorzystanych w badaniach

Wskaźnik	Jednostka	Wartość
Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	22
Potencjał oksydoredukcyjny	mV	171
Odczyn	pH	7,60
Chemiczne zapotrzebowanie tlenu	mgO_2/dm^3	30,1
Azot ogólny	mgNog/dm^3	80,05
Azot azotanowy (V)	$\text{mgN-NO}_3/\text{dm}^3$	80,00
Azot azotanowy (III)	$\text{mgN-NO}_2/\text{dm}^3$	<0,01
Azot amonowy	$\text{mgN-NH}_4/\text{dm}^3$	<0,01
Fosfor ogólny	mgP/dm^3	10,02
Ortofosforany	$\text{mgP-PO}_4/\text{dm}^3$	10,00

Badania przeprowadzono po okresie wpracowania, który wynosił 60 cykli. Inoculum stanowił osad czynny pochodzący z komory beztlenowej Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Olsztynie.

W ściekach przesączonych oznaczano:

- chemiczne zapotrzebowanie tlenu metodą dwuchromianową [PN74/C-04578/03],
- azot azotanowy (V) metodą kolorymetryczną [PN73/C-04576/08],
- azot azotanowy (III) metodą kolorymetryczną [PN73/C-04576/06],

- azot ogólny za pomocą Analizatora Ogólnego Węgla Organicznego TOC-L CPH/CPN z urządzeniem TNM-L do oznaczania azotu ogólnego metodą „spalania utleniającego-chemiluminescencja”.

3. OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

Badania miały na celu określenie wpływu rodzaju źródła węgla organicznego na aktywność denitryfikacyjną bakterii błony biologicznej. Badania przeprowadzono w reaktorach typu SBBR, z udziałem wyłącznie biomasy przytwierdzonej do wypełnienia .

Na podstawie zmian stężenia utlenionych form azotu (azotu azotanowego III i V) a także chemicznego zapotrzebowania tlenu w czasie cyklu pracy reaktorów SBBR wyznaczono stałe kinetyczne procesu denitryfikacji i wykorzystania związków organicznych. Procesy te zachodziły zgodnie z równaniem zerowego rzędu, oznacza to, że zmiany stężenia w czasie wykazywały liniowy charakter, co można wyrazić równaniem (1):

$$r_{\text{NOx-N(ChZT)}} = -k_{\text{NOx-N(ChZT)}} \quad (1)$$

Stężenie azotu i związków organicznych po czasie t można obliczyć z równania (2):

$$C_{\text{NOx-N(ChZT)}} = -k_{\text{NOx-N(ChZT)}} \cdot t + C_{0,\text{NOx-N(ChZT)}} \quad (2)$$

gdzie:

$r_{\text{NOx-N(ChZT)}}$ –szybkość usuwania utlenionych form azotu lub związków organicznych wyrażonych w ChZT, [$\text{mg}/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$],

$k_{\text{NOx-N(ChZT)}}$ -stała szybkości usuwania utlenionych form azotu lub związków organicznych wyrażonych w ChZT, [$\text{mg}/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$],

$C_{\text{NOx-N(ChZT)}}$ -stężenie azotu i związków organicznych po czasie t , [mg/dm^3],

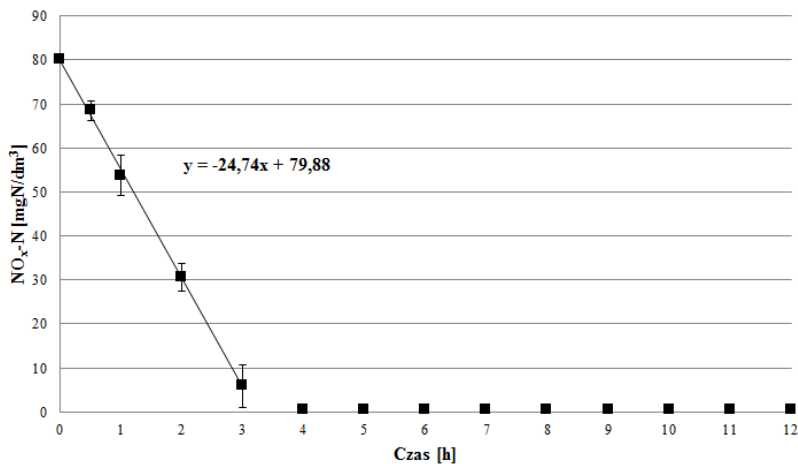
t -czas [h],

$C_{0,\text{NOx-N(ChZT)}}$ -początkowe stężenie utlenionych form azotu lub związków organicznych, [mg/dm^3].

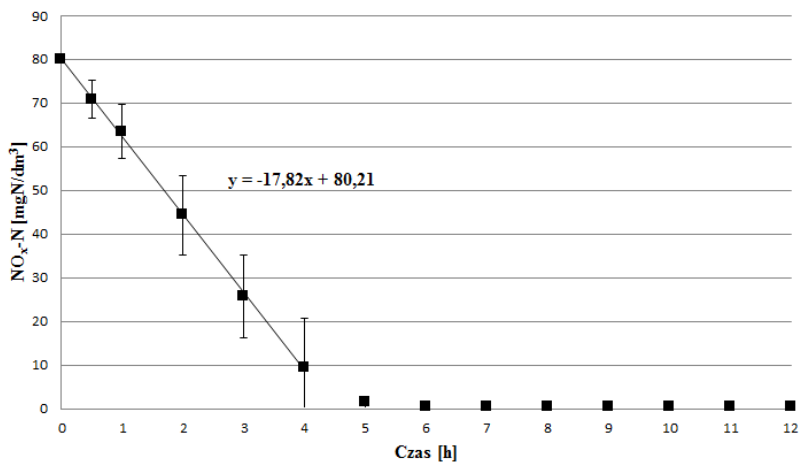
Zmiany stężenia azotu azotanowego (III) i (V) w czasie cyklu pracy reaktora przedstawiono na rysunkach 1 i 2.

Usuwanie azotanów ze ścieków było możliwe, dzięki obecności związków organicznych wprowadzanych jako zewnętrzne źródło węgla organicznego. W warunkach beztlenowych wykorzystanie związków organicznych odbywa się w obecności akceptorów elektronów takich jak azotany, siarczany czy węglany [9]. W przeprowadzonych badaniach najwyższą szybkość wykorzystania związków organicznych przez mikroorganizmy błony biologicznej zanotowano w okresie, w którym w oczyszczanych ściekach występowały azotany. Szybkość wykorzystania kwasu octowego wynosiła $118,01 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$ ($3757,96 \text{ mgO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) i była wyższa w stosunku do

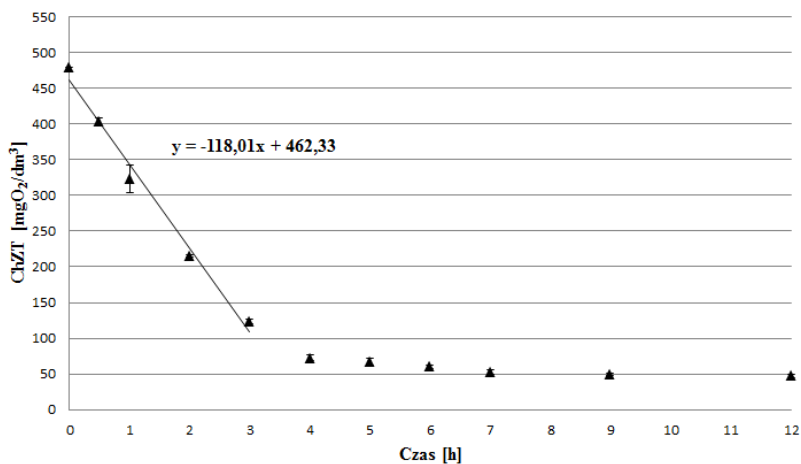
wariantu 2 o 16%, gdzie szybkość wykorzystania kwasu cytrynowego wynosiła $99,66 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$ ($3173,89 \text{ mgO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) (rys. 3 i 4).



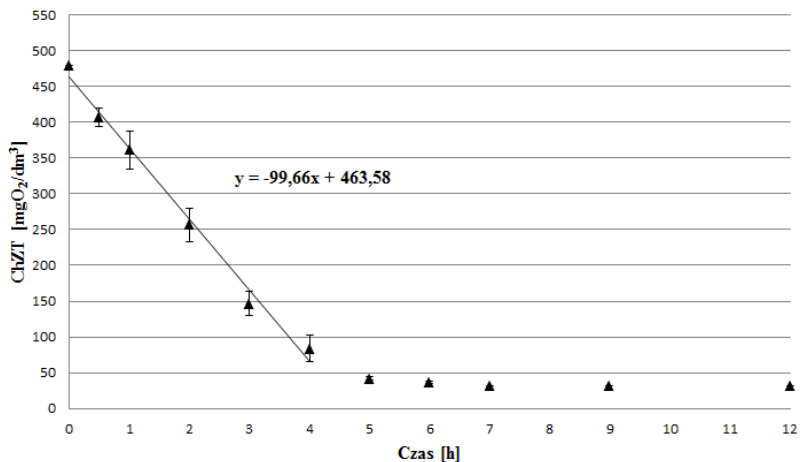
Rys. 1. Zmiany stężenia utlenionych form azotu w oczyszczanych ściekach w czasie cyklu pracy reaktora SBBR z kwasem octowym



Rys. 2. Zmiany stężenia utlenionych form azotu w oczyszczanych ściekach w czasie cyklu pracy reaktora SBBR z kwasem cytrynowym



Rys. 3. Zmiany stężenia związków organicznych wyrażonych w ChZT w oczyszczanych ściekach w czasie cyklu pracy reaktora SBBR z kwasem octowym



Rys. 4. Zmiany stężenia związków organicznych wyrażonych w ChZT w oczyszczanych ściekach w czasie cyklu pracy reaktora SBBR z kwasem cytrynowym

Kwas octowy, według doniesień literaturowych, jest jedną z najlepiej przyswajalnych form węgla organicznego przez bakterie denitryfikacyjne w osadzie czynnym. Janczukowicz i in. (2011) w badaniach nad zastosowaniem kwasów organicznych należących do grupy tzw. "lotnych kwasów tłuszczowych" uzyskali szybkość denitryfikacji, wspomaganą kwasem octowym, wynoszącą 3,6 mgN/dm³·h.

Artan i in. (1998) w badaniach przeprowadzonych w beztlenowo-tlenowym sekwencyjnym reaktorze porcjowym zasilanym ściekami syntetycznymi uzyskali szybkość denitryfikacji wspomaganej kwasem octowym równą 8,0 gN/kg s.m.·h, gdzie w tych samych badaniach szybkość denitryfikacji wspomaganej glukozą wynosiła 2,0-3,7 gN/kg s.m.·h.

Elefsiniotis i Li (2006) zanotowali, w obecności kwasu octowego, szybkość denitryfikacji dla osadu czynnego w zakresie 1,4 - 35,0 mgN/g s.m.·dzień. Szybkość denitryfikacji zależała od temperatury (zakres 10-30 °C) w jakiej były oczyszczane ścieki oraz wyjściowego stężenia azotu w ściekach (zakres 50-200 mgN/dm³). Niższe wartości uzyskano dla temperatury 10°C i wyjściowego stężenia azotanów 50 mgN/dm³, wyższe natomiast dla temperatury 30 °C i początkowego stężenia azotanów 200 mgN/dm³. Szybkość wykorzystania kwasu octowego zmieniała się w zakresie 16,0-54,0 mgLKT-C/g s.m.·dzień. Tak jak dla azotanów niższe wartości zanotowano dla temperatury 10 °C i początkowego stężenia związków organicznych 100 mgLKT-C/dm³ (zakres 100-800 mgLKT-C/dm³), wyższe wartości natomiast dla najwyższej temperatury (30 °C) i najwyższego stężenia początkowego związków organicznych.

Porównania szybkości denitryfikacji w beztlenowym osadzie czynnym, wykorzystując jako zewnętrzne źródło węgla organicznego takie związki jak glukoza, glicerol, kwas octowy, kwas mlekowy i metanol, dokonał Akunna i in. (1993). Najwyższą szybkość zanotowano dla kwasu octowego (23,8 i 27,8 mgN/g s.m.·h odpowiednio dla azotu azotanowego (III) i (V)) oraz taką samą dla kwasu mlekowego. Najniższą szybkością denitryfikacji charakteryzował się wariant z glukozą (2,7 i 5,9 mgN/g s.m.·h odpowiednio dla azotu azotanowego (III) i (V)) oraz z metanolem, gdzie proces był znacznie ograniczony.

Badania nad zastosowaniem kwasu octowego i cytrynowego do wspomaganie procesów biologicznego usuwania związków biogenych z zastosowaniem osadu czynnego prowadzili również Gerber i in. (1986). Szybkość denitryfikacji w przypadku kwasu octowego wynosiła 2,51 mgN/g s.m.·h, natomiast dla kwasu cytrynowego była znacznie niższa i wynosiła 0,61 mgN/g s.m.·h. W przeprowadzonych badaniach nie stwierdzono tak wyraźnych różnic, co może być wynikiem długiego czasu wpracowania reaktorów z zastosowaniem określonego źródła węgla. W przypadku cytowanej pracy autorzy wykorzystali w badaniach osad czynny pochodzący bezpośrednio z oczyszczalni ścieków komunalnych bez okresu adaptacji.

4. PODSUMOWANIE

W przeprowadzonych badaniach stwierdzono różnice zarówno w szybkości denitryfikacji jak i wykorzystania związków organicznych przez mikroorganizmy w zależ-

ności od zastosowanego substratu. Zarówno kwas octowy jak i cytrynowy zapewniają wysoką efektywność usuwania azotu w procesie heterotroficznej denitryfikacji prowadzonej przez bakterie błony biologicznej.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/07/N/ST8/03201

LITERATURA

- [1] AKUNNA J. C., BIZEAU C., MOLETTA R., *Nitrate and nitrite reductions with anaerobic sludge using various carbon sources: glucose, glycerol, acetic acid, lactic acid and methanol*, Water Research, 1993, Vol. 27, No. 8, 1303-1312.
- [2] ARTAN N., TASLI R., OZGUR N., ORHON D., *The fate of phosphate under anoxic conditions in biological nutrient removal activated sludge systems*, Biotechnology Letters, 1998, Vol. 20, No. 11, 1085-1090.
- [3] AYOUB G. M., SAIKALY P., *The combined effect of step – feed and recycling on RBC performance*, Water Research, 2004, Vol. 38, No. 13, 3009-3016.
- [4] CHANDRASEKHARA RAO N., VENKATA MOHAN S., MURALIKRISHNA P., SARMA P.N., *Treatment of composite chemical wastewater by aerobic GAC-biofilm sequencing batch reactor (SBGR)*, Journal of Hazardous Materials, 2005, Vol. 124, Issue 1-3, 59-67.
- [5] ELEFSINIOTIS P., LI D., *The effect of temperature and carbon source on denitrification using volatile fatty acids*, Biochemical Engineering Journal, 2006, Vol. 28, Issue 2, 148-155.
- [6] GERBER A., MOSTERT E. S., WINTER C. T., DE VILLIERS R. H., *The effect of acetate and other short-chain carbon compounds on the kinetics of biological nutrient removal*, Water SA, 1986, Vol. 12, No. 1, 7-12.
- [7] HIRAS D. N., MANARIOTIS I. D., GRIGOROPOULOS S. G., *Organic and nitrogen removal in a two-stage rotating biological contractor treating municipal wastewater*, Bioresource Technology, 2004, Vol. 93, Issue 1, 91-98.
- [8] JANCZUKOWICZ W., RODZIEWICZ J., FILIPKOWSKA U., *Ocena procesów biologicznego usuwania azotanów (V) i fosforanów w komorze SBR z zewnętrznym źródłem węgla*, Rocznik Ochrona Środowiska, 2011, Tom. 13, 453-470.
- [9] KLIMIUK E., ŁEBKOWSKA M., *Biotechnologia w ochronie środowiska*, PWN, Warszawa 2005, 19-26.
- [10] SIRIANUNTAPIBOON A., JEEYACHOK N., LARPLAI R., *Sequencing batch reactor biofilm system for treatment of milk industry wastewater*, Journal of Environmental Management, 2005, Vol. 76, 177-183.
- [11] VALVIDIA A., GONZÁLEZ-MARTINEZ S., WILDERER P.A., *Biological nitrogen removal with three different SBRR*, Water Science and technology, 2007, Vol. 55, No. 7, 245-254.
- [12] ZHANG Z., ZHOU J., WANG J., GUO H., TONG J., *Integration of nitrification and denitrifying dephosphatation in airlift loop sequencing batch biofilm reactor*, Process Biochemistry, 2006, Vol. 41, Issue 3, 599-608.

EFFECT OF THE EXTERNAL CARBON SOURCE TYPE ON THE RATE
OF DENITRIFICATION PROCESS

The aim of the study was to determine the rate of denitrification in a sequencing batch biofilm reactor (SBBR). Acetic acid (option 1) and citric acid (option 2) were used as external carbon source. These compounds was the sole source of organic carbon in the treated wastewater. Rate of nitrogen removal was different depending on the applied source of carbon. The highest rate of nitrogen removal was observed for acetic acid, which amounted to $24,74 \text{ mgN/dm}^3 \cdot \text{h}$ ($787,89 \text{ mgN/m}^2 \cdot \text{h}$). For citric acid the rate of denitrification was equal $17,82 \text{ mgN/dm}^3 \cdot \text{h}$ ($567,52 \text{ mgN/m}^2 \cdot \text{h}$). The rate of organic compounds utilization amounted to $118,01 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$ ($3757,96 \text{ mgO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) and $99,66 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$ ($3173,89 \text{ mgO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) respectively for acetic acid and citric acid.

*transformacja opadu w odpływ, zlewnia zurbanizowana,
mała zlewnia miejska, spływ powierzchniowy,
opady nawalne, ścieki deszczowe*

Patrycja MIKOS-STUDNICKA*

ZINTEGROWANE ANALIZY ILOŚCI I JAKOŚCI ODPLYWU WÓD DESZCZOWYCH W ZLEWNI POTOKU STRZYŻA W CZASIE OPADÓW NAWALNYCH W GDAŃSKU

Gdańsk jest doskonałym przykładem miasta, którego dynamiczny rozwój gospodarczy wywiera coraz silniejszy wpływ na warunki hydrologiczne, panujące w zlewniach znajdujących się na jego terenach. Postępująca gwałtownie zabudowa górnych tarasów miasta, nowopowstające wielkoobszarowe centra handlowo- usługowe, parkingi, infrastruktura komunikacyjna czy osiedla mieszkalne położone na otaczających miasto wzgórzach morenowych drastycznie pogarszają przepuszczalność powierzchni zlewni. Konsekwencją postępującej urbanizacji jest intensyfikacja spływu powierzchniowego, którego negatywne skutki są szczególnie odczuwalne podczas opadów nawalnych. Wzmóżony spływ powierzchniowy prowadzi nie tylko do przeciążenia systemów odprowadzenia wody w mieście, ale również wypłukuje szereg zanieczyszczeń z powierzchni zlewni. Kompleksowe podejście analizujące zarówno ilość, jak i jakość ścieków deszczowych ma na celu poprawę ochrony przeciwpowodziowej Gdańska oraz ocenę jakości wody Potoku Strzyża trafiającej do Martwej Wisły. Jednocześnie możliwa stanie się identyfikacja oraz kontrola źródeł napływania zawiesin będących przyczyną niebezpiecznego zjawiska zamulania zbiorników retencyjnych w ciągu Potoku Strzyża w Gdańsku, którego między innymi konsekwencją była katastrofa zbiornika Nowiec II w 2010 roku.

1. POTOK STRZYŻA JAKO JEDNO ZE ŹRÓDEŁ ZAGROŻENIA POWODZIOWEGO W GDAŃSKU

1.1. CHARAKTERYSTYKA POTOKU STRZYŻA

Miasto Gdańsk zlokalizowane jest nad Zatoką Gdańską, tuż u ujścia rzeki Motławy do Wisły. Gdańsk położony jest na Żuławach Wiślanych, od zachodu graniczy z Pobrze-

* Katedra Hydrotechniki, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, patstudn@wilis.pg.gda.pl

zem Kaszubskim i Pojezierzem Kaszubskim, zaś nadbrzeżna jego część leży na Mierzei Wiślanej. Takie umiejscowienie znajduje swoje odzwierciedlenie zarówno w warunkach środowiska naturalnego czy parametrach klimatycznych, jak i w budowie geologicznej oraz układzie hydrograficznym rejonu. Zróżnicowana rzeźba terenu obejmuje, zatem polodowcowe wzgórza morenowe, kępy, pradoliny oraz formy aluwialne, równinne tereny delty Wisły i depresyjne obszary Żuław. W granicach administracyjnych miasta znajdują się liczne kanały, kilka rzek oraz 23 potoki, spośród których jako ważniejsze należy wymienić rzeki Motławę i Martwą Wisłę, kanał Raduni oraz Potok Strzyża. Gdańsk wraz z obszarem zlewni Potoku Strzyża znajdują się w regionie północno-zachodnim. Potok Strzyża wypływa z otaczających górne tarasy miasta wzgórz Migowskich, podąża poprzez wysoczyzny morenowe, tereny miejskie i uchodzi wprost do Martwej Wisły. W zachodniej i częściowo w centralnej części Gdańska ciek pełni rolę głównego odbiornika ścieków deszczowych i roztopowych. Deniwelacja obszaru zlewni sięga 60 metrów, a rzędne wzgórz morenowych dochodzą do 160 m n.p.m. Całkowita powierzchnia zlewni to około 34 km², zaś długość Potoku Strzyża wynosi 12,763 km. Z pośród dopływów ciek należy wyróżnić zasilające go prawostronnie Potok Królewski i Potok Jasioń, oraz lewostronnie - Potok Matarnicki. Spadki podłużne potoku zawierają się w przedziale od 0,5% do 5%, a średni spadek wynosi około 1%.



Rys. 1. Sieć hydrograficzna miasta Gdańska wraz z Potokiem Strzyża [10]

W górnym biegu koryto potoku jest naturalne i wyłobione w glinach zwałowych bogatych w głązy polodowcowe, piaski oraz żwiry. W rejonie tym ciek nabiera charakteru górskiego. W górnym obszarze zlewni ma miejsce transport rumowiska oraz silna erozja koryta, co znacząco wpływa na przepustowość znajdujących się poniżej uregulowanych

odcinków Strzyży oraz eksploatację i utrzymanie zbiorników retencyjnych umiejscowionych na potoku. Odcinek górny ciekę leży na terenie rezerwatu przyrody Lasy w Dolinie Strzyży. W dolnej części zlewni dno potoku leży na osadach aluwialnych z ławicami piasków, przewarstwieniami organicznymi, wkładami żwirów, iłów plastycznych i namulów bagicennych [14]. Po opuszczeniu rezerwatu potok płynie przez kolejne zbiorniki retencyjne: Nowiec II, Górne Młyny, Ogrodowa, Rakoczego oraz Srebrzysko. Dalej zaś podąża na przemian w korycie otwartym lub zamkniętym - pod dzielnicą Gdańsk Wrzeszcz, wzdłuż ulicy Słowackiego, w rejonie ulic, Kilińskiego, Wajdeloty, Waryńskiego, Alei Gen. J. Hallera oraz Marynarki Polskiej. Po pokonaniu odcinka ulicy Swojskiej osiąga Martwą Wisłę. Na wzniesieniach zachodniej części zlewni prowadzona jest gospodarka leśna. Wraz z obniżaniem się terenu, otwarte przestrzenie mają charakter łąk i nieużytków. W rejonie tym powstają liczne osiedla mieszkaniowe, reprezentujące wyraźny trend ekspansji miasta w kierunku zachodnim. Dolny obszar zlewni to gęsta zabudowa miejska o charakterze zarówno mieszkalnym, jak i przemysłowym. Charakterystykę użytkowania zlewni Potoku Strzyża oraz przepuszczalność gleb zamieszczono w tabelach 1 i 2.

Tabela 1. Użytkowanie powierzchni zlewni Potoku Strzyża [7]

Rodzaj powierzchni zlewni	Pole powierzchni [km ²]	Udział procentowy [%]
Tereny handlowe i przemysłowe	1,153	3,40
Tereny zamieszkałe	11,312	33,39
Drogi i ulice	0,637	1,88
Tereny otwarte: łąki, parki, ogródki działkowe	11,390	33,62
Lasy	9,033	26,66
Wody	0,358	1,06
Zlewnia - suma	33,883	100,00

Tabela 2. Przepuszczalność gleb w zlewni Potoku Strzyża [7]

Gleby - przepuszczalność	Pole powierzchni [km ²]	Udział procentowy [%]
Powyżej średniej (3,8 < k ≤ 7,6 mm/h)	8,555	25,25
Poniżej średniej (1,3 < k ≤ 3,8 mm/h)	25,278	74,60
Bardzo mała (k < 1,3 mm/h)	0,050	0,15
Zlewnia - suma	33,883	100,00

1.2. IDENTYFIKACJA ZAGROŻEŃ POWODZIOWYCH STREF ZURBANIZOWANYCH GDAŃSKA

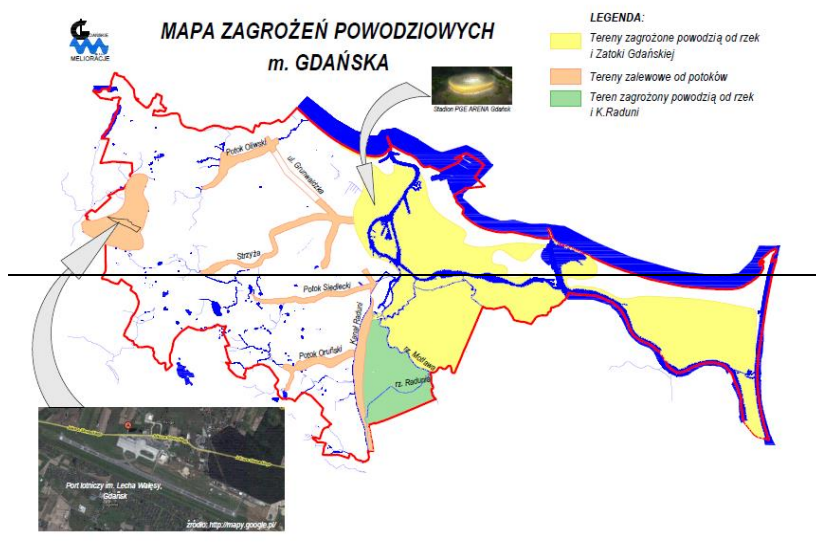
Działalność ludzka wywiera krytyczny wpływ na warunki hydrologiczne panujące w zlewni. Szczególne jest to widoczne w przypadku zlewni typowo miejskich, w których następuje redukcja terenów zielonych, a powierzchnie przepuszczalne zastępowane są mniej, lub całkowicie nieprzepuszczalnymi. W sposób drastyczny wpływa to na pogorszenie warunków procesu infiltracji wód opadowych, oraz co za tym idzie zmniejszenie przepływu gruntowego [2]. Dodatkowo zlewnie zurbanizowane cechują się stosunkowo małą powierzchnią [5], co w połączeniu z istniejącym, niedostosowanym do nowej infrastruktury systemem odprowadzania deszczówki, prowadzi do coraz krótszego czasu odpowiedzi systemu na impuls opadowy. Transformacja opadu w odpływ zachodzi szybciej i gwałtowniej, a objętość spływu powierzchniowego zdecydowanie wzrasta [7]. Skróceniu ulega zatem również czas koncentracji oraz recesji opadu [2]. Modyfikacja powierzchni zlewni polega na zmianie jej ukształtowania, zagospodarowania i użytkowania. Rozbudowa infrastruktury miejskiej prowadzi m.in. do zmniejszenia spadków terenu, które jednak nie przyczyniają się znacząco do spowalniania procesu odpływu wód deszczowych. Najistotniejszy wpływ ma przyrost powierzchni nieprzepuszczalnych, który w połączeniu z nawalnymi epizodami deszczowymi prowadzi do przeciążeń kanalizacji melioracyjno-deszczowej oraz niebezpiecznych zalewów powodziowych [6]. Redukcja obszarów zieleni, zasypywanie naturalnych zagłębień, w których gromadzi się woda, wymiana gruntów na rzecz pozyskania terenu pod zabudowę prowadzą do ograniczenia retencji naturalnej, zachwiania procesów transpiracji i parowania oraz zmniejszenia szorstkości powierzchni zlewni [8].

Rejon Trójmiasta reprezentuje wszystkie z wyżej wymienionych problemów. W Gdańsku niejednokrotnie dochodziło do zalewów powodziowych, zalania ulic, podtopień budynków, czy nawet katastrof hydrotechnicznych. Strefy zagrożenia powodziowego miasta Gdańska przedstawiono na rysunku 2.

Najbardziej dramatycznym zdarzeniem była powódź z 2001 roku, która doprowadziła min. do katastrofy zapory czołowej zbiornika retencyjnego Srebrzysko, zlokalizowanego w ciągu Potoku Strzyża. Dnia 9 lipca w czasie ośmiu godzin spadło 127,7 mm wody. Stanowi to dwukrotność średniego opadu miesięcznego dla Gdańska w miesiącu lipcu. Szczyt opadu miał miejsce pomiędzy godzinami 15 a 17, kiedy to spadło 90 mm deszczu. Zniszczonych zostało dziesiątki domów i ulic, zaś zalaniu uległy dzielnice Orunia, Lipce, Św. Wojciecha, Olszynka oraz Wrzeszcz. O godzinie 23. awarii uległa zapora czołowa zbiornika Srebrzysko. Straty miasta po lipcowej ulewie oszacowano na około 200 mln zł.

Innym przykładem zagrożeń powodziowych Gdańska może być katastrofa zbiornika retencyjnego Nowiec II zlokalizowanego na Potoku Strzyża, w Gdańsku Matemblewie. W 2010 roku, w dniach 27 - 29 września suma opadów dla dzielnicy Matemblewo wyniosła 150,4 mm. Przyczyną awarii, prócz długotrwałego intensywnego

opadu, było również zamulenie zbiornika, które obniżyło jego retencję o ok. 40 % [10].



Rys. 2. Strefy zagrożone powodzią w Gdańsku [10]

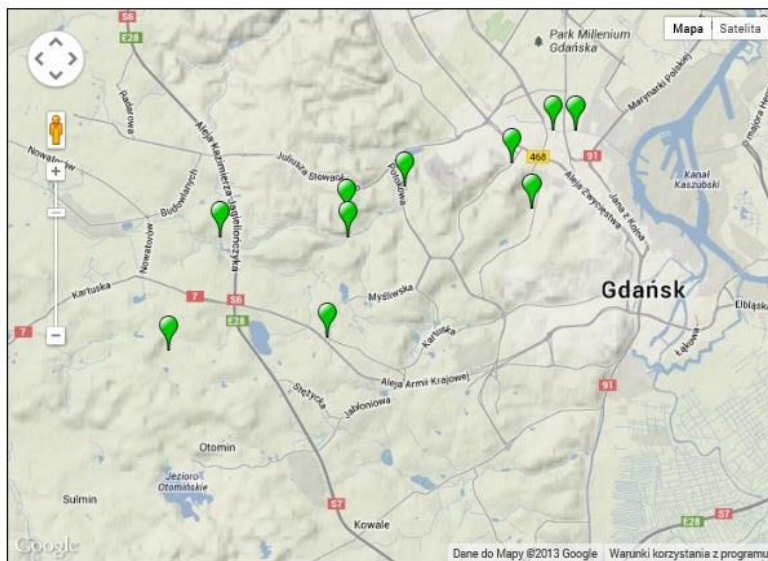
W roku 2006 miasto przygotowało plan modernizacji systemów odprowadzenia wód opadowych oraz poprawy bezpieczeństwa przeciwpowodziowego. Zadania projektu były realizowane w latach 2009-2013. Pomimo dotychczas powstałych inwestycji oraz budowy dodatkowych 20 zbiorników retencyjnych, głównie na górnych tarasach miasta, Gdańsk nadal nie jest dostatecznie zabezpieczony przed powodzią [9]. Dlatego tak ważny staje się monitoring, analiza i prognozowanie niebezpiecznych zdarzeń w strefach zagrożenia powodziowego.

2. SYSTEM MONITORINGU OPADÓW I PRZEPIŁYWÓW W ZLEWNI POTOKU STRZYŻA

W latach 2011-2013 w ramach projektu badawczo-rozwojowego pt. „Monitorowanie, modelowanie i analiza zagrożenia powodziowego w małej zlewni miejskiej na przykładzie zlewni Potoku Strzyża w Gdańsku”, zrealizowanego w Katedrze Hydrotechniki na Wydziale Inżynierii Lądowej i Środowiska Politechniki Gdańskiej, został utworzony system monitoringu opadów i przepływów w korytach cieków w zlewni Potoku Strzyża. Celami przedsięwzięcia były analiza czasowo-przestrzenna występowania deszczy w typowej zlewni nadmorskiej, opracowanie modelu transformacji opadu w odpływ, modelowanie

propagacji wezbrań w przeciążonym systemie kanalizacji oraz przewidywanie zdarzeń powodziowych w strefach podwyższonego ryzyka. Efektem prac było opracowanie modelu hydrologicznego opad-odpływ, z użyciem programu HEC-HMS oraz m.in. metod SCS CN, SCS UH, Muskingum - Cunge. Jako dane wejściowe do modelu posłużyły obliczone deszcze syntetyczne oraz opad mający miejsce w dniach 27-29 września 2010 roku.

Elektroniczny system monitoringu zbudowany jest z posterunków pomiarowych, w których skład wchodzi deszczomierze oraz sondy służące do pomiaru poziomu wody w korycie Potoku Strzyża oraz jego dopływach. Elementy systemu rozmieszczone są w punktach charakterystycznych, w dzielnicach: Matarnia, Matemblewo, Jasień, Kiełpino Górne, w rejonie ulic Franciszka Kubacza, Mikołaja Reja, Ogrodowa, Jaśkowa Dolina, Sobieskiego oraz na terenie Politechniki Gdańskiej. Bieżące oraz archiwalne informacje na temat opadów na terenie zlewni oraz przepływów w korycie ciek i jego dopływach dostępne są na specjalnie utworzonej stronie internetowej HydraNET Anywhere [11]. W dalszym toku prac, opracowany model transformacji opadu w odpływ zostanie sprawdzony poprzez wprowadzanie wartości mierzonych urządzeniami monitoringu. Opracowane zostaną również krzywe przepływów dla poszczególnych przekrojów potoku pozwalające prognozować objętość propagującej w korycie fali wezbraniowej. Wszystko to w zdecydowany sposób wpłynie na poprawę jakości ochrony przeciwpowodziowej Gdańska.



Rys. 3. Lokalizacja urządzeń pomiarowych w zlewni Potok Strzyża w Gdańsku [11]

3. KONTROLA JAKOŚCI ODPLYWU WÓD DESZCZOWYCH ZE ZLEWNI POTOKU STRZYŻA

3.1. JAKOŚĆ ŚCIEKÓW DESZCZOWYCH W ZLEWNIACH ZURBANIZOWANYCH

Problem jakości ścieków deszczowych ma szczególne znaczenie w przypadku zlewni miejskich. Nakładające się na siebie zjawiska coraz gwałtowniejszych epizodów deszczowych oraz intensywna rozbudowa infrastruktury miejskiej zmniejszającej przepuszczalność powierzchni zlewni, niosą ze sobą niebezpieczeństwo związane ze zwiększeniem strumienia objętości – wody odprowadzanej korytem cieku. Jednocześnie czas odpowiedzi systemu na opad staje się coraz krótszy, a dynamika spływu powierzchniowego wzrasta. Antropogeniczne zagrożenie kondycji środowiska spowodowane ładunkiem zanieczyszczeń spłukiwanych podczas spływu powierzchniowego jest różne w zależności od rozwoju gospodarczego danego rejonu. Jednak nie ulega wątpliwości, że zarówno ilość, jak i skład tych ścieków, mają istotny wpływ na stan środowiska, i co za tym idzie zdrowie publiczne. Wody opadowe napływające do odbiorników, takich jak: kolektory, strumienie, czy zbiorniki, transportują zanieczyszczenia miejskie, przemysłowe oraz pochodzące z gospodarstw domowych [1]. Dlatego na problem odprowadzenia wód deszczowych w zlewniach zurbanizowanych należy spojrzeć zarówno ze strony bezpieczeństwa przeciwpowodziowego, jak i ochrony środowiska oraz jakości życia mieszkańców aglomeracji miejskich [2].

W myśl definicji zawartej w Ustawie Prawo Wodne z 18 lipca 2001 r. ścieki opadowe (roztopowe) - rozumiane są, jako wody opadowe lub roztopowe ujęte w systemy kanalizacyjne pochodzące z terenów zanieczyszczonych, w tym z centrów miast, terenów przemysłowych, składowych, baz transportowych i dróg o dużym natężeniu ruchu wraz z parkingami. Nie uwzględnia się tu dachów budynków bez względu na to, z czego są wykonane. Ścieki z dachów budynków, jako wody umownie czyste, mogą być odprowadzane do gruntu, wody powierzchniowej lub do kanalizacji deszczowej [12]. W Polsce zgodnie z obowiązującymi aktami prawnymi, w ściekach opadowych kontrolowana jest jedynie zawartość zawiesiny ogólnej, których dopuszczalna wartość wynosi do 100 mg/dm^3 oraz zawartość substancji ropopochodnych których dopuszczalna zawartość wynosi do 15 mg/dm^3 [12, 13].

Jednak ze względów sanitarnych, w przypadku odprowadzania wód opadowych do akwenów użyteczności publicznej, lub też odbiorników chronionych, zasadna staje się również kontrola bakteriologiczna oraz redukcja wskaźnika ChZT, poprzez podczyszczanie wód do poziomu jakości II klasy czystości [4]. Do najważniejszych składników zanieczyszczeń ścieków deszczowych można zaliczyć: zawiesiny ogólne, tłuszcze, substancje ropopochodne, materię organiczną wyrażoną w ChZT, metale ciężkie, chlorki oraz skażenia bakteriologiczne. Największa ilość zanieczyszczeń wypłukiwana jest podczas pierwszej fazy spływu. Wtedy też w efekcie naruszenia osadów dennych może dochodzić do wtórnego zanieczyszczenia odbiornika ścieków opadowych. Skład spływów deszczowych

jest zmienny nawet w obrębie tej samej zlewni i zależy od pory roku, charakteru opadu, długości trwania pory suchej, sposobu użytkowania terenu i rodzaju nawierzchni ulic [3].

3.2. BADANIA JAKOŚCI ŚCIEKÓW DESZCZOWYCH ODPROWADZANYCH WRAZ Z WODAMI POTOKU STRZYŻA W GDAŃSKU

W maju 2013 roku badania ilościowe przepływów rozszerzono o analizę jakości odpływu wód deszczowych ze zlewni Potoku Strzyża w czasie opadów nawalnych. Przystępując do analizy jakości przyjęto sześć posterunków pomiarowych rozmieszczonych w różnych częściach zlewni (rys. 4):

1. Prawostronny dopływ Strzyży - Potok Królewski w rejonie ulicy Jana Sobieskiego;
2. Matemblewo powyżej ujścia prawostronnego dopływu Strzyży - Potoku Jasień;
3. Matemblewo poniżej ujścia prawostronnego dopływu Strzyży - Potoku Jasień;
4. Potok Strzyża w Parku Strzyży w rejonie ulicy Franciszka Kubacza;
5. Prawostronny dopływ Strzyży - Potok Królewski w Parku Strzyży w rejonie ulicy Franciszka Kubacza;
6. Potok Strzyża przy ulicy Mikołaja Reja.

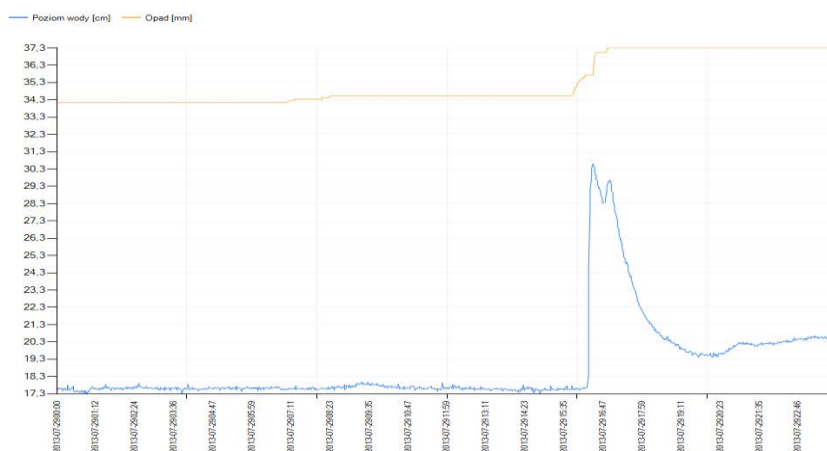


Rys. 4. Lokalizacja punktów poboru prób wody w zlewni Potok Strzyża w Gdańsku [10]

Celem badań było wykonanie pilotażowej serii pomiarowej składającej się z analizy jakości wód potoku podczas czterech różnych typów warunków hydrologicznych panujących w zlewni. Dla każdej z serii, próby wody były pobierane podczas opadu przeciętnego, okresu suchego (min. 10 dni bez opadu), opadu nawalnego oraz okresu tuż po przejściu opadu nawalnego. Od końca maja do końca lipca 2013 zrealizowano jedną pełną pilotażową serię pomiarową.

W pobranych próbkach wody oznaczono: miano Coli (Pałeczka okrężnicy - *E. coli*), liczbę paciorkowców kałowych (*Enterococcus faecalis*), temperaturę, tlen rozpuszczony, przewodność, pH, ChZT, chlorki, barwę, mętność, fosfor ogólny, azot ogólny, BZT₅, azotany, azot amonowy oraz zawiesinę ogólną. Oznaczenia wskaźników fizyko-chemicznych wykonano z użyciem testów kuwetowych, aparatury laboratoryjnej oraz miernika terenowego. Posiewy bakteriologiczne wykonano na podłożach mFC, EZA i SB.

Każdemu analizowanemu zdarzeniu odpowiadał pewien przepływ lub opad i przepływ rejestrowany przez urządzenia systemu monitoringu zainstalowanego na Potoku Strzyża i jego dopływach – przykład na rysunku 5.



Rys. 5. Wykres opadu oraz stanu wody w korycie Potoku Strzyża zarejestrowany przez system monitoringu dla opadu nawałnego z dnia 29.07.2013

3.3. WYNIKI BADAŃ PO PIERWSZEJ SERII POMIAROWEJ

Wyniki analiz dla opadu nawałnego z dnia 29.07.2013 r., dla próby wody pobranej w punkcie zlokalizowanym na Potok Strzyża w rejonie ul. Mikołaja Reja, wykazał m.in., że liczba paciorkowców w pobranej wodzie wynosiła 25450 jtk/100 cm³, w tym potwierdzonych pochodzenia kałowego 15250 jtk/100 cm³. Miano Coli dla zdarzenia okazało się niepoliczalne. W 1 cm³ znajdowała się tak duża liczba bakterii tworzących kolonie, że niemożliwe było policzenie poszczególnych jednostek. Wskaźniki BZT₅ oraz ChZT wyniosły odpowiednio 40 mg/dm³ i 62,9 mg O₂/dm³, barwa 329 mg Pt/dm³, mętność 90,9 mg/dm³, a zawiesina ogólna 37,5 mg/dm³. Dla punktu zlokalizowanego na Strzyży przy ulicy F. Kubacza, dla tego samego epizodu zawartość zawiesiny ogólnej wyniosła 796 mg/dm³.

Dla porównania analogiczne wskaźniki dla wody pobranej z Potoku Strzyża w tym samym punkcie w okresie suchym wyniosły: miano Coli 1, wskaźnik *E. coli* 100 jtk/100 cm³, liczba paciorkowców 350 jtk/100 cm³, w tym potwierdzonych pochodzenia kałowego 200 jtk/100 cm³, BZT₅ 6 mg/dm³, ChZT 16,8 mg O₂/dm³, barwa 36 mg Pt/dm³, mętność 9,5 mg/dm³, zawiesina ogólna 1,0 mg/dm³.

Podsumowując najważniejsze wskaźniki oznaczane w pierwszej serii pomiarowej stwierdzono, iż miało miejsce przekroczenie dopuszczalnej zawartości zawiesiny ogólnej w ściekach deszczowych. Po opadzie nawałnym, w punkcie zlokalizowanym w dzielnicy Matemblewo, powyżej ujścia prawostronnego dopływu Strzyży - Potoku Jasień, zawiesina ogólna wyniosła 210 mg/dm³. Natomiast w próbach pobranych w czasie trwania opadu nawałnego, w dzielnicy Matemblewo poniżej ujścia prawostronnego dopływu Strzyży - Potoku Jasień, stwierdzono zawiesinę ogólną w ilości 288 mg/dm³. W czasie tego samego epizodu w próbach pobranych z Potoku Strzyża w Parku Strzyży w okolicy ulicy Franciszka Kubacza, zawiesina ogólna wyniosła aż 796 mg/dm³. Warto nadmienić, że zgodnie z regulacjami prawnymi dopuszczalna zawartość zawiesiny ogólnej w ściekach deszczowych odprowadzanych bez podczyszczania to 100 mg/dm³. Dodatkowo stwierdzona w wodzie *Escherichia coli* świadczy o świeżym zanieczyszczeniu kałowym. Wskazuje to również na możliwość wystąpienia towarzyszących *E. Coli* bakterii chorobotwórczych pochodzenia jelitowego.

4. DALSZY KIERUNKI BADAŃ I WNIOSKI

W dalszym toku prac planowane jest dodanie kolejnego punktu poboru prób wody w celu zlokalizowania źródła skażenia bakteriami pochodzenia kałowego oraz rozpoczęcie badań genetycznych bioróżnorodności mikroorganizmów bytujących w ciekach Potoku Strzyża. Zostaną także określone ładunki zanieczyszczeń dla odpływu powierzchniowego będącego wynikiem opadów nawałnych. Oznaczone stężenia wybranych wskaźników będą porównane ze stężeniami odprowadzanymi w ściekach bytowo-gospodarczych miasta Gdańska.

Poza analizą zanieczyszczenia wód Potoku Strzyża ściekami deszczowymi oraz lokalizacją głównych źródeł napływania zawiesin, zostanie również wykonane sprawdzenie działania modelu transformacji opadu w odpływ. Model ten został skonstruowany dla deszczy syntetycznych, więc weryfikacja z użyciem rzeczywistych epizodów może być ciekawym przedsięwzięciem pozwalającym ulepszyć istniejące rozwiązanie. Udoskonaleniem modelu będzie również wprowadzenie dodatkowych informacji o pracy zbiorników oraz uaktualnienie informacji związanych z rodzajem pokrycia i użytkowania terenów zlewni Potoku Strzyża. Sprawdzone zostanie także

czułość proponowanego rozwiązania na zmianę wartości bezwymiarowego parametru CN użytego przy obliczaniu opadu efektywnego metodą SCS .

Integralne badania strumienia odpływu wód opadowych wraz z określeniem parametrów jakościowych pozwolą na oszacowanie ładunku poszczególnych zanieczyszczeń, a nie tylko ich stężeń w ściekach deszczowych.

Celem przyszłych rozważań i analiz będzie więc niezwykle pilna konieczność poprawy bezpieczeństwa przeciwpowodziowego w Gdańsku, połączona z identyfikacją wpływu miejskich ścieków deszczowych na wody Potoku Strzyża, których jakość jest istotna z punktu widzenia ochrony wód Zatoki Gdańskiej.

LITERATURA

- [1] BARBOSA A.E., FERNANDES J.N., DAVID L.M., *Understanding, management and modelling of urban hydrology and its consequences for receiving waters: A state of the art*, Advances in Water Resources, 2013, Vol 51, No. 261–279.
- [2] FLETCHER T.D., ANDRIEU H., HAMEL P., *Understanding, management and modelling of urban hydrology and its consequences for receiving waters: A state of the art*, Advances in Water Resources, 2013, Vol 51, No. 261–279.
- [3] GRABARCZYK K., GWOŹDZIEJ- MAZUR J., *Analiza zanieczyszczeń ścieków opadowych ze zlewni zurbanizowanych*, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN⁷, 2005 Vol 32.
- [4] HELMAN- GRUBBA M. *Wody opadowe: jakość, regulacja, podczyszczanie*. 2008 EkoL-Unicon Sp. z o.o.
- [5] SCHILLING W., *Rainfall data for urban hydrology, what do we need?* Atmospheric Research, 1991, Vol 27, No 5-21.
- [6] SZYDŁOWSKI M., *Modelowanie fal powodziowych na terenach zurbanizowanych*. Seria Monografie nr 86. Gdańsk: Wyd. Polit. Gdańskiej 2007.
- [7] SZYDŁOWSKI M. (Edytor), *Monitorowanie, modelowanie i analiza zagrożenia powodziowego w małej zlewni miejskiej na przykładzie zlewni Potoku Strzyża w Gdańsku*. Umowa dotacji nr WFOS/D/201/162/2011 zawarta między Wojewódzkim Funduszem Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Gdańsku a Politechniką Gdańską 2011.
- [7] WEINEROWSKA-BORDS K. *Wpływ uproszczeń na obliczanie splywu deszczowego w zlewni zurbanizowanej*. Wyd. Polit. Gdańskiej 2010.
- [8] WOŁOSZYN E., WEINEROWSKA K., SZYDŁOWSKI M., ZIMA P., *Wpływ dokładności odwzorowania parametrów małej zlewni pasa przymorskiego o zróżnicowanym charakterze na jakość wyników modelowania odpływu wód opadowych (wniosek do KBN o finasowanie projektu badawczego)*, Gdańsk 2003.
- [9] www.gdanski.pl/nasze-mioast,512,19219.html
- [10] <http://www.gdmel.pl/>
- [11] [http://anywhere.hydraney.pl/-](http://anywhere.hydraney.pl/)
- [12] Ustawa z dnia 18 lipca 2001 r. *Prawo wodne* (Dz. U. z dnia 11 października 2001 r., Nr 115, poz. 1229, z późn. zm.).
- [13] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002 r. *W sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego* (Dz. U. z dnia 16 grudnia 2002 r., Nr 212, poz. 1799, z zm. od 01.07.2004 r.).
- [14] Hydroprojekt: *Kompleksowa koncepcja regulacji Potoku Bystrzec I*, 1994.

ANALYSIS OF QUANTITY CHANGES OF STORMWATER RUNOFF FROM STRZYŻA RIVER
BASIN DURING HIGH INTENSITY RAINFALL EVENTS IN GDAŃSK

Gdansk is a typical city in which land use modifications associated with dynamic urbanization changes the characteristics of rainfall- runoff process. Rapid urban sprawl and removal of vegetation result with large impervious areas that lead to increased runoff volumes and losses of not only infiltration, but also baseflow. Moreover during the torrential rains catchment surfaces is treated with flush flows that wash out pollutants to drainage systems and natural water bodies. That is why modern urban hydrology requires combination of many different disciplines like flood protection engineering, rainfall-runoff models, water quality and protection, environmental science and public health.

Urszula MILLER, Izabela SÓWKA, Maria SKRĘTOWICZ*

ZASTOSOWANIE SURFAKTANTÓW W BIOTECHNOLOGII ŚRODOWISKA

Omówiono zagadnienia związane z zastosowaniem procesów biotechnologicznych w inżynierii środowiska. Zwrócono szczególną uwagę na problemy wynikające z małej biodostępności niektórych zanieczyszczeń, a tym samym trudności w ich usuwaniu ze środowiska naturalnego metodami biologicznymi. Scharakteryzowano działanie surfaktantów, jako związków w znaczący sposób wpływających na efekty oczyszczania z zanieczyszczeń takich komponentów środowiska, jak powietrze czy gleba. Przeprowadzono przegląd technik stosowanych w ochronie środowiska, w których, w celu zwiększenia wydajności procesów oczyszczania, wykorzystuje się związki powierzchniowo czynne.

1. WPROWADZENIE

Procesy biotechnologiczne, w których stosowane są systemy biologiczne, jak organizmy żywe lub ich składniki, są powszechnie wykorzystywane w technologiach związanych z inżynierią środowiska [7]. Integracja wiedzy inżynierskiej z naukami przyrodniczymi (chemia, biologia) pozwala na skuteczne działania w kierunku zapobiegania i ograniczania emisji zanieczyszczeń, a także odnowy obszarów zdegradowanych. Procesy biotechnologiczne są zazwyczaj mniej energochłonne niż technologie tradycyjne i przy tym bardziej przyjazne dla środowiska. Metody biologiczne w ochronie środowiska stosowane są m. in. w oczyszczaniu ścieków i gazów odlotowych oraz w bioremediacji gruntów.

Częstym problemem wiążącym się z biologicznymi metodami usuwania niektórych zanieczyszczeń ze środowiska jest ich mała rozpuszczalność w wodzie. Wpływa ona bowiem na transport zanieczyszczeń w układach ciecz- gaz lub ciecz-ciecz, a tym samym w znaczącym stopniu ogranicza biodostępność związków hydrofobowych lub możliwość ich wymywania. Napięcie powierzchniowe cieczy można zmniejszyć poprzez zastosowa-

* Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

nie surfaktantów. Są to związki powierzchniowo czynne (ZPC), które charakteryzują się zdolnością zmieniania swobodnej energii międzyfazowej. Związki te mają charakter amfifilowy, co oznacza, że w strukturze cząsteczkowej zawarte są dwa przeciwstawne sobie fragmenty: hydrofobowy (niepolarny, lipofilowy) - odpowiedzialny za aktywność powierzchniową) oraz hydrofilowy - wykazujący powinowactwo do wody i decydujący o rozpuszczalności w wodzie. Grupą hydrofilową jest grupa jonowa lub silnie polarna. Surfaktanty mają zdolność do tworzenia emulsji i struktur micelarnych, zdolność do adsorpcji na powierzchni ciała stałego i absorpcji w cieczy. Substancje te wykazują również duże zróżnicowanie pod względem toksyczności i podatności na chemiczną i biologiczną degradację. W zależności od natury grupy hydrofilowej, surfaktanty można podzielić na cztery rodzaje: anionowe (w których aktywna powierzchniowo część cząsteczki nosi ładunek ujemny), kationowe (grupa hydrofilowa cząsteczki nosi ładunek dodatni), amfoteryczne (w części aktywnej powierzchniowo mogą być obecne zarówno ładunki dodatnie i ujemne), niejonowe (część aktywna powierzchniowo nie posiada żadnego widocznego ładunku jonowego) [13, 14]. Związki powierzchniowo czynne klasyfikuje się również według ich właściwości fizyko-chemicznych. Parametrem mówiącym o charakterze hydrofilowym lub hydrofobowym surfaktantu jest równowaga hydrofilowo- lipofilowa (HLB). Związki o wartości HLB od 0 do 3 to środki przeciwpieniące, HLB w zakresie od 4 do 6 charakteryzuje emulsje typu woda/olej, od 7 do 9 - środki zwilżające, natomiast HLB na poziomie od 8 do 18 wykazują emulsje typu olej/woda, a od 13 do 15 typowe detergenty [10]. Surfaktanty znajdują zastosowanie w niemal każdej dziedzinie w branży chemicznej, w tym produkcji kosmetyków, farmaceutyków, tworzyw sztucznych i detergentów. Stosowane są również w przemyśle naftowym, rolnictwie i ochronie środowiska. Oprócz surfaktantów syntetyzowanych chemicznie stosowane są również biosurfaktanty. Są to związki powierzchniowo czynne produkowane przez mikroorganizmy bądź otrzymywane metodami syntezy enzymatycznej. Można je podzielić na dwie grupy w zależności od rozmiaru cząsteczek: wielkocząsteczkowe (głównie związki polimerowe) oraz związki o stosunkowo małej masie cząsteczkowej (glikolipidy, lipopeptydy, fosfolipidy) [8]. Biosurfaktanty często charakteryzują się mniejszą toksycznością i lepszą podatnością na biodegradację niż surfaktanty syntetyczne.

2. BIOREMEDIACJA GRUNTÓW

W oczyszczaniu skażonych gruntów stosuje się wiele metod [15], w tym metody biologiczne, pozwalające, w oparciu o osiągnięcia biotechnologii, na wykorzystywanie naturalnych procesów zachodzących w środowisku, a także ich intensyfikację i optymalizację. Dobór metod zależy od rodzaju i stopnia zanieczyszczenia, a także od przeznaczenia gruntów. Do najczęstszych zanieczyszczeń gleb należą związki organiczne, metale ciężkie i azotany. Większość zanieczyszczeń organicznych może być z powodzeniem usuwana

metodami biologicznymi, jednak hydrofobowy charakter niektórych z nich jest poważnym czynnikiem inhibitującym procesy bioremediacji gruntów. Surfactanty pozwalają na emulsyfikację tych zanieczyszczeń zwiększając przy tym łatwość ich wyplukiwania i biodostępność. Ze względu na lepszą biodegradowalność i mniejszą toksyczność względem mikroorganizmów częściej stosowane są surfaktanty anionowe i niejonowe. W procesie oczyszczania ważny jest dobór odpowiedniego środka powierzchniowo czynnego, ponieważ wykazują one dużą selektywność działania i zwiększając tempo biodegradacji danego zanieczyszczenia mogą jednocześnie blokować rozwój szczepów mikroorganizmów odpowiedzialnych za rozkład innych związków. Związki powierzchniowo czynne mogą mieć pozytywny, neutralny bądź negatywny wpływ na biodegradację zanieczyszczeń. Przykładowo, preparat Tween 80 może powodować zwiększoną aktywność szczepów *Sphingomonas*, hamując rozwój *Mycobacterium* [2].

Na świecie prowadzone są badania nad zastosowaniem surfaktantów w usuwaniu z gleb zarówno węglowodorów, jak i metali ciężkich. Podstawowymi czynnikami, które są brane pod uwagę przy doborze surfaktantów są: współczynnik równowagi hydrofilowo-lipofilowej (HLB), krytyczne stężenie micelizacji (CMC), stabilność tworzonej emulsji, biodegradowalność surfaktantu oraz jego toksyczność względem mikroorganizmów [5]. Wykazano, że efektywność biodegradacji zależy od rodzaju i stężenia surfaktantu oraz od trwałości emulsji. Wyniki badań dotyczących usuwania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) z gleb metodą płukania pokazują, że zastosowanie surfaktantów jako środków płuczających w znacznym stopniu poprawia efekty oczyszczania. Przemycanie złożeń roztworami biosurfaktantów, prowadzone *in situ*, powoduje znaczne obniżenie napięcia międzyfazowego, co zwiększa mobilność układu i ułatwia odrywanie się zanieczyszczeń hydrofobowych od cząstek gleby i ich usuwanie z porów gruntu. Dodatkowo, proces emulsyfikacji zwiększa biodostępność zanieczyszczeń. Spośród testowanych związków najlepsze wyniki uzyskano dla roztworów płuczających zawierających cyklodekstryny bądź ramnolipidy (należące do grupy glikolipidów). Ponadto, lepsze efekty uzyskiwano stosując roztwory mieszanin niż pojedynczych surfaktantów [15]. Wykazano również dużą zależność skuteczności biodegradacji od rodzaju i struktury chemicznej WWA [1]. Badania wykazały, iż skuteczność bioremediacji zależy w głównej mierze od rodzaju i stężenia metalu. Ponadto wykazano zależność efektów wymywania od wielu parametrów: budowy chemicznej surfaktantów (szczególnie wysokim powinowactwem do metali charakteryzują się surfaktanty anionowe), rodzaju gleb (najlepsze efekty uzyskuje się na glebach piaszczystych), odczynu roztworu myjącego, czasu płukania [15].

W technologiach bioremediacji istnieje również możliwość dodawania, oprócz szczepów bakterii prowadzących bezpośrednio rozkład danych zanieczyszczeń, szczepów bakterii charakteryzujących się zdolnością do produkowania surfaktantów, a nie mających w danym przypadku zdolności biodegradacyjnych. Wytwarzane wówczas biosurfaktanty są bardziej stabilne w środowisku glebowym i powodują wzrost biodostępności zanieczyszczeń, a tym samym stymulują procesy enzymatyczne [6].

3. BIOLOGICZNE OCZYSZCZANIE GAZÓW

Choć gazy odlotowe są z powodzeniem oczyszczane ze związków organicznych metodami biologicznymi, tu również mogą występować problemy z usuwaniem zanieczyszczeń hydrofobowych. Urządzeniami, w których najczęściej prowadzone są biologiczne procesy oczyszczania gazów są biofiltry. Ich działanie polega na zatrzymywaniu, a następnie biodegradacji zanieczyszczeń w wilgotnej warstwie złoża filtracyjnego zasiedlonego przez mikroorganizmy. Ze względu na małą rozpuszczalność i dużą prężność par niektórych związków organicznych ich biodostępność w warunkach panujących w biofiltrze jest bardzo mała. Malejąca skuteczność usuwania niektórych grup zanieczyszczeń organicznych zgodnie z sekwencją: alkohole > estry > ketony > węglowodory aromatyczne > węglowodory alifatyczne, bezpośrednio koreluje ze stałą Henry'ego, z czego wynika, że wraz ze spadkiem rozpuszczalności zanieczyszczeń w wodzie, maleje możliwość ich biodegradacji w złożu filtracyjnym [16]. Z tego względu prowadzone są badania nad możliwościami zwiększania rozpuszczalności usuwanych zanieczyszczeń [13]. Przykładem mogą tu być próby biofiltracji mieszanin lotnych związków, takich jak n-heksan i benzen. N-heksan jest słabo rozpuszczalny w wodzie, natomiast dość dobrze rozpuszczalny w benzenie, a co za tym idzie w mieszaninie z benzenem poprawia się jego rozpuszczalność w wodzie. Badania wykazały, że obecność par benzenu ma istotny wpływ na biodegradację n-heksanu, jednak obecność heksanu w dużo mniejszym stopniu wpływa na usuwanie benzenu [16].

Podobnie jak w przypadku bioremediacji gruntów, zastosowanie środków powierzchniowo czynnych może w znacznym stopniu wpływać na wzrost skuteczności usuwania zanieczyszczeń hydrofobowych z gazów odlotowych poprzez zwiększenie ich biodostępności. W badaniach nad zwiększeniem skuteczności biofiltracji styrenu użyto niejonowego środka powierzchniowo czynnego Triton X-100. Porównano dwie kolumny pracujące w tych samych warunkach. Do jednej z nich wraz z pożywką doprowadzono środek powierzchniowo czynny. Użycie surfaktantu pozwoliło na osiągnięcie dużych sprawności biofiltru w krótszym czasie, ale także zapewniło stabilną pracę biofiltru [12]. Podobne badania przeprowadzono nad wpływem dawkowania surfaktantu na degradację toluenu w biofiltrze. Do eksperymentu [3, 4] użyto niejonowy związek powierzchniowo czynny Brij 30. Wychodząc z założenia, że związki powierzchniowo czynne, poprzez zwiększenie rozpuszczalności zanieczyszczeń, mogą korzystnie wpływać na skuteczność biofiltracji, zbadano wpływ stężenia dawkowanego surfaktantu na zmianę rozpuszczalności toluenu oraz na skuteczność biofiltracji. W badaniach określono również wpływ stężenia surfaktantu na stosunek S/S_0 (stosunek stężenia toluenu w wodzie z dodatkiem surfaktantu do stężenia toluenu bez dodatku surfaktantu). Wykazano, że wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu rozpuszczalność toluenu w wodzie rosła, jednak powyżej pewnej wartości krytycznej pozytywny wpływ surfaktantu malał. Badania wykazały również dużą toksyczność surfaktantu względem mikroflory złoża, co w efekcie miało niekorzystny wpływ na efekty biofiltracji toluenu przez ograniczenie rozwoju mikroorganizmów i hamowanie

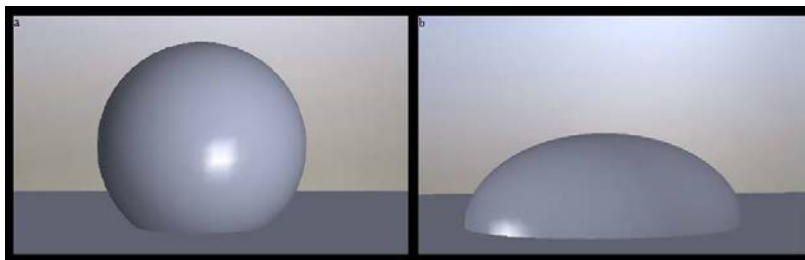
enzymatycznego rozkład zanieczyszczeń. Maksymalna zdolność eliminacji toluenu zmniejszała się wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu [3, 4].

Badania wykazały, że wpływ stosowania surfaktantów na efekty biofiltracji gazów z zanieczyszczeń hydrofobowych w dużej mierze uzależniony jest zarówno od rodzaju środka powierzchniowo czynnego, jak i jego stężenia [10]. Ponadto ważnym aspektem w biofiltracji gazów może być możliwość kontroli nadmiernego przyrostu biomasy, gdyż zatykanie złoża filtracyjnego jest częstym problemem, szczególnie przy dużych obciążeniach złoża. Dodatkowo dawkowanie surfaktantu może zapobiegać powstawaniu w złożu preferencyjnych kanałów przepływu, zmniejszających powierzchnię aktywną złoża, a tym samym mieć korzystny wpływ na osiągnięcie stabilnej pracy biofiltru [13].

4. ADIUWANTY W ŚRODKACH OCHRONY ROŚLIN

Inną dziedziną biotechnologii środowiska, gdzie swe zastosowanie znajdują surfaktanty są środki ochrony roślin. Ze względu na wiele czynników stosowanie herbicydów wiąże się z dużymi stratami tych środków. Wpływ na straty mają m. in. niecałkowita rozpuszczalność herbicydów, reakcje chemiczne zachodzące z innymi związkami, warunki atmosferyczne, a także niepełny kontakt kropeł cieczy z powierzchnią roślin. Wszystko to ma wpływ na konieczność stosowania większych dawek niż teoretyczne. Jednym ze sposobów zmniejszenia tych dawek i poprawy skuteczności działania środków ochrony roślin są adiuwanty, czyli substancje wspomagające [9]. Są to środki mające na celu zmodyfikowanie właściwości biologicznych substancji aktywnej lub zmianę parametrów fizykochemicznych cieczy użytkowej. Adiuwanty można podzielić na aktywujące, modyfikujące i wieloskładnikowe. Surfaktanty należą do adiuwantów aktywujących. Są dobrze rozpuszczalne zarówno w wodzie jak i w tłuszczach. Poprzez obniżenie napięcia powierzchniowego cieczy opryskowej przyczyniają się do zwiększenia przyczepności kropeł i zwilżalności powierzchni (co obrazuje rys. 1). Ułatwiają także wnikanie herbicydu do komórek roślinnych poprzez drobne przestrzenie pomiędzy cząsteczkami wosku pokrywającego powierzchnię roślin, a tym samym powodują zwiększenie ilości substancji aktywnej w miejscu działania. Surfaktanty mogą przyczynić się również do zwiększenia skuteczności herbicydów w niesprzyjających warunkach atmosferycznych [18].

Surfaktanty mogą w znaczącym stopniu wpływać na obniżenie kosztów stosowania środków ochrony roślin poprzez zmniejszenie ich dawki, a także, co szczególnie ważne w aspekcie ochrony środowiska, zmniejszenie ilości i skrócenie czasu zalegania herbicydu w glebie. Jednakże adiuwanty charakteryzują się dużą specyficnością działania względem różnych herbicydów: mogą poprawiać ich skuteczność, ale także nie wykazywać żadnego wpływu lub nawet pogarszać ich działanie. Z tego względu bardzo ważny jest właściwy dobór adiuwantów [17].



Rys. 1. Retencja kropli na powierzchni liścia: a - ciecz opryskowa bez adiuwantu, b - ciecz opryskowa z adiuwantem [18]

5. PODSUMOWANIE

Związki powierzchniowo czynne mogą w znaczący sposób wpływać na usuwanie zanieczyszczeń ze środowiska. Nie tylko zwiększają rozpuszczalność związków hydrofobowych, ale także ułatwiają ich wymywanie i zwiększają biodostępność. Stosowane są w biologicznych metodach oczyszczania gazów odlotowych oraz w bioremediacji gruntów. Surfaktanty znajdują również zastosowanie w środkach ochrony roślin jako adiuwanty. Przyczyniają się do zwiększenia wydajności herbicydów, a tym samym do mniejszego obciążenia środowiska ładunkiem tych substancji. Dobór surfaktantów, zarówno chemicznych, jak i biologicznych, zależy zarówno od ich budowy i właściwości fizykochemicznych, jak i od rodzaju zanieczyszczeń. Ze względu na dużą selektywność działania środków powierzchniowo czynnych, dla uzyskania pozytywnych efektów ich stosowania, bardzo ważny jest dobór rodzaju surfaktantu (lub ich mieszaniny) i jego stężenia.

Prace przeprowadzone w ramach projektu systemowego pt. „GRANT PLUS”
(Program Operacyjny Kapitał Ludzki, Priorytet VIII Regionalne Kadry Gospodarki,
Działanie 8.2 Transfer Wiedzy, Poddziałania 8.2.2 Regionalne Strategie Innowacji)



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Zadanie współfinansowane ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

LITERATURA

- [1] BARDI L., MARTINI C., OPSI F., BERTOLONE E., BELVISO S., MASOERO G., MARZONA M., AJMONE MARSAN F., *Cyclodextrin-enhanced in situ bioremediation of polyaromatic hydrocarbons-contaminated soils and plant uptake*, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2007, Vol. 57, 439-444.

- [2] BŁASZCZYK M. K., *Mikroorganizmy w ochronie środowiska*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009.
- [3] CHAN W.-C., YOU H.-Y., *The influence of nonionic surfactant Brij 30 on biodegradation of toluene in biofilter*, African Journal of Biotechnology, 2010, Vol. 9 (36), 5914-5921.
- [4] CHAN W.-C., YOU H.-Z., *Nonionic surfactant Brij35 effects on toluene biodegradation in a composite bead biofilter*, African Journal of Biotechnology, 2009, Vol. 8 (20), 5406-5414.
- [5] GRABAS K., KOŁWZAN B., Śliwka E., *Zastosowanie surfaktantów do stymulacji biodegradacji produktów naftowych*, Inżynieria Ekologiczna nr 8, Warszawa 2003, 80-87.
- [6] KARWOWSKA E., ANDRZEJEWSKA-MORZUCH D., *Biologowanie metali ciężkich z odpadów pogalwanicznych przy neutralnym pH środowiska, w obecności bakterii produkujących biosurfaktanty*, Rocznik Ochrona Środowiska, 2012, Tom 14, 597-606.
- [7] KLIMIUK E., ŁEBKOWSKA M., *Biotechnologia w ochronie środowiska*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003.
- [8] KRZYCZKOWSKA J., BIAŁECKA-FLORJAŃCZYK E., *Biotechnologiczna synteza związków powierzchniowo czynnych i przykłady ich praktycznego zastosowania*, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2012, Vol. 4 (83), 5-23.
- [9] KUCHARSKI M., SADOWSKI J., KALITOWSKA O., *Wpływ terminu aplikacji oraz dodatku adiuwanta na pozostałości chlorotronu i jakość ziarna pszenicy ozimej*. Postępy w Ochronie Roślin, 2013, Nr 53 (2).
- [10] RAMIREZ A. A., GARCIA-AGUILAR B. P., JONES J. P., HEITZ M., *Improvement of methane biofiltration by the addition of non-ionic surfactants to biofilters packed with inert materials*, Process Biochemistry, 2012, Vol. 47, 76-82.
- [11] SIUTA J., Inżynieria ekologiczna nr 8, Warszawa 2003.
- [12] SONG T., YANG C., ZENG G., YU G., XU C., *Effect of surfactant on styrene removal from waste gas streams in biotrickling filters*, www.soci.org, 2012.
- [13] SÓWKA I., KITA U., ADAMIAK W., SKRĘTOWICZ M., *Zastosowanie wybranych surfaktantów w celu zwiększenia efektywności biofiltracji gazów przemysłowych*, Przemysł Chemiczny, 2013, No. 7, 1000-1003.
- [14] TADROS T. F., *Applied Surfactants*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim 2005.
- [15] WOJNOWSKA-BARYŁA I., *Trendy w biotechnologii środowiskowej*, część II, Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego, Olsztyn 2011.
- [16] ZEHRAOUI A., ALY HASSAN A., SORIAL G. A., *Effect of metanol on the biofiltration of n-hexane*, Journal of Hazardous Materials, 2012, 219-220, 176-182.
- [17] www.stc.pl/dhttp.php co 2011 06 08 lawinski.pdf (data pobrania pliku: 06.01.2014)
- [18] www.farmer.pl/att/optimalizacja_stosowania_srodkow_ochrony_roslin.pdf (data pobrania pliku: 12.01.2014)

THE APPLICATION OF SURFACTANTS IN ENVIRONMENT BIOTECHNOLOGY

In the article, it has been discussed issues connected with application of biological process in environment engineering. The authors pay special attention on the problems caused by small bioavailability of some pollutions, and thereby difficulties with removing them from natural environment using biological methods. The application of the surfactants have been characterized, as a compounds which can have highly impact on the air and soils pollutants removing processes. It has been made a review of the technics used in environment engineering, in which, in order to increase the pollutants removing processes efficiency surfactants are used.

Maciej MROWIEC, Kamil PLUTA*

STEROWANIE PRZEPIYWEM W KANALIZACJI PÓLROZDZIELCZEJ

W artykule przedstawiono problem ochrony jakości wód powierzchniowych poprzez ograniczenie zrzutu wód opadowych do odbiornika, a także scharakteryzowano kanalizację półrozdzielczą. Opisa- no możliwości wykorzystaniu programu EPA SWMM 5.0 do wykonywania modelu jakościowego ścieków. W przedmiotowym artykule podjęto próbę oceny wpływu modernizacji kanalizacji rozdziel- czej do półrozdzielczej na redukcję ładunków zanieczyszczeń, przede wszystkim zawiesiny ogólnej. Symulacje przeprowadzono na wykonanym w programie SWMM, rzeczywistym modelu zlewni miejskiej o powierzchni około 69 hektarów znajdującej się w Częstochowie. W badaniach wykorzy- stano dane opadowe z lat 2011-2012. Symulacje zakładały umieszczenie na modelowanej sieci desz- czowej zbiornika retencyjnego, wyposażonego w układ sterowania w czasie rzeczywistym (RTC), na kolektorze odprowadzającym ścieki deszczowe do odbiornika. Wykonane symulacje pozwoliły oce- nić i porównać działanie zbiornika z układem RTC ze standardowymi separatorami przepływu z progiem piętrzącym i upustem dennym. Analizując wyniki uzyskane w przeprowadzonych symula- cjach stwierdzono, że użycie zbiornika retencyjnego pozwala w znacznym stopniu zredukować ilość zawiesiny zrzucanej do odbiornika. Zauważono, że zbiorniki retencyjne z układem RTC nie powodu- ją wystąpienia przeciążeń kanału ściekowego oraz nadmiernego hydraulicznego obciążenia komunal- nej oczyszczalni ścieków.

1. WSTĘP

Ograniczenie zrzutu ścieków deszczowych do odbiornika jest obecnie jednym z najważniejszych czynników pozwalających zapewnić odpowiednią ochronę wód powierzchniowych przed zanieczyszczeniem. Badania prowadzone w ostatnich latach potwierdzają znaczny wzrost ilości zanieczyszczeń występujących w spływie po- wierzchniowym, a także większą objętość samych ścieków deszczowych odprowa- dzanych do sieci kanalizacyjnej. Spowodowane jest to głównie przez zwiększenie

* Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60a 42-200 Częstochowa

powierzchni nieprzepuszczalnych wynikające z rozbudowy miast. Szczególnie niebezpieczne dla odbiornika są spływy z terenów silnie zanieczyszczonych, przede wszystkim centrów miast, terenów przemysłowych, a także ośrodków handlowo-usługowych. Wyjątkowo ważne jest ograniczenie zrzutów ścieków opadowych do odbiorników małych lub takich, które należy szczególnie chronić, np. z uwagi na wykorzystanie ich, jako ujęcie wody pitnej. Spływ ścieków deszczowych z dużym ładunkiem zanieczyszczeń może spowodować w odbiorniku wiele niekorzystnych zjawisk, z których najważniejsze to [5, 9, 19]:

- zmętnienie wody, która prowadzi do zmniejszenia intensywności przebiegu fotosyntezy,
- odprowadzenie znacznych ilości zanieczyszczeń pływających,
- wprowadzenie znacznej ilości zawiesin mineralnych, które zawierają metale ciężkie i pestycydy,
- zrzut trudno rozkładalnych substancji pochodzenia organicznego,
- wprowadzanie do odbiornika substancji ropopochodnych,
- eutrofizacja spowodowana wypłukiwaniem nawozów sztucznych,
- skażenie wody bakteriami (typu fekalnego).

Wody deszczowe, które odprowadzono do odbiorników z wykorzystaniem systemu kanalizacji rozdzielczej, uważane były przez bardzo długi okres za względnie czyste, niemające znacznego wpływu na odbiornik. Badania wskaźników fizyko - chemicznych wykonywane w ostatnich latach w miastach zarówno polskich jak i zagranicznych zaprzeczają tej tezie. Okazuje się bowiem, że suma rocznych ładunków zanieczyszczeń odprowadzanych do odbiornika (w przeliczeniu na jeden hektar powierzchni zlewni) przez kanalizację rozdzielczą może być wyższa od wartości charakterystycznych dla kanalizacji ogólnospławnej. Ładunek zanieczyszczeń zawarty w poszczególnych zrzutach do odbiornika z kanalizacji ogólnospławnej jest, co prawda większy od ładunku występującego w zrzutach z systemu rozdzielczego dla prawie wszystkich wskaźników, jednak przelewy burzowe działają tylko w czasie intensywnych opadów, a zrzuty z kanalizacji rozdzielczej powoduje praktycznie każdy opad występujący na zlewni [7, 8, 9].

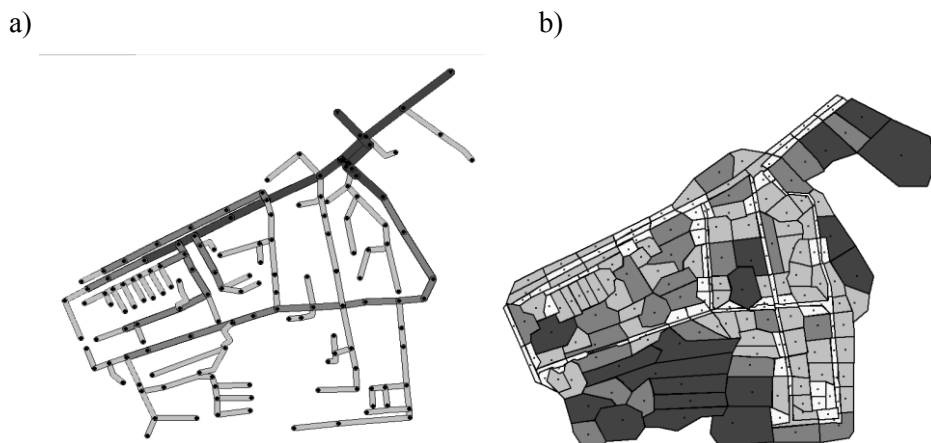
Można się spodziewać, że w niedalekiej przyszłości standardy dotyczące ochrony wód powierzchniowych przed zrzutami z kanalizacji deszczowej zostaną zastrzeżone, co może spowodować konieczność modernizacji istniejących sieci kanalizacji deszczowych. Jednym z możliwych rozwiązań problemu, pozwalającym spełnić wymogi dotyczące oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych, przemysłowych, a także opadowych jest stosowanie kanalizacji półrozdzielczej.

Kanalizacja półrozdzielcza to sieć dwuprzewodowa, gdzie w jednym kanale płyną ścieki opadowe natomiast w drugim ścieki bytowo-gospodarcze i przemysłowe. W takim systemie kanalizacyjnym sieci: deszczowa i ściekowa są wzajemnie powiązane i współdziałają ze sobą. Kanały tych sieci łączą się za pomocą separatorów przepływu. Separatory, umieszczone na kolektorach deszczowych, pozwalają ograniczyć

zrzuty ścieków opadowych do odbiornika poprzez skierowanie ich części do kanalizacji ściekowej, którą później trafią do oczyszczalni ścieków [1]. Takie rozwiązanie jest szczególnie przydatne, gdy należy ograniczyć liczbę zrzutów z istniejących systemów kanalizacji rozdzielczej. Dzięki zastosowaniu separatorów można w stosunkowo prosty sposób dokonać modernizacji kanalizacji rozdzielczej do systemu półrozdzielczego [7, 10-12]. W przedmiotowym artykule podjęto próbę oceny wpływu modernizacji kanalizacji rozdzielczej do półrozdzielczej na redukcję ładunków zanieczyszczeń, przede wszystkim zawiesiny ogólnej.

2. CHARAKTERYSTYKA MODELOWANEJ ZLEWNI – MODEL HYDRAULICZNY

Analizowanym w opracowaniu obszarem jest zlewnia, położona w Częstochowie w dzielnicy Raków. Modelowana zlewnia zajmuje powierzchnię około 69 hektarów. Model analizowanej sieci składa się ze 138 odcinków (rys. 1 a) o przekrojach kołowych i średnicach od 0,2 m do 0,9 m. Ścieki deszczowe są odprowadzane do wylotu kolektorem o średnicy 1 m. Wartość współczynnika szorstkości dla kanałów przyjęto na podstawie materiału z jakiego dany kanał został wykonany (beton, $n=0,013\text{s/m}^{1/3}$). Przebieg granic zlewni cząstkowych został ustalony na podstawie ukształtowania terenu, tras kanałów oraz sposobu zagospodarowania terenu i rodzaju zabudowy. Dla potrzeb modelu jakościowego główne ulice zostały wyodrębnione ze zlewni. W sumie, w modelu uwzględniono 197 zlewni cząstkowych (rys. 1 b).



Rys. 1. Schemat sieci a) przebieg kanałów, b) podział na zlewnie cząstkowe

Powierzchnie nieprzepuszczalne zajmują obszar 22,5 hektara. Wartość współczynnika szorstkości n dla powierzchni nieprzepuszczalnych ustalono na jednakowym poziomie równym $n_{\text{IMPERV}}=0,015$. Natomiast dla powierzchni przepuszczalnych, w zależności od charakteru powierzchni, wartość n wybierano z zakresu $n_{\text{PERV}}=0,2-0,4$. Zdolność retencyjną powierzchni nieprzepuszczalnych przyjęto równą $d_{\text{IMPERV}}=1,5$ mm. Udział powierzchni nieprzepuszczalnej nie mającej zdolności retencyjnej ustalono na poziomie równym 10%. W przypadku powierzchni przepuszczalnych przyjmowano wartość wysokości retencyjnej z zakresu $d_{\text{PERV}}=6-7$ mm, a dla obszarów, w której dominowała wyższa roślinność było to $d_{\text{PERV}}=10-12$ mm. Do obliczania natężenia infiltracji wybrano model Hortona. Minimalną wartość infiltracji ustalono na poziomie 15 mm/h, natomiast maksymalna była równa 75 mm/h. W przeprowadzonych symulacjach uwzględniono parowanie ze zlewni. Jego wartość ustalono na równym poziomie wynoszącym 3 mm/dobę. W przeprowadzonych symulacjach uwzględniono pełne równanie ruchu to znaczy wykorzystano model fali dynamicznej. Spadek zlewni przyjęto poziomie wynoszącym 2,5%. Szerokość hydrauliczną pasa spływu wyliczono dla poszczególnych zlewni na podstawie wzoru:

$$L = \sqrt{A} \quad (1)$$

gdzie:

- L – hydrauliczna szerokość pasa spływu [m];
- A – powierzchnia zlewni [m²].

3. CHARAKTERYSTYKA MODELOWANEJ ZLEWNI-MODEL JAKOŚCIOWY

Program SWMM umożliwia wykonywanie symulacji uwzględniających model jakościowy ścieków. Szybkość akumulacji zanieczyszczeń (buildup) w modelu SWMM wyrażana jest przy pomocy jednej z dostępnych w programie formuł: wykładniczej (exponential), potęgowej (power - użyta w omawianym modelu) oraz nasycenia (saturation) [2,3,13,14].

Funkcja potęgowa ma postać:

$$B = \text{Min}(C_1, C_2 t^{C_3}) \quad (2)$$

gdzie:

- C_1 - graniczna masa nagromadzonych zanieczyszczeń [kg/ha];
- C_2 - stała przyrostu akumulowanych zanieczyszczeń [kg/d·ha];
- C_3 - wartość wykładnika [d]

Splukiwanie zanieczyszczeń opisano przy zastosowaniu formuły wykładniczej (exponential washoff) [2, 3, 13, 14]:

$$W = K_1 q^{K_2} B \quad (3)$$

gdzie:

K_1 - współczynnik szybkości splukiwania zanieczyszczeń;

K_2 - współczynnik potęgowy;

q - intensywność spływu powierzchniowego [mm/h];

B - masa nagromadzonych zanieczyszczeń [kg].

Modelowanym zanieczyszczeniem była zawiesina ogólna, która jest jednym ze wskaźników normowanych w przepisach prawnych dotyczących ścieków deszczowych [15]. Każda ze zlewni cząstkowych została podzielona procentowo ze względu na zagospodarowanie terenu na dwa obszary: główne ciągi komunikacyjne, ulice, parkingi (tereny silniej zanieczyszczone) oraz tereny osiedlowe, głównie dachy budynków (obszar, w którym nagromadzenie zanieczyszczeń jest mniejsze).

Parametry szybkości akumulacji zanieczyszczeń dobrano na podstawie proponowanych w literaturze w ten sposób, aby osiągnąć wynik zbliżony do średniej ilości zawiesiny odprowadzanej z hektara nieprzepuszczalnej powierzchni rocznie kanalizacją deszczową tj. około 430 kg/ha-rok [4]. Wartości, użyte w symulacjach, zebrano w tabeli 1.

Tabela 1. Wartości parametrów modelu splukiwania zanieczyszczeń SWMM

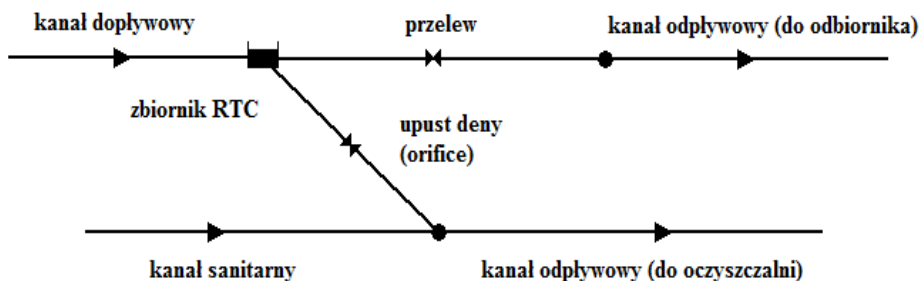
Rodzaj terenu - Land Uses	Parametr			
	C_1	C_2	K_1	K_2
Ulice - tereny silnie zanieczyszczone	12,5	1	1,5	2
Dachy - tereny mało zanieczyszczone	7,5	1	1,5	2

Największym problemem w modelowaniu jakościowym w SWMM stanowi odpowiednie dobranie parametrów charakteryzujących ten proces. W literaturze spotkać się można z wieloma przykładami modeli jakościowych, jednak wartości dotyczących szybkości akumulacji zanieczyszczeń stałych, podawane przez autorów, różnią się w znaczny sposób od siebie. Szczegółowe informacje dotyczące modelowania jakościowego można znaleźć w literaturze [6, 16-18].

4. PRZEBIEG BADAŃ

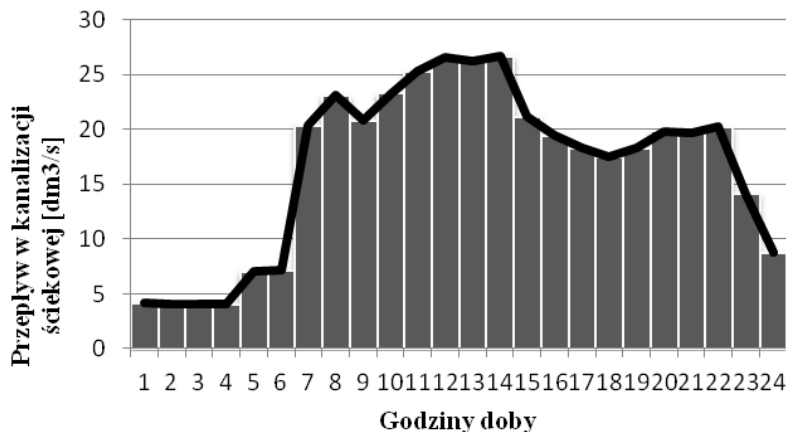
W symulacjach wykorzystano rzeczywiste dane opadowe z lat 2011-2012 z okresu od początku marca do końca października. Opady zarejestrowano w Częstochowie na pluwiografie znajdującym się przy ulicy Brzeźnickiej. Suma opadów w tym czasie wyniosła odpowiednio w roku 2011 - 361,8 mm oraz w roku 2012 - 388,7 mm.

Pierwszy etap badań zakładał modernizację istniejącej sieci deszczowej do kanalizacji półrozdzielczej przy wykorzystaniu zbiornika ze sterowaniem w czasie rzeczywistym. W tym celu zastosowano zbiornik przepływowy umiejscowiony na kolektorze deszczowym. Rozpatrzono objętości zbiornika równe: $V = 56,25; 112,5; 225; 337,5; 450; 562,5 \text{ m}^3$ co daje w przeliczeniu na hektar powierzchni uszczelnionej 2,5; 5; 10; 15; 20; 25 m^3 . Głębokość zbiornika była stała we wszystkich przypadkach i wynosiła 1,5 m. Ścieki kanałem deszczowym trafiały bezpośrednio do zbiornika. Gdy napełnienie przekroczyło założoną wartość, ścieki poprzez przelew (weir) zostały zrzucone do odbiornika. Pewna objętość wód opadowych zgromadzonych w zbiorniku retencyjnym była w sposób ciągły odprowadzana do kanalizacji ściekowej poprzez otwór (orifice) o maksymalnej średnicy 0,25 m. Ten typ obiektu w SWMM umożliwia zastosowanie kontrolera pozwalającego sterować stopniem otwarcia otworu. Schemat zbiornika wykonanego w SWMM przedstawiono na poniższym schemacie (rys. 2).



Rys. 2. Układ do symulacji zbiornika w SWMM

W tym wariantcie zostały obliczone przepływy w kanalizacji ściekowej. Założono liczbę mieszkańców na modelowanym obszarze na 4000 osób. Wykonano obliczenia, których wynik pozwolił dobrać średnice kanału ściekowego (0,3 m), a także ustalić przepływ w poszczególnych godzinach doby. Na tej podstawie sporządzono hydrogram dopływu ścieków do kanału w czasie doby (rys. 3) i zadano go do modelu. W ten sposób uzyskano bliski rzeczywistości przepływ ścieków bytowo-gospodarczych.



Rys. 3. Rozkład przepływów godzinowych w kanalizacji ściekowej

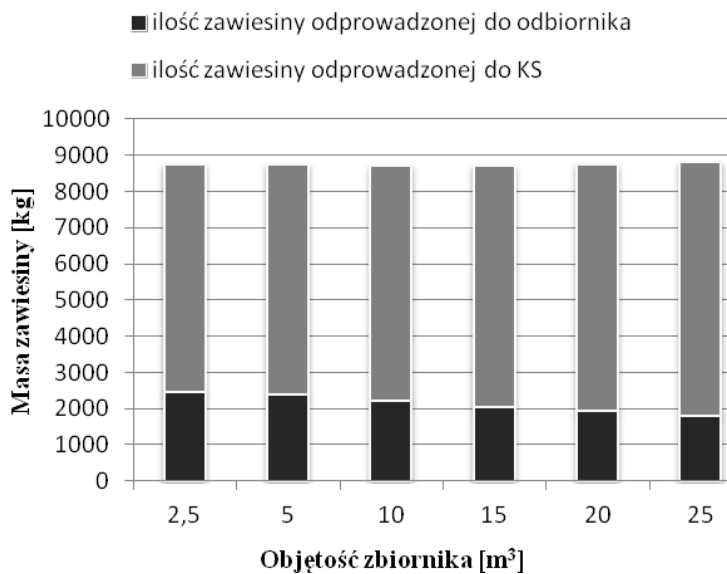
Do sterowania otworem zastosowano kontroler PID. Założono, że napełnienie w kanale ściekowym w czasie zrzutu ścieków deszczowych ze zbiornika ma oscylować w okolicach 0,295 m, co pozwoli maksymalnie wykorzystać przepustowość kanału i nie będzie oddziaływało na sieć sanitarną powodując jej przeciążenie. Zastosowanie sterowania w czasie rzeczywistym pozwoliło osiągnąć zamierzony efekt.

5. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przeprowadzone symulacje umożliwiły określenie objętość ścieków jaka odpłynęła siecią kanalizacyjną do odbiornika - w roku 2011 było to około 57000 m³, a w roku 2012 odpowiednio 60000 m³. Wykonanie symulacji pozwoliło sprawdzić ilości zawiesiny, która dostała się do kanalizacji. W roku 2011 było to około 8850 kg, co daje w przeliczeniu na hektar powierzchni uszczelnionej 393 kg, a w roku 2012 - 7950 kg, czyli 353 kg/ha_{zr}·rok.

Badania miały na celu ocenę możliwości modernizacji kanalizacji rozdzielczej do półrozdzielczej przy zastosowaniu zbiornika retencyjnego ze sterowaniem RTC. Uzyskane wyniki pokazują, że zastosowanie zbiornika retencyjnego okazuje się być dobrą alternatywą dla standardowych separatorów przepływu.

Zastosowanie zbiornika retencyjnego pozwala w znacznym stopniu ograniczyć ilość zawiesiny zrzucanej do odbiornika. Na wykresie (rys. 4) przedstawiono zależność między ilością zawiesiny, a objętością zbiornika w roku 2011. Kolejny schemat (rys. 5) przedstawia tę samą zależność w roku 2012.



Rys. 4. Masa zawiesiny odprowadzanej do kanalizacji ściekowej i do odbiornika w zależności od objętości zbiornika retencyjnego w przeliczeniu na 1 ha powierzchni uszczelnionej - w 2011 roku



Rys. 5. Masa zawiesiny odprowadzanej do kanalizacji ściekowej i do odbiornika w zależności od objętości zbiornika retencyjnego w przeliczeniu na 1 ha powierzchni uszczelnionej - w 2012 roku

Jak wynika z prowadzonych obserwacji najmniejszy z rozpatrywanych zbiorników o objętości $2,5 \text{ m}^3/\text{ha}_{\text{zr}}$ pozwala osiągnąć zadawalające rezultaty i umożliwić odprowadzenie większości zanieczyszczeń do kanalizacji ściekowej. Wzrost stopnia redukcji zanieczyszczeń wraz ze zwiększaniem objętości jest stosunkowo niewielki. Zwiększenie objętości zbiornika z $2,5$ do $25 \text{ m}^3/\text{ha}_{\text{zr}}$, a więc 10-krotnie pozwala ograniczyć ilość zawiesiny z trafiającej do odbiornika w roku 2011 o około 27% i 33% w 2012 roku. Wynika z tego, że stosowanie w takim przypadku dużych zbiorników jest niecelowe ze względu na znacznie wyższe koszty ich budowy i eksploatacji.

W rzeczywistości stopień redukcji zanieczyszczeń, przede wszystkim zawiesiny, w omawianym zbiorniku jest większy niż w wykonanych symulacjach. Różnica wynika ze sposobu prowadzenia obliczeń przez program SWMM. Model akumulacji, spłukiwania jak i transportu jest znacznie uproszczony i nie uwzględnia podziału cząstek na frakcje o różnej objętości i masie, a także mogących zachodzić procesów chemicznych czy biologicznych. Program traktuje odcinki sieci, jako reaktory pełnego mieszania, w których w całej objętości płynie taka sama masa zanieczyszczeń. W rzeczywistości cięższe frakcje płyną przy dnie kanału dzięki temu zbiornik o takiej konstrukcji i miejscu lokalizacji działa jako pewnego rodzaju osadnik i w jeszcze większym stopniu ograniczyć masę zawiesiny odprowadzanej do odbiornika.

Porównując wyniki symulacji uzyskane dla wariantów z separatorem stwierdzono, że stosując najmniejszy zbiornik można uzyskać podobny stopień redukcji zrzutów zanieczyszczeń jak w separatorach o parametrach (tabela 2):

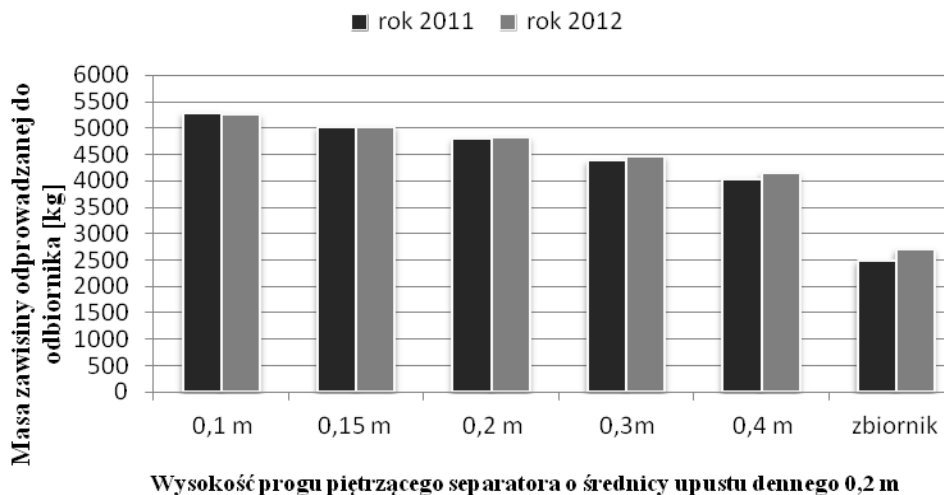
- wysokość progu piętrzącego 0,1; średnica upustu dennego 0,4,
- wysokość progu piętrzącego 0,4; średnica upustu dennego 0,3.

Tabela 2. Masa zawiesiny oraz maksymalny chwilowy odpływ ścieków do kanalizacji ściekowej w zależności od parametrów wybranego urządzenia

Wariant	Rok 2011			Rok 2012		
	Masa zawiesiny odprowadzonej do odbiornika [kg]	Masa zawiesiny odprowadzonej do KS [kg]	Chwilowy maksymalny odpływ ścieków do KS [l/s]	Masa zawiesiny odprowadzonej do odbiornika [kg]	Masa zawiesiny odprowadzonej do KS [kg]	Chwilowy maksymalny odpływ ścieków do KS [l/s]
Zbiornik $2,5 \text{ m}^3/\text{ha}_{\text{zr}}$	2478	6285	123	2689	5199	125
Separator (próg 0,1m; śr 0,4m)	2571	6245	344	2742	5218	464
Separator (próg 0,4m; śr 0,3m)	2561	6237	217	2796	5143	261

Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że zbiornik retencyjny ze sterowaniem w czasie rzeczywistym nie oddziałuje negatywnie na sieć i nie powoduje jej przeciążenia. Zastosowany kontroler steruje stopniem otwarcia otworu odpływowego w zbiorniku w ten sposób, że nie przeciąża kanału ściekowego wykorzystując jego maksymalną przepustowość. Ze zbiornika do kanalizacji ściekowej dostaje się maksymalna możliwa w danym momencie objętość ścieków deszczowych. Separatory przepływu nie dają takiej możliwości. Podobny rozdział zawiesiny osiągają w przypadku, gdy maksymalny chwilowy przepływ ścieków do kanału sanitarnego jest większy nawet aż 4-krotnie. Tak intensywny przepływ z pewnością będzie miał negatywny wpływ na działanie sieci. Objętość ścieków, a tym samym masa zawiesiny odprowadzonej do odbiornika przez separator można zmniejszyć poprzez zastosowanie średnicy upustu dennego o większym przekroju. Spowoduje to jednak przeciążenie kanału ściekowego, co jest zjawiskiem niekorzystnym dla działania oczyszczalni ścieków.

Maksymalny chwilowy odpływ ścieków do kanalizacji ściekowej, który nie powodowałby przeciążenia tej sieci obserwowano jedynie dla separatorów o średnicy 0,2 m i wynosił w roku 2011 średnio 95 l/s oraz 116 l/s w 2012 roku. Ładunek zawiesiny odprowadzanej do odbiornika dla poszczególnych wariantów separatora porównano z ilością zanieczyszczeń zrzucaną przez zbiornik retencyjny o objętości równej $2,5 \text{ m}^3/\text{ha}_{\text{zr}}$. Uzyskane wyniki przedstawiono na wykresie (rys.6).

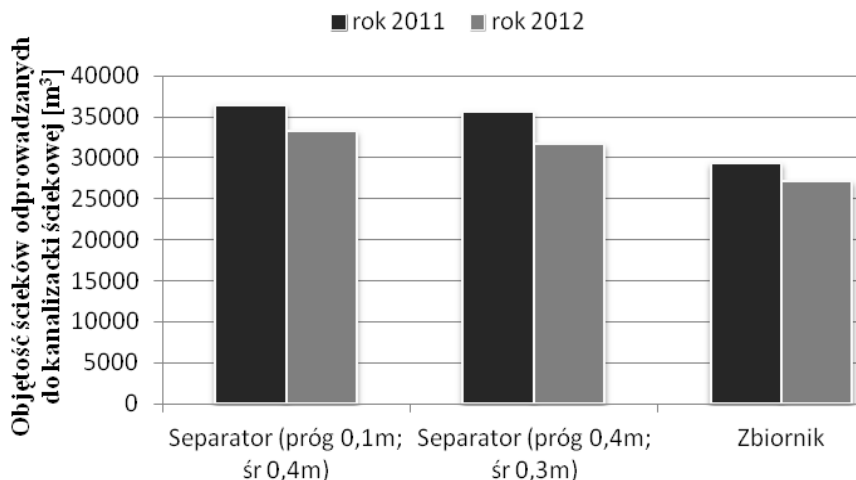


Rys. 6. Masa zawiesiny odprowadzanej do odbiornika dla separatorów o średnicy upustu dennego równej 0,2 m oraz zbiornika o pojemności $2,5 \text{ m}^3/\text{ha}_{\text{zr}}$

Jak wynika z tego zestawienia zbiornik pozwala zredukować znacznie większy ładunek zawiesiny niż ma to miejsce w przypadku standardowego separatora z progiem piętrzącym. Stosując zbiornik o pojemności $2,5 \text{ m}^3/\text{ha}_{\text{zr}}$, w miejsce separatora o średnicy upustu dennego równej 0,2 (separator, który w podobny sposób obciąża kanał

ściekowy) zmniejszono zrzut zawiesiny do odbiornika o od około 38% do 53% w roku 2011 oraz o 35% do 49% w roku 2012 w zależności od wysokości progów piętrzącego.

Przeprowadzone analizy pozwoliły także sprawdzić czy zbiornik retencyjny zastosowany w miejscu standardowego separatora przepływu będzie oddziaływał w niekorzystny sposób na oczyszczalnię ścieków. W tym celu dokonano porównania zbiornika o pojemności $2,5 \text{ m}^3/\text{ha}_{\text{zr}}$ z separatorami, które ograniczają masę zanieczyszczeń w podobnym stopniu (rys. 7). Sprawdzono całkowitą objętość ścieków jaka trafia do kanalizacji ściekowej poprzez zbiornik i separator.



Rys. 7. Objętość ścieków odprowadzanych do kanalizacji ściekowej poprzez zbiornik i separator

Jak wynika z powyższego zestawienia stosowanie zbiornika wyposażonego w układ sterujący w miejsce standardowego separatora nie powoduje zwiększenia obciąża hydraulicznego miejskiej oczyszczalni ścieków. Użycie zbiornika pozwoliło zmniejszyć objętość ścieków jaka trafia do kanalizacji sanitarnej o 18-20% w roku 2011 oraz o 14-18% w zależności od wymiarów separatora.

6. PODSUMOWANIE

Zapewnienie odpowiedniej ochrony wód powierzchniowych wymaga przede wszystkim ograniczenia objętości zrzucanych ścieków opadowych, a co za tym idzie masy zanieczyszczeń w nich zawartych. Zaostrzenie standardów dotyczących ochrony wód powierzchniowych przed zrzutami z kanalizacji deszczowej może w przyszłości spowodować konieczność modernizacji istniejących sieci kanalizacji deszczowych. Sposobem, który może umożliwić takie działanie jest przebudowa istniejących syste-

mów rozdzielczych do kanalizacji półrozdzielczej. Standardowo do tego celu stosuje się separatory przepływu.

W pracy oceniono możliwości modernizacji kanalizacji rozdzielczej do półrozdzielczej przy zastosowaniu zbiornika retencyjnego ze sterowaniem RTC. Uzyskane wyniki pokazują, że zastosowanie zbiornika retencyjnego stanowi dobrą alternatywę dla standardowych separatorów przepływu. Jak wynika z prowadzonych symulacji, zbiornik o stosunkowo małej objętości ($2,5\text{m}^3/\text{ha}_{\text{zr}}$) pozwala osiągnąć zadawalające rezultaty i ograniczyć w znacznym stopniu objętość ścieków trafiających do odbiornika, nie oddziałując przy tym negatywnie na sieć i nie powodując jej przeciążenia oraz zwiększenia obciąża hydraulicznego miejskiej oczyszczalni ścieków. Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że stosowanie zbiorników retencyjnych w celu modernizacji kanalizacji rozdzielczej do półrozdzielczej wydaje się być rozwiązaniem korzystnym i efektywniejszym od standardowo stosowanych separatorów z progiem piętrzącym i upustem dennym.

LITERATURA

- [1] BŁASZCZYK W., STAMATELLO H., *Budowa miejskich sieci kanalizacyjnych*, Arkady Warszawa, 1975.
- [2] CAMBEZ M.J., PINHO J., DAVID L.M., *Using SWMM 5 in the continuous modeling of storm-water hydraulics and quality*, 11th Int. Conf. on Urban Drainage, Edinburgh, 2008.
- [3] CHEN J., ADAMS B.J., *Analytical Urban Storm Water Quality Models Based on Pollutant Buildup and Washoff Processes*, Journal of Environmental Engineering, ASCE, 2006, 1314-1330.
- [4] DĄBROWSKI W., *Oddziaływanie sieci kanalizacyjnych na środowisko*, Wydawnictwa Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2004.
- [5] FIDALA-SZOPE M., *Ochrona wód powierzchniowych przed zrzutami ścieków opadowych z kanalizacji deszczowej i półrozdzielczej*, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa, 1997.
- [6] HAIPING Z., YAMADA K. *Estimation for urban runoff quality modeling*, Wat.Sci.Tech, 1996, vol.34,no.3-4, 49-54.
- [7] KOTOWSKI A., *Projektowanie separatorów i przelewów burzowych na kanalizacji deszczowej*, Ochrona Środowiska, 2000, nr 2(77), 25-30.
- [8] KRÓLIKOWSKI A., Grabarczyk K., Gwoździej-Mazur J., Butarewicz A., *Osady powstające w obiektach systemu kanalizacji deszczowej*, Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, vol. 35, Wyd. Drukarnia LIBER DUO s.c., Lublin, 2006.
- [9] MROWIEC M., *Efektywne wymiarowanie i dynamiczna regulacja kanalizacyjnych zbiorników retencyjnych*, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2009.
- [10] MROWIEC M., *Możliwości realizacji układów kanalizacji półrozdzielczej przy zastosowaniu separatorów przepływu typu Septurn*, Postęp w Inżynierii Środowiska. IV Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna, Rzeszów - Bystre, 2006 s. 219-228.
- [11] MROWIEC M., *The improved flow diverter for first flush management*, 6th Int. Conference NOVATECH-Sustainable Techniques and Strategies in Urban Water Management, Lyon, 2007 s. 1259-1266.
- [12] OSMULSKA-MRÓZ B., *Podstawy gospodarki wodno-ściekowej w miastach i osiedlach*, Komitet Wydawniczy Instytutu Ochrony Środowiska, Warszawa, 1990.
- [13] ROSSMAN L. A., *Storm Water Management Applications Manual*, EPA, Cincinnati, 2009.

- [14] ROSSMAN L. A., Storm Water Management Model User's Manual Version 5.0, EPA, Cincinnati, 2005.
- [15] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, Dz.U. nr 137, poz. 984.
- [16] SOONTHORNNONNDA P., CHRISTENSEN E.R., LIU Y, LI J., *A washoff model for stormwater pollutants*, Science of Total Environment, 2008, 402, 248-256.
- [17] TEMPRANO J., ARANGO O., CAGIAO J., SUAREZ J., TEJERO I, *Stormwater quality calibration by SWMM: a case study in Northern Spain*, Water SA, 2006 vol.32, no.1, 55-63.
- [18] WANG L., WEI J., HUANG Y., WANG G., MAQSOODI., *Urban nonpoint source pollution buildup and washoff models for simulating storm runoff quality in the Los Angeles County*, Environmental Pollution, 2011, 159, 1932-1940.
- [19] ZAWILSKI M., *Prognozowanie wielkości odpływu i ładunków zanieczyszczeń ścieków opadowych odprowadzanych z terenów zurbanizowanych*. Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, Łódź, 1997.

FLOW CONTROL IN SEMI-SEPARATE SEWER SYSTEM

This paper presents the problem of adequate protection of surface water quality by reducing stormwater discharge to the receiver. The paper characterizes the semi-separate sewer system. Described the possibility of using the EPA SWMM 5.0 to create a quality model of stormwater. This article attempts to assess the impact of the modernization of sewer system to semi-separate sewer system to reduce pollutant loads, especially total suspended solids. Simulations were made in SWMM, on the real model of urban catchment area of about 69 hectares located in Częstochowa. The simulations used rainfall data from the years 2011 and 2012. Simulations assumed placing on the modeled sewer system rainwater storage tank equipped with real time control unit (RTC) on the storm channel which discharge stormwater to the receiver. Made simulations helped to evaluate and compare the working of the storage tank with standard flow diverter with weir and bottom orifice. Results of simulations showed that the use of a storage tank can significantly reduce the amount of TSS discharged to the receiver. It was noted that the storage tanks do not cause an overloading of the sanitary channel and excessive hydraulic load of waste water treatment plant.

Maria NIESOBSKA*

ZARYS ZAGROŻEŃ SPOWODOWANYCH ODWODNIENIEM BUDOWLANYM NA TERENACH ZURBANIZOWANYCH

Współcześnie rozwój techniczny prowadzonych prac budowlanych pozwala na wykonanie ich w krótszym czasie oraz na coraz większych głębokościach. Jednym z rozwijających się rodzajów robót budowlanych są odwodnienia wykopów. Podczas prac odwodnieniowych należy umiejętnie obniżyć zwierciadło wód gruntowych oraz odpowiednio zabezpieczyć wykop, uwzględniając przy tym problemy i zagrożenia mogące się pojawić. W pracy przedstawiono problematykę, zagrożenia i złożoność wielu zagadnień występujących podczas wykonywania odwodnień wykopów budowlanych. Z powodu obszerności tematyki, zostały wymienione najczęściej pojawiające się zagrożenia oraz przeanalizowano problemy pojawiające się w pracach odwodnieniowych na przykładzie przebudowy Hali Stulecia we Wrocławiu.

1. WSTĘP I CEL PRACY

Aktualnie prace budowlane wykonywane są w coraz to trudniejszych warunkach. Spowodowane jest to głównie ograniczoną powierzchnią terenów pod inwestycje na terenach zurbanizowanych. Wyzwaniem dla współczesnych inżynierów jest wybudowanie obiektów tam, gdzie dotychczas było to niemożliwe lub bardzo trudne i kosztowne. Obecnie dzięki postępowi technicznemu i nowatorskim rozwiązaniom inżynierskim, próbuje się maksymalnie skrócić czas realizacji inwestycji oraz obniżyć jej koszty.

Przy wykonywaniu robót inżynierskich, takich jak posadowienie budowli, rurociągów, fundamentów budynków poniżej naturalnego zwierciadła wody gruntowej zachodzi konieczność, na czas prowadzonych robót budowlanych, obniżenia zwierciadła wody gruntowej i odwodnienia wykopu. Odwodnienia wykopów głównie polegają na wywołaniu depresji zwierciadła wody gruntowej do określonej głębokości

* Politechnika Wroclawska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

i utrzymaniu tego zwierciadła na czas wykonywania robót. Jednakże właściwe wykonanie odwodnienia na terenach zurbanizowanych wiąże się nie tylko z obniżeniem zwierciadła wody do wymaganego poziomu w sposób bezpieczny dla samej wznoszonej konstrukcji, ale również zminimalizowaniem negatywnego wpływu prac odwadniających na szeroko pojęte otoczenie inwestycji [5]. Wykonawca robót odwodnieniowych musi analizować szereg dodatkowych czynników, które należy brać pod uwagę.

Celem pracy jest ukazanie zagrożeń występujących podczas stosowania odwodnień budowlanych metodą igłofiltrów na terenach zurbanizowanych. Przedstawiono problemy napotkane podczas prac odwodnieniowych przykładzie przebudowy wnętrza Hali Stulecia we Wrocławiu oraz przedstawiono zagrożenia mogące się pojawić przy tego typu robotach.

2.ZAGROŻENIA WYSTĘPUJĄCE PODCZAS PRAC ODWODNIENIOWYCH

Roboty związane z obniżaniem poziomu wód gruntowych znacznie różnią się od większości innych robót budowlanych, często bowiem odwodnienie zaczyna się przed wszystkimi innymi pracami, a kończy dopiero z zakończeniem budowy. Odwodnienie wykopu warunkuje nie tylko postęp dalszych prac budowlanych, ale również sam ekonomiczny sukces całego przedsięwzięcia[2]. Wybrana metoda odwodnienia wykopu przede wszystkim musi zapewniać bezpieczeństwo i sprawne wykonanie robót budowlanych. Kolejnym ważnym aspektem jest minimalizacja kosztów wykonania odwodnienia – niestety w obecnych czasach jest ona bardzo często stawiana na pierwszym miejscu.

Podczas czasowego obniżenia zwierciadła wody, na obszarach objętych oddziaływaniem odwodnienia, mogą wystąpić następujące zagrożenia [3]:

- dogęszczenie szkieletu gruntowego, w wyniku czego występują osiadania podłoża gruntowego pod pobliskimi obiektami budowlanymi, co może skutkować m.in. spękaniem, osłabieniem konstrukcji, zarysowaniami tychże obiektów;
- osłabienie podłoża gruntowego w wyniku wtłaczania wód z odwodnienia wykopów (występuje przy tzw. zamkniętych systemach odwodnieniowych);
- pogorszenie się warunków siedliskowych roślinności, które często może prowadzić do niszczenia i usychania drzew, krzewów, itd.;
- naruszenie bilansu wodnego wód powierzchniowych, tj. starorzeczy, jezior, stawów, które może spowodować zanik w nich życia biologicznego, a nawet ich wysychanie;
- zaburzenia warunków eksploatacji lub całkowity zanik wody w innych ujęciach wód podziemnych;

- niekorzystne zmiany własności fizyko-chemicznych wód, które mogą być wywołane m.in. uruchomieniem dopływu zanieczyszczeń;
- różnego rodzaju zjawiska i procesy pojawiające się na obszarze prowadzenia robót ziemnych i fundamentowych, np. rozluźnienie szkieletu gruntowego, osunięcia skarp, wyparcie dna wykopu, sufozja.

Należy pamiętać, że głównym czynnikiem decydującym o bezpieczeństwie budowli podczas prowadzenia prac odwodnieniowych, jak i po ich zakończeniu, są warunki hydrogeologiczne i geotechniczne podłoża [4], na które człowiek nie ma wpływu. Jednak dzięki przygotowaniu odpowiedniego projektu wykonawczego i dokumentacji projektowej uwzględniającej warunki hydrogeologiczne, a następnie wykonaniu właściwych czynności podczas robót odwodnieniowych, możliwe jest zapewnienie bezpieczeństwa podczas robót ziemnych i fundamentowych oraz zminimalizowanie niekorzystnego wpływu odwodnienia na otoczenie.

Oddziaływania wykopu i jego odwodnienia na otoczenie można podzielić na naturalne i technologiczne [2]. Oddziaływania naturalne zależą głównie od warunków geotechnicznych (geologia terenu, parametry gruntowe: odkształceniowe i wytrzymałościowe, poziom i charakter występowania wody gruntowej, wartość początkowej składowej poziomej naprężenia w podłożu) oraz parametrów konstrukcji. Natomiast oddziaływania technologiczne uwarunkowane są rodzajem obudowy wykopu, technologią głębienia wykopu, starannością wykonania prac, drganiem o różnym źródle pochodzenia, technologią i czasem obniżenia zwierciadła wody gruntowej oraz wzmocnieniem podłoża pod fundamentami istniejących budynków w okolicach budowy.

Podstawowymi zagadnieniami przy projektowaniu, na które inżynierowie powinni zwrócić uwagę oceniając wpływ odwodnienia budowlanego na otoczenie są: prawidłowe obliczenia zasięgu oddziaływania odwodnienia oraz identyfikacja wszystkich możliwych zagrożeń mogących wystąpić na obszarze objętym oddziaływaniem odwodnienia, spowodowanych czasowym obniżeniem zwierciadła wody gruntowej.

3. CHARAKTERYSTYKA OBIEKTU BADAWCZEGO

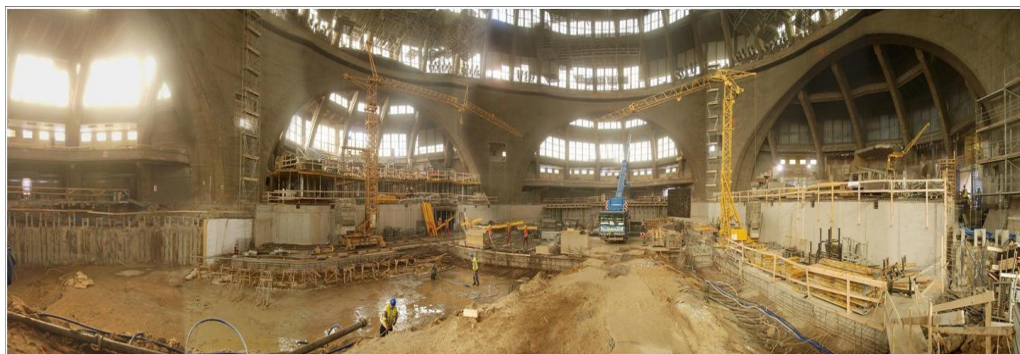
Generalny remont wnętrza Hali Stulecia został przeprowadzony w terminie styczeń–wrzesień 2011 r. Inwestycji nadano nazwę: „Hala Stulecia we Wrocławiu – Centrum Innowacyjności w Architekturze i Budownictwie”. Remont ten miał za zadanie zrewitalizować wnętrze Hali Stulecia, które było w fatalnym stanie technicznym, a zaplecze nie odpowiadało wymogom organizowanych tam imprez. Projekt oparto na idei przywrócenia obiektowi wyglądu zgodnego z pierwotnym zamysłem Maxa Berga z 1910 r., przy jednoczesnym wyposażeniu w najnowsze urządzenia technologiczne. Koncepcję taką wykonała pracownia architektoniczna Chapman Tay-

lor we współpracy z lokalnym wrocławskim biurem Wrotech. Głównym wykonawcą było Katowickie Przedsiębiorstwo Budownictwa Przemysłowego BUDUS S.A.

Przebudowa Hali Stulecia miała na celu m.in. [1]:

- przywrócenie pierwotnego poziomu wnętrza budynku;
- wymianę wszystkich instalacji i posadzek;
- generalną przebudowę kuluarów i zaplecza szatniowo-sanitarnego;
- całkowitą wymianę widowni i zwiększenie jej pojemności do 10 000 widzów; stworzenie centrum edukacyjno-rekreacyjnego dla zwiedzających.

Zwiększenie liczby miejsc siedzących widowni do 10 tys. osób miano uzyskać dzięki mechanizmowi hydraulicznie opuszczanej podłogi. W tym celu wyburzono żelbetowe trybuny i zlikwidowano nieckę płyty głównej z 1996 r. oraz przegłębiono posadzkę sali widowiskowej do poziomu -3,70 m (poziom -1). Pod posadzką kuluarów Hali wykonano kanał na instalacje wodno-kanalizacyjne i grzewcze. Nowoczesny teleskopowy mechanizm trybun po obniżeniu podłogi o 2,70 m miał umożliwić stworzenie dodatkowych 2224 miejsc, wysuwanych w razie potrzeby. Niestety ze względu na ograniczone środki finansowe nie udało się zamontować urządzeń z mechanizmami ruchomej podłogi. Jednak obiekt pod względem technicznym jest przygotowany, aby w przyszłości zrealizować elementy tego wyposażenia.



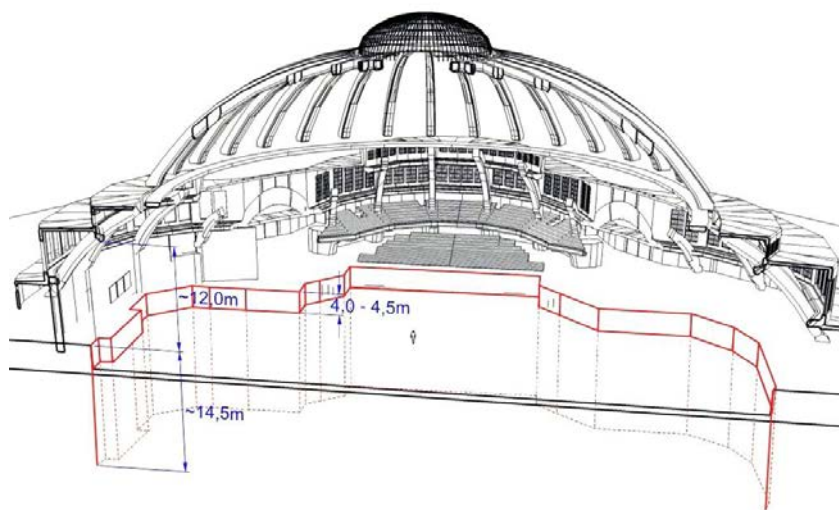
Rys. 1. Instalacja igłofiltrowa we wnętrzu Hali Stulecia (zdjęcie własne)

Podstawowym założeniem projektu renowacji wnętrza hali było zachowanie autentyczności użytych pierwotnie materiałów budowlanych przez zastosowanie technologii naprawczych utrzymujących zabytkowy charakter obiektu [7].

4. PROBLEMY I ZAGROŻENIA WYSTĘPUJĄCE PODCZAS ODWODNIENIA WYKOPU WEWNĄTRZ HALI STULECIA

Projekt zakładał wykonanie wewnątrz hali kilkumetrowego wykopu poniżej istniejącego zwierciadła wody gruntowej, co wiązało się z wykonaniem odwodnienia, które stanowiło duże zagrożenie dla samej konstrukcji budynku. Zastosowanie klasycznego odwodnienia wykopów wywołałoby wytworzenie ogromnego leja depresji, co w konsekwencji prowadziło do uszkodzeń otaczającej inwestycję infrastruktury, jak i możliwości szkód samego budynku hali. Maksymalnie zatem ograniczono wpływ prowadzenia odwodnienia na otoczenie inwestycji poprzez obudowę wykopu i wykonanie odwodnienia metodą igłofiltrów.

Ściankę szczelną wewnątrz hali wykonano za pomocą wspornikowej palisady betonowej z kolumn DSM (Deep Soil Mixing) oraz kolumn Soilcrete. Technologia ta zakładała wykonanie zbrojonych stalowymi profilami pali DSM naprzemiennie z kolumnami Soilcrete (formowanymi w wyniku mieszania w trakcie wiercenia gruntu rodzimego z zaczynem cementowym). Pale DSM były elementami nośnymi i uszczelniającymi. Palisadę tę dogłębiono do warstwy nieprzepuszczalnej występującej na 11-14 m pod poziomem terenu (rys. 2).

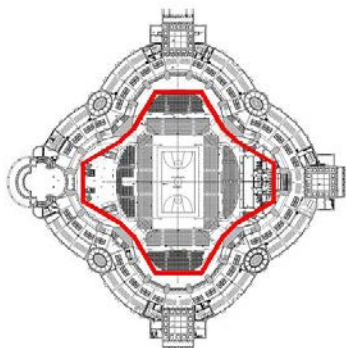


Rys. 2. Warunki realizacji palisady i odwodnienia na badanym obiekcie [1, 6].

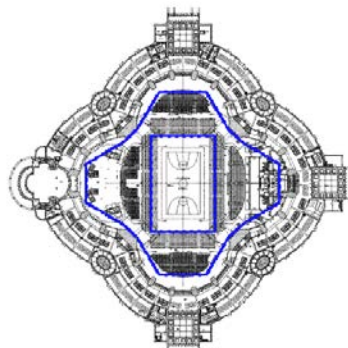
Ścianka miała za zadanie zabezpieczenie ścian wykopu oraz stworzenie przesłony przeciwfiltracyjnej, uniemożliwiającej przepływ wody do wykopu [6]. Specyfika prowadzonych robót wewnątrz istniejącego zabytkowego obiektu, wpisanego na listę

UNESCO, wymusiła zastosowanie metody wykonania ścianki szczelnej metodą gwarantującą możliwie minimalny wpływ na uszkodzenie konstrukcji Hali.

Zakładaną rolą instalacji odwadniającej miało być jedynie odpompowanie wody statycznej zalegającej w wykopie otoczonym szczelną palisadą (rys. 3) i ewentualne pompowanie niedużych ilości wody filtrującej przez nieszczelności do wykopu, co teoretycznie nie stanowiło dużych trudności. Odwodnienie miało być wykonane za pomocą kilku studni poprzez wypompowanie wody do zakładanego poziomu oraz pozostawienie części instalacji do przechwytywania ewentualnych, niedużych przecieków. Natomiast kolumny Soilcrete pełniły funkcję uszczelniającą i wypełniającą [6]. Takie rozwiązanie gwarantowało ograniczenie do minimum wibracji i wstrząsów, które mogłyby przenieść się na konstrukcję hali w przypadku wykonania ścianki przy użyciu wibromłotów.



Rys. 3. Schemat obudowy wykopu ścianką szczelną (rysunek własny).



Rys. 4. Schemat odwodnienia wykopu metodą igłofiltrów (rysunek własny).

Na podstawie wyników badań geologicznych określono teoretyczne zasoby wody w planowanym wykopie. Instalacja pompowa wyposażona była w wodomierze, dzięki którym zakładano oszacowanie ewentualnej filtracji przez palisadę. Dodatkowo wykonano kilkanaście piezometrów wewnątrz i na zewnątrz palisady. Monitorowały one zmiany poziomu zwierciadła wody wewnątrz palisady i informowały o ewentualnym ruchu wody na zewnątrz przegrody. Po pełnym zamknięciu palisady zostało wykonane próbne pompowanie, które w sposób miarodajny wykazało istotną filtrację przez palisadę (ilości pompowanej wody były znacznie większe niż wynikało to z wyliczeń ilości wody statycznej). Poza tym stwierdzono obniżenie zwierciadła wody w piezometrach na zewnątrz palisady, co potwierdziło jej nieszczelność i wywoływanie depresji na zewnątrz wykopu. W wyniku zaistniałej sytuacji zdecydowano się na odwodnienie wykopu metodą igłofiltrów. Igłofiltrów rozmieszczono po wewnętrznym obwodzie palisady w celu uniknięcia perforacji płyty i gwarancji jej szczelności (rys. 4).

W celu ograniczenia zasięgu leja depresji pod fundamentami Hali Stulecia oraz zmniejszenia kosztów związanych z pompowaniem zwiększonych ilości wody, prace w wykopie podzielono na 5 etapów. Kolejno odwadniano poszczególne części, wykorzystując instalację igłofiltrową traconą (pozostającą na stałe w konstrukcji). Podczas odwadniania wykopu, w miejscach, gdzie płyta znajdowała się na wyższym poziomie, analizowano odczyty zwierciadła wody w piezometrach. Ich zróżnicowanie uwiarygodniło tezę o miejscowej nieszczelności palisady. Nieszczelności te nie były wynikiem błędów wykonawczych. Uniemożliwienie właściwego wykonania pali spowodowane mogło być występowaniem dużych głazów w warstwie pospółek. W celu dokładnego zlokalizowania występujących nieszczelności, zamontowano kilkadziesiąt dodatkowych piezometrów. Analizując poziom wody w piezometrach, określono najbardziej prawdopodobne miejsca występowania nieszczelności i zagęszczono w tym rejonie instalację igłofiltrową. Zabieg ten pozwolił na wykonanie całej płyty fundamentowej.

Kolejnym problemem było wykonanie dwóch przegłębień, w których zwierciadło wody należało obniżyć o następne 3 m poniżej wykonanej płyty. Kwestię tę rozwiązano poprzez wykonanie lokalnej instalacji drugiego poziomu igłofiltrów oraz prefabrykację elementów, które pierwotnie miały być wykonane w wykopie. Podczas miejscowego refulowania drugiego poziomu igłofiltrów, zaobserwowano znaczną różnicę współczynnika filtracji. Zjawisko to charakteryzowało się tym, że woda w gruncie przepływała w większym stopniu w poziomie niż w pionie.

Aby uniezależnić się od przypadkowych wyłączeń napięcia na budowie, umieszczono dodatkowo agregaty prądotwórcze w celu utrzymania ciągłej pracy pomp. Odnotowano kilkukrotny brak prądu. Długotrwałe wyłączenie pomp mogłoby doprowadzić do znacznego podwyższenia się zwierciadła wody i możliwości podniesienia zablokowanych chudych betonów, powodując ogromne straty finansowe.

Podczas wszystkich prac odwodnieniowych na badanym obiekcie zastosowano całodobowy monitoring całej instalacji wykorzystując system GPRS. Dzięki niemu możliwe było obserwowanie pracy pomp. O każdorazowej zmianie parametrów pracy pomp (podciśnienie, wydajność, przerwa w dostawie prądu itp.) system na bieżąco informował wykonawców odwodnienia drogą SMS.

Konstrukcja hali była monitorowana geodezyjne na wypadek osiadań i przemieszczeń pionowych. Wszelkie istniejące zarysowania na fundamentach były pod stałą kontrolą. Uzyskano to dzięki naklejeniu szklanych płytek na rysy – pęknięcie płytki informowałoby o ewentualnym powiększaniu się rys.

Występowanie znacznych ilości wód infiltrujących z koryta rzeki Odry do odwadnianego wykopu, spowodowało codzienną obserwację stanu wody w rzece. Informacje te przekazywane były przez RZGW (Regionalny Zarząd Gospodarki Wodnej). Wezbranie w rzece skutkowało zwiększeniem się infiltrujących wód do wykopu. W celu utrzymania wysokości zwierciadła wody gruntowej na stałym poziomie, zwiększono w tym czasie wydajność pomp.

Krytycznym okresem w pracach odwodnieniowych był okres, w którym nastąpiło wezbranie na rzece Odrze. Zagrozało to zniszczeniem wcześniej wykonanej płyty fundamentowej. Aby do tego nie dopuścić, wykorzystano wcześniej zamontowane dodatkowo igłofiltry (przed wylaniem płyty) i podłączono je do pracującej instalacji oraz uruchomiono rezerwowe pompy. Przez takie rozwiązanie zwiększono ilość wypompowywanej wody z wykopu.

Na badanym obiekcie nie zaobserwowano negatywnych zjawisk, które mogą wystąpić przy pracy odwodnień budowlanych.

5. PODSUMOWANIE

Zaprezentowane zagrożenia i problemy nie wyczerpują całego spektrum zagadnień jakie napotykamy projektując i wykonując odwodnienia wykopów w terenach zabudowanych. Przedstawiono jedynie główne zagrożenia, jakie napotykamy najczęściej podczas prac odwodnieniowych oraz problemy jakie napotkano przy wykonaniu odwodnienia na terenie Hali Stulecia.

Ważnym elementem prawidłowego wykonywania odwodnień wykopów budowlanych na terenach zurbanizowanych jest dokładny monitoring oraz szybkość reagowania na pojawiające się problemy. Wykonawcy sami muszą przewidywać i szybko rozwiązywać napotykaną przeszkodę w porozumieniu z projektantami. Od powodzenia prac odwodnieniowych bowiem zależy często powodzenie całej inwestycji.

Skuteczne obniżenie poziomu wód gruntowych nie zależy wyłącznie od teoretycznej wiedzy projektantów, ale w znacznym stopniu od wiedzy i praktycznego doświadczenia pracowników wykonujących to odwodnienie. Ważnym aspektem w odwadnianiu wykopów jest również odpowiedni dobór materiałów i sprzętu, a także ich niezawodność.

Określenie zagrożeń i oddziaływań danego odwodnienia nie jest łatwe, gdyż wartości parametrów gruntowych, wodnych itp., w czasie wykonywania odwodnienia zmieniają się i mimo stałego monitoringu są trudne do określenia. Z pewnością ważnym elementem dla tego typu inwestycji jest wykonanie odpowiedniego projektu, uwzględniającego zarówno panujące warunki, jak i mogące wystąpić w trakcie prac inne czynniki. Dobrze zaprojektowane odwodnienie wykopu, z zastosowaniem rozwiązań nowej generacji, to wiele korzyści – zarówno finansowych, technicznych, jak i związanych z bezpieczeństwem ludzi i konstrukcji.

Badania zrealizowano dzięki współpracy z firmą Hydroinżynieria z Olawy.

LITERATURA

- [1] Dokumentacja fotograficzna (wykonana przez firmę Hydroinżynieria, 2011), dokumentacja geotechniczna z badań warunków gruntowo-wodnych (wykonana przez firmę Keller Polska Sp. z o.o. i Budus S.A., 2010/2011) oraz dokumentacja projektowo– budowlana dot. rewitalizacji wnętrza Hali Stulecia we Wrocławiu (wykonana przez firmę Chapman Taylor i Wrotech, 2010).
- [2] NIESOBSKA M.: *Odwadnianie wykopów pod budowle związane z gospodarką wodno-ściekową*, praca magisterska, 2012.
- [3] OPECHOWSKI W., 2005: *Odwodnienia budowlane wykopów na przykładzie obiektów zrealizowanych w Warszawie*, XX Ogólnopolska Konferencja Warsztat Pracy Projektanta Konstrukcji, Wiśła-Ustroń 1-4 marca 2005.
- [4] SOKOŁOWSKI J., ŻBIKOWSKI A.: *Odwodnienia budowlane i osiedlowe*, Warszawa, Wyd. SGGW, 1993.
- [5] SOLECKI T.: Projektowanie odwodnień budowlanych otworami wiertniczymi w warunkach ograniczonego dysponowania terenem na przykładzie budownictwa mieszkalnego, *Wiertnictwo nafta gaz*, zeszyt 2, 647-653, 2008.
- [6] Internet: <http://www.keller.com.pl/nasze-rozwiazania/79-nasze-rozwiazania/130-hala-stulecia>, 18.11.2013.
- [7] http://www.inzynierbudownictwa.pl/biznes,inwestycje,artykul,remont_hali_stulecia_,6310, 18.11.2013.

OUTLINE OF THREATS CAUSED BY DEHYDRATION IN URBAN AREAS

Currently, the technical development the construction works allows you to perform them in a shorter time and at ever greater depths of excavations. During dewatering work must be skillfully lower the groundwater level and to adequately protect excavation, taking into account the problems and risks which may arise. The paper presents problems, risks and complexity of many issues that occur during the execution of dewatering of excavations. Due to the voluminous theme are listed the most commonly emerging threats. author analyzed the problems in dewatering works on the example of the reconstruction of the Centennial Hall in Wrocław.

słowa kluczowe: oczyszczanie wody, koagulacja objętościowa, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, HPLC

Anna NOWACKA*, Maria WŁODARCZYK-MAKUŁA**

USUWANIE WYBRANYCH WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH Z WODY W PROCESIE KOAGULACJI

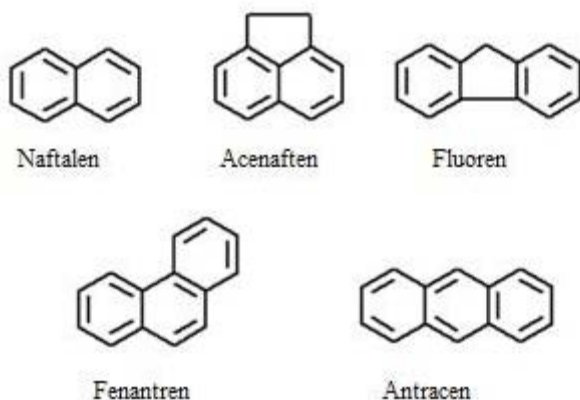
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne zaliczane są do grupy mikrozanieczyszczeń organicznych pochodzenia antropogenicznego. Do źródeł tych związków w wodach powierzchniowych zaliczane są m. in.: spływy powierzchniowe oraz ścieki bytowo-gospodarcze i przemysłowe. W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące usuwania wybranych 2 i 3-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych (naftalen, acenaften, fluoren, fenantren oraz antracen) z wody w procesie koagulacji objętościowej i sedymentacji. Do badań wytypowano pięć koagulantów glinowych: siarczan(VI)glinu oraz koagulanty wstępnie zhydrolizowane – PAX XL 19H, FLOKOR 1,2A, FLOKOR 1ASW/B oraz FLOKOR 105V. Do próbek wody pobranej po procesie ozonowania wstępnego (sezon jesienny) w wybranym zakładzie uzdatniania wody dozowano badane koagulanty w wyznaczonych wcześniej dawkach optymalnych (1,2; 1,8 mg Al³⁺/dm³). Proces prowadzono przy optymalnych parametrach: szybkie mieszanie – 3 min, 200 obr/min, wolne mieszanie – 10 min, 30 obr/min, sedymentacja – 60 min. Największą efektywność uzyskano dla preparatu FLOKOR 1ASW/B. Stężenie naftalenu w wodzie po ozonowaniu wstępnym wynosiło 3,55 ng/dm³. W przypadku Σ3-pierścieniowych WWA stężenie wynosiło 15,89 ng/dm³. Po procesie koagulacji w większości przypadków odnotowano wzrost stężenia naftalenu (poza preparatem PAX XL 19H). We wszystkich próbkach wody po badanym procesie technologicznym stężenie antracenu było poniżej granicy oznaczalności. Największą skuteczność w usuwaniu Σ3-pierścieniowych WWA uzyskano po aplikacji preparatów PAX XL 19H oraz FLOKOR 1ASW/B (ubytek odpowiednio o 56% i 49,3%).

* Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60A, 42-200 Częstochowa.

** Politechnika Częstochowska, Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków, ul. J.H. Dąbrowskiego 69, 42-200 Częstochowa

1. WSTĘP

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) zalicza się do podstawowych zanieczyszczeń środowiska ze względu na ich właściwości toksyczne, mutagenne oraz kancerogenne [5, 6, 12, 17]. Obecnie w środowisku rozpoznanych jest ponad 300 różnych związków zaliczanych do wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [20]. Najczęściej oznaczanych jest 16 związków z tej grupy [13]. Do antropogenicznych źródeł WWA w wodach powierzchniowych zaliczane są m. in.: spływy powierzchniowe, ścieki bytowo-gospodarcze i przemysłowe, odcieki ze składowisk oraz opady atmosferyczne [10, 11, 16]. WWA są grupę związków chemicznych zawierającą dwa lub więcej skondensowanych pierścieni aromatycznych o różnym ułożeniu pierścieni benzenowych w cząsteczce. Struktury chemiczne wybranych małych cząsteczkowych węglowodorów aromatycznych przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Wzory strukturalne wybranych 2 i 3-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych

Węglowodory aromatyczne występują w postaci cieczy lub ciał stałych [20]. WWA są przykładem związków słabo rozpuszczalnych w wodzie. Dobrze rozpuszczają się natomiast w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak: benzen, heksan, cykloheksan, aceton [8]. Wykazują również stosunkowo wysokie temperatury wrzenia. WWA są mało reaktywne chemicznie. Ich reaktywność i polarność może się jednak zmieniać w zależności od rodzaju i obecności grup funkcyjnych [11]. WWA charakteryzują się zbliżonymi własnościami fizyczno-chemicznymi. Właściwości wybranych do badań 2 i 3-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [19]

Związek	Wzór sumaryczny	Liczba pierścieni	Masa cząsteczkowa [g/mol]	Rozpuszczalność w wodzie w 25°C [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	logK _{OW}
Naftalen	C ₁₀ H ₈	2	128,17	31700	3,37
Acenaften	C ₁₂ H ₁₀	3	154,21	3900	4,33
Fluoren	C ₁₃ H ₁₀	3	166,20	1980	4,18
Fenantren	C ₁₄ H ₁₀	3	178,20	1290	4,57
Antracen	C ₁₄ H ₁₀	3	178,20	73	4,54

Jednym z procesów stosowanych w oczyszczaniu wody do usuwania substancji wywołujących mętność i barwę oraz związków organicznych (do których należą również wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne) jest koagulacja. Jest to proces szeroko opisywany w literaturze zarówno polskiej, jak i światowej [2-4, 7, 18]. Koagulanty niezhydrolizowane (np. siarczan glinu) są coraz częściej wypierane przez koagulanty wstępnie zhydrolizowane. Uważa się, że wykazują one większą skuteczność w eliminowaniu związków powodujących barwę i mętność wody niż preparaty klasyczne [9,14,21]. Mimo coraz większego zainteresowania koagulantami wstępnie zhydrolizowanymi nie znaleziono w dostępnej literaturze informacji na temat skuteczności tych koagulantów w usuwaniu WWA z wody w procesie koagulacji.

Celem badań było określenie skuteczności wybranych koagulantów: siarcznanu(VI)glinu oraz preparatów glinowych wstępnie zhydrolizowanych w usuwaniu wybranych 2 i 3-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych (naftalenu – Nap, acenaftenu - Ace, fluorenu - Flu, fenantrenu – Phe oraz antracenu - Ant).

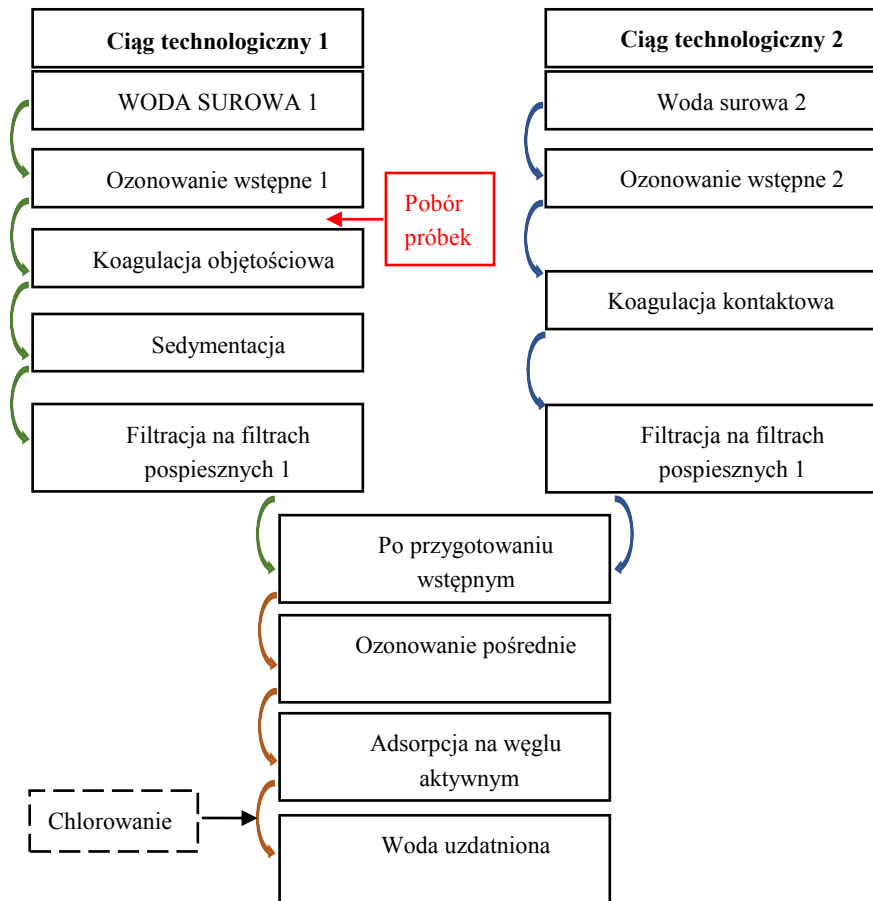
2. METODYKA BADAŃ

2.1. MATERIAŁY

Wodę do badań procesu koagulacji pobrano po procesie ozonowania wstępnego w wybranym zakładzie uzdatniania wody w województwie śląskim. Próbkę chwilową pobrano w sezonie jesiennym. W zakładzie pracują równoległe dwa ciągi technologiczne. Miejsce poboru próbek oraz schemat technologiczny zakładu zostały przedstawione na rys. 2.

Wskaźniki fizyczno-chemiczne wody pobranej z zakładu uzdatniania zestawiono w tabeli 2. Barwa rzeczywista nie przekraczała 5 mg Pt/dm³, a mętność wynosiła 5,95 NTU.

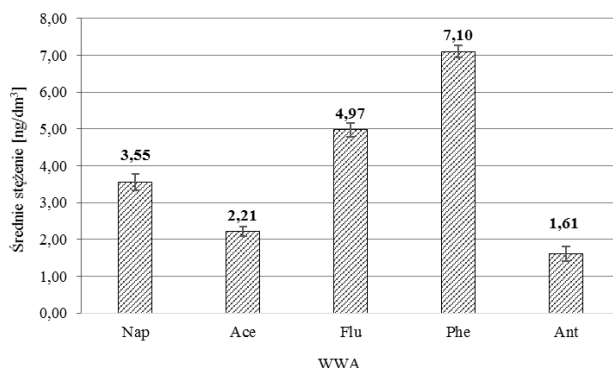
Zawartość wybranych 2 i 3-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych w wodzie po ozonowaniu wstępnym przedstawiono na rys. 3. W wodzie przed koagulacją dominował fenantren (36,5%). Najniższe stężenie odnotowano dla antracenu.



Rys. 2. Miejsce poboru próbek wody oraz schemat technologiczny zakładu uzdatniania wody

Tabela 2. Wskaźniki fizyczno-chemiczne wody poddawanej koagulacji

Wskaźnik	Jednostka	Wartość
pH	-	6,35
Zasadowość ogólna	mval/dm ³	1,6
Barwa rzeczywista	mg Pt/dm ³	5
Mętność	NTU	5,95
Absorbancja UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0,059
Glin	mg Al ³⁺ /dm ³	0,083



Rys. 3. Średnie stężenia wybranych 2- i 3- pierścieniowych WWA w wodzie przed procesem koagulacji

Do badań wytypowano pięć koagulantów: siarczan(VI)glinu ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ w postaci stałej - ALK) oraz cztery koagulanty glinowe wstępnie zhydrolizowane (PAX XL 19H, FLOKOR 1,2A, FLOKOR 1ASW/B, FLOKOR 105V). ALK oraz PAX XL 19H zostały wyprodukowane przez firmę KEMIPOL Police, natomiast preparaty z grupy FLOKOR przez DEMPOL - EKO z Opola. Siarczan(VI)glinu jest powszechniej stosowanym preparatem w krajowych zakładach uzdatniania wody. Koagulanty wstępnie zhydrolizowane coraz częściej jednak zastępują ten koagulant z uwagi m.in. na to, że pozwalają na zmniejszenie dawek stosowanych reagentów. Charakterystyka badanych koagulantów została przedstawiona w tabeli 3. Informacje o preparatach pochodzą z kart charakterystyk dostępnych u producentów.

Tabela 3. Charakterystyka stosowanych koagulantów

Parametr	Jednostka	ALK	PAX XL 19H	FLOKOR 1,2A	FLOKOR 1ASW/B	FLOKOR 105V
pH	-	3,4	3,5	4,2	3,9	3,5
Zasadowość	%	0,0	85,0	80,0	70,0	70,0
Al	% wag	9,1	12,5	11,0	8,0	6,5
Al_2O_3	% wag	17,2	23,6	20,79	15,12	12,28
Cl	% wag	0,0	8,5	7,0	5,2	4,5
Gęstość w 20°C	g/cm ³	1,58	1,34	1,28	1,12	1,10
Moduł masowy Al/Cl	-	-	1,47	1,57	1,54	1,44

2.2. BADANIA TECHNOLOGICZNE

Badania prowadzono z wykorzystaniem koagulatora laboratoryjnego. Do próbek wody o objętości 2 dm³ wprowadzono koagulanty w postaci roztworów o stężeniu 1% w dawkach optymalnych – wyznaczonych w trakcie wcześniejszych badań. Proces prowadzono przy optymalnych parametrach procesowych także wyznaczonych we

wcześniejszych badaniach własnych. Szybkie mieszanie odbywało się przez 3 minuty (200 obrotów/min.), a wolne - przez 10 minut (30 obrotów/min.). Próbkę wody odstawiono następnie na 60 minut do sedimentacji, po czym zdekantowano ($1,2 \text{ dm}^3$) i poddano analizie.

W celu dokonania analizy wstępnej oznaczono takie wskaźniki jakości wody, jak: pH, zasadowość ogólna, barwa rzeczywista, mętność, absorpcja UV_{254} (po filtracji przez filtr membranowy) oraz stężenie glinu. W próbkach wody przed i po procesie koagulacji objętościowej oznaczono również wybrane wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, co było głównym celem badań autorów. Oznaczono stężenie 2 i 3-pierścieniowych WWA.

Optymalne dawki stosowanych koagulantów wynosiły:

- dla siarczanu(VI)glinu – $1,8 \text{ mg Al}^{3+}/\text{dm}^3$,
- dla koagulantów glinowych wstępnie zhydrolizowanych – $1,2 \text{ mg Al}^{3+}/\text{dm}^3$.

Wszystkie testy koagulacji wykonano w temperaturze pokojowej, bez korekty pH (wyniki wcześniejszych badań wykazały, że korekta pH do wartości 5,50 oraz 7,50 nie wpływa na poprawę skuteczności procesu).

2.3. METODYKA ANALITYCZNA

Fizyko-chemiczne wskaźniki jakości wody oznaczono następującymi metodami: pH – metodą potencjometryczną, zasadowość ogólna – metodą miareczkową, mętność - metodą nefelometryczną przy użyciu mętnościomierza. Barwę rzeczywistą wyznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 7887:2012E. Wykorzystano spektrofotometr M501 firmy Camspec LTD. Pomiary wykonywano w kuwetach kwarcowych o długości drogi optycznej 50 mm. Wartość absorpcji UV_{254} oznaczono według metody U.S. EPA, po uprzednim przefiltrowaniu próbki przez filtr membranowy o średnicy porów $0,45 \mu\text{m}$ [15]. Do pomiaru zastosowano kувety kwarcowe o długości drogi optycznej 10 mm. Stężenie glinu wyznaczono metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie. Wykorzystano spektrometr emisji atomowej Optima 8000 firmy Perkin Elmer.

Stężenie wybranych małowcząsteczkowych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oznaczono metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją fluorymetryczną (HPLC-FTD). Do badań pobierano 500 ml wody przed i po procesie koagulacji (z wykorzystaniem różnych koagulantów). Do próby dodawano $87,5 \text{ cm}^3$ 2-propanolu ($17,5 \text{ cm}^3$ na 100 ml próbki). Do wyizolowania analitów z ekstraktów od jednocześnie wyekstrahowanych pozostałych substancji organicznych wykorzystywano kolumnę ekstrakcyjną (C18 oktadecyl) zamontowaną na aparacie SPE. Przez kolumnę przepuszczano 6 cm^3 heksanu. Następnie suszono w próżni przez 2 minuty. Przed wprowadzeniem ekstraktów kolumnę kondycjonowano metanolem (6 cm^3), a następnie wodą do HPLC (6 cm^3). Próbkę badaną przepuszczano przez kolumnę zachowując podciśnienie i prędkość aspiracji 10 ml/min. Następnie próbkę

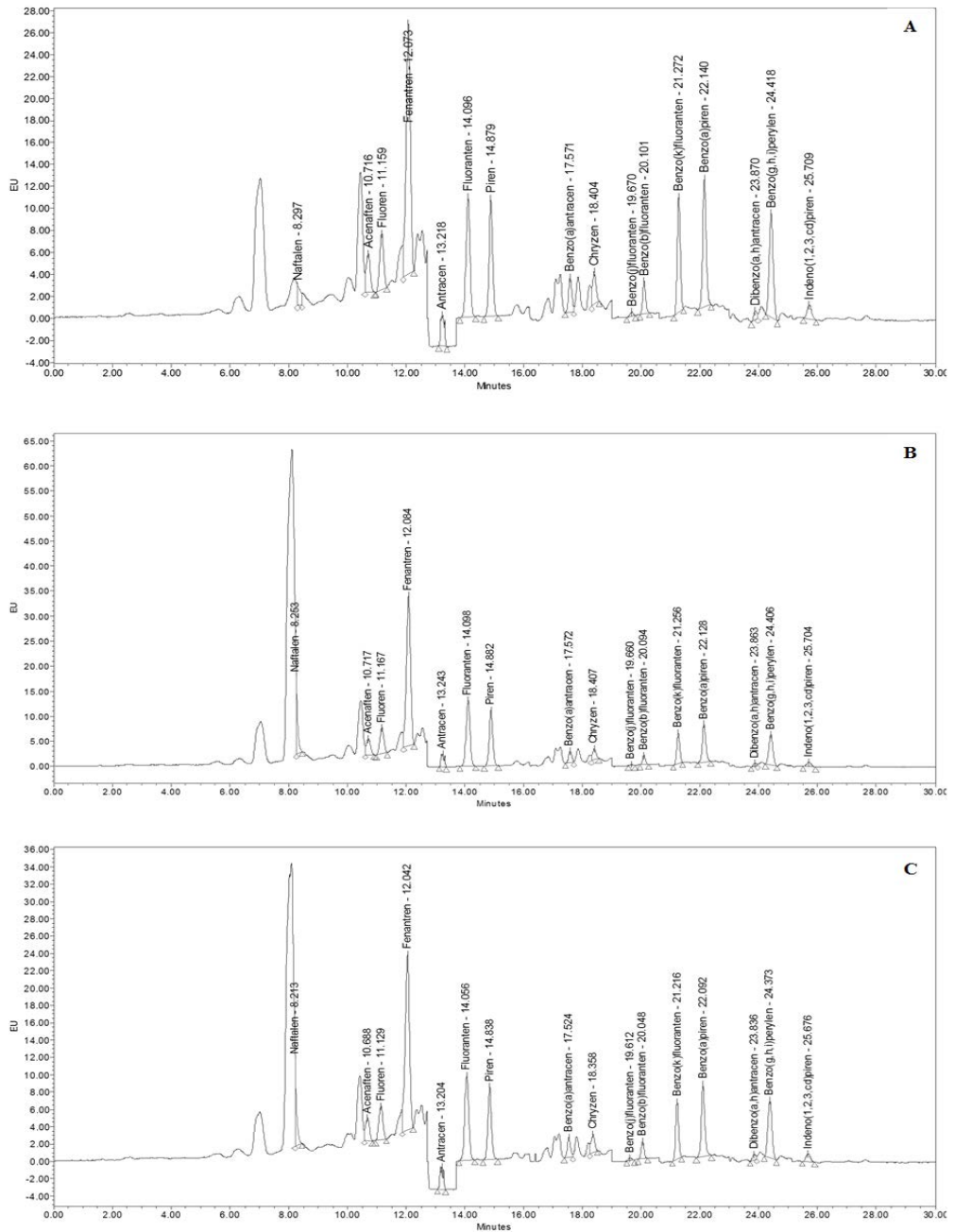
suszono próżniowo przez 30 minut i wmywano WWA za pomocą heksanu ($3 \times 1 \text{ cm}^3$). Otrzymany eluat łagodnie odparowano do sucha w strumieniu azotu, a następnie dodano do próbki acetonitrylu w ilości 1 cm^3 . Tak przygotowaną próbę poddano analizie HPLC. Oznaczenia wykonano na chromatografie cieczowym (Waters Alliance 2695 z kolumną Supelcosil LC-PAH $15 \text{ cm} \times 4,6 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$). Oznaczenia WWA wykonano w dwóch powtórzeniach.

W celu zweryfikowania przyjętej procedury wyznaczono wartości odzysków dla małocząsteczkowych węglowodorów aromatycznych. W tym celu do próbki wody destylowanej wprowadzono mieszaninę standardową 16 WWA Restek PAHs MIX i przeprowadzono oznaczenie ilościowo-jakościowe WWA zgodnie z opisaną wyżej procedurą. Odzysk wahał się w zakresie od 42,2% (naftalen) do 192,1% (fenantren). Warto dodać, że w obliczeniach stężenia uwzględniono wartości odzysków.

Tabela 4. Odzysk wybranych WWA z próbek wody

Związek	Odzysk, %
Naftalen	42,2
Acenaften	65,7
Fluoren	93,3
Fenantren	192,1
Antracen	67,3

Przykładowe chromatogramy uzyskane dla próbek wody przed koagulacją (po ozonowaniu wstępnym) i po procesie koagulacji siarczanem(VI)glinu oraz preparatem FLOKOR 105V przedstawiono na rys. 4 (A-C).



Rys. 4. Przykładowe chromatogramy dla próbek wody: przed koagulacją - A, po koagulacji siarczanem(VI)glinu - B, FLOKOREM 105V - C

3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA WYNIKÓW

3.1. ZMIANY WARTOŚCI WYBRANYCH WSKAŹNIKÓW JAKOŚCI WODY PODCZAS PROCESU KOAGULACJI

Wyniki analiz wskaźników fizyczno-chemicznych po koagulacji przedstawiono w tabeli 5. Po procesie z wykorzystaniem wszystkich badanych koagulantów (przy optymalnych dawkach oraz optymalnych parametrach prowadzenia procesu) odnotowano wzrost wartości pH w porównaniu do wody po ozonowaniu wstępnym. Najniższe pH uzyskano w próbkach wody po zastosowaniu siarczanu(VI)glinu. Wartość pH w wodzie po procesie z zastosowaniem koagulantów glinowych wstępnie zhydrolizowanych wynosiła od 7,18 do 7,28. Dla tych preparatów zaobserwowano niższe zużycie zasadowości wody niż w przypadku koagulantu klasycznego. Dla wszystkich stosowanych koagulantów uzyskano porównywalne efekty w usuwaniu substancji wywołujących barwę rzeczywistą wody.

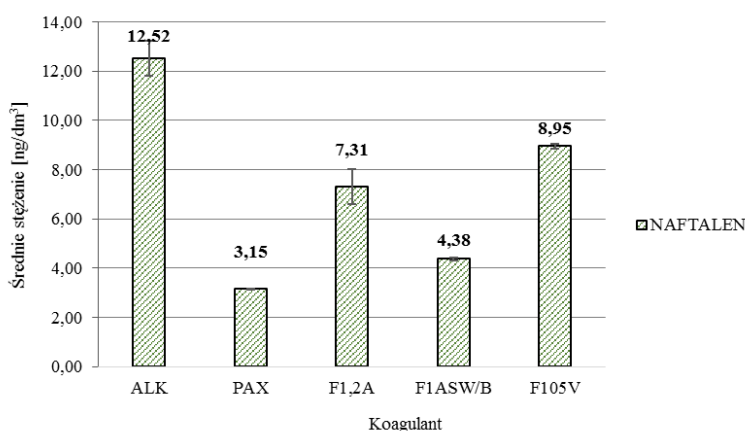
Tabela 5. Charakterystyka jakości wody po procesie koagulacji

Wskaźnik	Jednostka	Wartości wskaźników po koagulacji				
		ALK	PAX XL 19H	FLOKOR 1,2A	FLOKOR 1ASW/B	FLOKOR 105V
pH	-	7,12	7,19	7,23	7,28	7,18
Zasadowość ogólna	mval/dm ³	1,4	1,6	1,5	1,6	1,5
Barwa rzeczywista	mg Pt/dm ³	1	1	1	1	1
Mętność	NTU	2,41	2,77	2,65	1,95	2,10
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0,048	0,052	0,050	0,043	0,046
Glin	mg Al ³⁺ /dm ³	0,379	0,477	0,441	0,438	0,431

Stopień usunięcia substancji wpływających na mętność wody wahał się w granicach od 53,4 do 67,2%. Największą efektywność uzyskano dla preparatów z grupy FLOKOR: 1ASW/B oraz 105V. Również najlepsze efekty w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych wyrażonych wskaźnikiem UV₂₅₄ otrzymano po zastosowaniu tych dwóch koagulantów. Stężenie glinu w wodzie po procesie koagulacji jedynie w przypadku aplikacji siarczanu(VI)glinu nie przekroczyło wartości 0,380 mg Al³⁺/dm³. Dla pozostałych koagulantów było w zakresie od 0,431 (FLOKOR 105V) do 0,477 mg Al³⁺/dm³ (PAX XL 19H). Na podstawie analizy wybranych wskaźników jakości wody, oznaczonych po procesie koagulacji objętościowej i sedymentacji, stwierdzono największą efektywność procesu po zastosowaniu FLOKORU 1ASW/B w porównaniu do pozostałych czterech koagulantów.

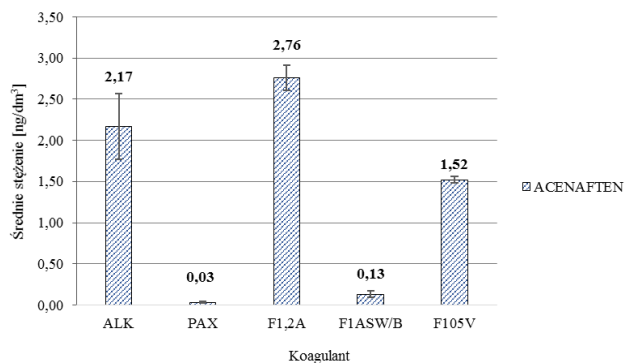
3.2. ZMIANY STĘŻENIA 2 I 3-PIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH PO PROCESIE KOAGULACJI

Zmiany stężenia 2 i 3-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych po koagulacji z zastosowaniem optymalnych dawek siarczanu(VI)glinu oraz koagulantów glinowych wstępnie zhydrolizowanych i przy optymalnych parametrach technologicznych procesu zostały przedstawione na rys. 5-8. W próbkach wody po koagulacji siarczanem(VI)glinu odnotowano nieznaczny ubytek stężenia acenaftenu (1,8%). Stężenie antracenu było poniżej granicy oznaczalności. Dla pozostałych dwóch węglowodorów 3-pierścieniowych odnotowano wzrost stężenia w zakresie 15,1-16,0%.

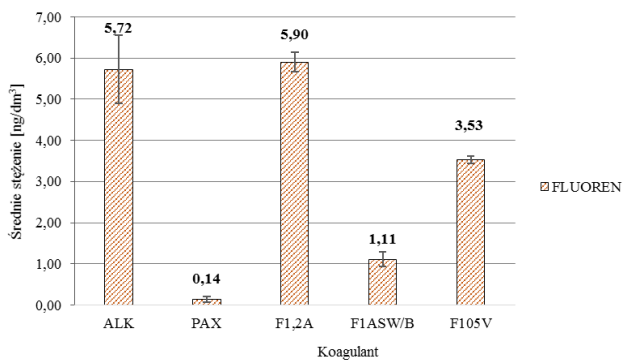


Rys. 5. Średnie stężenie naftalenu po koagulacji z wykorzystaniem badanych koagulantów

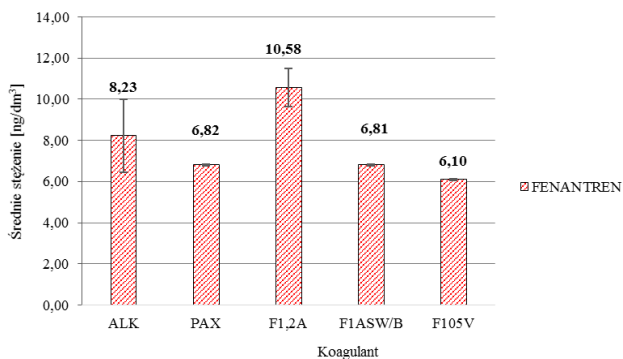
Najniższe stężenie naftalenu zaobserwowano po aplikacji PAX XL 19H (3,15 ng/dm³). Największą efektywność w usuwaniu acenaftenu z wody otrzymano po zastosowaniu PAX XL 19H oraz FLOKOR 1ASW/B (odpowiednio 98,6 i 94,3%). Po koagulacji preparatem FLOKOR 105V stężenie acenaftenu było o 31,3% niższe niż przed procesem. Również w przypadku fluorenu najlepsze efekty uzyskano po aplikacji PAX XL 19H oraz FLOKOR 1ASW/B (odpowiednio 97,2 i 77,6%). Najniższy stopień usunięcia spośród analizowanych WWA otrzymano dla fenantrenu, gdyż nie przekroczył 15%. Podobnie, jak w przypadku siarczanu(VI)glinu, również po zastosowaniu koagulantów glinowych wstępnie zhydrolizowanych, stężenie antracenu w wodzie było poniżej granicy oznaczalności.



Rys. 6. Średnie stężenie acenaftenu po koagulacji z wykorzystaniem badanych koagulantów

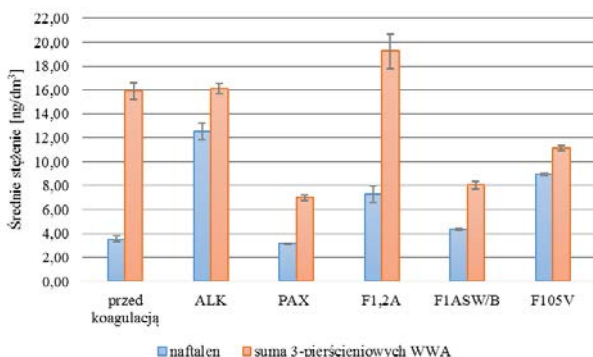


Rys. 7. Średnie stężenie fluorenu po koagulacji z wykorzystaniem badanych koagulantów



Rys. 8. Średnie stężenie fenantrenu po koagulacji z wykorzystaniem badanych koagulantów

Zastosowanie preparatu FLOKOR 1,2A nie przyniosło spodziewanych efektów w usuwaniu małowcząsteczkowych węglowodorów aromatycznych. Odnotowano wzrost stężenia wszystkich analizowanych WWA po procesie koagulacji. Być może dawka optymalna wyznaczona na podstawie wartości wskaźników barwy rzeczywistej, mętności oraz absorbancji UV_{254} nie była dawką odpowiednią do usunięcia analizowanych WWA. Konieczne będzie przeprowadzenie dodatkowych badań przy innych dawkach w celu określenia przydatności tego koagulantu w usuwaniu 2 i 3-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych.



Rys. 9. Średnie stężenia naftalenu oraz Σ 3-pierścieniowych WVA przed i po procesie koagulacji z wykorzystaniem badanych koagulantów

W przypadku naftalenu jedynie po zastosowaniu preparatu PAX XL 19H odnotowano nieznaczny ubytek (o 11,3%) tego związku po procesie koagulacji i sedymentacji. Dla pozostałych koagulantów glinowych (zarówno zhydrolizowanych, jak i niezhydrolizowanego) zaobserwowano wzrost stężenia. Może to być związane z najwyższą, wynoszącą 31,7 mg/dm³, rozpuszczalnością naftalenu w wodzie oraz współczynnikiem podziału oktanol/woda równym 3,37 - świadczy to o małej zdolności do sorbowania naftalenu na powierzchni kłaczków. Najlepsze efekty w usuwaniu Σ 3-pierścieniowych WVA z wody uzyskano po zastosowaniu preparatów PAX XL 19H oraz FLOKOR 1ASW/B (ubytek odpowiednio o 56% i 49,3%). Po aplikacji siarczanu(VI)glinu i FLOKOR 1,2A nie otrzymano obniżenia stężenia Σ 3-pierścieniowych WVA (rys. 9).

4. WNIOSKI

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań w przyjętych warunkach doświadczenia można sformułować następujące wnioski:

- największą skuteczność w usuwaniu wybranych 3-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych uzyskano po aplikacji preparatów PAX XL 19H oraz FLOKOR 1ASW/B, o czym świadczą: ubytek stężenia acenaftenu odpowiednio o 98,6 i 94,3% oraz obniżenie zawartości fluorenu o 97,2 i 77,6%,
- po zastosowaniu preparatu PAX XL 19H odnotowano nieznaczny ubytek (o 11,3%) naftalenu po procesie koagulacji i sedymentacji,
- wybrane koagulanty glinowe wstępnie zhydrolizowane wykazują większą skuteczność w usuwaniu z wody 3-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych, przy jednoczesnym zmniejszeniu stosowanych dawek, w porównaniu do klasycznego, niezhydrolizowanego siarczanu(VI)glinu,
- analiza ogólnych wskaźników jakości wody wskazuje na najwyższą efektywność procesu koagulacji po zastosowaniu koagulantu FLOKOR 1ASW/B (najmniejsze zużycie zasadowości wody, obniżenie mętności o 67,2%, najniższa zawartość związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem absorbancji UV_{254}).

Pracę zrealizowano w ramach BS/MN-402-304/12

LITERATURA

- [1] BIŁYK A., KABSCH-KORBUTOWICZ M., *Przemiany naftalenu, acenaftyleny i antracenu w procesie utleniania chlorem*, Ochrona Środowiska, 1994, Vol. 2, No. 53, 3–5.
- [2] CHENGA W.P., CHI F.H., *A study of coagulation mechanisms of polyferric sulfate reacting with humic acid using a fluorescence-quenching method*, Water Research, 2002, Vol. 36, No. 18, 45833–4591.
- [3] DUAN J., GREGORY J., *Coagulation by hydrolysing metal salts*, Advances In Colloid and Interface Science, 2003, Vol. 100-102, 475–502.
- [4] GUMIŃSKA J., KŁOS M., *Doświadczenia z eksploatacji układu dwustopniowej koagulacji podczas oczyszczania wody zanieczyszczonej naturalną materią organiczną*, Technologia wody, 2011, No. 3, 52–55.
- [5] KABZIŃSKI A.K.M., CYRAN J., JUSZCZAK R., *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water (including drinking water) of Łódź*, Polish Journal of Environmental Studies, 2002, Vol. 11, No. 6, 695-706.
- [6] KANCHANAMAYOON W., TATRAHUN N., *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by solid phase extraction and gas chromatography*, World J. Chem., 2008, Vol. 3, No. 2, 51–54.
- [7] KOWAL A.L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Oczyszczanie wody*, PWN, Warszawa 2009.
- [8] KUBIAK M.S., *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) – ich występowanie w środowisku i żywności*, Problemy Higieny i Epidemiologii, 2013, Vol. 94, No. 1, 37–40.

- [9] LOUA I., GONG S. HUANG X., LIU Y., *Coagulation optimization for low temperature and low turbidity source water using combined coagulants: a case study*, Desalination and Water Treatment, 2012, Vol. 46, 107–114.
- [10] MAITERA O.N., OGUGBUAJA V.O., BARMINAS J.T., *An assessment of the organic pollution indicator levels of river Benue in Adamawa state, Nigeria*, Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, 2010, Vol. 2, No. 7, 110–116.
- [11] MIELCZAREK K., BOHDZIEWICZ J., KWARCIAK-KOZŁOWSKA A., *Oczyszczanie ścieków koksowniczych w układzie zintegrowanym łączącym proces koagulacji z ciśnieniowymi technikami membranowymi*, Rocznik Ochrona Środowiska, 2011, Tom 13, 1965–1984.
- [12] NOWACKA A., WŁODARCZYK-MAKUŁA M., *Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in water during preparation processes*, Polycyclic Aromatic Compounds, 2013, Vol. 33, No. 5, 430–450.
- [13] PEREZ S., GUILLAMON M., BARCELO D., *Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge from wastewater treatment*, Journal of Chromatography, 2001, Vol. 938, No. 1-2, 57–65.
- [14] PERNITSKY D., EDZWALD J., *Selection of alum and polyaluminum coagulants: Principles and applications*, Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA, 2006, Vol. 55, No. 2, 121–141.
- [15] POTER B.B., *Determination of total organic carbon and specific UV absorbance at 254 nm in source water and drinking water*, USEPA 2005.
- [16] SKUPIŃSKA K., MISIEWICZ I., KASPRZYCKA-GUTTMAN T., *Polycyclic aromatic hydrocarbons: physicochemical properties, environmental appearance and impact on living organisms*, Acta Poloniae Pharmaceutica-Drug Research, 2004, Vol. 61, No. 3, 233–240.
- [17] STEIN E.D., TIEFENTHALER L.L., SCHIFF K., *Watershed-based sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban storm water*, Environmental Toxicology and Chemistry, 2006, Vol. 25, No. 2, 373–385.
- [18] ŚWIDERSKA R., ANIELAK A.M., *Koagulacja wód powierzchniowych z udziałem substancji wspomagających*, Rocznik Ochrona Środowiska, 2004, Tom 6, 139–158.
- [19] WŁODARCZYK-MAKUŁA M., *Zmiany ilościowe WWA podczas oczyszczania ścieków i przeróbki osadów*, Monografie 126, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2007.
- [20] WŁODARCZYK-MAKUŁA M., *Wybrane mikrozanieczyszczenia organiczne w wodach i glebach*, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, Warszawa 2013.
- [21] ZIMOCZ I., KOTLARCZYK B., SOŁTYSIK A., *Zastosowanie koagulantów wstępnie zhydrolizowanych do intensyfikacji oczyszczania wody w wodociągu Czaniec*, Ochrona Środowiska, 2007, Vol. 29, No. 3, 45–49.

REMOVAL OF SELECTED POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS FROM WATER IN COAGULATION PROCESS

Polycyclic aromatic hydrocarbons are classified as group of organic micro-pollutants of anthropogenic origin. The paper presents results of research on the removal of selected 2 and 3-ring aromatic hydrocarbons (naphthalene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene and anthracene) from water in the volumetric coagulation and sedimentation process. Five coagulants such as: aluminum(VI)sulfate and pre-hydrolyzed coagulants - PAX XL 19H, FLOKOR 1.2 A, FLOKOR 1ASW/B and FLOKOR 105V were chosen to analyses. Water samples subjected to coagulation were collected from selected water treatment plant after the pre-ozonation process. Research have been conducted in the autumn season. Tested coagulants were dosed at optimal doses (1.2; 1.8 mg Al³⁺/L). Process was carried out at optimum parameters:

rapid-mixing - 3 min at the rotational speed of 200 rpm, slow mixing - 10 min at 30 rpm, sedimentation - 60 min. The concentration of naphthalene in water after pre-ozonation amounted to 3.55 ng/L. In the case of Σ 3-ring PAHs concentration was at the level of 15.89 ng/L. Only after application of the PAX XL 19H there was no increase in the concentration of naphthalene. Anthracene concentration after the coagulation process was below the quantification limit in all examined water samples. The highest efficiency in the removal of Σ 3-ring PAHs were obtained after the application of PAX XL 19H and FLOKOR 1ASW/B (reduction by 56% and 49.3%, respectively).

Monika NOWAKOWSKA, Andrzej KOTOWSKI, Bartosz KAŻMIERCZAK *

WYBÓR PILOTOWEJ ZLEWNI DESZCZOWEJ DO BADAŃ SYMULACYJNYCH DZIAŁANIA KANALIZACJI WE WROCŁAWIU

W pracy przedstawiono system kanalizacyjny Wrocławia z monitoringiem opadów i strumieni ścieków. Na potrzeby modelowania hydrodynamicznego kanalizacji, do wstępnego rozpoznania parametrów hydrologicznych i hydraulicznych, wytypowano dwie zlewnie obejmujące dzielnice: Gądów Mały oraz Tarnogaj wraz z Gajem. Dokonano inwentaryzacji i opisu obu zlewni. Na podstawie przyjętych kryteriów, wybrano do badań pilotowych zlewnię deszczową dzielnic Gaj i Tarnogaj. Za wyborem tej zlewni przemawiały: większa powierzchnia zlewni (około 3,9 km²), dłuższe kolektory (około 3 km), w tym na preferowanym kierunku W – E, dłuższe czasy przepływu ścieków w kolektorach (około 50 minut) oraz mniejsza liczba wylotów kolektorów (2) do opomiarowania strumieni ścieków deszczowych, a więc mniejsze koszty instalacji przepływomierzy (3 szt.).

1. WSTĘP

Niezawodność działania systemów odwodnień terenów (kanalizacji deszczowej bądź ogólnospławnej) nie jest w pełni możliwa do osiągnięcia ze względu na losowy charakter opadów. Dążyć należy zatem do bezpiecznego ich wymiarowania, tzn. gwarantującego osiągnięcie współcześnie wymaganego standardu odwodnienia terenów zurbanizowanych, wg zaleceń normy PN-EN 752 z 2008 r. [14] i wytycznych ATV-A118 2006 r. [1] - również w przyszłości. Wymaga to dostosowania systemu kanalizacyjnego do przyjęcia maksymalnych - prognozowanych strumieni wód opadowych, o częstości występowania równej dopuszczalnej (akceptowalnej społecznie) częstości wystąpienia wylania na powierzchnię terenu.

* Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wroclawska, Zakład Naukowy Usuwania Ścieków, pl. Grunwaldzki 9, 50-377 Wrocław, monika.nowakowska@pwr.edu.pl.

Nasilające się, zwłaszcza w ostatnich latach, ekstremalne zjawiska przyrodnicze, takie jak gwałtowne bądź długotrwałe opady i związane z nimi powodzie, czy wylewy z kanalizacji, powodują znaczne straty gospodarcze. Zmuszać to nas powinno do ciągłego doskonalenia zasad projektowania i wymiarowania systemów kanalizacyjnych. Do wymiarowania systemów kanalizacyjnych w Polsce zalecana jest obecnie metoda maksymalnych natężeń (MMN) wykorzystująca polskie modele opadów maksymalnych z okresów pomiarowych 1960-1990-2009 (wzorowana na niemieckiej metodzie współczynnika opóźnienia) [6, 7, 8]. Przepustowość hydrauliczną tak zwymiarowanych kanałów i obiektów, zwłaszcza w zlewniach deszczowych o powierzchni powyżej 2 km², zaleca się obecnie weryfikować na drodze symulacji hydrodynamicznych np. przy użyciu oprogramowania SWMM (*Storm Water Management Model*), przy różnych scenariuszach obciążenia zlewni opadami stacjonarnymi lub nie stacjonarnymi, zmiennymi w czasie i przestrzeni. Scenariuszami tymi są jak dotychczas opady modelowe deszczy tworzone z lokalnych krzywych IDF (*Intensity-Duration Frequency*) lub DDF (*Depth-Duration Frequency*), bądź też rzeczywiste serie intensywnych opadów z wielolecia.

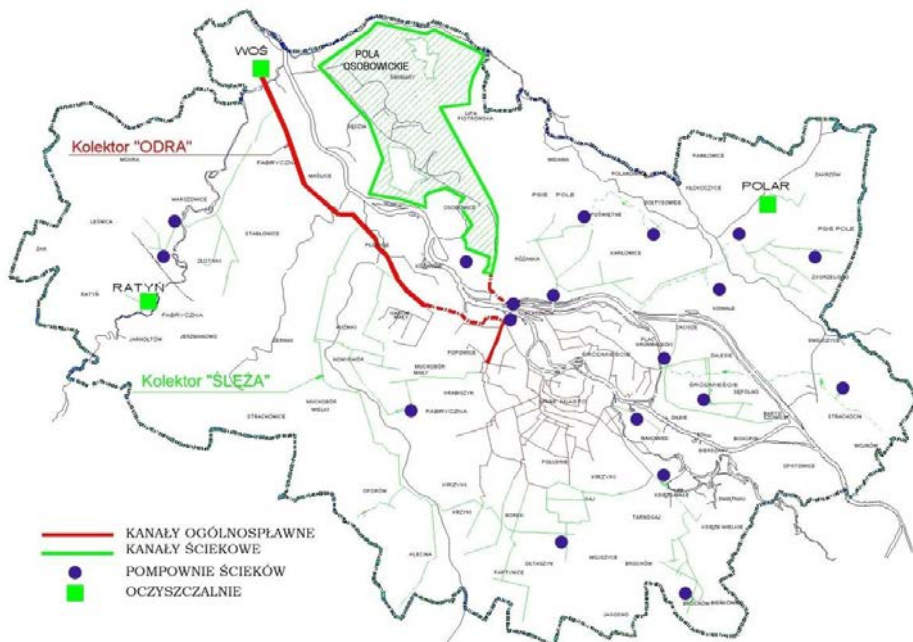
Modelowanie działania systemów kanalizacyjnych, zalecane normą PN-EN 752:2008 [14], a także wymagane prawem - wg Rozporządzenia Ministra Środowiska z 2006 r. [15] odnośnie weryfikacji częstości działania separatorów burzowych, jest w Polsce jak dotychczas rzadko stosowane z braku niezbędnych danych (modeli opadów, monitoringu sieci i opadów, GIS czy map numerycznych terenu), jak i dostarczonych podstaw metodycznych, które są wciąż rozwijane [2, 8, 9, 13].

2. SYSTEM I MONITORING KANALIZACJI WE WROCŁAWIU

Miasto Wrocław, o powierzchni administracyjnej ok. 293 km², posiada mieszany system kanalizacji - częściowo rozdzielczy i częściowo ogólnospławny. Najstarsze fragmenty sieci kanalizacyjnej pochodzą z 1850 r. Większość systemu kanalizacyjnego Wrocławia powstała w latach 1881-1940. W obrębie Starego Miasta funkcjonuje nadal kanalizacja ogólnospławna. Osiedla powojenne budowane były zarówno w systemach kanalizacji rozdzielczej jak i ogólnospławnej. Nowe osiedla mają już kanalizację rozdzielczą - ściekowa i deszczową. Jedynie osiedla na peryferiach Wrocławia nie posiadają jeszcze sieci kanalizacyjnej. Pod zarządem MPWiK S.A., znajduje się obecnie ok. 1700 km sieci kanalizacyjnej miasta.

Wrocław położony jest na płaskim terenie i z tego względu posiada kilkanaście przepompowni ścieków, zlokalizowanych na obszarze całego miasta (rys. 1). Przepompownie działają automatycznie i są monitorowane przez Centralną Dyspozytornię MPWiK (za wyjątkiem przepompowni Stary Port).

We wrześniu 2010 r. MPWiK S.A. przejęła od Gminy Wrocław zadania związane z zarządzaniem i eksploatacją krytej kanalizacji deszczowej na terenie miasta. Sieć ta odprowadza wody opadowe i roztopowe z terenu miasta do 9 zlewni rzek czy cieków wodnych: Odry, Oławy, Widawy, Dobrej, Ślęzy, Kasiny, Bystrzycy, Brochówki oraz Ługowiny, poprzez 120 wyloty kanalizacyjne. MPWiK zarządza obecnie około 400 km krytej kanalizacji deszczowej miasta Wrocławia.

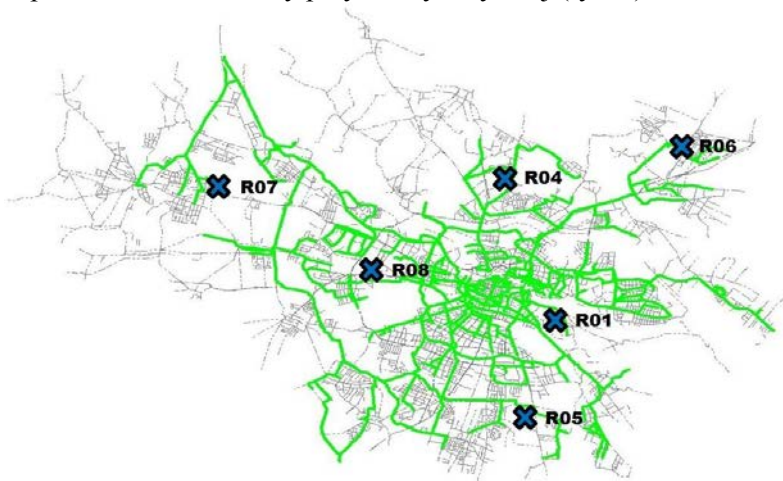


Rys. 1. Schemat systemu kanalizacyjnego Wrocławia [<http://www.mpwik.wroc.pl>]

Od 2012 roku MPWiK prowadzi monitoring strumieni ścieków za pomocą 8 przepływomierzy zamontowanych na głównych kolektorach: Odra, Bystrzyca, Śleza, Północny, Południowy oraz na dopływach do przepompowni ścieków Port Północ i Południe. Podobnie, od 2012 r. MPWiK we Wrocławiu prowadzi monitoring opadów we własnej sieci 6 automatycznych deszczomierzy wagowych (typu TRwS 203 i TRwS 200 firmy MPS). Działania te mają na celu zebranie niezbędnych informacji do stworzenia w przyszłości skutecznego systemu ochrony aglomeracji wrocławskiej przed lokalnymi wylewami z kanalizacji czy podtopieniami terenów, czy też szerzej tzw. powodzią miejską.

Deszczomierze zlokalizowane są w następujących obiektach MPWiK: R01 - Zakład Produkcji Wody przy ul. Na Grobli, R04 - Przepompownia ścieków „Poświętne” przy ul. Milickiej, R05 - Przepompownia ścieków przy ul. Terenowej (od 16.08.2012 przeniesiony z Hydroforni przy ul. Krynickiej), R06 - Przepompownia ścieków „Do-

bra” przy ul. Przedwiośnie, R07 - Przepompownia ścieków przy ul. Jagniątkowskiej, R08 - Pompownia strefowa wody przy ul. Bystrzyckiej (rys. 2).

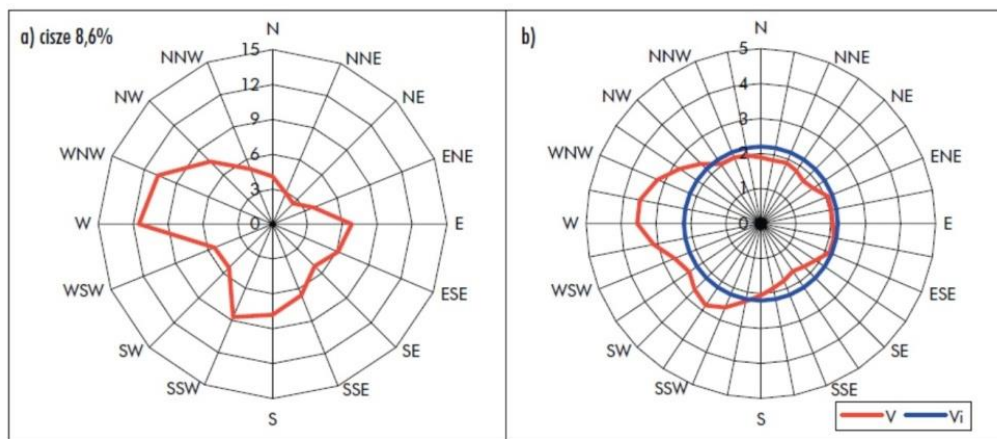


Rys. 2. Sieć monitoringu opadów MPWiK S.A. we Wrocławiu [3]

Na potrzeby modelowania systemów kanalizacyjnych, w tym zwłaszcza kalibracji modeli hydrodynamicznych, pomiary opadów powinny być prowadzone z zachowaniem odpowiedniej rozdzielczości czasowej oraz przestrzennej. Miarą rozdzielczości czasowej pomiarów deszczu jest krok czasowy, z którym rejestrowane są przyrosty wysokości opadu w czasie. Zwykle są to interwały od 1 do 5 minut [6, 8, 13]. Deszczomierze sieci MPWiK umożliwiają rejestrację zjawisk opadowych z krokiem czasowym 1 minuty, co spełnia wymagania kalibracyjne modelowania zlewni miejskich [5, 8, 10]. Miarą rozdzielczości przestrzennej pomiarów opadów jest natomiast liczba stacji pomiarowych na badanym obszarze. Gęstość sieci pomiarowej powinna być dostosowana do skali przestrzennej zmienności opadów, którą rozpatruje się zwykle w aspekcie statycznym lub dynamicznym. W pierwszym przypadku charakteryzuje ją zasięg opadu stacjonarnego, niezmienny w czasie, w drugim zaś zasięg opadu niestacjonarnego, który jest uwarunkowany kierunkiem i prędkością przemieszczania się opadu nad zlewnią. W przypadku Wrocławia, zbyt mała gęstość/liczba deszczomierzy sieci MPWiK może nie gwarantować wystarczającej dokładności kalibracji i walidacji modeli spływu (1 deszczomierz przypada na około 50 km² powierzchni zlewni).

W przypadku modelowania hydrodynamicznego systemów kanalizacyjnych ważną jest znajomość zmiennej w przestrzeni charakterystyki lokalnych opadów [11]. Zgodnie z wynikami rozważań teoretycznych, prowadzonych przy wykorzystaniu opadów syntetycznych, deszcz przemieszczający się w kierunku przeciwnym do kierunku przepływu ścieków, wywołuje mniejszy szczytowy odpływ, niż w przypadku gdy deszcz przemieszcza się w kierunku zgodnym z kierunkiem przepływu ścieków

[16, 17]. W celu poznania lokalnego zjawiska przemieszczania się opadów nad obszarem danej zlewni należy uwzględnić dane dotyczące kierunków i prędkości przemieszczania się stref opadu. Według danych z Obserwatorium Uniwersytetu Wrocławskiego z lat 1981÷2000, we Wrocławiu przeważają wiatry z sektorów zachodniego i południowego (rys. 3) - odpowiednio 28% i 23% dni w roku [4]. Średnia roczna prędkość wiatru dla wielolecia wynosi około 3,5 m/s.



Rys. 3. Róża wiatrów we Wrocławiu: a) kierunek w %; b) średnia prędkość w m/s

W pracy [12] przeprowadzono przykładową analizę przestrzennej zmienności opadu deszczu zarejestrowanego w dniu 1.11.2012 r. w sieci 6 deszczomierzy MPWiK S.A. we Wrocławiu. Dla każdego deszczomierza wyznaczono środek ciężkości hietogramu opadu i ustalono czas przejścia. Następnie wyznaczono uśredniony kierunek przemieszczania się opadu oraz prędkość przemieszczania się frontu opadu. Tego typu badania, jak i inne, znajdują zastosowanie do kalibracji i walidacji modelu symulacyjnego działania kanalizacji w wybranej zlewni deszczowej Wrocławia.

3. KRYTERIA WYBORU ZLEWNI DESZCZOWEJ DO BADAŃ

Na podstawie umowy o współpracy, MPWiK S.A. we Wrocławiu zaproponowało do badań identyfikacyjnych parametrów hydrologicznych, w tym meteorologicznych, hydraulicznych i hydrogeologicznych, wybranej zlewni miejskiej Wrocławia na potrzeby modelowania hydrodynamicznego systemu odwodnienia, do wstępnego rozpoznania dwie zlewnie, obejmujące dzielnice: Gądów Mały (zlewnia A) oraz Tarnogaj wraz z Gajem (zlewnia B), co przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Lokalizacja proponowanych do badań zlewni kanalizacyjnych - dzielnic Wrocławia:
A – Gądów Mały; B – Gaj i Tarnogaj

Kierowano się przy tym, następującymi założeniami:

- zlewnia powinna być reprezentatywna dla Wrocławia – o typowym, a zarazem różnorodnym zagospodarowaniu przestrzennym,
- zlewnia powinna być położona możliwie jak najbliżej deszczomierzy sieci MPWiK,
- zlewnia powinna być położona możliwie blisko „środka ciężkości” systemu kanalizacyjnego Wrocławia,
- średnice kolektorów deszczowych czy ogólnospławnych większe od 1,0 m,
- ze względów metodycznych, pożądanym jest układ głównych kolektorów z zachodu na wschód (W – E z różnymi wiatrów dla Wrocławia), a także czas przepływu ścieków, co najmniej 30 minut (co praktycznie oznacza długość kolektora minimum 2 km),
- system kanalizacyjny zlewni powinien być możliwie łatwy do opomiarowania (m.in. mało wylotów).

Przyjęto ze względów naukowych i praktycznych, że powierzchnia rozpoznawanych zlewni powinna zawierać się w granicach 2÷4 km². Do opracowania schematów sieci kanalizacyjnych w wybranych zlewniach wzięto wstępnie pod uwagę kanały

o średnicach większych bądź równych 0,3 m. Inwentaryzację sieci kanalizacyjnych przeprowadzono na podstawie dostępnych w MPWiK map sytuacyjno-wysokościowych uzbrojenia podziemnego m. Wrocławia, w skali 1:500, 1:750 i 1:1000.

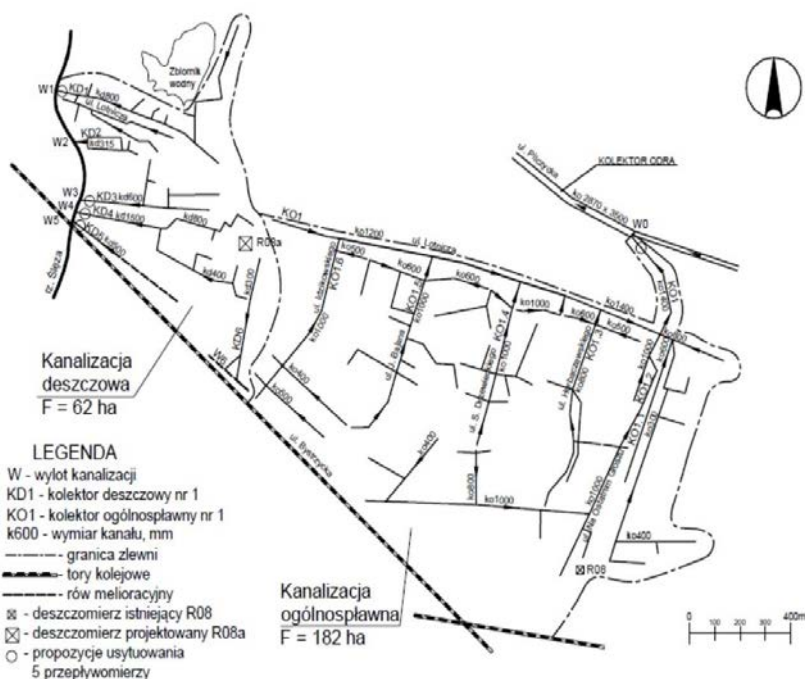
Poniżej przedstawiono opisy inwentaryzacyjne wstępnie wybranych zlewni, z przedstawieniem propozycji ich opomiarowania, odnośnie opadów i strumieni ścieków, wraz z wnioskiem co do ostatecznego wyboru zlewni do przeprowadzenia przedmiotowych badań terenowych.

4. ZLEWNIA I KANALIZACJA DZIELNICY GĄDÓW MAŁY

Zlewnia dzielnicy Gądów Mały („A” – wg rys. 4) usytuowana jest w centrum Wrocławia, na północny wschód od Starego Miasta. Obejmuje swym zasięgiem również niewielkie fragmenty sąsiadujących dzielnic: Popowic (rejon ulicy Na Ostatnim Groszu) i Pilczyc (rejon w okolicy zbiornika wodnego). Granice zlewni zarysowują ulice: Lotnicza na północy, ulica Na Ostatnim Groszu na wschodzie, ulica Bystrzycka (wzdłuż torowiska) na południu oraz rzeka Ślęza na zachodzie, co przedstawiono na rysunku 5.

Zlewnia deszczowa dzielnicy Gądów Mały obejmuje łącznie 244 ha powierzchni. Składa się z dwóch podzlewni: kanalizacji deszczowej - w zachodniej części, o powierzchni 62 ha, oraz kanalizacji ogólnospławnej – w centralnej i wschodniej części, o powierzchni 182 ha.

Podzlewnia kanalizacji deszczowej (KD), o trzykrotnie mniejszej powierzchni względem ogólnospławnej (KO), odprowadza wody opadowe do rzeki Ślęzy aż 6 wylotami (W1÷W6), przy czym z wylotu W6 – za pośrednictwem rowu melioracyjnego, usytuowanego wzdłuż torów kolejowych. Do wylotu W1 odprowadzane są ścieki deszczowe z kolektora KD1 (w ulicy Lotniczej), o rozpoznanych średnicach kanałów w zakresie od 0,3 do 0,8 m. Długość kolektora KD1 wynosi 1110 m, a powierzchnia jego zlewni to około 17 ha. Wylot W2 odprowadza wody opadowe z KD2 - kanału o długości 260 m i średnicy 0,3 m, z powierzchni około 3 ha. Wylot W3, z kolektora KD3 o średnicach do 0,6 m i długości 510 m, obejmuje powierzchnię zlewni około 10 ha. Wylot W4 - z kolektora KD4 o średnicach 0,3 do 1,5 m i długości około 820 m, ma zlewnię o powierzchni około 15 ha. Kolektor KD5 i wylot W5 (w sąsiedztwie torowiska) odprowadza wody opadowe z powierzchni około 10 ha, kanałem o średnicy 0,5 m i długości około 200 m (z rowu melioracyjnego). W południowo-wschodniej części podzlewni kanalizacji deszczowej znajduje się też kolektor KD6 o długości około 500 m, z wylotem W6 do rowu zlokalizowanego wzdłuż torowiska. Średnice kanałów KD6 sięgają 0,5 m, a powierzchnia zlewni wynosi około 7 ha.



Rys. 5. Schemat zlewni kanalizacyjnej dzielnicy Gądów Mały

Sumaryczna długość kolektorów deszczowych (KD1÷KD6) wynosi 8250 m.

Ścieki opadowe i bytowe, z podzlewni kanalizacji ogólnospławnej dzielnicy Gądów Mały, trafiają do kolektora KO1 (w ulicy Lotniczej) i odprowadzane są wylotem W0 do kolektora „Odra” (w rejonie ulicy Pilczyckiej). Całkowita długość kolektora ogólnospławnego KO1 wynosi około 2010 m, a zinwentaryzowane średnice wynoszą od 0,3 do 1,4 m. Do kolektora KO1 trafiają ścieki bezpośrednio z powierzchni około 14 ha i pośrednio z 6 kolektorów bocznych: KO1.1÷1.6 (tab. 1).

Sumaryczna długość kolektorów ogólnospławnych KO1 wynosi 8250 m.

Zagospodarowanie urbanistyczne terenu dzielnicy Gądów Mały jest różnorodne, typowo miejskie. Wzdłuż ulicy Lotniczej, w rejonach ulic Idzikowskiego, Bajana, Drzewieckiego i Horbaczewskiego, występuje głównie luźna zabudowa wielorodzinna, zlokalizowane są sklepy wielko powierzchniowe, szkoły, zieleńce, boiska sportowe, nieużytki (wzdłuż torów kolejowych), itp. W rejonie ulicy Na Ostatnim Groszu, z trasą obwodnicy śródmiejskiej, przeważa również luźna zabudowa, głównie bloki wielorodzinne, szkoły i boiska sportowe, sklepy, obiekty usługowe, parkingi, place składowe, tereny ogródków działkowych, itp.

Tabela 1. Parametry inwentaryzacyjne kolektorów bocznych KO1

Nazwa kolektora	Ulica/rejon	Długość kolektora, m	Średnice kanałów, m	Powierzchni zlewni, ha
KO1.1	Na Ostatnim Groszu - od wschodu	1250	0,3÷0,8	21
KO1.2	Na Ostatnim Groszu - od zachodu	1840	0,3÷1,0	39
KO1.3	Eugeniusza Horbaczewskiego	830	0,3÷0,8	20
KO1.4	Stefana Drzewieckiego	620	0,3÷1,0	24
KO1.5	Jerzego Bajana	790	0,3÷1,0	31
KO1.6	Idzikowskiego	910	0,3÷1,0	33

Sumaryczna długość kolektorów ogólnospławnych KO1 wynosi 8250 m.

Zagospodarowanie urbanistyczne terenu dzielnicy Gądów Mały jest różnorodne, typowo miejskie. Wzdłuż ulicy Lotniczej, w rejonach ulic Idzikowskiego, Bajana, Drzewieckiego i Horbaczewskiego, występuje głównie luźna zabudowa wielorodzinna, zlokalizowane są sklepy wielko powierzchniowe, szkoły, zieleńce, boiska sportowe, nieużytki (wzdłuż torów kolejowych), itp. W rejonie ulicy Na Ostatnim Groszu, z trasą obwodnicy śródmiejskiej, przeważa również luźna zabudowa, głównie bloki wielorodzinne, szkoły i boiska sportowe, sklepy, obiekty usługowe, parkingi, place składowe, tereny ogródków działkowych, itp.

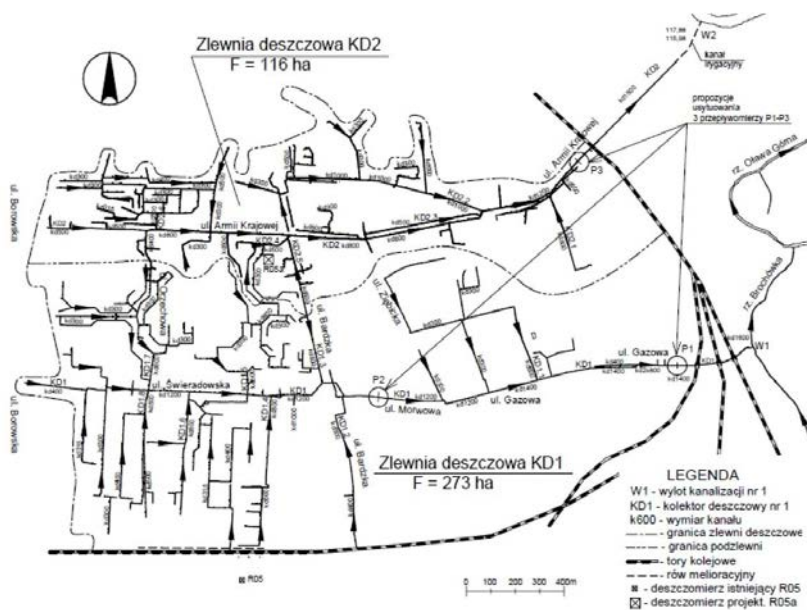
Koncepcję opomiarowania strumieni ścieków i opadów w zlewni dzielnicy Gądów Mały przedstawiono na rysunku 5. Liczba wylotów kolektorów (7) wymusza zainstalowanie co najmniej 5 przepływomierzy – na wylotach większych kolektorów deszczowych: KD1, KD3, KD4 i KD5 oraz co najmniej 1 przepływomierz - na wylocie kolektora ogólnospławnego KO1. Niezbędny jest też montaż dodatkowego deszczomierza (R08a) w rejonie ul. Lotniczej (na pograniczu dwóch podzlewni).

5. ZLEWNIA I KANALIZACJA DZIELNIC GAJ I TARNOGAJ

Zlewnia deszczowa dzielnic Gaj i Tarnogaj („B” – wg rys. 4) znajduje się w południowo-wschodniej części Wrocławia. Jej obszar tworzą dwie podzlewnie kanalizacji deszczowej:

- kolektora KD1 (w części południowej) o powierzchni około 273 ha, oraz
- kolektora KD2 (w części północnej) o powierzchni około 116 ha.

Łączna powierzchni badanej zlewni wynosi 389 ha (rys. 6).



Rys. 6. Schemat zlewni kanalizacyjnej dzielnic Gaj i Tarnogaj

Kolektor KD1 z wylotem W1 do rzeki Brochówki (w 472 hektometrze), o całkowitej długości 3030 m, przebiega wzdłuż ulic Gazowej, Morwowej i Świeradowskiej do Borowskiej. Granice zlewni kolektora KD1 od wschodu i południa tworzą tory kolejowe, od zachodu ulica Borowska, natomiast od północy graniczy ona ze zlewnią kolektora KD2 – w ulicy Armii Krajowej. Zinwentaryzowane średnice kolektora deszczowego KD1 wynoszą od 0,3 do 1,4 m. Do kolektora KD1 trafiają wody opadowe i roztopowe bezpośrednio ze zlewni o powierzchni około 113 ha i pośrednio z 8 kolektorów bocznych: KD1.1÷1.8 (tab. 2).

Sumaryczna długość kolektorów deszczowych (KD1 i KD1.1÷KD1.8) wynosi 8945 m.

Druga podzlewnia należy do kolektora deszczowego KD2, biegnącego wzdłuż ulicy Armii Krajowej, z wylotem W2 do rzeki Oława, o całkowitej długości 3110 m i średnicach od 0,3 do 1,5 m. Do kolektora KD2 trafiają wody opadowe i roztopowe bezpośrednio ze zlewni o powierzchni około 37 ha i pośrednio z 6 kolektorów bocznych: KD2.1÷2.6 (tab. 3).

Sumaryczna długość kolektorów deszczowych (KD2 i KD2.1÷KD2.6) wynosi 6795 m.

Zagospodarowanie urbanistyczne terenu dzielnic Gaj i Tarnogaj jest typowo miejskie i różnorodne. Wzdłuż ulicy Armii Krajowej, z trasą obwodnicy śródmiejskiej, występuje głównie luźna zabudowa wielorodzinna, zlokalizowane są sklepy wielko powierzchniowe, szkoły, boiska sportowe, zieleńce, place manewrowe i składowe

(opalu), itp. W rejonie ulic Świeradowskiej, Orzechowej i Bardzkiej, koncentruje się również luźna zabudowa, głównie bloki wielorodzinne, szkoły i boiska sportowe, sklepy, zakłady usługowe, parkingi, place składowe, zieleńce, tereny ogródków działkowych, itp. W rejonie ulic Morwowej i Gazowej znajduje się luźna zabudowa wielorodzinna i jednorodzinna, szkoły, boiska sportowe, tereny ogródków działkowych, nieużytki (wzdłuż torów kolejowych), itp.

Tabela 2. Parametry inwentaryzacyjne kolektorów bocznych KD1

Nazwa kolektora	Długość kolektora, m	Średnice kanałów, m	Powierzchnia zlewni, ha
KD1.1	1270	0,3÷0,6	25
KD1.2	700	0,3÷0,5	20
KD1.3	295	0,3÷0,8	6
KD1.4	740	0,3÷0,8	14
KD1.5	810	0,3÷0,5	20
KD1.6	860	0,3÷0,6	25
KD1.7	650	0,3÷0,6	33
KD1.8	590	0,3÷0,5	17

Tabela 3. Parametry inwentaryzacyjne kolektorów bocznych KD2

Nazwa kolektora	Długość kolektora, m	Średnice kanałów, m	Powierzchnia zlewni, ha
KD2.1	430	0,3÷0,8	16
KD2.2	1130	0,3÷1,0	36
KD2.3	525	0,3÷0,5	4
KD2.4	615	0,3÷0,5	5
KD2.5	335	0,3÷0,6	5
KD2.6	650	0,3÷0,5	13

Koncepcję opomiarowania strumieni ścieków i opadów w zlewni dzielnic Gaj i Tarnogaj przedstawiono na rysunku 6. Mianowicie, niezbędne jest zainstalowanie co najmniej 3 przepływomierzy: 2 na wylotach kolektorów deszczowych KD1 i KD2 oraz co najmniej 1 przepływomierz w połowie trasy KD1, ze względu na znaczne zróżnicowanie zlewni tego kolektora. Niezbędny jest też montaż dodatkowego deszczomierza (R05a) w rejonie ulic Armii Krajowej/Bardziej (na terenie hydroforni MPWiK).

6. WNIOSKI

Porównanie parametrów ilościowych i jakościowych proponowanych do badań terenowych zlewni deszczowych, dzielnic Gądów Mały oraz Gaj i Tarnogaj, przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Zestawienie parametrów inwentaryzowanych analizowanych zlewni deszczowych

Lp.	Oceniane parametry zlewni	Zlewnia dzielnicy Gądów Mały		Zlewnia dzielnic Gaj i Tarnogaj
1	Powierzchnia zlewni (F)	0,62(KD)+1,82(KO)=2,44 km ²		3,89 km ² (KD)
2	Zagospodarowanie urbanistyczne terenu	typowo miejskie, różnorodne		typowe, różnorodne
3	Rodzaj kanalizacji	deszczowa	ogólnospławna	deszczowa
4	Lokalizacja głównych kolektorów	E – W	W – E	W – E
5	Maksymalna długość głównych kolektorów	820 m	2010 m	3030 m i 3110 m
6	Średnice głównych kolektorów	0,3÷1,5 m	0,4÷1,4 m	0,4÷1,4 m i 0,5÷1,5 m
7	Czas przepływu ścieków dla $v = 1$ m/s	14 min	33 min	50 min i 52 min
8	Łączna długość kolektorów ($\sum L$)	3400 m	8250 m	15740 m
9	Wskaźnik jednostkowy: $\sum L/F$	54,8 m/ha	45,3 m/ha	40,5 m/ha
10	Liczba wylotów kolektorów	7		2
11	Niezbędna liczba przepływomierzy	5		3
12	Niezbędna liczba deszczomierzy	2		2

Na podstawie zebranych danych inwentaryzacyjnych (ilościowych i jakościowych - tab. 4), proponowanych do badań terenowych dwóch zlewni deszczowych, zdecydowano o wyborze zlewni dzielnic Gaj i Tarnogaj. Za wyborem tej zlewni przemawiają:

- większa powierzchnia zlewni (3,9 km²),
- dłuższe kolektory (około 3 km), w tym na preferowanym kierunku W–E,
- dłuższe czasy przepływu ścieków w kolektorach (rzędu 50 minut),
- mniejsza liczba wylotów (2) kolektorów do opomiarowania strumienia przepływu,
- mniejsze koszty instalacji przepływomierzy (3 szt.).

Koncepcję lokalizacji 3 przepływomierzy oraz dodatkowego deszczomierza w zlewni dzielnic Gaj i Tarnogaj przedstawiono na rysunku 6.

LITERATURA

- [1] ATV-A118, *Hydraulische Bemessung und Nachweis von Entwässerungssystemen*. Gfa, Hennes 1999; DWA, Hennes 2006.
- [2] CAMBEZ M. J., PINHO J., DAVID L. M., *Using SWMM 5 in the continuous modelling of Storm-water hydraulics and quality*, Proc. 11th International Conference on Urban Drainage. Scotland, Edinburgh 2008.
- [3] Dokumentacja Centrum Nowych Technologii i Rozwoju MPWiK S.A. dotycząca sieci deszczomierzy we Wrocławiu, Wrocław 2012.
- [4] DUBICKI A., DUBICKA M., SZYMANOWSKI M., *Klimat Wrocławia*, Informator 2002, <http://www.eko.org.pl/wroclaw/pdf/klimat.pdf>.
- [5] JAMES W., *Rules for responsible modeling*. CHI Publications, Guelph, Ontario 2003.

- [6] KAŻMIERCZAK B., KOTOWSKI A., *Weryfikacja przepustowości kanalizacji deszczowej w modelowaniu hydrodynamicznym*. Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2012.
- [7] KAŻMIERCZAK B., KOTOWSKI A., NOWAKOWSKA M., *Kanalizacja ogólnospławna w modelowaniu SWMM*, Inżynieria Morska i Geotechnika 2012, vol. 33, nr 4, s. 533-541.
- [8] KOTOWSKI A., *Podstawy bezpiecznego wymiarowania odwodnień terenów*, Wyd. Seidel-Przywecki, Warszawa 2011.
- [9] KOTOWSKI A., KAŻMIERCZAK B., DANCEWICZ A., *Modelowanie opadów do wymiarowania kanalizacji*, Wyd. Komitet Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN. Studia z Zakresu Inżynierii nr 68, Warszawa 2010.
- [10] LICZNAK P., ŁOMOTOWSKI J., ROJEK M., *Pomiary i przetwarzanie danych opadowych dla potrzeb projektowania i eksploatacji systemów odwodnieniowych*. Wyd. FUTURA, Poznań 2005.
- [11] MAHEEPALA U. K., TAKYI A. K., PEREBRA B. J. C., *Hydrological data monitoring for urban storm water drainage systems*, Journal of Hydrology 2001, vol. 245, pp. 32-47.
- [12] NOWAKOWSKA M., KAŻMIERCZAK B., KOTOWSKI A., *Metodyka analizy przestrzennej zmienności opadów na przykładzie Wrocławia*. Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska (Red. T. M. Traczewska). Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2013.
- [13] NOWAKOWSKA M., KOTOWSKI A., KAŻMIERCZAK B., *Problemy badawcze w modelowaniu hydrodynamicznym odwodnień terenów*, Forum Eksploatatora 2012, nr 4, s. 72-79.
- [14] PN-EN 752, *Drain and sewer systems outside buildings (Zewnętrzne systemy kanalizacyjne)*. PKN, Warszawa 2008.
- [15] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych (Dz. U. Nr 137 z dnia 31 lipca 2006 r., poz. 984).
- [16] SINGH V. P., *Effect of spatial and temporal variability in rainfall and watershed characteristics on stream flow hydrograph*, Hydrological Processes 1997, vol. 11, pp. 1649-1669.
- [17] SINGH V. P., *Effect of the duration and direction of storm movement on planar flow with full and partial areal coverage*, Hydrological Processes 2002, vol. 16, pp. 3437-3466.

SELECTION OF PILOT RAINWATER CATCHMENT FOR SIMULATION RESEARCH OF WROCLAW DRAINING SYSTEM OPERATION

The paper presents rain water sewer system in Wrocław with monitoring of rainfall and streams. For the purposes of hydrodynamic modeling of rain water sewer system, for the initial diagnosis of hydrological and hydraulic parameters, were selected two catchments covering the districts: Gądów Mały and Tarnogaj with Gaj. An inventory and description of both catchments were made. On the basis of the adopted criteria, for pilot testing were selected rainwater catchments Gaj and Tarnogaj. For the choice of the catchment areas argued: larger catchment area (approximately 3,9 km²), longer collectors (about 3 km), including the preferred direction W-E, longer times of sewage flow in the collector (about 50 minutes) and a smaller number of the collectors outlets (2) for the metering of rain streams, so the lower cost of installing flowmeters (3 pcs.).

Paulina OLESIAK*, Longina STĘPNIAK*

METODY INTENSYFIKACJI PROCESU SORPCJI W UZDATNIANIU WODY

Sorpcja zanieczyszczeń z wody na węglu aktywnym (WA) jest procesem często wykorzystywanym w Stacjach Uzdatniania Wody (SUW). Zalety tego procesu wynikają ze stosowanego sorbentu, czyli WA. Do najważniejszych można zaliczyć: możliwość regeneracji oraz nieselektywność sorpcji wobec różnych rodzajów zanieczyszczeń. Istotne jest także, że WA posiada właściwości sprzyjające tworzeniu dogodnych warunków do zasiedlenia sorbentu przez mikroorganizmy. Na tak skolonizowanym WA zachodzi tzw. proces biofiltracji, który bardzo korzystnie wpływa na skuteczność usuwania zaadsorbowanych wewnątrz porów WA zanieczyszczeń poprzez ich biodegradację. Mikroorganizmy biorące udział w biodegradacji wydłużają tym samym czas pracy złoża oraz stanowią naturalną barierę przed rozwojem mikroflory patogennej.

Celem niniejszej pracy było przedstawienie konwencjonalnych (utlenianie- H_2O_2) i niekonwencjonalnych (bonifikacja-UD; fotoliza-UV) metod wspomagania procesu sorpcji ze szczególnym uwzględnieniem biosorpcji, jako nieodłącznego następstwa pracy złoża. Do najczęściej badanych i opisywanych metod intensyfikacji sorpcji należą: utlenianie, fotoliza oraz ultrasonifikacja. Na podstawie przeprowadzonej analizy danych literaturowych, można stwierdzić, że wszystkie badane metody przynoszą pożądany skutek, tzn. polepszenie skuteczności sorpcji. Jednakże najkorzystniejsze efekty uzyskuje się w układach mieszanych, z wykorzystaniem więcej niż jednego czynnika intensyfikującego badany proces. Najlepiej poznaną i najczęściej stosowaną metodą, także w skali przemysłowej, jest utlenianie.

1. ADSORPCJA NA WĘGLU AKTYWNYM

Rozwój przemysłu, procesów technologicznych i synteza nowych związków chemicznych, a także urbanizacja miast i chemizacja rolnictwa powodują zmniejszanie się

*Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa; tel. 34 3257334 wew. 48, stepniak@is.pcz.czest.pl,

zasobów wód o niskim zanieczyszczeniu i zwiększenie ilości wód odpadowych. Prowadzi to do powstawania w wielu miejscach na świecie, także w Polsce, deficytów wody. Sytuacja ta pogłębia się z roku na rok. Dlatego też proces uzdatniania wody jest przedmiotem badań naukowców od wielu lat [20, 32]. Do uzdatniania wody wykorzystuje się procesy: koagulacji, sedymentacji, filtracji, adsorpcji, wymiany jonowej, procesy membranowe, utlenianie chemiczne, oraz procesy kombinowane [8, 13, 20].

Modernizowanie współczesnych układów technologicznych uzdatniania wody, podyktowane koniecznością usuwania z wody głównie związków organicznych, wymaga przede wszystkim włączenia procesu sorpcji na granulowanym węglu aktywnym. Proces ten jest coraz częściej wykorzystywany w stacjach uzdatniania wody, jako ten, który przysparza najmniej problemów. Bardzo ważna z punktu widzenia ekonomicznego jest także możliwość regeneracji WA, co wydłuża czas pracy i obniża koszty eksploatacji złoża. W pracy [42] podano, na przykładzie SUW Dzieńkowice, koszty udziału filtrów węglowych w całym procesie uzdatniania wody wynoszą do 15%, a regeneracja węgla pozwala obniżyć je o ok. 50%. Dodatkowym atutem jest możliwość wykorzystania węgla do sorpcji zanieczyszczeń zarówno organicznych, jak i nieorganicznych w jednym procesie. Chropowata powierzchnia stanowi idealne podłoże do kolonizacji cząstek WA przez mikroorganizmy.

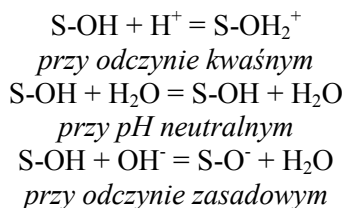
Źródłem do wytwarzania węgla aktywnych może być wiele substancji wyjściowych. Najczęściej są to: węgiel kamienny, węgiel brunatny i torf. WA można wytwarzać także z drewna, skorup orzechów, pestek czy kości. W ostatnich latach prowadzi się także badania nad wykorzystaniem w tym celu innych materiałów, m.in. osadów ściekowych, czy syntetycznych odpadów polimerowych. Badania nad wykorzystaniem tworzyw poliestrowych (PET) do sorpcji fenolu i THM-ów opisano w pracy [17]. Otrzymane WA charakteryzowały się niską zawartością popiołu, a pojemności sorpcyjne względem fenolu były w zakresie wartości charakterystycznych dla komercyjnych WA. Przezroczyste butelki drobno mielono i zwęglano w piecu rurowym. Proces spalania prowadzono w atmosferze azotu lub pary wodnej. Czas zwęglania, tj. do osiągnięcia zadanej temperatury (500-900 °C) wynosił 1 h. Natomiast wykorzystanie osadów ściekowych (komunalnych i przemysłowych) do produkcji węgla aktywnego zaprezentowano w pracy [33]. Wstępnie zgranulowane i wysuszone komunalne osady ściekowe wprowadzano do pieca elektrycznego (nagrzanego do temperatury 430, 530, 630, 730 °C). Czas pirolizy wynosił 30, 60 i 90 minut. Testy dla osadów przemysłowych prowadzono przez 60 minut w temperaturze 430, 530, 630 °C. Materiały otrzymane z osadów przemysłowych cechowały się bardzo wysoką wytrzymałością mechaniczną (powyżej 93%). Materiały z osadów pochodzenia komunalnego posiadały także prawie równomierny rozkład porów w całym zakresie ich promieni. Wyniki badań potwierdziły wysoką zawartość popiołu, co wpływało niekorzystnie na zmniejszenie ich pojemności sorpcyjnej.

Wykorzystanie PET i osadów ściekowych do wytwarzania sorbentów, jest bardzo ważnym kierunkiem badań ze względu na aspekt możliwości zagospodarowania tych odpadów.

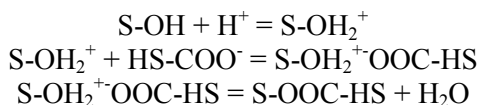
Do aktywacji materiałów wyjściowych w celu uzyskania węgla aktywnego, wykorzystuje się metody fizyczne (np. wysoka temperatura) i metody chemiczne (np. KOH, ZnCl₂, H₃PO₄). Najważniejszą cechą węgla aktywnych jest ich porowatość, a więc bardzo rozwinięta powierzchnia właściwa, nawet do 1000 m²/g. WA charakteryzuje się hydrofobową powierzchnią [13].

Węgłe aktywne występują zasadniczo w dwóch formach: pylistej (PWA) i granulowanej (GWA). Różnią się one zasadniczo właściwościami i zastosowaniem. Węgiel pylisty nie podlega regeneracji, co znacznie podnosi koszty jego eksploatacji, ale za to można go stosować w różnych punktach ciągu technologicznego uzdatniania wody. PWA jest szczególnie przydatny w przypadku dopływu zanieczyszczeń w wyższym stężeniu. GWA można łatwo poddać regeneracji, ale wykorzystanie go w ciągu technologicznym SUW jest ściśle określone, najczęściej w końcowej fazie procesu, tuż przed dezynfekcją wody [20]. Jak wykazano w pracy [41], spośród granulowanych węgla aktywnych, węgle formowane wykazują lepsze właściwości sorpcyjne niż ziarniste.

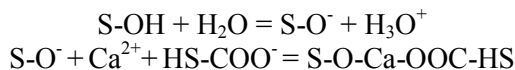
Mechanizm adsorpcji na powierzchni WA, na przykładzie substancji humusowych (SH), opisano w pracy [37] przedstawiając trzy warianty hipotetycznego modelu adsorpcji SH na adsorbencie. Ważnym czynnikiem wpływającym na sposób sorpcji SH na sorbencie jest pH roztworu. Sposób wiązania cząsteczek substancji humusowych na WA może zatem odbywać się według poniżej przedstawionych schematów:



Pierwszy z nich dotyczy warunków środowiska kwaśnego, w którym dochodzi do wymiany ligandu pomiędzy protonem grupy OH₂⁺ pochodzącym z sorbentu, a grupą karboksylową substancji humusowej. Proces sorpcji przy odczynie kwaśnym zazwyczaj zachodzi skuteczniej. Wyjaśnia się to tym, że węgiel aktywny ma dodatni ładunek powierzchniowy i są wówczas możliwe oddziaływania elektrostatyczne z obdarzoną ujemnym ładunkiem substancją humusową. Przedstawiono to schematycznie poniżej:



W przypadku, gdy sorbent i SH mają ujemny ładunek, wiązanie może być wynikiem mostkowania poprzez wielowartościowe kationy, jak Ca^{2+} , Mg^{2+} , czy Al^{3+} .



Ważnym także czynnikiem wpływającym na skuteczność procesu sorpcji SH jest twardość wody poddawanej uzdatnianiu. Na podstawie badań przedstawionych w pracy [22] można wnioskować, że obecność jonów Ca_2^+ w wodzie wpływa korzystnie na sorpcję związków humusowych. Wynika to z możliwości mostkowania dwuwartościowych jonów pomiędzy powierzchnią sorbentu a adsorbatu. W przypadku sorpcji wspomaganej ultradźwiękami obserwowano natomiast niekorzystny wpływ jonów wapnia na skuteczność procesu (inhibicja wolnych rodników).

2. BIOSORPCJA

Biosorpcja polega na współdziałaniu mikroorganizmów w procesie sorpcji. Mikroorganizmy dopływające na filtr węglowy kolonizują go i wytwarzają tzw. biofiltr, czyli biologicznie aktywny filtr węglowy BAF_w . Sorbenty skolonizowane i wspomagane przez mikroorganizmy nazywane są biosorbentami. Przy wykorzystaniu BAF_w obserwuje się dwa rodzaje procesów. Zwykle jeden z nich dominuje, ale mogą znajdować się w równowadze. W pierwszej fazie procesu, czyli wpracowania złoża, dominuje proces sorpcji, dopiero po zaadsorbowaniu odpowiedniej ilości zanieczyszczeń zachodzi drugi proces – biodegradacja. Dominację jednego procesu nad drugim (bądź ich równowagę) opisuje wskaźnik Eberhardta, Madsena i Sontheimera ($\text{EMS}=\text{s}$). Wyraża się on stosunkiem zmiany utlenialności mierzonej metodą nadmanganianową lub chromianową, do zmiany ilości tlenu rozpuszczonego

$$s = \Delta\text{ChZT}/\Delta\text{O}_2 \quad (1)$$

Wartość wskaźnika s wskazuje na procesy zachodzące w złożu BAF_w [6, 26]:

$s = 1$ – zachodzi równowaga procesów sorpcji i biodegradacji,

$s < 1$ – dominuje biodegradacja,

$s > 1$ – dominuje sorpcja,

$s = 0$ ($\Delta\text{ChZT} = 0$ i $\Delta\text{O}_2 = 0$ – żaden z procesów nie zachodzi,

$\Delta\text{ChZT} > 0$ i $\Delta\text{O}_2 = 0$ – zachodzi tylko sorpcja).

Mikroorganizmy występują w wodach naturalnych, dlatego każde złożo wykorzystywane w warunkach przemysłowych jest po pewnym czasie użytkowania zasiedlone

przez mikroflorę. Rodzaj oraz szybkość przyrostu biomasy są uzależnione od kilku warunków, takich jak: dopływ tlenu i materii organicznej, pH, rodzaj i ilość zanieczyszczeń, czy obecność substancji toksycznych w wodzie. Węgłe aktywne są dobrym podłożem do skolonizowania przez bakterie ze względu na porowatą budowę. Błona biologiczna w warunkach przemysłowych w sposób naturalny jest tworzona bardzo długo. Powstaje na zewnętrznej stronie węgla, który jest bardziej chropowaty. Wnętrza porów są gładkie, dlatego mikroorganizmy zasiedlają je niechętnie [19, 43]. Błona, jaką tworzą bakterie na powierzchni sorbentu, może występować w trzech wariantach: ciągła gruba, ciągła cienka, nieciągła [30]. Jak podano w pracy [28], przy typowych stężeniach związków organicznych, najbardziej pożądana jest błona biologiczna o charakterze ciągłym i cienkim.

Zjawisko zasiedlania złoża przez mikroorganizmy, głównie bakterie, opisano w pracach [10, 24, 36]. Ale nie tylko bakterie biorą udział w procesach środowiskowych. Do organizmów biologicznie czynnych zalicza się wszystkie drobnoustroje, a także rzęski, wiciowce, czy małe ślimaki. Od niedawna w badaniach nad wykorzystaniem drobnoustrojów w biotechnologii i inżynierii środowiska oceniana jest skuteczność degradacji różnych zanieczyszczeń poprzez algi [40]. Podstawowymi warunkami koniecznymi do kolonizacji filtra jest ciągły dopływ tlenu oraz zanieczyszczeń - substancji pokarmowych. Po kilkumiesięcznej pracy filtra węglowego, na jego powierzchni wytwarza się biofilm. Mikroorganizmy biorą udział w biodegradacji zaadsorbowanych wewnątrz porów WA zanieczyszczeń – wydłużają tym samym czas pracy złoża, oraz stanowią naturalną barierę przed rozwojem mikroflory patogennej (konkurencja o substrat).

Udział mikroorganizmów w uzdatnianiu wody to nie tylko biosorbenty. Istnieją także inne metody wykorzystywania drobnoustrojów w procesie oczyszczania wód. Doskonałym przykładem są filtry, przede wszystkim filtry powolne. Ich działanie jest bardzo podobne do procesu biosorpcji na złożach węglowych. Kolejnym przykładem są reaktory przeznaczone do nityfikacji/denitryfikacji zanieczyszczeń. Wykorzystuje się do tego mikroorganizmy immobilizowane na podłożu stałym bądź w postaci wolnej, jako osad zawieszony. Nieco odmienną formą wykorzystania mikroorganizmów jest infiltracja. Polega na wzbogacaniu warstwy wodonośnej wodami powierzchniowymi lub opadowymi. Zakłada się, że obok takich procesów jak: filtracja, sedymentacja, reakcje redox, właśnie biochemiczny rozkład zanieczyszczeń przez drobnoustroje spełnia największą rolę w uzdatnianiu wód [20].

Mikroorganizmy są także przedmiotem badań naukowców zajmujących się degradacją zanieczyszczeń, ale niezwiązanych bezpośrednio z procesem uzdatniania wody. Działalność enzymatyczna drobnoustrojów jest znana i wykorzystywana od wielu lat w różnych gałęziach przemysłu, na dużą skalę. Na szczególną uwagę zasługują badania nad mikroorganizmami immobilizowanymi, co według doniesień literaturowych daje wyższą skuteczność, niż działalność mikroorganizmów wolno żyjących. Potwierdzają to badania nad sorpcją cynku przez *Aspergillus niger* [9]. Przedmiotem pracy

[38] było natomiast zbadanie możliwości biosorpcyjnych biosorbentu – grzyba *Trichoderma viride* – wobec jonów Fe(III). Określano, które grupy funkcyjne na biosorbencie odgrywają najistotniejszą rolę w wiązaniu jonów Fe. Ustalono, że głównym mechanizmem odpowiedzialnym za wychwytywanie Fe jest wiązanie koordynacyjne pomiędzy badanym pierwiastkiem, a azotem z grup peptydowych biosorbentu. Modyfikacja powierzchni grzyba poprzez dodanie NaOH powoduje zmianę jego struktury wpływającą na zwiększenie skuteczności usuwania żelaza.

Doskonałym źródłem mikroflory jest osad czynny. Jest on wpracowaną biocenozą, która dobrze współgra ze sobą w procesach biochemicznych. Dlatego też osad czynny stosuje się jako substrat badań nad oceną skuteczności biosorpcji i biodegradacji zanieczyszczeń. Przykładem wykorzystania mikroorganizmów osadu czynnego są badania dotyczące biosorpcji fluorantenu, które opisano w pracy [27]. Wykazano tam, że osad czynny usuwa z wysoką skutecznością fluoranten. Udział mikroorganizmów w procesie biofiltracji gazów opisano w pracy [5]. Do rozkładu związków organicznych zaadsorbowanych na powierzchni sorbentu wykorzystywane są bakterie heterotroficzne występujące w wodzie i glebie. Na szczególne zainteresowanie zasługują bakterie z rodzaju *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Acinetobacter*, *Amykolata*, *Arhobacter*, *Mycoplana*, *Xanthobacter*, czy *Bacillus*. Badana jest także przydatność gotowych biopreparatów do biodegradacji zanieczyszczeń. Jak przedstawiono w pracy [25], wykorzystanie preparatów zawierających mikroorganizmy i enzymy jest wysoce uzasadnione. Potwierdzają to badania z wykorzystaniem biopreparatu DBC-plus do biodegradacji substancji ropopochodnych z zaolejonych gleb. Istotnym problemem w ocenie eksploatacji filtrów węglowych są przerwy w ich pracy, które wpływają niekorzystnie na aktywność biologiczną biofilmu [29]. Z przedstawionych badań wynika, że podczas postojów w czasie pracy filtrów węglowych zasiedlonych przez mikroflorę, notowano zwiększenie stężenia azotu amonowego, utlenialności oraz podwyższenie zagniwalności wody. Dotyczyło to szczególnie głębszych warstw złoża. Ponowne wznowienie pracy filtru skutkowało niemalże natychmiastowym obniżeniem badanych wskaźników. W wycieku odnotowano natomiast znaczne podwyższenie azotu organicznego, co było spowodowane rozkładem obumarłych komórek drobnoustrojów.

W wodach poddawanych biologicznym metodom uzdatniania stosowane są następujące procesy: nityfikacja, denityfikacja, tlenowe utlenianie materii organicznej, utlenianie Fe^{2+} i Mn^{2+} oraz związków siarki. Procesy te zachodzą przy udziale enzymów zarówno wewnątrz komórek drobnoustrojów, jak i na ich powierzchni. Do biodegradacji dochodzi na całej powierzchni złoża dzięki błonie biologicznej [14]. Na filtrze można wyróżnić obszary, gdzie zachodzą procesy tlenowe oraz beztlenowe – położone głębiej, wewnątrz porów. Niekorzystnym aspektem, związanym z występowaniem biofilmu i biodegradacją zanieczyszczeń, jest możliwość tworzenia się szkodliwych dla zdrowia ludzi i zwierząt endotoksyn i innych związków metabolicznych, np. H_2S , który nadaje nieprzyjemny zapach. Problemem jest także przedostawa-

nie się do odpływu dużej ilości mikroorganizmów, potencjalnie chorobotwórczych i opornych na biodegradację [19, 25].

3. PROCES BIOSORPCJI I JEGO INTENSYFIKACJA

Biosorpcja jest to sorpcja zanieczyszczeń usuwanych przy wykorzystaniu określonego sorbentu, przy współudziale mikroorganizmów, najczęściej występujących w postaci biofilmu na złożu. Jako intensyfikację procesu rozumie się wspomniane wcześniej procesy kombinowane, jak np. wykorzystanie utleniania chemicznego przed prowadzoną sorpcją. Naukowcy poszukują nadal nowych technik pozwalających na skuteczniejsze prowadzenie oczyszczania wód, mając na względzie ochronę środowiska i aspekt ekonomiczny.

Do najczęściej wykorzystywanych metod modyfikacji w biotechnologii zalicza się: utlenianie, fotolizę i sonifikację.

3.1. UTLENIANIE

Utlenianie chemiczne prowadzi się w celu uskutecznienia sorpcji, koagulacji, czy biodegradacji. Do utleniania chemicznego wykorzystuje się następujące związki: ClO_2 , KMnO_4 , O_3 .

Badania z użyciem metody utleniania są znane i prowadzone od wielu lat. Metoda kombinowana sono-oxydacja (sonifikacja i utlenianie) była przedmiotem badań opisanych w pracy [4]. Wyniki badań pozwalają stwierdzić, że połowiczna degradacja substancji humusowych (SH) określona zawartością całkowitego węgla organicznego (OWO), była możliwa już po godzinie. W pracy [11] przedstawiono wyniki badań dotyczących szybkości usuwania SH określonych jako OWO. Opisano zależność między wzrostem dawki stosowanego nadtlenu wodoru (H_2O_2) a szybkością usuwania OWO. Skojarzoną metodę oksydacji z sonifikacją lub radiacją ultrafioletową do usuwania SH stosowali także inni badacze [16]. Wykazali oni, że fotodegradacja zachodzi z większą wydajnością i w krótszym czasie niż równolegle prowadzona ultrasonodegradacja. W pracy [8] opisano sorpcję SH na biologicznych filtrach węglowych z wstępnym ozonowaniem, które zwiększyło efektywność procesu o 10%. Jak podaje [2], stosowanie H_2O_2 bezpośrednio przed biologicznym filtrem aktywnym, bez wcześniejszej adaptacji bakterii lub w zbyt wysokim stężeniu, prowadzi do ich dezaktywacji. Zastosowanie ozonowania i sprzężonego działania ozonu i WA, pozwala na efektywną degradację kwasu naftalenosulfonowego [31]. W pracy [12] badano skuteczność rozkładu bromofenolu i fenolu (podobna adsorbowalność) na biologicznie aktywnym węglu i złożu piaszkowym, z wcześniejszym ozonowaniem. Otrzymane

wyniki wskazują jednoznacznie, że złożami usuwającymi badane związki z większą skutecznością są złoża z biologicznie aktywnym węglem. Proces ten jest bardziej korzystny nawet wtedy, gdy biodegradacja zachodzi z trudem, jak w przypadku bromofenolu (oporny na degradację).

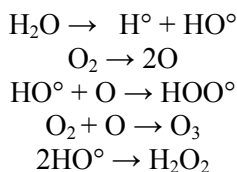
3.2. FOTOLIZA UV

Proces ten polega na rozpadzie związków chemicznych, które poddano działaniom promieni UV, rentgenowskim oraz gamma. Zachodzi pod wpływem działania fotonów, w wyniku czego z dowolnego związku chemicznego uwalniane są jony. Dzięki temu zabiegowi, związki organiczne stają się bardziej podatne na usuwanie ich z wody, np. w procesie sorpcji. Badania nad zastosowaniem promieniowania UV oraz UV połączonego z biosorpcją oraz metodą pogłębionego utleniania (H_2O_2) opisano w pracy [39]. W badaniach tych testowano usuwanie ubocznych produktów dezynfekcji w kilku wariantach: poprzez promieniowanie, utlenianie, układ sprzężony UV/ H_2O_2 , oraz UV/biosorpcja. Wyniki badań wskazują jednoznacznie, że efekty usuwania ubocznych produktów dezynfekcji poprzez stosowanie UV lub H_2O_2 są nieznaczne. Zastosowanie obu metod jednocześnie pozwoliło na lepsze usuwanie zanieczyszczeń z wody, ale skuteczność procesu była zależna od dawki UV oraz stężenia H_2O_2 . Zastosowanie pogłębionego utleniania w połączeniu z biosorpcją wykazało znaczące obniżenie zawartości badanych związków, co daje możliwość skutecznego obniżenia ubocznych produktów dezynfekcji. Dodatkowo stwierdzono, że zastosowanie pogłębionego utleniania z biosorpcją nie wpływa na stabilność wody.

3.3. SONIFIKACJA

Wśród stosunkowo nowych technik wykorzystywanych w badaniach jest ultradźwiękowa modyfikacja procesów. Sposobem modyfikacji sorpcji może być tzw. sono-sorpcja, czyli proces sorpcji z wykorzystaniem energii pola ultradźwiękowego. Ultradźwięki (UD) są to fale sprężyste o częstotliwości powyżej 20 kHz. Obszar, w którym rozchodzą się fale ultradźwiękowe nazywa się polem ultradźwiękowym i oznacza zasięg rozprzestrzeniania się energii ultradźwiękowej. Czynne oddziaływania ultradźwiękowe o dużej energii prowadzą zwykle do nieodwracalnych zmian ośrodka. Mają wpływ na przebieg już zachodzących w nim reakcji, jak i na wzbudzenie nowych [34]. Ultradźwięki można zastosować względem węgli aktywnych, roztworów, bądź całych układów węgiel + roztwór (co jest łatwiejsze do wykonania w przypadku procesów prowadzonych w warunkach statycznych). Zasada działania ultradźwięków polega na zapoczątkowaniu zmian w układzie poddanym działaniu pola poprzez wzrost ciśnienia i temperatury. Działanie ultradźwięków może wpływać na utlenianie/redukcję w roztworze, degradację polimerów i innych związków che-

micznych, czy szybkość reakcji [35]. Generowanie fal prowadzi do powstawania pęcherzyków kawitacyjnych o temp. 5000 K i ciśnieniu ok. 500 atm. Pęcherzyki te są w głównej mierze odpowiedzialne za reakcje sonochemiczne [18]. Następstwem zjawiska kawitacji w wodzie mogą być dwa rodzaje oddziaływań na zanieczyszczenia: utlenianie chemiczne przy udziale wysoko reaktywnych wolnych rodników, bądź dekompozycja makromolekuł pod wpływem silnej fali udarowej. Proces kawitacji polega na kompresji pęcherzyków i termicznej dysocjacji cząsteczek wody, zgodnie z następującymi reakcjami:



Wskutek tych reakcji powstają: ozon, H_2O_2 i rodniki: H° , HO° , HOO° o bardzo dużej reaktywności [4]. Celem prowadzenia procesu sonifikacji przed sorpcją jest otrzymanie związków o mniejszej masie cząsteczkowej, przez co adsorbowalnych także przez mikropory (zwiększenie pojemności sorpcyjnej węgla), oraz uzyskanie związków łatwiejszych do biodegradacji i lepiej przyswajalnych przez mikroorganizmy. Różne związki organiczne są przedmiotem badań naukowców testujących przydatność ultradźwięków. Przykładem takiej substancji jest sacharyna. W pracy [1] przedstawiono wyniki badań nad wpływem pola ultradźwiękowego na ten związek. Wykazano, że ultradźwięki mają wpływ na poprawę sorpcji sacharyny. Wraz ze wzrostem czasu sonifikacji maleje stężenie węgla organicznego określonego OWO. Prowadzono także badania nad oceną wpływu UD na pracę węglowych filtrów biologicznych. Badania z tego zakresu [15] wskazują, że, istnieje korzystny wpływ ultradźwięków o mocy 10 W na wzrost liczebności bakterii w złożu, skutkujący lepszą biodegradacją związków organicznych (chlorek 2,3,5-trifenylo-tetrazoliowy) w bioreaktorze. W pracy [23] opisano wpływ pola ultradźwiękowego na roztwór kwasów humusowych, oczyszczany następnie na biologicznym filtrze węglowym. Rezultaty uzyskane z badań pozwalają stwierdzić, że UD pozwoliły znacznie obniżyć zawartość materii organicznej po sorpcji w początkowym etapie procesu. Praca [24] na temat wspomaganie sorpcji i biosorpcji działaniem UD na kwasy humusowe przedstawia korzystny wpływ zarówno reakcji sonochemicznych względem roztworu, jak i działania mikroorganizmów na degradację zaadsorbowanych zanieczyszczeń na złożu węglowym. Oba sposoby wspomaganie sorpcji spowodowały wydłużenie czasu pracy filtrów oraz obniżenie badanych wskaźników. Badania nad wykorzystaniem pola ultradźwiękowego do regeneracji złoża polimerowego opisano natomiast w pracy [3]. Stwierdzono, że UD ułatwiają desorpcję związków. Zjawisko to może mieć zastosowanie do rege-

neracji złożeń, które nie mogą być poddane procesom chemicznym, czy termicznym, jak jest w przypadku np. adsorbentów polimerowych.

Od natężenia ultradźwięków zależy powodzenie procesu. Zastosowanie wysokich natężeń będzie prowadziło do działania dezintegracyjnego komórek, natomiast niskie natężenie może stymulować bądź wzrost mikroorganizmów, bądź produkcję enzymów biorących udział w przemianach związków. Wysokie natężenia, prowadzące do niszczenia struktur komórkowych, wykorzystuje się przede wszystkim do dezynfekcji wody. Przedmiotem badań [18] była ocena skuteczności dekontaminacji zanieczyszczeń mikrobiologicznych w wodzie za pomocą UD. Wyniki ich badań wskazują na duży stopień usuwania drobnoustrojów, ale zakładają wykorzystanie sonifikacji w układzie kombinowanym np. z ozonowaniem, chlorowaniem, czy promieniowaniem UV. Znane jest także zastosowanie UD w celu dezintegracji komórek bakteryjnych pochodzących z osadów ściekowych. Proces ten opisano w pracy [21]. Autorzy na podstawie przeprowadzonych badań uzyskali zadowalające wyniki w zakresie rozkładu biozłóża, a co za tym idzie wzrostu produkcji biopaliwa. UD można stosować także jako czynnik wspomagający wzrost i przemiany biochemiczne drobnoustrojów. Badania w tym zakresie dotyczą oceny wpływu ultradźwięków na produkcję etanolu przez drożdże [15]. Okazało się, że UD o mocy 10 W mogą zwiększać aktywność biologiczną *Sacharomyces cerevisiae*. Efekt sonifikacji utrzymywał się przez 24 h. Zastosowano także ultradźwięki do wstępnej obróbki osadów ściekowych [7]. Ocena wyników (na podstawie ChZT) pozwalała wnioskować autorom, że stopień usunięcia materii organicznej po UD wzrastał z 11-19% do 25-57%. Dodatkowo zaobserwowano degradację związków karbocyklicznych, alifatycznych, węglowodorów oraz węglowodanów.

4. PODSUMOWANIE

Na podstawie przedstawionej literatury dotyczącej procesu adsorpcji/biosorpcji i możliwości intensyfikacji tych procesów, nasuwają się następujące uwagi i spostrzeżenia:

- Sorpcja jako proces podstawowy, czy też intensyfikowana działaniem innych czynników, jest skutecznie wykorzystywana do oczyszczania wody z różnych substancji, od tych stosunkowo prostych - jak fenol, do bardziej skomplikowanych pod względem masy czy budowy - jak chlorek 2,3,5-trifenylo-tetrazoliowy.
- Do najczęściej stosowanych metod w układach skojarzonych z sorpcją należą odpowiednio: utlenianie (H_2O_2), sonifikacja (UD), fotoliza (UV). Wśród przedstawionych metod, z wysoką skutecznością stosowano układy: UD/ H_2O_2 oraz UV/ H_2O_2 , a także jako procesy pojedyncze do wspomaganie sorpcji/biosorpcji.

Jednakże najlepsze rezultaty otrzymywano badając skuteczność procesu w układach skojarzonych.

- Przedstawione metody (UD/H₂O₂/UV) stosowane bezpośrednio przed złożem biologicznym mogą przynieść efekt negatywny, poprzez dezintegrację mikroorganizmów. Ale wykorzystanie tych metod, zwłaszcza skojarzonych ze sobą, jest skuteczne przy dezynfekcji wody.
- Do wytwarzania sorbentów można stosować niekonwencjonalne „materiały”, jak odpadowe tworzywa (PET) czy osady ściekowe. Metody te wymagają dalszych badań dla poprawy końcowych parametrów uzyskanego produktu. Może to częściowo przyczynić się do sukcesywnego zagospodarowania odpadów.

Badania finansowano ze środków finansowych BS-PB-401/301/12 i grantu na rzecz młodych naukowców - BS/MN-401-321/11. Paulina Olesiak jest stypendystką projektu DoktoRIS – program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska.

LITERATURA

- [1] BERNARDO E.C., FUKUTA T., FUJITA T., ONA E.P., KOJIMA Y., MATSUDA H., *Enhancement of saccharin removal from aqueous solution by activated carbon adsorption with ultrasound treatment*, Ultrasonics Sonochemistry, 2006, Vol. 13, 13-18.
- [2] BŁĄŻEJEWSKI M., MEJBAUM Z., *Próba wykorzystania nadtlenu wodoru do intensyfikacji procesów biodegradacji w złożu biologicznie aktywnego filtra węglowego*. Konferencja Naukowo-Techniczna Węgiel aktywny w ochronie środowiska, Częstochowa 1998, 154-160.
- [3] BREITBACH M., BATHEN D., *Influence of ultrasound on adsorption processes*, Ultrasonics Sonochemistry, 2001, Vol. 8, 277-283.
- [4] CHEMAT F., TEUNISSEN P.G.M., CHEMAT S., BARTELS P.V., *Sono-oxidation treatment of humic substances in drinking water*, Ultrasonics Sonochemistry 2001, Vol. 8, 247-250
- [5] CHMIEL K., PALICA M., *Modelowanie procesu biofiltracji*. Rocznik Ochrony Środowiska, 2005, Vol. 7, 143-171.
- [6] JANOSZ-RAJCZYK M., *Ćwiczenia laboratoryjne z technologii wody*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2009.
- [7] JIANG J., ZHAO Q., WEI L., WANG K., LEE D.-J., *Degradation and characteristic changes of organic matter in sewage sludge using microbial fuel cell with ultrasound pretreatment*. Bioresource technology, 2011, Vol. 102, 272-277.
- [8] KALETA J., *Substancje humusowe w środowisku wodnym*, Zaszty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, 2004, Vol. 218, No. 38, 39-53.
- [9] KARWOWSKA E., LEBKOWSKA M., PIELACH L., APOLINARSKI M., *Usuwanie cynku z roztworów wodnych i ścieków z zastosowanej immobilizowanej i nie immobilizowanej biomasy Aspergillus niger*. Rocznik Ochrony Środowiska, 2009, Vol. 11, 923-933.
- [10] KIEDRYŃSKA L., *Zasiedlanie granulowanych węgla aktywnych przez mikroorganizmy w procesie uzdatniania wody*. Ochrona Środowiska, 2004, Vol. 26, No. 1, 39-42.
- [11] KIM I., HONG S., HWANG I., KWON D., KWON J., HUANG C.P., *TOC and THMFP reduction by ultrasonic irradiation in wastewater effluent*, Desalination 2007, Vol. 202, 9-15

- [12] KIM W.H., NISHIJAMA W., BAES A.U., OKADA M., *Micropollutant removal with saturated biological activated karbon (BAC) in ozonation-BAC process*. Water Science Technology, 1997, Vol. 36, No. 12, 283-298.
- [13] KOWAL A.L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2009.
- [14] KRAJEŃSKI P., *Biopreparaty – historia, rozwój i aplikacje*. Wodociągi-Kanalizacja, 2006, Vol. 1, No. 23, 24-29.
- [15] LIU H., HE Y., QUAN X., YAN Y., KONG X., LIA A., *Enhancement of organic pollutant biodegradation by ultrasound irradiation in a biological activated carbon membrane reactor*, Process Biochemistry, 2005, Vol. 40, 3002-3007.
- [16] MAHVI A.H., MALEKI A., REZAEI R., SAFARI M., *Reduction of humic substances in water by application of ultrasound waves and ultraviolet irradiation*, Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng., 2009, Vol. 6, No. 4, 233-240.
- [17] MARZEC M. I., MORAWSKI A.W., *Odpadowy poli(tereftalan etylenu) (PET) prekursorem węgla aktywnego?* Konferencja Naukowo-Techniczne Węgiel aktywny w ochronie środowiska, Materiały konferencyjne, Częstochowa, 2002, 118-127.
- [18] MASON T.J., JOYCE E., PHULL S.S., LORIMER J.P., *Potential uses of ultrasound in the biological decontamination of water*, Ultrasonics Sonochemistry, 2003, Vol. 10, 319-323
- [19] MOŁCZAN M., *Podstawy modelowania matematycznego procesu adsorpcji-biodegradacji w biologicznie aktywnych złożach granulowanych węgla aktywnych*. Ochrona Środowiska, 2006, Vol. 28, No. 3, 9-14.
- [20] NAWROCKI J., *Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne*. Część I i II. Wydawnictwo Naukowe UAM i PWN, Warszawa, 2010.
- [21] NICKEL K., NEIS U., *Ultrasonic desintegration of biosolids for improved biodegradation*. Ultrasonic sonochemistry, 2007, Vol. 14, 450-455.
- [22] OLESIAK P., STĘPNIAK L., *Wpływ twardości wody i pH roztworów na efektywność sonosorpcji substancji humusowych na węglu aktywnym*, 2013, Vol. 16, No. 3, 405-415.
- [23] OLESIAK P., STĘPNIAK L., KUSIAK M., *Sorpcja związków humusowych na filtrach węglowych w warunkach przepływowych*, Monografia - Ochrona i Inżynieria Środowiska, Zrównoważony Rozwój, Kraków 2012, No. 4, 109-120.
- [24] OLESIAK P., STĘPNIAK L., STAŃCZYK-MAZANEK E., *Comparison of Ultrasound-Assisted Sorption under Different Conditions of the Process*, CET- Chemical Engineering, 2012, Vol. 32, 493-498.
- [24] PAPCIAK D., *Złoża biosorpcyjne w technologii oczyszczania wody*, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, 2004, Vol. 218, No. 38, 85-94.
- [25] PAPCIAK D., Zamorska J., *Możliwości zastosowania biopreparatu DBC-plus do wspomagania procesów biodegradacji substancji ropopochodnych*, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, 2004, Vol. 218, No. 38, 95-107.
- [26] PERCHUĆ M., GRABIŃSKA-ŁONIEWSKA A., *Badania technologiczne wpływu rodzaju węgla użytego w BAF na usuwanie kwasów humusowych z wody pitnej*. Konferencja Naukowo-Techniczna Węgiel aktywny w ochronie środowiska, Częstochowa 1998, 144-153
- [27] PIEKARSKA K., *Biosorpcja fluorantenu przez osad czynny*. Ochrona Środowiska, 1994, Vol. 2, No. 53, 7-10.
- [28] PRUSS A., BŁAŻEJEWSKI M., *Wpływ gradientu prędkości na grubość błony biologicznej na ziarnach złoża filtracyjnego i usuwanie z wody azotu amonowego*. Materiały Konferencyjne „II Kongres Inżynierii Środowiska Lublin, 2005, 261-269
- [29] PRUSS A., *Wpływ przerw w eksploatacji filtrów węglowych na ich aktywność biologiczną*. Ochrona Środowiska, 2007, Vol. 29, No. 3, 55-58.

- [30] PRUSS A., MACIOŁEK A., LASOCKA-GOMUŁA I. (2009), *Wpływ aktywności biologicznej złóż węglowych na skuteczność usuwania związków organicznych z wody*. Ochrona Środowiska, 2009, Vol. 31, No. 4, 31-34.
- [31] RIVERA-UTRILLA J., SANCHEZ-POLO M., MONDACA M.A., ZAROR C.A., *Effect of ozone and ozone/activated carbon treatments on genotoxic activity of naphthalensulfonic acids*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2002, Vol. 77, 883-890.
- [32] SOZAŃSKI M.M., URBANIAK A., *Rozwój współczesnych technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków*. Przegląd komunalny, 2002, Vol. 5, No. 128, 92-98.
- [33] STELMACH S., SOBOLEWSKI A. *Adsorbenty z osadów ściekowych*. Konferencja Naukowo-Techniczne Węgiel aktywny w ochronie środowiska, Materiały konferencyjne, Częstochowa 2002, 128-147.
- [34] STĘPNIAK L., *Zastosowanie pola ultradźwiękowego do wspomaganie procesu koagulacji w uzdatnianiu wody*. Monografia. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2006.
- [35] STĘPNIAK L., KĘPA U., STAŃCZYK-MAZANEK E., *Influence of a high-intensity Field on the removal of natural organic compounds from water*, Desalination and Water Treatment, 2009, Vol. 5, 29-33.
- [36] ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Czynniki współdecydujące o potencjale powstawania i rozwoju biofilmu w systemach dystrybucji wody*. Ochrona Środowiska, 2010. Vol. 32, No. 3, 7-13.
- [37] ŚWIDERSKA R., ANIELAK A.M., *The significance of electrocincetic potential in the adsorption process of humic substances*, Rocznik Ochrony Środowiska, 2004, Vol. 6, 31-49.
- [38] SZMYT A., NASTAJ J., *Charakterystyka biosorbentu Trichoderma viride w procesie Biosorpcja jonów Fe (III) z roztworu wodnego*. Inżynieria i aparatura chemiczna, 2010, Vol. 4, 78-79.
- [39] TOOR R., MOHSENI M., *UV-H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water*. Chemosphere, 2007, Vol. 66, 2087-2095.
- [40] URBAŃSKA M., KŁOSOWSKI G., *Algi jako materiał biosorpcyjny – usuwanie i odzysk metali ciężkich ze ścieków przemysłowych*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 2012, Vol. 51, 52-77.
- [41] WILMAŃSKI K., *Warunki i efekty długotrwałego stosowania granulowanych węgla aktywnych w wodociągach*. V konferencja naukowo-techniczna Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle, Materiały konferencyjne, Częstochowa, 2006, 225-235.
- [42] WOJCIECHOWSKA K., *Badania udziałów filtrów węglowych w kosztach uzdatniania wody*. Konferencja Naukowo-Techniczna Węgiel aktywny w ochronie środowiska, Częstochowa, 1998, 83-92.
- [43] WOLBORSKA A., ZARZYCKI R., CYRAN J., GRABOWSKA H., Wybór M., *Ocena biologicznej aktywności filtrów węglowych w uzdatnianiu wód powierzchniowych na przykładzie wodociągu Sulejów-Lódź*”. Ochrona Środowiska, 2003, Vol. 25, No. 4, 27-32.

METHODS OF SORPTION INTENSIFICATION IN WATER TREATMENT

Sorption of contaminants from water on activated carbon (AC) is a process often used in Water Treatment Plant (WTP). The advantages of this process arise from the sorbent used (AC). The most important include: the ability to regenerate and non-selective sorption to various types of pollution. It is also important that AC has properties which help to create favorable conditions for the settlement of the sorbent by microorganisms. In this case is a so-called colonized AC. Biofiltration process has beneficial effect on the removal efficiency of pollutants adsorbed within the AC pores through their biodegradation. Microorganisms involved in biodegradation lengthen the filtration time of the bed and form a natural barrier against the development of pathogenic microflora.

The aim of this study was to present conventional (oxidation - H_2O_2) and unconventional (sonification – US, photolysis - UV) methods support the sorption process with particular attention to biosorption, as the inherent consequence of the working bed. The most commonly studied and discussed intensification of sorption methods include oxidation, photolysis, and ultrasonication. Based on the analysis of literature data, we can conclude that all of the tested methods produce the desired result, ie, improving the efficiency of sorption. However, the best results are achieved in mixed systems, using more than one factor intensifying the test process. The best known and the most widely used method, also on an industrial scale, is oxidation.

Kamila OSTROWSKA*, Joanna RODZIEWICZ, Anna GRALA,
Izabella KŁODOWSKA

WPLYW ZASOLENIA ŚCIEKÓW NA USUWANIE AZOTU NA GRANULACIE TYPU LECA

Najistotniejszą rolę w usuwaniu związków azotu odgrywają procesy amonifikacji, nityfikacji oraz denityfikacji. Mikroorganizmy biorące w nich udział są wrażliwe na działanie rozmaitych czynników inhibitujących. Wzrost bakterii nityfikacyjnych może być limitowany m.in. przez: obecność substancji toksycznych, zawartość tlenu, pH, temperaturę czy zasolenie. Bakterie nityfikacyjne charakteryzują się dodatkowo niewielką szybkością wzrostu oraz tendencją do ich wymywania z reaktorów, co powoduje, że nityfikacja jest często czynnikiem ograniczającym przebieg procesu usuwania związków azotu ze ścieków. Celem pracy było określenie wpływu wzrastającego zasolenia CaCl_2 na efektywność usuwania azotu ze ścieków na filtrach z wypełnieniem w postaci granulatu typu LECA. Badania prowadzono w warunkach laboratoryjnych w 15 reaktorach wypełnionych granulatem typu LECA przygotowanym z popiołów ze spalania osadów ściekowych. Obciążenie hydrauliczne filtrów wynosiło 5 mm/d, natomiast czas zatrzymania ścieków 3 doby. W ściekach surowych doprowadzanych do filtrów znajdowało się średnio $67,64 (\pm 7,72)$ mg/dm^3 azotu organicznego i $21,0 (\pm 1,37)$ mgO_2/dm^3 węgla organicznego. Charakteryzowały się one zasoleniem CaCl_2 wynoszącym: 0; 0,25; 0,50; 0,75 lub 1,0%. Uzyskane wyniki nie wykazały spadku efektywności usuwania azotu ogólnego w wyniku wzrostu stopnia zasolenia CaCl_2 oczyszczanych ścieków. Stwierdzono natomiast znaczny ($p < 0,05$) spadek wydajności procesu nityfikacji oraz brak istotnych ($p < 0,05$) zmian w przypadku procesu amonifikacji.

1. WSTĘP

W ostatnich latach technologie oczyszczania ścieków muszą spełniać coraz bardziej rygorystyczne wymagania dotyczących jakości ścieków oczyszczonych odprowadzanych do środowiska. W związku z tym optymalizacja procesów usuwania związków azotu, które mogą powodować nie tylko eutrofizację wód powierzchniowo-

* Katedra Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. M. Oczapowskiego 2, 10-719 Olsztyn, kamila.czaplicka@uwm.edu.pl

wych, ale również zanieczyszczenie wód podziemnych, staje się trudniejszym wyzwaniem.

Filtry biologiczne od dawna stosowane są jako naturalne systemy oczyszczania ścieków, ponieważ umożliwiają długookresowe usuwanie zanieczyszczeń, również pochodzących ze źródeł obszarowych, ze stabilną skutecznością przy niskich kosztach eksploatacyjnych (Gottschall i in. 2007; Rolland i in. 2009).

W trakcie przepływu przez filtr ścieki zostają poddane szeregowi procesów, w wyniku których następuje rozkład zawartych w nich zanieczyszczeń do związków łatwo przyswajalnych przez drobnoustroje (Sadecka 2010). Dzięki specyficznym warunkom panującym w filtrze zachodzą procesy utleniania i redukcji, które wraz z procesami sorpcji, sedymentacji i asymilacji umożliwiają usuwanie znacznej części zanieczyszczeń ze ścieków (USEPA 1999).

Wypełnienie filtrów, spełnia wiele istotnych funkcji m.in. zapewnia filtrację i zatrzymywanie zanieczyszczeń zawartych w ściekach oraz tworzy podłoże dla rozwoju mikroorganizmów odpowiadających za ich rozkład do prostych związków mineralnych (Białowiec i in. 2009). Z drugiej strony często sprawia problemy eksploatacyjne związane z kolmatacją złoża prowadzącą do ograniczenia ilości przepływających ścieków oraz zmniejszenia dostępności zanieczyszczeń zawartych w ściekach dla mikroorganizmów (Achak i in. 2009). Dlatego też poszukuje się wypełnień, które zmniejszą ryzyko zatykania filtrów, zwiększą efektywność oczyszczania ścieków, a także zwiększą powierzchnię właściwą dostępną dla rozwoju mikroorganizmów (Albuquerque i in. 2009). Jednym z takich wypełnień jest granulata typu LECA wyprodukowany z popiołów ze spalania osadów ściekowych, który pozwala na osiągnięcie efektywności usuwania azotu zbliżonej, a często nawet wyższej od osiągananej przez filtry gruntowe, żwirowe czy gruntowo-roślinne (Białowiec i in. 2011; Ostrowska i in. 2013).

Eliminacja związków azotowych w filtrach gruntowych zachodzi najczęściej w wyniku reakcji biochemicznych oraz biologicznej aktywności mikroorganizmów, takich jak bakterie, promieniowce i grzyby (Achak i in. 2009; Rolland i in. 2009). Najistotniejszą rolę odgrywają tu procesy amonifikacji, nityfikacji, denityfikacji oraz przyrostu biomasy mikroorganizmów (Healy i in. 2007). Ponadto usuwanie azotu z systemu następuje również w procesach fizyczno-chemicznych takich jak: uwalnianie amoniaku do atmosfery, sedymentacja, filtracja oraz adsorpcja na ziarnach wypełnienia (Tam i in. 2009).

Mechanizmami bezpośrednio odpowiadającymi za usuwanie azotu ze ścieków są procesy denityfikacji oraz syntezy biomasy (Achak i in. 2009), jednak, aby zaszedł proces denityfikacji niezbędny jest proces nityfikacji, czyli utleniania jonów amonowych poprzez azotany (III) do azotanów (V). Mikroorganizmy tych procesów są wrażliwe na działanie rozmaitych czynników inhibitujących. Wzrost bakterii nityfikacyjnych może być limitowany m.in. przez: obecność substancji toksycznych (Chaojie i in. 2007), zawartość tlenu (Yong i in. 2009), pH (Park i in. 2007), temperaturę

(Guo i in. 2013) czy zasolenie (Seo i in. 2001). Bakterie nityfikacyjne charakteryzują się dodatkowo niewielką szybkością wzrostu oraz tendencją do ich wymywania z reaktorów, co powoduje, że nityfikacja jest często czynnikiem ograniczającym przebieg procesu usuwania związków azotu ze ścieków.

Liczni autorzy wykazali, że zasolenie powoduje spadek ilości i zróżnicowania mikroorganizmów zasiedlających środowisko (Sarig i Steinberger 1994; Sarig i in. 1996; Batra i Manna 1997; Rietz i Haynes 2003). Z drugiej strony pojawiają się doniesienia literaturowe wskazujące, że flora bakteryjna w środowiskach zasolonych jest niemal tak samo zróżnicowana jak w ich niezasolonych odpowiednikach (Galinski, Trüper 1994). Również badania dotyczące przemian związków azotu w warunkach zasolenia przyniosły sprzeczne wyniki i wskazują zarówno na wzrost jak i spadek efektywności tych procesów w wyniku zwiększonego zasolenia (Laura 1974; McClung, Frankenberg 1987; Nelson i in. 1996; Pathak i Rao 1998). Większość danych literaturowych wskazuje, że mimo iż efektywność usuwania azotu ze ścieków bywa niższa w warunkach zasolenia nie przesądza to o braku możliwości stosowania metod biologicznych do oczyszczania ścieków zasolonych (Jing i Lin 2004; Klomjek i Nitorisavut 2005; Wu i in. 2008).

Celem pracy było określenie wpływu wzrastającego zasolenia CaCl_2 na efektywność usuwania azotu ze ścieków na filtrach z wypełnieniem w postaci granulatu typu LECA.

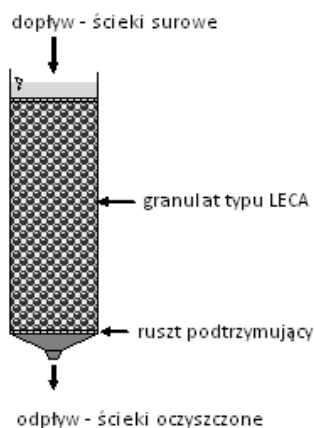
Problem usuwania związków azotu w warunkach zasolenia ma szczególne znaczenie dla eksploatacji lotnisk, na których każdej zimy stosuje się znaczne ilości chemicznych środków do odładzania nawierzchni, a wśród nich: chlorek wapnia i mocznik.

2. METODYKA BADAŃ

Badania prowadzono w warunkach laboratoryjnych w 15 reaktorach, o przekroju kołowym ($d=0,012$ m) i jednostkowej objętości $2,5 \text{ dm}^3$, stanowiących laboratoryjne modele filtrów z błoną biologiczną (rys.1). W dolnej części każdego filtru znajdował się zawór spustowy służący do pobierania próbek oczyszczonych ścieków. Obciążenie hydrauliczne filtrów wynosiło 5 mm/d . Ze względu na niskie obciążenie hydrauliczne zastosowano okresowy tryb pracy reaktorów i czas zatrzymania ścieków wynosił 3 doby.

Jako wypełnienie filtrów zastosowano granulaty typu LECA przygotowany z popiołów ze spalania osadów ściekowych (rys.2). Popioły wykorzystane do przygotowania granulatu pochodziły ze spalarni osadów ściekowych zlokalizowanej na terenie Grupy Oczyszczalni Ścieków „Dębogórze” w Gdyni. Granulat wykonano wg metody polegającej na mechanicznym uplastycznieniu i rozdrobieniu surowca, a następnie

wypaleniu drobnych kuleczek w piecu obrotowym w temperaturze 1200°C (Białowiec i in. 2009). Uzyskany w ten sposób granulat charakteryzuje się większą gęstością właściwą ($3,00 \text{ g/m}^3$) i wytrzymałością na ściskanie ($12,6 \text{ N/mm}^2$) niż keramzyt z surowców naturalnych (Białowiec i in. 2009), co sprzyja jego wykorzystaniu jako wypełnienia w systemach oczyszczania ścieków (Białowiec i in. 2011; Ostrowska i in. 2013).



Rys. 1. Schemat filtru z wypełnieniem w postaci granulatu typu LECA



Rys. 2. Granulat typu LECA stanowiący wypełnienie filtrów

Wpracowane filtry nawadniano ściekami syntetycznymi przygotowywanymi z nawózki, w skład której wchodziły mocznik ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), octan potasu ($\text{C}_2\text{H}_3\text{KO}_2$), mrówczan sodu (CHNaO_2) oraz chlorek wapnia (CaCl_2) w postaci stałej, i wody wodociągowej. W ściekach doprowadzanych do filtrów znajdowało się średnio $67,64 (\pm 7,72)$

mg/dm³ azotu organicznego i 21 (\pm 1,37) mgO₂/dm³ węgla organicznego. Ścieki surowe charakteryzowały się zasoleniem CaCl₂ wynoszącym: 0; 0,25; 0,50; 0,75 lub 1,0%, co odpowiadało zawartości Cl⁻ na poziomie 0, 27, 47, 61 i 94 mgCl⁻/dm³. Próbę kontrolną stanowił filtr, do którego doprowadzano ścieki bez dodatku CaCl₂.

Zakres analiz ścieków surowych i oczyszczonych obejmował:

- azot Kjeldahla (PN 73/C-04576/12),
- azot amonowy (PN 73/C-04576/01),
- azot azotanowy (III) (PN-73/C-04576/06),
- azot azotanowy (V) (PN 73/C-04576/08),
- chlorki (PN-ISO 9297:1994),
- ChZT (metodą dwuchromianową wg PN 74/C-04578/03),
- pH (metodą elektrometryczną),
- potencjał redox (metodą elektrometryczną).

Różnice średnich wartości mierzonych parametrów zostały oszacowane za pomocą testu ANOVA na poziomie istotności $p < 0,05$. Do określenia różnic między średnimi poszczególnych wariantów zastosowano test Post-hoc Tukeya.

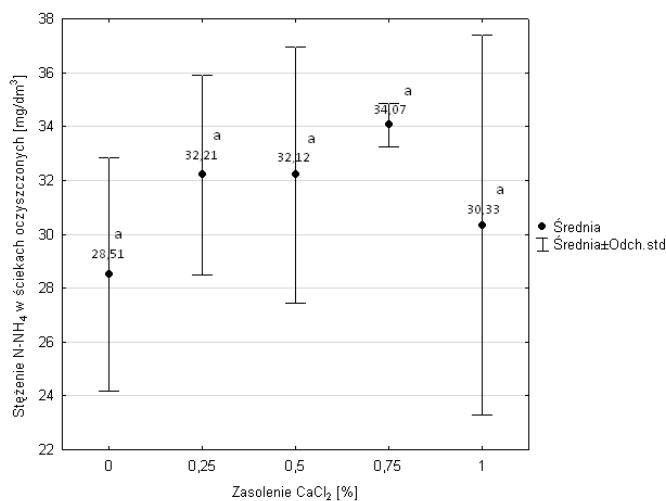
3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Jak już wspomniano, przy usuwaniu azotu ze ścieków najistotniejszą rolę odgrywają procesy amonifikacji, nityfikacji, denityfikacji oraz przyrostu biomasy mikroorganizmów (Healy i in. 2007).

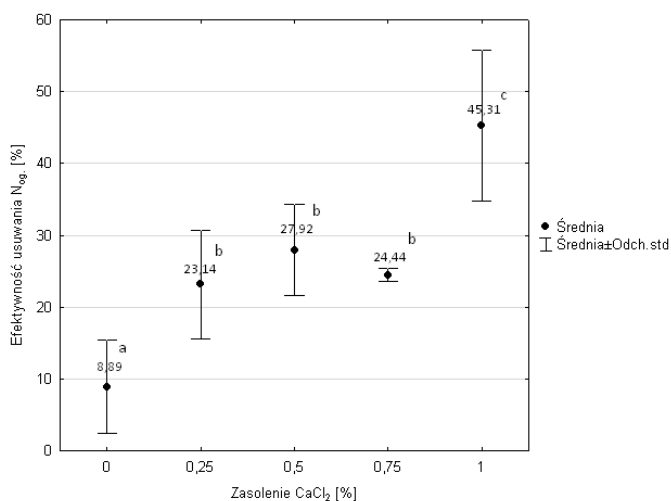
Powszechnie uznaje się, że efektywność tych procesów spada wraz ze wzrostem zasolenia, jednak autorzy (Wu i in. 2008) wskazują równocześnie, że nie przesądza to o braku możliwości stosowania oczyszczania biologicznego w przypadku ścieków zasolonych (Wu i in. 2008).

Liczni autorzy (Jing i Lin 2004; Klomjek i Nitisoravut 2005) sugerują, że zasolenie nie jest parametrem, który wyraźnie wpływa na efektywność procesu amonifikacji, co potwierdzają również badania własne, w których nie wykazano istotnego ($p < 0,05$) wpływu zasolenia CaCl₂ na stężenie azotu amonowego w ściekach oczyszczonych (rys. 3).

Z kolei, w przeprowadzonych badaniach wykazano istotny ($p < 0,05$) wpływ zasolenia CaCl₂ na efektywność usuwania azotu ogólnego ze ścieków (rys. 4). Wbrew oczekiwaniom, efektywność usuwania azotu ogólnego wzrastała wraz ze wzrostem zasolenia ścieków CaCl₂. Najwyższą efektywność osiągnięto w filtrze oczyszczającym ścieki zawierające 1% CaCl₂, natomiast najniższą w filtrze kontrolnym oczyszczającym ścieki bez dodatku CaCl₂, co wskazuje, że wzrost zasolenia istotnie ($p < 0,05$) zwiększył stopień usunięcia azotu ze ścieków.

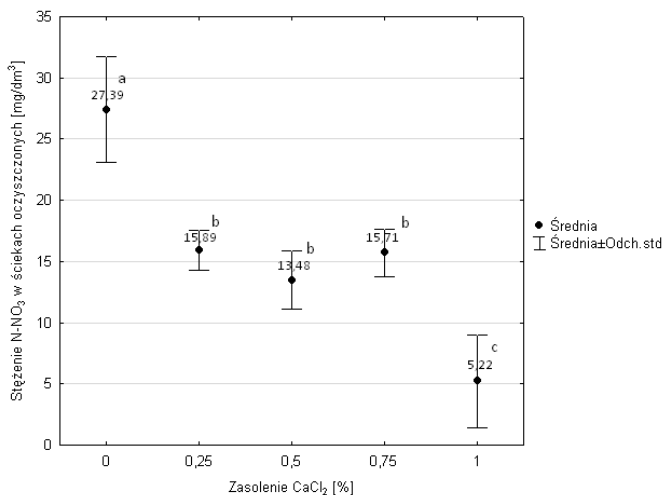


Rys. 3. Stężenie N-NH₄ w ściekach oczyszczonych. Różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$) oznaczono literami (a, b, c i ich kombinacjami)



Rys. 4. Efektywność usuwania azotu osiągnięta przez poszczególne filtry. Różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$) oznaczono literami (a, b, c i ich kombinacjami)

Wśród mechanizmów bezpośrednio odpowiadających za usuwanie azotu w filtrach biologicznych najistotniejsze znaczenie ma proces denitryfikacji (Achak i in. 2009). Jednak, mimo że autorzy wskazują na odporność bakterii denitryfikacyjnych na zasolenie (Stres i in. 2007), żaden z nich nie donosi o wzroście efektywności procesu wraz ze wzrostem zasolenia, dlatego też należy uznać, że proces denitryfikacji nie mógł być głównym mechanizmem odpowiedzialnym za usuwanie azotu w badanych filtrach.



Rys. 5. Stężenie N-NO₃ w ściekach oczyszczonych. Różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$) oznaczono literami (a, b i ich kombinacjami)

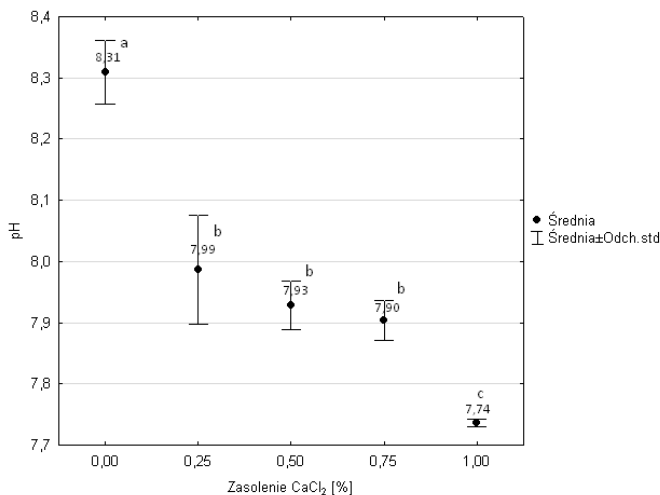
Wysokie stężenie N-NO₃ w odpływie z filtru kontrolnego (rys. 5) wskazuje, że proces denitryfikacji nie miał istotnego znaczenia również w przypadku ścieków bez dodatku CaCl₂. Ograniczenie procesu denitryfikacji i związany z tym spadek efektywności usuwania azotu ogólnego w filtrze kontrolnym były najprawdopodobniej wynikiem zbyt niskiego stosunku C/N w ściekach surowych (Arias i in. 2006), wynoszącego 0,3.

Wartość C/N w oczyszczanych ściekach jest jednym z ważniejszych parametrów regulujących proces nityfikacji, ponieważ bezpośrednio wpływa na rozwój bakterii auto- i heterotroficznych, warunkując tym samym skład błony biologicznej (Białowiec i in. 2011). W niniejszym doświadczeniu skład ścieków (niska wartość C/N) miał sprzyjać rozwojowi bakterii nityfikacyjnych, które uznano za najwrażliwsze na zasolenie (McClung, Frankenberger 1987; Pathak, Rao 1998; Seo i in. 2001).

Wysokie stężenie N-NO₃ w odpływie z filtru kontrolnego wskazuje, że granulaty typu LECA stwarza dogodne warunki dla rozwoju bakterii nityfikacyjnych. Zmniejszenie zawartości N-NO₃ w odpływie z filtrów korelujące ze wzrostem dawki CaCl₂ wskazuje, że większe stężenie CaCl₂ powoduje spadek wydajności procesu nityfikacji, co potwierdza znaczną wrażliwość procesu nityfikacji na zasolenie, również na wypełnieniu w postaci granulatu typu LECA.

Efektywność usuwania azotu ze ścieków o najwyższej zawartości CaCl₂, wynosząca 45,3%, jest na tyle wysoka, że należy wziąć pod uwagę czy obok wymienionych już mechanizmów biologicznych, zachodziły inne procesy mające wpływ na stężenie azotu w ściekach oczyszczonych.

Jak już wspomniano eliminacja związków azotowych zachodzi nie tylko w wyniku biologicznej aktywności mikroorganizmów, ale także w procesach fizyczno-chemicznych takich jak: uwalnianie amoniaku do atmosfery, sedymentacja, filtracja oraz sorpcja na ziarnach wypełnienia (Hatt i in. 2007).



Rys. 6. Wartość pH w ściekach oczyszczonych. Różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$) oznaczono literami (a, b i ich kombinacjami)

Można zatem założyć, że ze względu na alkaliczny charakter testowanego granulatu usunięcie azotu z systemu nastąpiło poprzez uwalnianie amoniaku do atmosfery. Jednak proces ten znaczącą wydajność uzyskuje dopiero przy pH wynoszącym co najmniej 9,3 (Sadecka 2010), dlatego też biorąc pod uwagę pH ścieków w badaniach własnych, które niezależnie od stopnia zasolenia charakteryzowały się pH na niższym poziomie (rys. 6), należy uznać, że proces uwalniania amoniaku do atmosfery nie mógł mieć tu dużego znaczenia.

Niektórzy autorzy (Sun i in. 2005) wskazują, że za usuwanie azotu w znacznym stopniu może odpowiadać również proces sorpcji na wypełnieniu. Wyniki badań przeprowadzonych przez Białowiec i in. (2009) wykazały, że pojemność sorpcyjna testowanego granulatu względem azotu jest niewielka i wynosi zaledwie 13%, co w zestawieniu z wynikami badań własnych może wskazywać, że obecność CaCl₂ w oczyszczanych ściekach wpływała korzystnie na właściwości sorpcyjne granulatu typu LECA wykonanego z popiołów ze spalania osadów ściekowych, przez co efektywność usuwania azotu ze ścieków była najwyższa w filtrze oczyszczającym ścieki o największej zawartości CaCl₂.

4. WNIOSKI

1. W przeprowadzonych badaniach nie wykazano istotnego ($p < 0,05$) wpływu zasolenia CaCl_2 na proces amonifikacji.

2. Mimo, że granulaty typu LECA stworzył dogodne warunki dla rozwoju bakterii nityfikacyjnych, wraz ze wzrostem zasolenia oczyszczanych ścieków CaCl_2 obserwowano spadek wydajności procesu nityfikacji.

3. Efektywność usuwania azotu ogólnego wzrastała wraz ze wzrostem zasolenia CaCl_2 , co przypisano zwiększonej pojemności sorpcyjnej granulatu typu LECA w środowisku zasolonym CaCl_2 .

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/05/N/ST/8/02582.

LITERATURA

- [1] ACHAK M., MANDI L., OUZZANI N., *Removal of organic pollutants and nutrients from olive mill wastewater by a sand filter*, Journal of Environmental Management, 2009, Vol. 90, No. 8, 2771–2779.
- [2] ALBUQUERQUE A., OLIVEIRA J., SEMITEL S., AMARAL L., *Influence of bed media characteristics on ammonia and nitrate removal in shallow horizontal subsurface flow constructed wetlands*, Bioresource Technology, 2009, Vol. 100, No. 24, 6269–6277.
- [3] ARIAS C.A., BRIX H., MARTI E., *Recycling of Treated Effluents Enhances Removal of Total Nitrogen in Vertical Flow Constructed Wetlands*, Journal of Environmental Science and Health, 2006, Vol. 40, No. 6-7, 1431–1443.
- [4] BATRA L., MANNA M.C., *Dehydrogenase activity and microbial biomass carbon in salt-affected soils of semiarid and arid regions*, Arid Soil Research and Rehabilitation, 1997, Vol. 11, No. 3, 295–303.
- [5] BIAŁOWIEC A., JANCZUKOWICZ W., KRZEMIENIEWSKI M., *The fly ash from sewage sludge thermal treatment recovery as LECA for constructed wetlands*. The Proceedings of The 24th International Conference on Solid Waste Technology and Management. 15-18.03.2009. Filadelfia (USA).
- [6] BIAŁOWIEC A., JANCZUKOWICZ W., RANDERSON P.F., *Nitrogen removal from wastewater in vertical flow constructed wetlands containing LWA/gravel layers and reed vegetation*, Ecological Engineering, 2011, Vol. 37, No. 6, 897-902.
- [7] CHAOJIE Z., QI Z., LING C., ZHICHAO W., BIN X., *Biodegradation of meta-fluorophenol by an acclimated activated sludge*, Journal of Hazardous Materials, 2007, Vol. 141, No.1, 295-300.
- [8] GALINSKI E.A., TRÜPER H.G. *Microbial behaviour in salt-stressed ecosystems*, FEMS Microbiology Reviews, 1994, Vol. 15, No. 2-3, 95-108.
- [9] GOTTSCHALL, N., BOUTIN, C., CROLLA, A., KINSLEY, C., CHAMPAGNE P., *The role of plants in the removal of nutrients at a constructed wetland treating agricultural (dairy) wastewater, Ontario, Canada*. Ecological Engineering, 2007, Vol. 29, No. 2, 154-163.
- [10] GUO J., ZHANG L., CHEN W., MA F., LIU H., TIAN Y., *The regulation and control strategies of a sequencing batch reactor for simultaneous nitrification and denitrification at different temperatures*, Bioresource Technology, 2013, Vol. 133, 59-67.
- [11] HATT B.E., FLETCHER T.D., DELETIC A., *Treatment performance of gravel filter media: Implications for design and application of stormwater infiltration systems*, Water Research, 2007, Vol. 41, No. 12, 2513-2524.

- [12] HEALY M.G., RODGERS M., MULQUEEN J., *Performance of a stratified sand filter in removal of chemical oxygen demand, total suspended solids and ammonia nitrogen from high-strength wastewaters*, Journal of Environmental Management, 2007, Vol. 83, No. 4, 409–415.
- [13] JING S-R., LIN Y-F., *Seasonal effect on ammonia nitrogen removal by constructed wetlands treating polluted river water in southern Taiwan*, Environmental Pollution, 2004, Vol. 127, No. 2, 291–301.
- [14] KLOMJEK P., NITISORAVUT S., *Constructed treatment wetland: a study of eight plant species under saline conditions*, Chemosphere, 2005, Vol. 58, No. 5, 585–593.
- [15] LAURA R.D., *Effects of neutral salts on carbon and nitrogen mineralisation of organic matter in soil*, Plant Soil, 1974, Vol. 41, 113–127.
- [16] MCCLUNG G., FRANKENBERGER W.T., *Nitrogen mineralization rates in saline vs. salt amended soils*, Plant Soil, 1987, Vol. 104, No. 1, 13–21.
- [17] NELSON P.N., LADD J.N., OADES J.M., *Decomposition of ¹⁴C-labelled plant material in salt-affected soil*, Soil Biology and Biochemistry, 1996, Vol. 28, No. 4-5, 433–441.
- [18] OSTROWSKA K., JANCZUKOWICZ W., BIAŁOWIEC A., RODZIEWICZ J., *Nitrogen removal in vertical-flow filters filled with LWA made of fly ashes and gravel*, Journal of Environmental Engineering, 2013, Vol. 139, No. 10, 1266–1272.
- [19] PARK S., BAE W., CHUNG J., BAEK S-C., *Empirical model of the pH dependence of the maximum specific nitrification rate*, Process Biochemistry, 2007, Vol. 42, No. 12, 1671–1676.
- [20] PATHAK H., RAO D.L.N., *Carbon and nitrogen mineralisation from added organic matter in saline and alkali soils*, Soil Biology and Biochemistry, 1998, Vol. 30, No. 6, 695–702.
- [21] RIETZ, D.N., HAYNES, R.J., *Effects of irrigation-induced salinity and sodicity on soil microbial activity*, Soil Biology and Biochemistry, 2003, Vol. 36, No. 6, 845–854.
- [22] ROLLAND L., MOLLE P., LIÉNARD A., BOUTELDJA F., GRASMICK A., *Influence of the physical and mechanical characteristics of sands on the hydraulic and biological behaviors of sand filters*, Desalination, 2009, Vol. 248, No. 1-3, 998–1007.
- [23] SADECKA Z., *Podstawy biologicznego oczyszczania ścieków*, Wyd. Seidel-Przywecki, [Piaseczno] 2010.
- [24] SARIG S., FLIESSBACH A., STEINBERGER Y., *Microbial biomass reflects the nitrogen and phosphorus economy of halophytes grown in salty desert soil*, Biology and Fertility of Soils, 1996, Vol. 21, No. 1-2, 128–130.
- [25] SARIG S., STEINBERGER Y., *Microbial biomass response to seasonal fluctuation in soil salinity under the canopy of desert halophytes*, Soil Biology and Biochemistry, 1994, Vol. 26, No. 10, 1405–1408.
- [26] SEO J.K., JUNG I.H., KIM M.R., KIM B.J., NAM S.W., KIM S.K., *Nitrification performance of nitrifiers immobilized in PVA (polyvinyl alcohol) for a marine recirculating aquarium system*, Aquacultural Engineering, 2001, Vol. 24, No. 3, 181–194.
- [27] STRES B., BONETE M.J., MARTÍNEZ-ESPINOSA R.M., MAHNE I., BOTHE H., *Organisms of the Nitrogen Cycle Under Extreme Conditions: Low Temperature, Salinity, pH Value and Water Stress*, [w:] Biology of the Nitrogen Cycle, Elsevier B.V., Amsterdam, 2007, 369–379.
- [28] TAM N.F.Y., WONG A.H.Y., WONG M.H., WONG Y.S., *Mass balance of nitrogen in constructed mangrove wetlands receiving ammonium-rich wastewater: Effects of tidal regime and carbon supply*, Ecological Engineering, 2009, Vol. 35, No. 4, 453–462.
- [29] USEPA, *Constructed wetlands treatment of municipal wastewaters*, 1999, Ref. EPA/625/R-99/010, Cincinnati, OH, USA, 166.
- [30] WU Y., TAM N.F.Y., WONG M.H., *Effects of salinity on treatment of municipal wastewater by constructed mangrove wetland microcosms*, Marine Pollution Bulletin, 2008, Vol. 57, No. 6-12, 727–734.
- [31] YONG M., YONGZHEN P., SHUYING W., ZHIGUO Y., XIAOLIAN W., *Achieving nitrogen removal via nitrite in a pilot-scale continuous pre-denitrification plant*, Water Research, 2009, Vol. 43, No. 3, 563–572.

THE INFLUENCE OF WASTEWATER SALINITY ON NITROGEN REMOVAL
IN FILTERS WITH LECA AS A BED MATERIAL

The elimination of nitrogen compounds in biological filters usually proceeds as a result of biochemical reactions and biological activity of microorganisms, including bacteria, actinomycetes and fungi. The mechanisms that are directly responsible for nitrogen removal include processes of denitrification and biomass synthesis, in turn, nitrification is indispensable for the denitrification process. Microorganisms responsible for these processes are sensitive to the inhibitory effect of various factors. Growth of nitrifying bacteria may be limited by, e.g.: the presence of toxic substances, oxygen saturation, pH, temperature and salinity. Nitrifying bacteria have a low growth rate, and their tendency to being washed out from reactor, makes that nitrification is often a limiting factor in removal of nitrogen compounds from wastewater.

This study was undertaken to determine the influence of increasing salinity of wastewaters on the efficiency of nitrogen compounds removal in filters with filling from LECA.

To 15 beds filled with LECA synthetic wastewaters containing $67.64 (\pm 7.72)$ mg/dm³ of total nitrogen and $21.0 (\pm 1.37)$ mgO₂/dm³ organic carbon on average were fed at hydraulic load of 5 mm/d. The salinity of crude wastewaters was: 0; 0.25; 0.50; 0.75 and 1.0% CaCl₂. Every three days samples of outflowing wastewaters were collected for physicochemical analyses from each filter. The study demonstrated no significant ($p < 0.05$) changes in the efficiency of TN removal with increasing salinity of wastewater. The results achieved in the study point to significant ($p < 0.05$) decrease in the efficiency of nitrification and no significant ($p < 0.05$) changes in the efficiency of ammonification process.

Łukasz PACHURKA, Izabela SÓWKA, Magdalena FORTUNA,
Anna ZWOŹDZIAK*

ANALIZA STĘŻEŃ I SKŁADU PYŁU ZAWIESZONEGO NA WYBRANYCH OBSZARACH WOJEWÓDZTWA DOLNOŚLĄSKIEGO

W pracy przeprowadzono analizę stężeń pyłu zawieszonego na wybranych obszarach województwa dolnośląskiego. W opracowaniu wykorzystano dane Wojewódzkiego Inspektoratu Środowiska (WIOŚ) we Wrocławiu oraz wyniki badań własnych. Z przeprowadzonej analizy wynika, że otrzymane wyniki badań własnych i WIOŚ, zarówno w zakresie stężeń jak i składu pyłu, są porównywalne. Na stacjach pomiarowych zlokalizowanych w pobliżu głównych ciągów komunikacyjnych miasta wykazano przekroczenia dopuszczalnych poziomów stężeń pyłu zawieszonego w atmosferze.

1. WSTĘP

Metodami pomiarowymi wykorzystywanymi w określaniu składu pyłu zawieszonego oraz jego stężenia na wybranym obszarze są m.in.: metoda manualna wagowa z separacją frakcji 10 μm i 2,5 μm oraz pomiar automatyczny zastosowaniem metody absorpcji promieniowania β z separacją frakcji 10 μm i 2,5 μm . Pył zawieszony znajdujący się w atmosferze zawiera alergeny, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) oraz metale ciężkie. Mierzonymi frakcjami pyłu są PM_{2,5}, PM₁₀ (cząstki o średnicach mniejszych niż 2,5 μm , 10 μm) [3,4].

Prowadzone badania wykazały związek pomiędzy zanieczyszczeniem powietrza pyłem zawieszonym, a wzrostem zachorowalności populacji [1, 5, 6, 8, 13, 14]. Długotrwałe narażenie na podwyższone poziomy pyłu zawieszonego powoduje wzrost zachorowalności na choroby układu oddechowego, w tym nowotwory płuc. Zastosowanie analizy skła-

* Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław .

du pierwiastkowego dostarcza wielu informacji dotyczących wpływu pyłu na środowisko, zdrowie człowieka oraz umożliwia identyfikację źródeł emisji [5]. Skutki zanieczyszczeń powietrza odczuwalne są najczęściej przez dzieci, osoby starsze i chorych. Ze względu na skutki zanieczyszczenia powietrza wprowadzono mechanizmy prawne (Rozp. Min. Środ. z dnia 13 września 2012 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu, Dz. U. 2012 nr 0 poz. 1032 oraz Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo Ochrony Środowiska Dz. U. 2001 nr 62 poz. 627) mające na celu utrzymanie dotychczasowej jakości powietrza na terenach, gdzie jest ona na poziomie dobrym oraz osiągnięcia standardów jakości powietrza poprzez ograniczenie emisji i właściwe działania ku temu zmierzające.

Celem pracy była analiza stężeń i składu pyłu zawieszonego na wybranych obszarach województwa dolnośląskiego.

2. ANALIZA STĘŻEŃ PYŁU PM₁₀ ORAZ PM_{2,5} NA OBSZARZE WOJEWÓDZTWA DOLNOŚLĄSKIEGO

Ocena jakości powietrza odnosi się do stref, które zostają wyznaczone zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 2 sierpnia 2012 r. Uwzględnia ona pomiar stężeń ditlenku siarki, tlenków azotu, ditlenku azotu, tlenków węgla, ozonu, benzenu, zawartości arsenu, ołowiu, benzo(a)pirenu, niklu w pyłe PM₁₀ oraz pyłu zawieszonego PM_{2,5} i PM₁₀ [7]. W stacji tła regionalnego w Osieczowie wykonywane są pomiary rtęci w depozycji całkowitej (WWA, metale ciężkie), w stanie gazowym oraz analiza pierwiastkowa pyłu PM_{2,5} pod względem anionów (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) i kationów (K⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, NH₄⁺) [12].

W Polsce obowiązuje następujący podział na strefy, w których dokonuje się oceny jakości powietrza:

- aglomeracja o liczbie mieszkańców powyżej 250 tysięcy,
- miasto o liczbie mieszkańców powyżej 100 tysięcy (nie będące aglomeracją),
- pozostałe obszary województwa, nie wchodzący w skład aglomeracji i miast powyżej 100 tysięcy mieszkańców [7].

W związku z tym województwo dolnośląskie zostało podzielone na 4 strefy:

- aglomeracja wrocławska,
- miasto Legnica,
- miasto Wałbrzych,
- strefa dolnośląska.

Monitoring jakości powietrza na Dolnym Śląsku realizowany jest przez:

1. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej- stacja Śnieżka.
2. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska we Wrocławiu.
3. Zakłady przemysłowe (pomiary jakości powietrza określone w pozwoleniach zintegrowanych):

- KGHM „Polska Miedź SA” Oddział Zakład Hydrotechniczny w Rudnej,
- KGHM „Polska Miedź SA” Oddział Huta Miedzi „Głogów” w Głogowie,
- KGHM „Polska Miedź SA” Oddział Huta Miedzi „Legnica” w Legnicy,
- PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna SA Oddział Elektrownia „Turów” w Bogatyni [12].

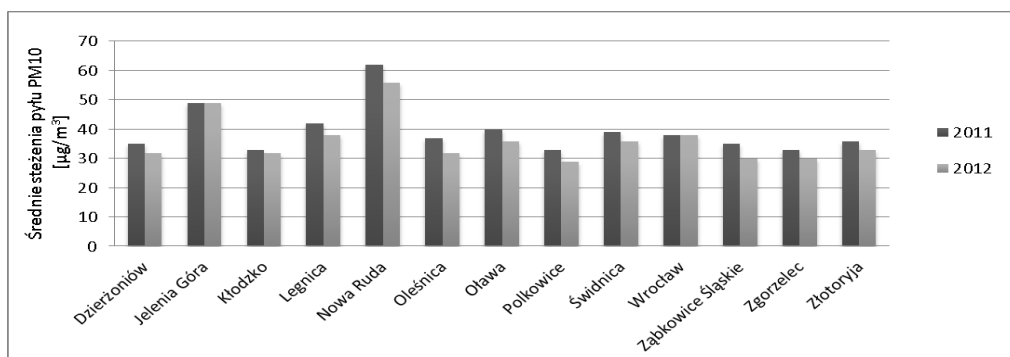
W przeprowadzonej analizie wykorzystano dane Wojewódzkiego Inspektoratu Środowiska we Wrocławiu oraz wyniki badań własnych przeprowadzonych w latach 2011–2012. Dopuszczalne poziomy stężenie średniorocznych wynoszą dla pyłu zawieszonego PM_{2,5}: 25 µg/m³ oraz dla pyłu PM₁₀: 40 µg/m³. Wartość przekroczenia poziomu dopuszczalnego w ciągu 24 godzin – 50 µg/m³ dla pyłu zawieszonego PM₁₀ wynosi 35 razy w roku [12]. W ustawodawstwie nie przewidziano przekroczeń stężeń średniodobowych dla pyłu PM_{2,5}.

Ustawodawca określa dla pyłu zawieszonego PM₁₀ mierzonego urządzeniami do pomiarów automatycznych:

- poziom alarmowy: 300 µg/m³,
- progową wartość informowania społeczeństwa o ryzyku wystąpienia poziomu alarmowego: 200 µg/m³ [12].

Zaobserwowane przekroczenia poziomu pyłu PM₁₀ (40 µg/m³) w sezonie grzewczym spowodowane są spalaniem paliw do celów grzewczych wpływającym na wzrost emisji zanieczyszczeń do powietrza. Przekroczone średniodobowe stężenia zostały zaobserwowane w Nowej Rudzie, Legnicy i Wrocławiu w pierwszej połowie lutego 2012 roku. Wpływ na to wywarły bardzo niskie prędkości wiatru, niskie temperatury, brak opadów oraz wysokie ciśnienie atmosferyczne. Wartości średniorocznych stężeń oraz średnie sezonowe stężenia dla pyłu PM₁₀ na Dolnym Śląsku w 2012 r. zestawiono w tabeli 1 [12].

Wyniki porównawcze dla roku 2011 i 2012 (rys. 1) wskazują na zmniejszenie stężeń średniodobowych pyłu PM₁₀ w wyznaczonych przez WIOŚ punktach pomiarowych.



Rys. 1. Porównanie wyników pomiarów stężenia pyłów PM₁₀ uzyskanych w 2011 i 2012 r. (źródło WIOŚ Wrocław) [12]

Tabela 1. Średnioroczne stężenia pyłu PM10 na Dolnym Śląsku (źródło WIOŚ Wrocław) [12]

Strefa	Punkt pomiarowy	Średnioroczna wartość stęż. [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Średnia wartość stęż. w sez. grzewczym [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Średnia wartość stęż. w sez. poza-grzewczym [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Agl. Wrocławska	Wyb. J. Conr- Korzeniowskiego	38	52	25
	ul. Orzechowa	39	53	22
m. Legnica	Legnica, ul. Porazińskiej	22	25	18
	Legnica, al. Rzeczypospolitej	38	54	21
m. Wałbrzych	ul. Wysockiego	27	37	17
strefa dolnośląska		32	44	21

przekroczenie wartości dopuszczalnej,

dopuszczalny średnioroczny poziom pyłu zawieszonego PM10: $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Pył zawieszony PM_{2,5} uważany obecnie za największe zagrożenie dla zdrowia ludzi, mierzono w 2012 r. na 5 stanowiskach pomiarowych na terenie Dolnego Śląska. Podobnie, jak w przypadku pyłu PM₁₀ w sezonie grzewczym zostały zaobserwowane przekroczenia stężeń wskazujące na źródła grzewcze jako przyczynę wzrostu poziomu zanieczyszczeń. Wartości stężeń średniorocznych pyłu PM_{2,5} na terenie województwa dolnośląskiego zestawiono w tabeli 2. Według Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) nie ma granicznej wartości dopuszczalnej dla pyłu, ponieważ każda wartość stężenia pyłu w atmosferze jest szkodliwa dla zdrowia. Średnioroczne stężenie pyłu zawieszonego PM_{2,5} według WHO nie powinno przekraczać $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [10,11]. Jest to poziom dwukrotnie niższy niż ustalony przez Unię Europejską w 2010 r. ($25 \mu\text{g}/\text{m}^3$) [14]. Zanotowane na terenie województwa dolnośląskiego wyniki pomiarów stężeń pyłu PM_{2,5} wskazują, że w większości stacji pomiarowych zostały przekroczone ww. poziomy docelowe. Najwyższe przekroczenie odnotowano przy alei Wiśniowej we Wrocławiu (124% normatywnej wartości docelowej).

Tabela 2. Średnioroczne stężenia pyłu PM_{2,5} na Dolnym Śląsku (źródło WIOŚ Wrocław) [12]

Strefa	Stanowisko pomiarowe	Średnioroczna wartość stęż. [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	% przekroczenia normatywnej wartości stęż. docelowego	Średnia wartość stęż. w sezonie grzewczym [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Średnia wartość stęż. sezonie poza-grzewczym [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Agl. wrocławska	al. Wiśniowa	31	124%	44	18
	ul. Na Grobli	27	108%	41	12
m. Wałbrzych	ul. Wysockiego	22	88%	34	11
Strefa dolnośląska	Osieczów	17	104%	23	11
m. Legnica	al. Rzeczypospolitej	26	104%	39	12

przekroczenie wartości dopuszczalnej,

dopuszczalny/docelowy średnioroczny poziom pyłu zawieszonego PM_{2,5}: $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$

W ramach badań własnych wykonano pomiary stężeń pyłu zawieszonego PM_{2,5} i PM₁₀ na terenie Wrocławia podczas pięciodobowych sesji pomiarowych w pięciu stanowiskach badawczych od maja do lipca 2011 r., a także od maja do czerwca 2012 r. Otrzymane wyniki stężeń pyłu zawieszonego PM_{2,5} i PM₁₀ zestawiono w tabeli 3. Przekroczony poziom stężenia dopuszczalnego stwierdzono dla frakcji pyłu PM₁₀ w roku 2011. Wpływ na to mógł mieć zwiększony ruch samochodowy w okresie letnim w okolicach ulicy Hallera. Zaobserwowane stężenia w roku 2012 maleją. Może to być związane ze zmianą infrastruktury miasta i uruchomieniem Autostradowej Obwodnicy Wrocławia.

Tabela 3. Stężenia pyłu PM_{2,5} i PM₁₀ w wybranych punktach pomiarowych na terenie Wrocławia

Punkt pomiarowy	Rok 2011	Rok 2012	Rok 2011	Rok 2012
	PM _{2,5}		PM ₁₀	
	Średnie stężenie [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Średnie stężenie [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Średnie stężenie [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Średnie stężenie [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Mokry Dwór	16,48	14,67	18,51	27,26
Plac Grunwaldzki	15,09	13,4	24,23	26,45
Braci Gieryskich	15,33	12,7	17,19	25,64
Długa	22,14	14,63	29,67	26,7
Hallera	20,47	15,37	44,89	32,27

Analiza wyników pomiarów stężeń pyłu PM_{2,5} oraz PM₁₀ wskazuje na znaczenie transportu drogowego jako źródła emisji pyłu. Obserwowalne są podwyższone wartości stężeń pyłu w pobliżu głównych ciągach komunikacyjnych miasta. Otrzymane w badaniach wyniki stężeń pyłu są porównywalne z wynikami uzyskanymi w punktach monitoringu WIOŚ. Stężenia pyłu zawieszonego w okresach grzewczych wskazują na przekroczenia wartości dopuszczalnych, spowodowane emisją zanieczyszczeń wywołaną procesami spalania w paleniskach domowych

3. ANALIZA SKŁADU PIERWIASTKOWEGO PYŁU ZAWIESZONEGO PM₁₀ ORAZ PM_{2,5}

Zanieczyszczenie powietrza pyłem PM_{2,5} stanowi poważny czynnik ryzyka wystąpienia chorób układu oddechowego, sercowo-naczyniowego i alergii w populacji [9, 13, 14].

We wszystkich punktach pomiarowych na Dolnym Śląsku w 2012 r. stwierdzono występowanie kadmu ($5 \text{ ng}/\text{m}^3$), ołowiu ($0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ poziom dopuszczalny), niklu ($20 \text{ ng}/\text{m}^3$) na poziomie niższym od docelowego ze względu na ochronę zdrowia ludzi [12].

Na stacji tła regionalnego w Osieczowie wykonano pomiary składu chemicznego w pyłe PM_{2,5} (tabela 4). W przeanalizowanym składzie pyłu PM_{2,5} dominowały składniki pochodzące z emisji pierwotnej: związki węgla (węgiel organiczny i węgiel elemen-

tarny). Zaobserwowano również znaczny udział zanieczyszczeń związanych z emisją pierwotną oraz transportem drogowym (związki amonowe, azotany i siarczany).

W Legnicy zaobserwowano przekroczenia średniorocznego docelowego poziomu arsenu (6 ng/m^3): 129% normatywnej wartości docelowej (al. Rzeczpospolitej), 115% normatywnej wartości docelowej (ul. Porazińskiej) [12]. Wpływ na poziom arsenu ma obecność huty w Legnicy oraz innych zakładów przemysłowych.

Dodatkowymi zanieczyszczeniami określanymi w pyłe zawieszonym są stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Monitoringowi podlega 7 WWA (benzo(a)piren, benzo(j)fluoranten, benzo(b)fluoranten benzo(k)fluoranten, benzo(a)antracen, indeno(1,2,3-cd)piren, dibenzo(a,h)antracen). Przeprowadzone pomiary wykazały przekroczenie poziomu docelowego benzo(a)pirenu we wszystkich punktach pomiarowych. W ustawodawstwie określono tylko wartość docelową (1 ng/m^3) dla benzo(a)pirenu związaną z obecnością WWA w powietrzu. Wartość ta jest znacznikiem rakotwórczego ryzyka, określoną w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 13 września 2012 r. w sprawie dokonywania poziomów substancji w powietrzu (Dz.U. 2012 nr 0 poz. 1032). Wartości stężeń średniorocznych benzo(a)pirenu na terenie województwa dolnośląskiego zestawiono w tabeli 5. Poziom benzo(a)pirenu w powietrzu jest determinowany stopniem intensywności procesów grzewczych. Zaobserwowane poziomy średniorocznych stężeń benzo(a)pirenu kształtowały się na poziomie 122% normatywnej wartości docelowej w Czerniawie do 1355% normatywnej wartości docelowej w Nowej Rudzie [12].

Tabela 4. Skład chemiczny pyłu $\text{PM}_{2,5}$ w Osieczowie (źródło WIOŚ Wrocław) [12]

Parametr	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Średnia wartość w sez. Poza sez. grzewczym [$\mu\text{g/m}^3$]	0,02	0,51	1,91	0,08	0,07	0,06	0,01
Średnia roczna [$\mu\text{g/m}^3$]	0,08	1,32	2,21	0,18	0,11	0,07	0,01
Średnia w sez. grzewczym [$\mu\text{g/m}^3$]	0,14	2,13	2,51	0,28	0,15	0,07	0,02

Tabela 5. Poziomy stężeń benzo(a)pirenu w punktach pomiarowych (źródło WIOŚ Wrocław) [12]

Strefa	Średnioroczna wartość stężenia [ng/m^3]	Średnia wartość stężenia w sezonie grzewczym [ng/m^3]	Średnia wartość stężenia po sezonie grzewczym [ng/m^3]
Agl. wrocławska	5	8,5	0,6
m. Wałbrzych	4,3	8,1	0,5
m. Legnica	6,5	12,2	0,7
Strefa dolnośląska	5,3	9,6	0,6

przekroczenia wartości docelowej

wartość docelowa benzo(a)pirenu: 1 ng/m^3

Porównanie wyników badań WIOŚ oraz własnych w zakresie stężeń wybranych metali ciężkich na terenie Wrocławia zestawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Stężenia wybranych metali ciężkich w punktach pomiarowych na terenie Wrocławia

Punkt pomiarowy	Pb [ng/m ³]	As [ng/m ³]	Cd [ng/m ³]
Wyb. J. Conrada- Korzeniowskiego (WIOŚ)	15,0	1,8	0,5
Orzechowa (WIOŚ)	12,0	1,6	0,3
Mokry Dwór (badania własne)	2,4	*	*
Pl. Grunwaldzki (badania własne)	12,6	3,5	2,1
Braci Gierymskich (badania własne)	4,0	*	*
Hallera (badania własne)	13,2	*	1,7
Długa (badania własne)	15,8	*	*

*stężenie poniżej poziomu detekcji

Uzyskane wyniki wskazują na dotrzymanie dopuszczalnych i docelowych poziomów stężeń metali ciężkich w pyłe zawieszonym.

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone analizy pyłu zawieszonego PM_{2,5} i PM₁₀ zostały wykonane w ramach programu Państwowego Monitoringu Środowiska na obszarze Dolnego Śląska oraz badań własnych zrealizowanych w latach 2011–2012. Stężenia zanieczyszczeń powietrza porównano z dopuszczalnymi lub docelowymi poziomami substancji w powietrzu. Otrzymane wyniki pomiarów stężeń pyłu zawieszonego i benzo(a)pirenu wykazały wysokie poziomy rejestrowane głównie w okresie zimowym. Wykonane pomiary stężeń pyłu zawieszonego PM_{2,5} wskazały przekroczenie stężenia średniorocznego we Wrocławiu i Legnicy. Przekroczone poziomy zanieczyszczeń zwiększają ryzyko wystąpienia chorób układu oddechowego oraz sercowo–naczyniowego w populacji. Duża częstotliwość przekroczeń wartości odniesienia jest typowa dla obszarów dużych europejskich aglomeracji miejskich, takich jak: Ateny, Lizbona, Paryż, Palermo, Neapol, Sofia [2]. Mając na celu ochronę zdrowia mieszkańców istnieje konieczność ciągłego monitoringu stężeń oraz składu pyłu zawieszonego frakcji PM₁₀ i PM_{2,5}, ale również PM_{1,0}.

Literatura

- [1] BADYDA J., CZECHOWSKI P.O., MAJEWSKI G., LUBIŃSKI W., DĄBROWIECKI P., GAYER A.: *Zanieczyszczenie powietrza w sąsiedztwie ciągów komunikacyjnych, jako czynnik ryzyka chorób układu oddechowego*, Polska Inżynieria Środowiska: prace: [IV Kongres Inżynierii Środowiska]. T. 1 / pod red. Marzenna R. Dudzińska, Artur Pawłowski. Lublin : Komitet Inżynierii Środowiska PAN, 2012.
- [2] EEA (EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY) REPORT NO 04/2012: *Air quality in Europe-Report 2012*. Copenhagen 2012.

- [3] PIEKARSKA K.: *Mutagenic effect of main groups of organic pollutants adsorbed on suspended particulate matter (PM10 and PM2,5) collected within Wrocław urban area*, Environment Protection Engineering. Vol. 35, No. 1, 2009.
- [4] ROGULA-KOZŁOWSKA W., BŁASZCZYK B., SZOPA S., KLEJNOWSKI K., SÓWKA I., ZWOŹDZIAK A., JABŁOŃSKA M., MATHEWS B.: *PM2,5 in the central part of Upper Silesia, Poland: concentrations, elemental composition, and mobility of components*. Environmental Monitoring and Assessment 185, 581–601, 2013.
- [5] ROGULA-KOZŁOWSKA W., KLEJNOWSKI K., ROGULA-KOPIEC P., BŁASZCZAK B., MATHEWS B., SZOPA S.: *Masowy rozkład pierwiastków w próbkach pyłu zawieszonego pobranych w obszarze tła miejskiego: wyniki ośmiomiesięcznych badań w Zabrzcu*, Rocznik Ochrona Środowiska. Tom 15, Rok 2013, s. 1022–1040.
- [6] ROGULA-KOZŁOWSKA W., KLEJNOWSKI K., ZWOŹDZIAK A., SÓWKA I., TRZEPLA-NABAGŁO K.: *Skład pierwiastkowy i źródła emisji pyłu PM2,5 w trzech miastach Śląska: Wrocławiu, Zabrzcu i Katowicach*. Nauka Przyroda Technologie. Tom 5, Zeszyt 4. Rok 2011, s. 1–10.
- [7] *ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 2 sierpnia 2012 r. w sprawie stref, w których dokonuje się oceny jakości powietrza*, Dz. U. 2012 nr 0 poz. 914.
- [8] STERBECK J, SJODIN A., ANDREASSON K.: *Metal emission from road traffic and the influence of resuspension – results from two tunnel studies*, Atmospheric Environment 36, 4735–4744 (2002).
- [9] WCISŁO E.: *Ocena środowiskowych zagrożeń zdrowia mieszkańców dużych miast Polski*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok, 2008.
- [10] WHO (World Health Organization) Europe. *Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide*, Global update 2005. Geneva 2006.
- [11] WHO (World Health Organization) Europe. *Health risk of PM from long range transboundary air pollution*, Copenhagen 2006.
- [12] WIOŚ (Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska): *Ocena Jakości powietrza na terenie województwa dolnośląskiego w 2012 r.*, Wrocław 2013.
- [13] ZWOŹDZIAK A., SÓWKA I., FORTUNA M.: *Wpływ stężeń pyłów (PM1, PM2,5, PM10) w środowisku wewnątrz szkoły na wartości wskaźników spirometrycznych u dzieci*, Rocznik Ochrona Środowiska Tom 15, rok 2013, s. 2022–2038.
- [14] ZWOŹDZIAK A., SÓWKA I., ZWOŹDZIAK J., TRZEPLA-NABAGŁO K.: *Analiza zanieczyszczenia powietrza pyłem PM2,5 w aspekcie potencjalnego ryzyka utraty zdrowotności mieszkańców Wrocławia*, Medycyna Środowiskowa 13 (2), 2010 r.

ANALYSIS CONCENTRATION AND COMPOSITION OF PARTICULATE MATTER IN SELECTED AREAS OF THE LOWER SILESIA REGION.

In the paper authors analyze the particulate matter concentrations in selected areas of Lower Silesia region. The data source were the Regional Inspectorate of Environment (RIE) in Wrocław and the results of field campaigns carried out by authors. The results analysis showed that, both in terms of dust concentrations, as the its composition concentrations obtained by RIE and by authors are comparable. The permissible levels of particulate matter concentrations in the atmosphere were exceed at the measuring stations located close to main roads of the city.

*ekstrakcja membranowa, mikrozanieczyszczenia wody,
syntetyczne błony półprzepuszczalne, SPMDs*

Marta POGORZELEC* Katarzyna PIEKARSKA*

ZASTOSOWANIE SYNTETYCZNYCH BŁON PÓLPRZEPUSZCZALNYCH W MONITORINGU ORGANICZNYCH MIKROZANIECZYSZCZEŃ WODY

Wiele z obecnych w środowisku wodnym mikrozanieczyszczeń organicznych stanowi realne zagrożenie dla organizmów żywych, w tym człowieka. Poszukuje się więc metod pozwalających na oszacowanie poziomu stężeń tych związków w celu określenia zależności pomiędzy zanieczyszczeniami rozpuszczonymi w wodzie a ekspozycją na nie organizmów. W artykule opisano technikę wykorzystującą syntetyczne błony półprzepuszczalne zawierające trioleinę, która umożliwia zatężanie niepolarnych związków hydrofobowych. Ekstrakty otrzymane w ten sposób mogą stanowić wiarygodny materiał do analiz chemicznych oraz biologicznych. Przedstawiono także dane literaturowe dotyczące możliwości zastosowań SPMDs.

1. WSTĘP

Wzrost liczebności populacji ludzkiej, a także intensywny rozwój rolnictwa i przemysłu, doprowadziły do powstania wielu organicznych mikrozanieczyszczeń, które przedostają się do środowiska wodnego [14, 26]. Występują one głównie w wodach powierzchniowych, jednak coraz częściej wykrywa się je także w wodach podziemnych [26]. Wiele z nich, w tym wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pestycydy, chlorowane związki organiczne, substancje humusowe oraz dioksyny, stanowią realne zagrożenie dla zdrowia człowieka i innych organizmów żywych [27]. Pomimo stosowania procesów uzdatniania wody, nie wszystkie mikrozanieczyszczenia udaje się usunąć. Co więcej, wiele szkodliwych substancji powstaje właśnie jako uboczne produkty dezynfekcji (UPD) [4, 23].

* Politechnika Wroclawska, Zakład Biologii Sanitarnej i Ekotechniki

Większość organicznych mikrozanieczyszczeń jest hydrofobowa, co umożliwia ich akumulację w tkance tłuszczowej organizmów [21]. Właściwe oszacowanie poziomu stężeń zanieczyszczeń w środowisku jest więc niezbędne do określenia zależności pomiędzy zanieczyszczeniami rozpuszczonymi w wodzie a rzeczywistą ekspozycją organizmów.

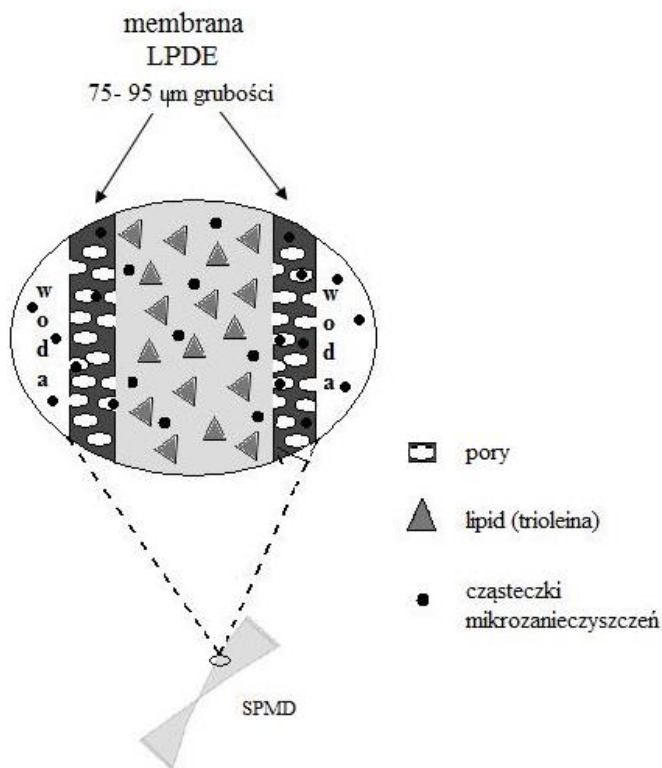
Mikrozanieczyszczenia występują w wodzie w bardzo niskich stężeniach, często poniżej granicy wykrywalności, dlatego pobierane próbki środowiskowe przed analizą należy odpowiednio zatężyć [17]. Działania związane z etapem przygotowania próbki w znaczący sposób mogą wpłynąć na wynik końcowy analizy [19], zatem bardzo ważne jest dobranie odpowiedniej metody. W przypadku próbek ciekłych najczęściej stosowanymi technikami są ekstrakcja cieczo-cieczowa oraz ekstrakcja do fazy stałej [3]. W ostatnich latach zwiększyła się popularność ekstrakcji membranowej, wykorzystującej syntetyczne błony półprzepuszczalne [20].

2. SYNTETYCZNE BŁONY PÓLPRZEPUSZCZALNE

2.1. BUDOWA I ZASADA DZIAŁANIA

Urządzenia z syntetyczną błoną półprzepuszczalną (*ang. Semipermeable Membrane Devices- SPMDs*) są przeznaczone do zatężania hydrofobowych związków organicznych obecnych w próbkach wody lub powietrza [10]. Zostały zaprojektowane tak, aby odwzorowywać biokoncentrację związków organicznych w tkance tłuszczowej organizmów, przy zastosowaniu powtarzalnej matrycy [15, 28].

SPMDs zawierają neutralny lipid o dużej masie cząsteczkowej (>600 Da), najczęściej trioleinę, otoczony cienkościnną (75÷ 95 μm), płaską folią z polietylenu o małej gęstości (LPDE) [29]. Polietylenową membranę uznaje się za nieporowatą, jednak przypadkowe ruchy termiczne łańcucha polimerowego powodują tworzenie się chwilowych porów o maksymalnej średnicy 10 Å [15]. Membrany te, naśladując błony biologiczne, umożliwiają więc selektywną dyfuzję rozpuszczonych niskocząsteczkowych związków organicznych, a tym samym ich kondensację w trioleinie. Zasadę działania urządzenia z syntetyczną błoną półprzepuszczalną przedstawiono na rys. 1. Trioleina została zastosowana w SPMD z kilku powodów. Po pierwsze, dla danego związku organicznego istnieje ścisły związek pomiędzy wartością współczynnika podziału trioleina- woda (K_{tw}) a wartością powszechnie dostępnego współczynnika podziału oktanol- woda (K_{ow}) [9]. Po drugie, duża masa cząsteczkowa trioleiny (>800 Da) znacznie zmniejsza przepuszczalność błony polietylenowej [15]. Ponadto, trioleina wysokiej czystości jest dostępna komercyjnie [25]. W celu odzyskania związków zatrzymanych w lipidzie stosuje się ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi [28].



Rys. 1. Zasada działania urządzenia z syntetyczną błoną półprzepuszczalną [8]

2.2. ZASTOSOWANIE W MONITORINGU ŚRODOWISKA WODNEGO

Począwszy od 1990 roku syntetyczne błony półprzepuszczalne stały się powszechnie wykorzystywane w monitoringu wód. Technika wykorzystująca SPMD ma duże znaczenie przy szacowaniu zagrożenia związanego z ekspozycją na działanie zanieczyszczeń, ponieważ pozwala uzyskiwać średnie, ważone w czasie, stężenia zanieczyszczeń rozpuszczonych i przyswajalnych biologicznie dla długich okresów czasu [11]. Syntetyczne błony półprzepuszczalne zawierające trioleinę znajdują zastosowanie przy ekstrakcji hydrofobowych związków niepolarnych, takich jak wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne [12, 16, 18, 21], chlorowane pestycydy [12] czy polichlorowane bifenyle [12, 13, 16]. Zestawienie związków chemicznych, przedstawiono w Tabeli 1. Uzyskane dzięki SPMDs ekstrakty poddaje się dalszym analizom, zarówno chemicznym jak i biologicznym [1, 7, 22, 24].

Opisywana technika sprawdziła się przy analizie próbek wody różnego pochodzenia, w tym ze środowiska morskiego [2, 16, 21], rzek [13, 18], jezior oraz oczyszczalni ścieków [5]. Długotrwałe prowadzenie monitoringu wód przy zastosowaniu SPMDs umożliwia ocenę zmian zachodzących w nich na przestrzeni lat [18].

Tabela 1. Związki chemiczne zatrzymywane w SPMDs [8]

wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)	chlorowane dibenzodioksyny, (np. 2,3,7,8-TCDD)
heterocykliczne związki aromatyczne, węglowodory cykliczne (np. dekalina)	polibromowane etery difenyłowe
pestycydy chloroorganiczne	chlorowane benzeny
inne pestycydy (np. diazynon, endosulfan, pyretroidy, toksafen, trifluralina)	chlorowane anizole i weratrole
polichlorowane bifenyle	alkilofenole (nonylofenol)
chloronaftaleny	triklosan
chlorowane dibenzofurany (np. 2,3,7,8-TCDF)	tributylocyna

Dzięki połączeniu urządzeń z syntetyczną membraną półprzepuszczalną oraz bioanaliz możliwe jest określenie potencjału toksycznego i genotoksycznego badanych próbek środowiskowych [24]. Skuteczność metody wykazano dla krótkoterminowych testów biologicznych wykorzystujących zjawisko bioluminescencji bakteryjnej szczepów *Vibrio fischeri* [25], m. in. przy teście MicrotoxTM (ocena potencjału toksycznego) [6] oraz *Vibrio harveyi* (ocena potencjału mutagennego) [2]. Zweryfikowano także możliwość wykorzystania ekstraktów otrzymanych metodą syntetycznych membran półprzepuszczalnych przy powszechnie stosowanym teście Ames, jednak uzyskiwane w ten sposób stężenia potencjalnych mutagenów okazały się niewystarczające do wywołania mutacji szczepu *Salmonella typhimurium* [6, 25].

3. PODSUMOWANIE

Zastosowanie urządzeń z syntetyczną błoną półprzepuszczalną jako narzędzia do oceny ekologicznych skutków wprowadzenia do środowiska organicznych zanieczyszczeń pochodzenia antropogennego zdaje się być obiecujące, zważywszy na obecny problem z określeniem skutków długotrwałej ekspozycji na występujące w wodzie mikrozanieczyszczenia organiczne. SPMDs zawierające trioleinę mogą być stosowane w zastępstwie, jak również jako uzupełnienie analiz wykonywanych przy użyciu organizmów wskaźnikowych do określenia biodostępności mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym. Dane literaturowe dowodzą, że stosowanie SPMDs może być przydatne w monitoringu organicznych mikrozanieczyszczeń wody. Zaintere-

sowanie naukowców syntetycznymi błonami półprzepuszczalnymi nie maleje i wciąż trwają prace nad modyfikacjami metody, dostosowaniem jej do specyficznych środowisk, a także pozwalające znaleźć nowe możliwości zastosowania.

LITERATURA

- [1] BUSTAMANTE J. [i in.], *Ultrasound assisted dialysis of semi-permeable membrane devices for the simultaneous analysis of a wide number of persistent organic pollutants*, *Talanta* 114 (2013) 32-37.
- [2] CHEĆ E. [i in.], *Direct addition of cultures of tester bacteria into semipermeable membrane devices (SPMDs) as a modified procedure for preliminary detection of mutagenic pollution of the marine environment by use of microbiological mutagenicity assays*, *Mutation Research* 611 (2006) 17-24.
- [3] DEAN J. R. *Extraction methods for environmental analysis*, John Wiley & Sons, 1998.
- [4] DOJLIDO J.- praca zbiorowa pod kierunkiem, *Uboczne produkty dezynfekcji wody*, Wydawnictwo Zarządu Głównego Polskiego Zrzeszenia Inżynierów i Techników Sanitarnych, Warszawa, 2002.
- [5] ESTEVE-TURRILLAS F.A. [i in.], *New perspectives in the of semipermeable membrane devices as passive samplers*, *Talanta* 74 (2008) 443-457.
- [6] GILLI G. [i in.], *Application of semipermeable membrane devices for assessing toxicity in drinking water*, *Chemosphere* 61 (2005) 1691-1699.
- [7] GOODBRED S.L., [i in.], *How useful are "other" semipermeable membrane devices (SPMDs); the mini-unit (15.2 cm long)?*, *Science of total Environment* 407 (2009), 4149-4156.
- [8] HUCKINS J. [i in.], *Fundamentals of SMPDs*, w: *Monitors of organic chemicals in the environment. Semipermeable Membrane Devices*, Springer 2006, 29-43.
- [9] HUCKINS J. [i in.], *Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water*, *Environmental Science & Technology*, 27 (1993), 2489-2496.
- [10] HUCKINS J. [i in.], *United States Patent*, Patent Number 5,098,573, 1992.
- [11] JONSSON J. A. [i in.], *Techniki membranowe w analizie próbek środowiskowych*, w: *Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym*, Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego, Gdańsk 2003, 294-317.
- [12] KARACIK B. [i in.], *Water concentrations of PAH, PCB and OCP by using semipermeable membrane devices and sediments*, *Marine Pollution Bulletin* 70 (2013) 258-265.
- [13] KIM U-J [i in.], *Using SPMDs for monitoring hydrophobic organic compound in urban river in Korea compared with using conventional water grab samples*, *Science of total Environment* 470-471 (2014) 1537-1544.
- [14] KOWAL L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa, 2007.
- [15] LU Y., WANG Z., HUCKINS J. *Review of the background and application of triolein-containing semipermeable membrane devices in aquatic environmental study*, *Aquatic Toxicology* 60 (2002), 139-153.
- [16] MARRUCI [A] [i in.], *Using SPMDs to monitor the seawater concentrations of PAHs and PCBs in marine protected areas (Western Mediterranean)*, *Marine Pollution Bulletin* 75 (2013) 69-75.
- [17] MCGREGOR D. B. *Genotoxic chemicals in the human environment: their identification and interaction*, *Methods for assessing the effect of mixtures of chemicals*, Scope, 1997, 523-542.

- [18] MUELLER J.F. [i in.], *A clean river: Long term use of semipermeable membrane devices demonstrate that concentrations of selected organochlorines and PAHs in the Brisbane River estuary, Queensland have reduced substantially over the past decade*, Marine Pollution Bulletin 63 (2011) 73-76.
- [19] NAMIEŚNIK J., [i in.], *Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2000.
- [20] NAMIEŚNIK J., *Trendy w analityce i monitoringu środowiskowym*, [w]: *Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym*, Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego, Gdańsk 2003, 1-32.
- [21] PAZDRO K. *An Approach For Assessment Of Waterborne Bioavailable Organic Contaminants Using Semipermeable Membrane Devices (SPMDs)*, dostępne w Internecie: http://ros.edu.pl/text/pp_2002_006.pdf
- [22] PETTY J.D. [i in.], *An approach for assessment of water quality using semipermeable membrane devices (SPMDs) and bioindicator tests*, Chemosphere 41 (2005) 311-321.
- [23] RICHARDSON S. D. *Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water*, Trends in Analytical Chemistry 22 (2003) 666-683.
- [24] SABALIUNAS D. [i in.], *Acute toxicity and genotoxicity of aquatic hydrophobic pollutants sampled with semipermeable membrane devices*, Environmental Pollution 109 (2000) 251-265.
- [25] SABALIUNAS D., SODERGREN A., *Use of semipermeable membrane devices to monitor pollutants in water and assess their effects: a laboratory test and field verification*, Environmental Pollution 96 (1997) 195-205.
- [26] ŚWIDERSKA- BRÓŹ M. *Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1993.
- [27] TRACZEWSKA T. M. *Biomonitoring mutagenności mikrozanieczyszczeń wody do picia*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2002.
- [28] <http://www.cerc.usgs.gov/pubs/center/pdfdocs/spmd.pdf>
- [29] <http://wwwaux.cerc.cr.usgs.gov/spmd/index.htm>

APPLICATION OF SEMIPERMEABLE MEMBRANE DEVICES FOR MONITORING OF ORGANIC CONTAMINANTS IN WATER

Many of organic micropollutants present in aqueous environment are considered to be hazardous to the living organisms, including human. Therefore methods to estimate the level of concentration of these compounds in order to determine the relationships between the impurities dissolved in the water and exposure of organisms are sought. In this paper the triolein-containing semipermeable membrane devices, which allow the concentration of non-polar hydrophobic contaminants were characterize. Application of SPMDs, described in many papers, was also presented.

Monika PUCHLIK*

OCENA EFEKTYWNOŚCI PRZYDOMOWEJ OCZYSZCZALNI HYDROFITOWEJ

Układ technologiczny analizowanej oczyszczalni przydomowej stanowi część biologiczna- złożę gruntowo-trzcinowe w układzie równoległym. Innowacyjnym jest tu wprowadzenie dwóch niezależnych ciągów oczyszczania, gdzie w jednym z ciągów dawkowany jest dodatkowo biopreparat. Oczyszczalnia hydrofitowa zapewnia wysokie usunięcie związków organicznych wyrażonych jako BZT₅ oraz ChZT, a także zmniejszenie stężenia azotu amonowego, oraz fosforanów. Wskazuje to na wysokosprawne działanie oczyszczalni ścieków.

1. WSTĘP

W dzisiejszych czasach gospodarka ściekowa na obszarach wiejskich pozostawia wiele do życzenia. Problem zagospodarowania ścieków powstających w rejonach wiejskich narasta od początku lat siedemdziesiątych, kiedy zintensyfikowano budowę wodociągów, bez równoczesnego rozwiązania gospodarki ściekowej. Najczęściej spotyka się niesprawne, nieszczelne szamba, bądź podłączenia kanalizacji domowej do zbiornika na gnojówkę i gnojowicę. Ścieki prędzej czy później dostają się do wód gruntowych lub rzek, stawów i jezior. W następstwie powoduje to utratę źródła czystej wody. Duże zagrożenie stanowią również nawozy rolnicze infiltrujące do wód gruntowych i powierzchniowych oraz spływy powierzchniowe, będące źródłem biogenów, odpowiedzialnych za proces eutrofizacji. Bardzo często budowa zbiorczych kanalizacji na terenach wiejskich jest niemożliwa bądź po prostu ekonomicznie nieuzasadniona. Jednym ze sposobów poprawy stanu sanitarnego wsi może być budowa przydomowej oczyszczalni ścieków. W oczyszczalniach przydomowych stosowane są różne układy technologiczne takie jak: oczyszczalnie z drenażem rozsączający, filtrem piaskowym, filtrem gruntowo-roślinnym, ze złożem biologicznym oraz z komorą osadu czynnego. Coraz większą popularnością zarówno w Polsce, jak i za granicą, cieszą się systemy oczyszczania ścieków z wykorzystaniem roślin - rozwiązanie proste

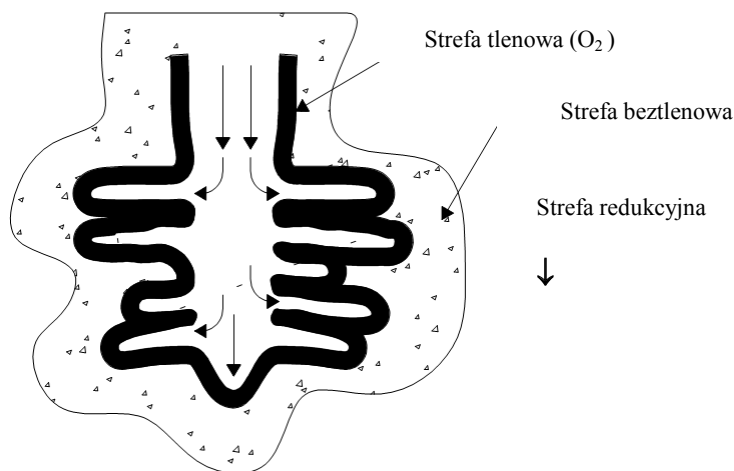
* Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45a, 15-351 Białystok, m.puchlik@pb.edu.pl

w obsłudze i eksploatacji. Naturalny wygląd tych systemów umożliwia wkomponowanie w istniejące otoczenie, a nawet podniesienie walorów estetycznych krajobrazu. Istnieją jednak różne poglądy na temat efektywności działania tego typu obiektów. Wiele osób uważa, że oczyszczalnie hydrofitowe nie zawsze działają prawidłowo, ponieważ często odprowadzają ścieki niedostatecznie oczyszczone. Stało się to przesłanką do podjęcia badań, których celem było określenie efektywności usuwania poszczególnych związków w przydomowej oczyszczalni ścieków oraz sprawdzenie, czy spełniają one wymogi Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzeniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [12,14]. Celem badań była ocena funkcjonowania oczyszczalni hydrofitowej z zastosowaniem biopreparatu Biosan KZ 2000 firmy Bio-Gen. Do badań wytypowano funkcjonującą od ponad 3 lat hydrofitową oczyszczalnię ścieków obsługującą 10 mieszkańców w miejscowości Waliły Dwór w województwie podlaskim.

1.1. CHARAKTERYSTYKA OCZYSZCZALNI HYDROFITOWEJ ZE ZŁOŻEM TRZCINOWYM

Oczyszczalnie hydrofitowe są wzorowane na systemach wprowadzanych w Europie Zachodniej i Ameryce Północnej określanych jako "constructed wetland". Praca w tych systemach stymuluje warunki hydrauliczne oraz siedliskowe naturalnych ekosystemów bagiennych. Słowo "wetland" oznacza teren, w którym przez znaczną część roku poziom wody utrzymuje się trochę powyżej terenu. W ten sposób wywołuje stan nasycenia gleby wodą oraz powoduje rozwój charakterystycznych gatunków roślin [9]. Początkowo trudności w dosłownym tłumaczeniu na język polski terminu "wetland" spowodowały wprowadzenie jak i jednoczesne stosowanie takich terminów jak oczyszczalnie hydrobotaniczne, wodno-roślinne, gruntowo-roślinne, trzcinowe, makrofitowe, korzeniowe, bagienne. Jednakże rozbieżność nazewnictwa zmusiła do wyboru jednej z dotychczas stosowanych nazw bądź przyjęcie nowej. Ze względu na to, iż podstawową rolę w tym procesie pełnią hydrofity, postanowiono przyjąć nazwę systemy (lub oczyszczalnie) hydrofitowe [9]. Pierwsze tego typu oczyszczalnie w Europie Zachodniej powstały na początku XX wieku. W Polsce pierwsze systemy hydrofitowe pojawiły się 80 lat później. Początkowo tego typu sposoby oczyszczania były wykorzystywane tylko jako drugi lub trzeci stopień oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych. Obecnie wykorzystywane są także do oczyszczania wód opadowych jak i kopalnianych oraz cieszą się coraz większą popularnością [3, 4]. W oczyszczalniach hydrofitowych wyróżnia się dwa główne systemy: z powierzchniowym przepływem ścieków oraz z podpowierzchniowym przepływem ścieków. W obu systemach podłoże gruntowe wyścielone jest nieprzepuszczalną folią bądź inną geomembraną, z zapewnieniem kontrolowanego odpływu ścieków [5, 9]. W systemach z powierzchniowym przepływem ścieków (Free Water Surface Flow - FWS), poziom ścieków jest utrzymywany ponad powierzchnią gruntu, a rośliny wyniesione

są ponad powierzchnię ścieków. Ścieki przepływają nad mułem dennym przy stosunkowo niewielkiej głębokości. W tym systemie rośliny mogą być nasadzone, lub zasiedlać się samorzutnie [5]. W systemach z podpowierzchniowym przepływem ścieków (Vegetated Submerged Bed - VSB), poziom ścieków znajduje się poniżej powierzchni gruntu i przepływa przez grunt lub pole żwirowe. Penetracja korzeni może odbywać się do dna złoża. Głębokość złoża wynosi zazwyczaj $0,6 \div 1,2$ m, jednakże ze względu na przemarzanie gruntu korzystne jest stosowanie złóż do 2 m [5, 8, 9]. Do wykonania oczyszczalni ze złożem roślinnym najchętniej i najczęściej stosowanymi roślinami są: trzcina (*Phragmites australis*) i wiklina (*Salix viminalis*). [3,11] Trzcina jest używana za względu na rozbudowany system kłączy i korzeni. Dzięki temu tlen z powietrza atmosferycznego dopływający do części podziemnych przez rozwiniętą w łodygach i liściach trzciny porowatą tkankę gazową tworzy wokół kłączy i korzeni lokalne mikrosfery, powstają warunki umożliwiające rozwój mikroorganizmów heterotroficznych biorących udział w przemianach biochemicznych doprowadzanych zanieczyszczeń. Uproszczony schemat warunków utleniająco-redukujących wokół kłączy makrofitów przedstawiony został na rysunku 1. Schemat własny na podstawie [9].



Rys. 1. Uproszczony schemat warunków utleniających- redukujących wokół kłączy makrofitów (np. trzciny) [9]

Trzcina wykazuje również dużą tolerancję na upały i mrozy. Wiklina jest natomiast rośliną wodolubną używaną ze względu na szybki przyrost biomasy, który wiąże się z intensywnym poborem związków biogennych. Roślinność taka nie wspomaga transportu tlenu do podłoża, jednakże jest przystosowana do wzrostu w środowisku bagiennym [9]. Oprócz trzciny i wikliny stosuje się również inne rośliny charakterystyczne dla ekosystemów bagiennych: pałka wodna (*Typha sp.*), sit (*Juncus sp.*), turzyca (*Carex*), kosaciec żółty (*Iris pseudocorus*) oraz wierzby krzewiaste (*Salix cinerea*) [10]. Hydrofity w naturalnych warunkach zasiedlają podmokłe łąki, bagna, strefy

przybrzeżne zbiorników wodnych. Najpopularniejszymi są makrofity zakorzenione w podłożu i wnoszące się pędami ponad zwierciadło wody. Dobrze rozwinięty system kłączy i korzeni roślin, rozprzestrzeniający się we wszystkich kierunkach w podłożu, korzystnie wpływa na równomierne przesączanie się ścieków. Obumierające kłącza i korzenie ulegają rozkładowi tworząc cylindryczne kanaliki i przestrzenie. Dzięki temu zwiększają i stabilizują przewodność hydrauliczną złoża. System ten stwarza również organiczne środowisko o rozbudowanej powierzchni, która jest zasiedlana przez mikroorganizmy biorące aktywny udział w oczyszczaniu ścieków. Rośliny w oczyszczalni hydrofitowej pełnią również funkcje pośrednie jak stabilizowanie powierzchni złoża i zabezpieczaniu przed erozyjnym działaniem wiatru. Są doskonałym siedliskiem dla fauny, a w szczególności ptaków. W warunkach zimowych, obumarłe rośliny pełnią funkcję izolacji termicznej, chroniąc materiał filtracyjny przed zamrażaniem [9]. Rozbudowany system kłączy i korzeni części podziemnych roślin makrofitowych - głównie trzciny, zapewnia ich intensywny wzrost. Produkcja biomasy części nadziemnych trzciny, w zależności od panujących warunków wynosi od 10 do 30 t s.m./ha/rok. Tak duży przyrost biomasy związany jest z intensywną transpiracją wody z systemu do atmosfery oraz akumulacją azotu i fosforu w tkankach roślin [7]. Akumulacja pierwiastków biogennych jakie rośliny mogą pobrać i zakumulować w swoich tkankach, zależy od gatunku rośliny, tempa wzrostu, zakresu tolerancji ekologicznej wobec różnych związków oraz od ogólnej kondycji roślin. Istotne są również czynniki abiotyczne jak odczyn (pH), temperatura, stężenie poszczególnych jonów, oddziaływanie synergiczne i antagonistyczne różnych pierwiastków oraz czynniki biotyczne - obecność patogenów, roślinożerców czy konkurentów [9]. Ilość pierwiastków biogennych, która akumuluje się na jednostkę powierzchni złoża, zależy od biomasy roślin i zawartości poszczególnych pierwiastków w ich tkankach. Kumulacja pierwiastków na jednostkę złoża może się różnić w kolejnych latach zależnie od czynników klimatycznych oraz jakości dopływających ścieków. Jednakże rośliny nie przetrzymują pierwiastków biogennych w swoich tkankach w sposób ciągły. Czas zatrzymania zależy od cyklu fenologicznego rośliny i modyfikujących go czynników biotycznych i abiotycznych. Główny ładunek zatrzymanych pierwiastków jest oddawany przez rośliny do środowiska pod koniec i po zakończeniu cyklu fenologicznego. Okres ten nie musi być identyczny każdego roku, gdyż może być modyfikowany przez czynniki klimatyczne [9]. Makrofity posiadają również zdolności do akumulacji metali ciężkich oraz wspomagają procesy ich sorpcji w podłożu ekosystemów hydrofitowych. Rośliny te mają rozwinięty mechanizm aktywnego (selektywnego) pobierania niektórych metali ciężkich. Najczęściej aktywnie pobierane są metale potrzebne do rozwoju roślin jak na przykład cynk i miedź. Pobieranie metali ciężkich zależy od postaci, w jakiej występują w środowisku oraz od odczynu i temperatury środowiska. Zawartość w roślinie zależy również od cyklu fenologicznego. Gatunki wieloletnie takie jak trzcina, wykazują zazwyczaj większą zawartość metali niż jednoroczne, mimo iż rosną w tym samym środowisku. Może nastąpić jednakże powrót metali cięż-

kich do środowiska. Następuje przede wszystkim wskutek rozkładu obumarłych części rośliny [7, 9].

Oczyszczalnie roślinne pracują przez cały rok, jednakże w zimie ich skuteczność może być nieco niższa i wynosić około 75-80% skuteczności letniej. Istnieje wiele obaw co do pracy oczyszczalni poza okresem wegetacyjnym roślin. W rzeczywistości procesy oczyszczania ścieków przebiegają w gruncie, przy udziale bakterii żyjących na korzeniach roślin [9].

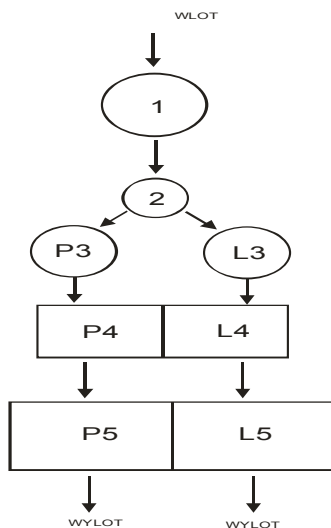
W zimnym klimacie biologiczne procesy mogą być nieco spowolnione. Dlatego projektując trzeba wziąć to pod uwagę i zaprojektować oczyszczalnie o nieco większej powierzchni [11].

2. TEREN BADAŃ

2.1. CHARAKTERYSTYKA OSADY WALIŁY-DWÓR

Waliły-Dwór jest osadą w Polsce położoną w województwie podlaskim, w powiecie białostockim, w gminie Gródek.

Wykonana oczyszczalnia jest przydomową oczyszczalnią ze złożem hydrofitowym o średnim przepływie $Q_{\text{dśrd}} = 1,2 \text{ m}^3/\text{d}$. Obiekt przeznaczony jest dla 10 osób stale mieszkających. Oczyszczalnia składa się z: osadnika gnilnego, studzienki rozdzielczej, dwóch równolegle połączonych osadników, dwóch pompowni, dwóch złóż, dwóch studzienek kontrolnych, odbiornika oczyszczonych ścieków oraz rur łączących wszystkie elementy. Ścieki wstępnie oczyszczano w osadnikach gnilnych. Ścieki z głównego osadnika gnilnego (1) o objętości $2,3 \text{ m}^3$ są rozdzielane za pomocą studzienki rozdzielczej (2) równomiernie do dwóch kolejnych osadników o objętości po $1,5 \text{ m}^3$ pracujących równolegle, z których następnie dwoma niezależnymi od siebie ciągami są dostarczane do dwóch pompowni (P4, L4). Ścieki z przepompowni przepływają na filtr hydrofitowy. Wykonano dwa identyczne filtry (pracujące równolegle) o podstawie kwadratu $4\text{m} \times 4\text{m}$ i wysokości złoża 90 cm każdy. Filtr gruntowo-roślinny usypany z 3 warstw: warstwa dolna (żwir $2 - 16 \text{ mm}$, miąższość 20 cm), warstwa środkowa (piasek $0,5 - 2 \text{ mm}$, 55 cm), warstwa górna drenażu (żwir $8 \div 16 \text{ mm}$), na których w lipcu 2011 roku nasadzono trzcinę pospolitą (*Phragmites australis*). Schemat blokowy oczyszczalni ścieków przedstawiono na rysunku 2 [2].



Rys. 2. Schemat oczyszczalni hydrofitowej [2]: 1 -osadnik gnilny, 2- studzienka rozdzielająca, P3-osadnik gnilny ciąg prawy, L3- osadnik gnilny ciąg lewy, P4- przepompownia ścieków ciąg prawy, L4-przepompownia ścieków ciąg lewy, P5-filtr gruntowo-roślinny ciąg prawy, L5- filtr gruntowo-roślinny ciąg lewy

3. METODYKA BADAŃ

Badania prowadzone są od listopada 2010 roku. W niniejszej pracy przeprowadzono analizę z okresu badań VI-VII 2013r. W trakcie całego okresu badawczego do osadnika gnilnego II ciągu co 14 dni dawkowano biopreparat Biosan KZ 2000 firmy Bio-Gen. W skład biopreparatu wchodzi odżywka startowa oraz odpowiednio zestawiona kompozycja niepatogennych mikroorganizmów o ściśle ukierunkowanym działaniu, powodującym rozkład oraz degradację szkodliwych substancji: amoniaku, azotynów, siarkowodoru, indolu, skatolu, merkaptanów, związków fosforu oraz innych jedno oraz wielowęglowych związków organicznych. Kompozyt mikrobiologiczny posiada zdolności wiązania metali ciężkich, kierowania pożądanymi procesami fermentacyjnymi, zmiany pH ścieków i płynnych odchodów oraz bardzo silnego hamowania rozwoju patogennych drobnoustrojów, a także niszczenia drogą enzymatyczną jaj oraz form przetrwalnikowych owadów i endopasożytów [15].

Biopreparat przeznaczony jest do: mikrobiologicznej obróbki ścieków i nieczystości w oczyszczalniach, lagunach, szambach, zbiornikach gnojówki i gnojowicy, mikrobiologicznej obróbki ścieków i nieczystości w innych obiektach i urządzeniach

o podobnej uciążliwości i obciążeniach oraz likwidacji przykrych zapachów i skażeń mikrobiologicznych w otoczeniu takich obiektów, a także do poprawy parametrów fizyczno-chemicznych i sanitarno-higienicznych zanieczyszczonych zbiorników oraz ujęć wodnych [12,]. Biopreparat ten stosuje się w ilości 20 gramów na 1 m³ ścieków lub przewidywanych nieczystości płynnych, co 14 dni [15,]. Drugi ciąg oczyszczalni pracował niezależnie bez dodatku preparatów wspomagających jako obiekt kontrolny. W celu oceny funkcjonowania oczyszczalni hydrofitowej z zastosowaniem biopreparatu pobierano próbki z obu ciągów: z osadnika gnilnego przed rozdzielaczem ścieków (1), osadników gnilnych za rozdzielaczem (2), przepompowni ściekowych (3) i odpływu ze złóż hydrofitowych (4). W pobranych próbkach ścieków zgodnie z obowiązującą metodyką oznaczano zawartość: ChZT, BZT₅, stężenie fosforanów (PO₄³⁻), azotu amonowego (NH₄⁺), azotu azotanowego (NO₃⁻).

4. WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Odnotowano wysokie usunięcie związków organicznych wyrażonych jako BZT₅ oraz ChZT, zmniejszenie stężenia azotu w postaci azotu amonowego, oraz fosforanów, co wskazuje na poprawne działanie oczyszczalni ścieków. Całkowity efekt usuwania fosforanów ze ścieków w okresie badawczym osiągnął w ciągu lewym 44,8%, zaś w ciągu prawym 58,6% (tab. 1). W żadnej z badanych próbek nie zaobserwowano wzrostu stężenia fosforanów. Brak wtórnego uwolnienia związków fosforu przez bakterie, świadczy o utrzymaniu warunków tlenowych podczas oczyszczania ścieków na złożu. Część związków fosforu została zasymilowana przez bakterie oraz rośliny, których rozrastający się system korzeniowy stanowi środowisko bogate w bakterie tlenowe i beztlenowe. Średni efekt oczyszczania na złożu dla BZT₅ wyniósł w ciągu lewym 87,6%, natomiast w ciągu prawym z dodatkiem biopreparatu 90,4%, zaś całkowity efekt w ciągu lewym 91,2% a w ciągu prawym 92,6%. Całkowity efekt dla ChZT wyniósł dla ciągu lewego 90,3% natomiast dla ciągu prawego 92,7% (tab. 1).

Wysoki procentowy efekt oczyszczania dla BZT₅, jak i ChZT świadczy o prawidłowym przebiegu oczyszczania ścieków z zanieczyszczeń organicznych, a osiągnięte wartości na odpływie do odbiornika odpowiadają wymogom w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [12, 14].

Jak podaje Sadecka i Myszograj [7, 13] w przypadku ścieków z terenów wiejskich należy się liczyć z innymi niż podaje literatura stężeniami zanieczyszczeń szczególnie w odniesieniu do zawartości związków biogenych. W przypadku analizy składu ścieków, należy pamiętać, że ulegają one ciągłym zmianom, co spowodowane jest dużą nierównomiernością wynikającą z trybu pracy czy też przyzwyczajeni ludzi korzystających z danej oczyszczalni.

Ścieki badane poddawane oczyszczaniu posiadają pH = 6,4-8, dlatego amoniak praktycznie w 95÷100% występuje w nich w postaci zjonizowanej NH_4^+ . Ścieki komunalne zawierają azot organiczny nierozkładalny biologicznie w ilości około 2 mgN/m^3 . Pozostaje on w takiej formie i ilości w ściekach oczyszczonych [6]. Organiczne związki azotu ulegają procesowi amonifikacji już podczas dopływu na oczyszczalnię. Sprzyjające warunki dla procesu nityfikacji (dobre natlenienie ścieków, pH zbliżone do 7), podczas przepływu ścieków przez złożo hydrofitowe, przyczyniły się do usunięcia azotu amonowego w ciągu lewym w 81,3% oraz w ciągu prawym z zastosowaniem biopreparatu w 87,6% (tab. 1). Za sprawą mikroorganizmów, które mogą asymilować azot jedynie w formie nieorganicznej, zaś łatwo przyswajalną dla nich formą jest amoniak. O aktywności bakterii *Nitrosomonas* i *Nitrobacter* świadczy nie tylko ograniczenie ilości azotu amonowego w odpływających ściekach, ale również wzrost stężenia azotanów w końcowym punkcie pomiarowym (po złożach). Biorąc pod uwagę fakt, iż bakterie heterotroficzne w walce o substraty wypierają bakterie nityfikacyjne, można założyć, że znaczna część ładunku organicznego została usunięta na złożu hydrofitowym.

Tabela 1. Parametry ścieków podczas procesu oczyszczania w przydomowej oczyszczalni ścieków ze złożem hydrofitowym

Parametr Próbka	BZT ₅ mgO ₂ /dm ³		ChZT mgO ₂ /dm ³		N-NH ₄ ⁺ mgN/dm ³		N-NO ₃ ⁻ mgN/dm ³		P-PO ₄ ³⁻ mgP/dm ³	
ścieki surowe	<u>420-505</u> 423		<u>600-864</u> 720		<u>54-119</u> 95		<u>0,1- 8,4</u> 2,7		<u>17-52</u> 29	
ciąg	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
ścieki oczyszczone	<u>15-85</u> 33	<u>5-65</u> 27	<u>25-84</u> 55	<u>24-125</u> 56	<u>3-27</u> 12	<u>3-5</u> 3,7	<u>0,5-65</u> 23	<u>3-27</u> 20	<u>6-47</u> 16	<u>2-27</u> 12

min-max

średnia

5. WNIOSKI

Analiza wykonanych pomiarów oraz obliczeń pozwala na następujące stwierdzenia:

1. Biopreparat korzystnie wpływa na efekt oczyszczania ścieków w oczyszczalni hydrofitowej.
2. Średnia efektywność usuwania zanieczyszczeń dla każdego z badanych parametrów jest lepsza w ciągu technologicznym prawym z dodatkiem biopreparatu niż dla ciągu technologicznego lewego bez dodawanego biopreparatu.

3. Oczyszczalnia ścieków usuwa zanieczyszczenia na bardzo wysokim poziomie. Wartości związków organicznych wyrażonych w BZT₅ oraz ChZT są zmniejszone w około 92%.

LITERATURA:

- [1] BRZOSTOWSKI N., HAWRYŁYSZYN M., Karbowski D., PANICZKO S., *Przydomowe oczyszczalnie ścieków: poradnik*, Centrum Zielonych Technologii, Białystok 2008.
- [2] IGNATOWICZ K., PUCHLIK M., *Wpływ biopreparatu Biosan kz 2000 na efektywność oczyszczania ścieków z przydomowej oczyszczalni ze złożem hydrofitowym*, Gaz Woda i Technika Sanitarna-T, nr 6 (2012), s. 251-253.
- [3] HEIDRICH Z., *Przydomowe oczyszczalnie ścieków: poradnik*, COIB, Warszawa 1998.
- [4] HEIDRICH Z. i in., *Sanitacja wsi*. Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa 2008.
- [5] HEIDRICH Z., WITKOWSKI A., *Urządzenia do oczyszczania ścieków. Projektowanie, przykłady obliczeń*. Wydawnictwo Seidel – Przywecki.
- [6] KALINOWSKA E., BONAR G., DUMA J., *Zasady i praktyka oczyszczania ścieków*. Wyd. LEMTECH Konsulting, Kraków, 2005.
- [7] MYSZOGRAJ S., *Zmiany ilościowe i jakościowe ścieków dopływających do małych oczyszczalni., Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych*, Zielona Góra, Tom 2/ 2008.
- [8] Norma DIN 4261. Kleinkläranlagen, Juni 1994.
- [9] OBARSKA-PEMPKOWIAK H., GAJEWSKA M., WOJCIECHOWSKA E.; *Hydrofitowe oczyszczanie wód i ścieków*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
- [10] PRICE T., PROBERT D.; *Role of constructed wetlands in environmentally – sustainable developments*, Applied Energy Department, Wielka Brytania, Uniwersytet Cranfield, Bedford 1997.
- [11] ROSEN P., *Przydomowe oczyszczalnie ścieków COIB*, Warszawa 2002.
- [12] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 24.07.2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. (Dz. U. Nr 137/2006, Poz. 984).
- [13] SADECKA Z., *Oczyszczanie ścieków z małych miejscowości., Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych*, Zielona Góra, Tom2/2008.
- [14] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska (Dz.U. nr 129, poz. 902, z późniejszymi zmianami).
- [15] <http://www.bio-gen.pl/pl/biosan-kz>, 2014.

ASSESSMENT OF THE EFFECTIVENESS HOUSEHOLD SEWAGE TREATMENT PLANT

Technological wetland system is part of a biological treatment trough soil-reed bed. Innovation is the entry of two independent purification trains, where in one of is additionally dosed biopreparat. Wetland provides high removal of organic compounds expressed as BOD₅ and COD, as well as a reduction in the concentration of ammonia nitrogen and phosphates. This indicates the high-performance sewage treatment plant.

Monika PUCHLIK, Katarzyna IGNATOWICZ*

PORÓWNANIE WYBRANYCH ROZWIĄZAŃ PRZYDOMOWYCH OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW

Każdy obiekt mieszkalny lub użyteczności publicznej musi mieć rozwiązany problem odprowadzenia ścieków. W większych skupiskach ludności, gdzie funkcjonuje rozwinięta infrastruktura, ścieki z wewnętrznych instalacji płyną do zbiorowej kanalizacji miejskiej lub gminnej. Różne rozwiązania stosowane są do budowy rozproszonej: mała osada, budynek gospodarczy, kolonia, leśniczówka oraz hotele na obrzeżach miasta. Jeśli nie ma możliwości doprowadzenia kanalizacji zbiorczej, pozostają do wyboru dwa rozwiązania: gromadzenie ścieków w szczelnych zbiornikach, tzw. szambach lub oczyszczanie ich we własnym zakresie. Z uwagi na ograniczoną pojemność szamba, ich użytkowanie wiąże się z dużymi kosztami wielokrotnego wywożenia nieczystości. Rozwiązaniem dla takich obszarów jest budowanie przydomowych oczyszczalni ścieków, które mogą obsługiwać na przykład jedno gospodarstwo lub kilka położonych obok siebie. Przydomowe oczyszczalnie ścieków są coraz tańsze, a przy tym równie skuteczne.

1. WSTĘP

Problem kanalizacji terenów niezurbanizowanych dotyczy głównie ludności mieszkającej na terenach wiejskich. Założenie wspólnej sieci kanalizacyjnej na tych obszarach spotyka na swojej drodze wiele problemów. Głównymi są zagospodarowanie przestrzenne i nakłady pieniężne. Najczęstszym rozwiązaniem tych problemów jest stosowanie przez indywidualne gospodarstwa zbiorników bezodpływowych. Rozwiązanie to wiąże się z wysokimi kosztami eksploatacji. Na koszty składa się cena za wywóz ścieków przez tabor asenizacyjny oraz oczyszczenie ścieków przez oczyszczalnie ścieków.

Alternatywą dla tego typu rozwiązania są przydomowe oczyszczalnie ścieków. Stają się one coraz bardziej popularne na terenie naszego kraju. Zachętą do wyboru takiego sposobu oczyszczania ścieków są dotacje wspomagające finansowo inwestorów. Kolejnym pozy-

* Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45a, 15-351 Białystok, e-mail m.puchlik@pb.edu.pl, k.ignatowicz@pb.edu.pl

tywnym aspektem wiążącym się z budową „przydomówki” są niskie koszty eksploatacji, które sprawiają, że pieniądze włożone w budowę oczyszczalni zwracają się w przeciągu kilku lat. Duże zapotrzebowanie na te rozwiązanie mobilizuje firmy zajmujące się projektowaniem i wykonawstwem przydomowych oczyszczalni ścieków do powstawania kolejnych typów przydomowych oczyszczalni ścieków. Ze względu na konkurencję firmy przysięgają się w atrakcyjnościach cenowych związanych z wykonawstwem. Szeroka gama typów oczyszczalni pozwala na dobranie optymalnego rozwiązania dla indywidualnego klienta. Powierzchnia działki, warunki glebowe, poziomy wód gruntowych oraz odbiornik oczyszczonych ścieków wpływają decydująco na wybór przydomowej oczyszczalni ścieków. Celem pracy było porównanie stosowanych w praktyce rozwiązań przydomowych oczyszczalni ścieków wybranych firm, zgodnie z danymi zawartymi w kartach katalogowych producenta.

2. CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH WARIANTÓW PRZYDOMOWYCH OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW

Przydomowa oczyszczalnia ścieków to doskonała alternatywa dla rozwiązania powszechnie znanego jako szambo, które znalazło zastosowanie w przypadku braku kanalizacji zbiorczej. Przydomowa oczyszczalnia ścieków jest urządzeniem, które oczyszcza ścieki i pozwala na odprowadzenie ich w stanie oczyszczonym do gruntu [11]. Przydomówki mają zastosowanie we wszelkiego rodzaju obiektach wytwarzających ścieki bytowe: domach jednorodzinnych, szkołach, hotelach, zajazdach, stacjach benzynowych, biurach, campingach, ośrodkach wypoczynkowych [11].

Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Infrastruktury z 13 sierpnia 2013r. w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie, zbiorniki bezodpływowe mogą być stosowane tylko na działkach budowlanych, gdzie nie ma podłączenia do sieci kanalizacyjnej bądź nie ma takiej możliwości [12]. Oczyszczanie ścieków bytowych zachodzi w dwóch fazach: faza pierwsza - składa się z oczyszczania ścieków za pomocą bakterii beztlenowych (podczyszczanie), faza druga - składa się z oczyszczania ścieków za pomocą bakterii tlenowych (doczyszczanie). Odpowiednio dobrany system oczyszczania ścieków, warunkuje prawidłową pracę oraz efektywne działanie oczyszczalni. Wyboru rozwiązania należy dokonać uwzględniając głównie następujące elementy: ilość odprowadzanych ścieków, co jest związane z liczbą stałych mieszkańców, rodzaj gleby (w której oczyszczalnia zostanie zainstalowana), warunki wodne (istniejące wody gruntowe i ujęcia wodne), topografia terenu, aspekt ekonomiczny oraz zdrowotny [10, 11].

Drenażowa oczyszczalnia ścieków jest prostym rodzajem oczyszczalni ścieków. Dopływem są ścieki odpływające z budynku do osadnika gnilnego. W szczególnych przypadkach przed osadnikiem znajduje się separator tłuszczów. Po wstępnym pod-

czyszczeniu ścieki są równomiernie rozprowadzane do poszczególnych nitek drenażowych za pomocą studzienki rozdzielającej. Następnie ścieki są rozsączone do gruntu, gdzie następuje doczyszczanie tlenowe. Wszystkie dreny mogą łączyć się rurą zbierającą i studzienką zbierającą, której zadaniem jest napowietrzanie wszystkich drenów. Mogą istnieć także rozwiązania, w których każda nitka drenażowa posiada własną studzienkę napowietrzającą.

W przypadku ryzyka związanego z wystąpieniem niskich temperatur zaleca się dodatkowo zabezpieczyć rurę przez ocieplenie (np. poprzez wykonanie obsypki żużlem, bądź innym materiałem o dobrych właściwościach izolacyjnych). Najczęściej do domów jednorodzinnych stosuje się rury PVC o średnicy 100-110 mm [4].

Oczyszczalnie z filtrem piaskowym - stosowane są w przypadku zbyt przepuszczalnego lub nieprzepuszczalnego gruntu. Pierwszym elementem takiego rozwiązania jest osadnik gnilny, w którym następuje I faza oczyszczania. Następnie ścieki przepływają grawitacyjnie, bądź są przetłaczane przez przepompownię na filtr piaskowy. Na filtrze piaskowym ścieki są równomiernie rozprowadzane poprzez drenaż rozsączający. Następuje tu II faza oczyszczania – biologiczny (doczyszczanie). Na żwirze, który stanowi główne wypełnienie filtra, rozwijają się bakterie tlenowe i beztlenowe oraz inne mikroorganizmy, które są odpowiedzialne za proces doczyszczania. Warstwa filtracyjna jest uszczelniona warstwą gruntu trudno przepuszczalnego lub folią. Przefiltrowane ścieki są odprowadzane przez dreny zbierające do studni zbiorczej, a stamtąd do odbiornika. Mogą one być wykorzystywane do celów gospodarczych - np. do, podlewania trawników. Wody tego typu nie mogą być używane do podlewania upraw warzywnych. Oczyszczone ścieki można odprowadzać do studni chłonnej, drenażu rozsączającego lub wód powierzchniowych. Długość nitek drenażowych jest o 50-60% krótsza, niż drenażu stosowanego jako metoda doczyszczania ścieków. Stopień oczyszczania ścieków w filtrze piaskowym jest nieco wyższy, niż w przypadku drenażu rozsączającego. Tego typu rozwiązanie gwarantuje obniżenie BZT₅ oraz zawiesin. Usunięcie fosforu, które w początkowej fazie oczyszczania następuje bardzo efektywnie, z biegiem czasu maleje [4].

Oczyszczalnie gruntowo-roślinne są obiektami, które można określić jako sztuczne ekosystemy bagienne. Ścieki oczyszczane są poprzez zachodzące procesy biochemiczne oraz filtrację. Za wysoką efektywność oczyszczania ścieków odpowiada między innymi złożony kompleks, w którym istotną rolę odgrywają rośliny, zastosowane podłoże mineralne i organiczne oraz duża różnorodność gatunkowa mikroorganizmów. Rośliny odgrywają podwójną rolę: ich korzenie i kłącza spulchniają piasek oraz doprowadzają powietrze do złoża, przez które przesączają się ścieki [4,5].

W Polsce najczęściej stosowane są oczyszczalnie z przepływem podpowierzchniowym, różniące się między sobą głównie rozwiązaniami związanymi ze składem poszczególnych warstw w filtrze gruntowo-roślinnym oraz składem gatunkowym nasad roślinnych [4].

Złoża biologiczne - są to urządzenia, w których do oczyszczania ścieków wykorzystuje się naturalne, tlenowe procesy rozkładu biochemicznego zanieczyszczeń przebiegające na specjalnym wypełnieniu [4]. Zasadniczym elementem złoża jest specjalne wypełnienie, na powierzchni którego rozwija się błona biologiczna (zespół mikroorganizmów składający się głównie z bakterii biorących zasadniczy udział w oczyszczaniu ścieków). Złoża biologiczne mogą być umieszczone w zbiorniku o konstrukcji i wielkości zbliżonej do osadnika gnilnego. Wypełnieniem złoża może być: tłuczeń, kamień polny, torf lub kształtki z tworzyw sztucznych. Oczyszczalnię taką można wykonać we własnym zakresie lub zakupić gotowe elementy produkowane przez różnych producentów. Ścieki powinny być równomiernie rozprowadzane (najczęściej dzieje się to poprzez zastosowanie rury z nacięciami, bądź tarczy robryzowej). Ścieki od góry przesączają się powoli przez złoże. Bakterie oraz inne mikroorganizmy, które rozwijają się na różnych warstwach (głębokościach) złoża, usuwają zanieczyszczenia zawarte w ściekach.

Drugi rodzaj złoża biologicznego, to złoże zanurzone zwane też tarczowym lub obrotowym. Złoże zanurzone polecane są szczególnie dla obiektów, gdzie występują duże nierównomierności zrzutu ścieków a ścieki zawierają dużą ilość zawieszin.

Po doczyszczaniu na złożu, oczyszczone ścieki mogą być odprowadzane do środowiska. Podobnie jak w przypadku oczyszczalni z filtrem piaskowym i filtrem gruntowo-roślinnym, może to być wyprowadzenie do gruntu lub wody [4, 5].

Oczyszczalnia z komorą osadu czynnego – w której to, dzięki mikroorganizmom tlenowym przebiegają procesy oczyszczania. Przy pierwszym uruchomieniu inicjuje się powstanie mikroorganizmów (kłaczków osadu) poprzez zastosowanie specjalnych biopreparatów [4]. Budowa tego rodzaju oczyszczalni jest zbliżona do oczyszczalni ze złożem biologicznym. W pierwszej fazie następuje podczyszczenie ścieków w osadniku gnilnym. Następnie ścieki przepływają do drugiego zbiornika. Składa się on z dwóch komór: komory osadu czynnego i osadnika wtórnego. W nim następuje drugi etap doczyszczania ścieków.

W odróżnieniu od wcześniej opisywanych rozwiązań mikroorganizmy odpowiedzialne za rozkład zanieczyszczeń zawartych w ściekach, nie osiadają na żadnym podłożu, lecz unoszą się swobodnie w zbiorniku zwanym komorą reakcji - jest to inna nazwa komory osadu czynnego. Dla zapewnienia prawidłowego funkcjonowania tego typu rozwiązań niezbędny jest stały dopływ tlenu. W tym celu w zbiorniku, w którym zaszczipione zostały kłaczkosy osadu, montuje się na dnie specjalne membrany, przez które pompa napowietrzająca dostarcza tlen. Takie rozwiązanie oprócz napowietrzenia samych ścieków, powoduje stałe unoszenie się kłaczków osadu. Zapewnia to bardzo wysoką skuteczność usuwania zanieczyszczeń zawartych w ściekach. Następnie ścieki przepływają do drugiej komory - osadnika wtórnego. W prawidłowo funkcjonującej oczyszczalni powierzchnia i ilość kłaczków osadu czynnego wzrasta, dlatego jego nadmiar jest zwracany pompką recyrkulacyjną do osadnika wstępnego, z którego z kolei okresowo jest usuwany.

Osad powinien zostać poddany odpowiednim procesom unieszkodliwiania i przeróbki. Oczyszczone ścieki mogą być bezpośrednio odprowadzane do wód lub gleby poprzez drenaż bądź studnię chłonną.

Oczyszczalnie z osadem czynnym charakteryzują się wysoką sprawnością w zakresie usunięcia rozpuszczonych substancji organicznych, nieopadalnych zawiesin i cząstek koloidalnych. W znacznym stopniu zmniejszana jest też zawartość w ściekach wirusów, bakterii i innych organizmów żywych. Gorsze efekty uzyskuje się, jeżeli chodzi o usuwanie rozpuszczonych substancji nieorganicznych (formy azotu i fosforu). Mimo tego, iż oczyszczalnia z osadem czynnym charakteryzuje się wysoką sprawnością, to jej istotną wadą jest duża wrażliwość na nierównomierności dopływu ścieków i ich skład, a także na okresowe braki prądu (przerwy w pracy pomp i dmuchaw napowietrzających) [4, 5].

3. PORÓWNANIE PRZYDOMOWYCH OCZYSZCZALNI STOSOWANYCH W PRAKTYCE

3.1. ZESTAWIENIE Z DRENAŻEM ROZSĄCZAJĄCYM

Firma Centroplast stosuje technologię oczyszczalni typu Ekocent opartą na dwufazowym oczyszczaniu w zbiorniku i na drenażu rozsączającym. W osadniku gnilnym w procesie fermentacji związki organiczne zawarte w osadach rozkładają się na związki mineralne, wodę i gaz. Dzięki czemu na wylocie zbiornika uzyskujemy ciecz na tyle oczyszczoną by móc ją odprowadzić do gruntu poprzez układ rowów drenażowych z odpowiednim wypełnieniem. Wypełnienie w systemach drenażowych stanowią materiały takie jak: żwir, keramzyt, tunele drenażowe i inne. Na wypełnieniu będącym ostatecznym procesem oczyszczania następują procesy tlenowe gwarantujące dalszy rozkład związków organicznych. W efekcie do gruntu przenikają ścieki oczyszczone [6]. Rozpatrywanym modelem będzie Ekocent 2000 z przeznaczeniem dla 5 osób [6].

Firma Sotralentz zajmuje się produkcją przydomowych oczyszczalni ścieków składających się z osadnika gnilnego z wbudowanym filtrem oraz drenażu rozsączającego. Model oczyszczalni warunkuje równoważna liczba mieszkańców (RLM), na którą dobiera się typ osadnika gnilnego. Rozpatrywany będzie wariant ze zbiornikiem Epubloc 2000, do 5 mieszkańców [13].

Firma Ekodren natomiast w ofercie posiada ogromny wybór przydomowych oczyszczalni ścieków z modułem IN-DRAN (Moduł IN-DRAN zastępuje tradycyjną warstwę rozsączającą z tłuczni, zapewniając ok. 10 krotnie większą powierzchnię dla rozwoju błony biologicznej. Oczyszczalnia ścieków z modułami IN-DRAN składa się z osadnika gnilnego oraz pojedynczej rury rozsączającej ułożonej na modułach IN-DRAN [8].

Tabela 1 pokazuje zestawienie 3 wybranych modeli przydomowej oczyszczalni ścieków z drenażem rozsączającym, aby porównanie było prostsze a zarazem bardziej trafne, wybrane modele są dla tej samej wartości RLM - 5 (liczby mieszkańców). Porównanie obejmują model Ekocent 2000, polskiej firmy CENTROPLAST; model 4M francuskiej marki SOTRALENTZ oraz szwedzką IN-DRAN K64 firmy EKODREN [8].

Tabela 1. Zestawienie systemów oczyszczalni z drenażem rozsączającym

Firma		CENTROPLAST	SOTRALENTZ	EKODREN
Model		Ekocent 2000	4M	IN-DRAN K64
Pochodzenie		Polska	Francja	Szwecja
Cena		3 600 zł	3 699 zł	6 500 zł
Roczna eksploatacja		90 zł	120 zł	100 zł
Potrzebna powierzchnia		56 m ²	34 m ²	65 m ²
Liczba mieszkańców		5	5	5
Przepustowość		0,75 m ³ /dobę	0,6 m ³ /dobę	0,75m ³ /dobę
Osadnik gnilny	Model	OGK 2000	EPURBLOC 2000	SA 2000ce
	Materiał	HDPE	PE-HD	PE
	Pojemność	2 m ³	2 m ³	2 m ³
	Waga	150 kg	100 kg	120 kg
	Opróżnienia na rok	1	1	1
Drenaż	Materiał	PVC	PVC	PVC
	Liczba nitek	3	3	6
	Długość łączna	40 m	32 m	45 m
Stopień oczyszczenia	BZT ₅	92%	95%	98%
	Zawiesina	92%	95%	98%
	Azot ogólny	40-50 %	40-60%	45-55%
	Fosfor ogólny	50-70%	50-80%	55-75%

Koszty systemu w pierwszych dwóch przypadkach są bardzo zbliżone, oscylują w granicy 3600 zł, zaś system IN-DRAN K64 okazał się najdroższy z przedstawionych, aż o różnicę prawie 3000 zł. Cena jest ważnym warunkiem brany pod uwagę podczas wyboru oczyszczalni.

W przypadku zajmowanej powierzchni najlepiej wypadł model od SOTRALENTZ-a mieszcząc się na 34 m² posiadając jednocześnie najkrótszy drenaż, co jest bardzo przychylne dla gospodarzy o mniejszej działce gdzie powierzchnia odegra sporą rolę. Zaś najgorzej wypadł IN-DRAN K64.

Przyjmując wartość 150 litrów ($0,15 \text{ m}^3$) za dzienny wynik wytwarzania ścieków przypadający dla jednej osoby, praktycznie wszystkie opcje mają prawidłowy przepływ.

Porównując materiał wykonania, warto zastanowić się nad PE-HD jest to polietylen o dużej gęstości, ma większą wytrzymałość mechaniczną oraz większa odporność chemiczna w porównaniu z PE.

Jak można zauważyć po stopniu oczyszczenia ścieków, ilość oraz długość nitek drenażowych nie wpływa na lepszą efektywność oczyszczania. Ze względu na stopień oczyszczania najlepiej zaprezentował się model 4M od SOTRALENTZ.

3.2. ZESTAWIENIE ZE ZŁOŻEM BIOLOGICZNYM

W oczyszczalni typu AT firmy AquaClear ścieki dopływają poprzez kosz na skratki, gdzie dochodzi do biologicznego usuwania azotu oraz są wytwarzane warunki do częściowego usuwania fosforu. W tej części dochodzi również do mechanicznego podczyszczenia dopływających ścieków i rozkładu stałych zanieczyszczeń. Dalej ścieki grawitacyjnie wpływają do napowietrzanej przestrzeni z niskoobciążonym osadem czynnym gdzie dochodzi do biologicznej degradacji organicznych zanieczyszczeń oraz nityfikacji azotu amonowego. Powietrze do systemu napowietrzania, który składa się z drobnych pęcherzyków, dostarcza kompresor umieszczony poza reaktorem. Następnie ścieki separowane są od osadu czynnego, po czym oczyszczone ścieki wypuszcza się do cieku wodnego, gruntu, lub recykluje. Osad czynny z dna osadnika wtórnego zwracany jest do części beztlenowej [2].

Firma Bioires zajmuje się produkcją przydomowych oczyszczalni ścieków ze złożem biologicznym – hybrydowa oczyszczalnia Traidenis NV. Jej praca oparta jest na technologii niskoobciążonego osadu czynnego i złoża biologicznego. Polega na oczyszczaniu ścieków poprzez bakterie tlenowe i mikroorganizmy, przy równoczesnym intensywnym napowietrzaniu ścieków. Oczyszczalnia składa się ze zbiornika w kształcie stożka wykonanego z włókna szklanego i żywicy poliestrowej stanowiącego obudowę zewnętrzną. Wewnątrz obudowy znajduje się drugi zbiornik bez dna o mniejszej średnicy, zwężający się ku dołowi. Wzajemny układ obydwu zbiorników nieruchomych względem siebie powoduje powstanie dwóch komór. Pierwsza z nich, znajdująca się w środku zbiornika wewnętrznego to komora napowietrzania. Druga, zawarta w przestrzeni pomiędzy zbiornikami to strefa klarowania cieczy działająca jako osadnik wtórny [3].

Oczyszczalnia biologiczna typu BIO-HYBRYDA firmy Ekopol pracuje na trójkomorowym, przepływowym zbiorniku wyposażonym w fluidalne, aktywne, samooczyszczające się złożo biologiczne, niskoobciążony osad czynny oraz układ napowietrzania drobno pęcherzykowego. System ten łączy pozytywne cechy złoża biologicznego i osadu czynnego, eliminując przy tym wady oczyszczalni opartych wyłącznie na technologii osadu czynnego. W przypadku tej technologii w zbiorniku

zachodzą obie fazy oczyszczania ścieków: tlenowa i beztlenowa co sprawia, że skuteczność oczyszczalni jest bardzo wysoka. Dodatkowo zaletą oczyszczalni jest fakt, że ścieki oczyszczone można odprowadzić bezpośrednio do rowu, rzeki, studni chłonnej czy też wykorzystać ją np. do nawadniania ogrodu [9].

Tabela 2 przedstawia porównanie 3 modeli z różnych firm przydomowych oczyszczalni ścieków z wykorzystaniem złoża biologicznego, kolejno firmy Aqua Clear, BIOIRES oraz EKOPOL. Modele dobrane na podobną wartość RLM 4-5, w celu uzyskania lepszego porównania.

Tabela 2. Zestawienie systemów oczyszczalni ze złożem biologicznym

Firma		AquaClear	BIOIRES	EKOPOL
Model		AT 6	Traidenis NV-1	BIO-HYBRYDA2500
Cena		6 700 zł	9 700 zł	7 300 zł
Materiał		PP	GRP	GRP
RLM		4	4	5
Przepustowość		0,8 m ³ /d	0,8 m ³ /d	0,9 m ³ /d
Moc dmuchawy		53 W	60 W	51 W
Zużycie energii		0,9 kWh/d	1,4 kWh/d	0,6 kWh/d
Powierzchnia		6 m ²	4 m ²	8 m ²
Ładunek BZT ₅		0,36 kg/d	0,26 kg/d	0,4 kg/d
Stopień oczyszczenia	CHZT	88%	84%	86%
	BZT ₅	97%	92%	97%
	Zawiesina	94%	91%	92%

Konfrontując rozwiązania pod względem ceny jaką należy za dany system zapłacić model Traidenis NV-1 jest najdroższym w zestawieniu, z sporą różnicą ok. 2500 zł. W dwóch przypadkach materiałem był GRP - żywica poliestrowa wzmocniana włóknem szklanym, bardzo lekki materiał. Wartość przepustowości bardzo zbliżona w każdym przypadku.

Moc dmuchawy największa okazała się w modelu Traidenis NV-1, co za tym idzie, największe zużycie energii elektrycznej czyli dodatkowe choć niewielkie to koszty. Ten typ oczyszczalni zajmuje niewielką powierzchnię, rekompensuje to ceną. Obniżenie CHZT oraz zawiesiny najsprawniej następuje w AT6, natomiast w jedna-

kowo dobrym stopniu można uzyskać zmniejszenie BZT₅ w AT 6 i BIO-HYBRYDA 2500.

3.3. ZESTAWIENIE Z OSADEM CZYNNYM

Firma Conplast oferuje trzy rodzaje oczyszczalni ścieków mechaniczno-biologicznej opartej na metodzie osadu czynnego. Do porównania został wybrany model Bioekocent 3300 dla 5 mieszkańców [6]. Technologia wykorzystuje naturalne procesy biologiczne zachodzące w trzech fazach w układzie oczyszczalni ścieków. Każdy realizowany jest w oddzielnych komorach, gdzie w procesie naprzemiennego tlenowego i beztlenowego środowiska następuje całkowite biologiczne oczyszczenie ścieków [6].

Firma AQUAECO posiada w swojej ofercie dwa rodzaje przydomowych oczyszczalni ścieków w których wykorzystywany jest osad czynny. System wybrany do porównania do AS 1. Kompaktowa oczyszczalnia ścieków AS 1 działa w oparciu o proces oczyszczania biologicznego (CBR) z wykorzystaniem osadu czynnego (w odróżnieniu od procesu SBR oczyszczanie zachodzi w sposób ciągły) [1].

Oczyszczalnia biologiczna typu KiwiTreat™ – CONPLAST z osadem czynnym, jest jedynym takiego rodzaju typem oczyszczalni produkowanym przez markę CONPLAST. Wydajność nominalna zestawu podstawowego umożliwi wygodne użytkowanie w budynkach do 15 mieszkańców. Używając urządzenia napowietrzające KiwiTreat International można wykonać oczyszczalnie ścieków dla małych osiedli, szkół, stacji benzynowych, hoteli czy pensjonatów [7].

Tabela 3 przedstawia dane wybranych przydomowych oczyszczalni ścieków z osadem czynnym, mianowicie BioEkocent 3300 firmy Centropplast; AS1 marki AQUAECO oraz model KiwiTreat Conplast'u. Typy systemów zostały dobrane w taki sposób, aby można było je ze sobą łatwo porównać – na podobną wartość RLM 5-6.

Zakładając, że jedna osoba wytwarza dziennie ilość ścieków równą 0,15m³/d przepustowość jest prawidłowa dla pierwszych dwóch modeli, poza KiwiTreat. Jest ona nieco mniejsza, przy większej planowanej liczbie osób nie powinno to wpływać negatywnego na efekt pracy osadnika. Systemy te zajmują niewiele miejsca, wielkość potrzebnego terenu zależy od ilości i wielkości posadowionych na działce zbiorników. Zbiorniki wielokomorowe są ekonomiczniejsze pod względem zajmowanego terenu względem pojedynczych kilku oddzielnych. Po stopniu oczyszczenia można stwierdzić, że oczyszczalnie mają wysoką sprawność oczyszczania, rodzaj zbiornika nie wpływa na końcowy efekt.

Tabela 3. Zestawienie systemów oczyszczalni z komorą osadu czynnego

Firma		Centroplast	AQUAECO	Conplast
Model		BioEkocent 3300	AS1	KiwiTreat
Przepustowość oczyszczalni		0,75 m ³ /d	0,9 m ³ /d	1,6 m ³ /d
RLM		5	6	15
Powierzchnia zabudowy		4,5 m ²	5,5 m ²	7 m ²
Stopień oczyszczania	Zawiesina	95%	96,40%	nie więcej niż 30 mg/l
	BZT ₅	95%	97,30%	nie więcej niż 20 mg/l
Cena		7 550 zł	8 100 zł	9 450 zł
Roczny koszt eksploatacji		200 zł	250 zł	270 zł

4. PODSUMOWANIE

Porównując zestawienia różnych typów oczyszczalni z tabel, można stwierdzić, że na rynku jest duży wybór rozwiązań przydomowych oczyszczalni ścieków i podjęcie wyboru, który system będzie odpowiedniejszy nie jest wcale łatwe. Zależą głównie od ilości mieszkańców, ilości produkowanych ścieków, dostępnej powierzchni działki, poziomu nierówności w dopływie ścieków, warunków glebowych oraz budżetu.

Zwracając uwagę na ceny, można zauważyć że rozwiązanie z drenażem rozsączającym względem oczyszczalni ze złożem biologicznym czy komorą osadu czynnego, jest 2-3 razy tańsze. Opcja z filtrem piaskowym również należy do tańszych rozwiązań. dobre rozwiązanie dla osób dla których aspekt finansowy stanowi ważny element.

Roczne koszty eksploatacji w przypadku oczyszczalni ścieków nie są duże, a wręcz nieodczuwalne. Do takich kosztów zaliczyć można między innymi biopreparaty (około 50 zł opakowanie na pół roku), zużycie energii elektrycznej (około 60zł rocznie) czy czyszczenie osadników gnilnych (około 100zł rocznie). Przykładowo w przypadku szamba wywóz nieczystości odbywa się co dwa tygodnie. Konieczność podłączenia zasilania do przydomowej oczyszczalni jest obowiązkowa w przypadku rozwiązania z komorą osadu czynnego, stąd duża wrażliwość na brak prądu.

Następnym ważnym aspektem jest wielkość działki na której ma powstać oczyszczalnia. System z drenażem rozsączającym mimo swojej znacznie niższej ceny wymaga największej przestrzeni pod zabudowę, nawet 5-10 razy więcej zajmowanego terenu, również opcja z filtrem piaskowym czy gruntowo-roślinnym zajmuje sporo miejsca Na terenie gdzie jest instalacja drenażu nie wolno poruszać się pojazdami czy sadzić rośliny. Przy

rozwiązaniu filtra gruntowo-roślinnego, można wykorzystać go jako element dekoracyjny. Minusem przy rozwiązaniu z filtrem piaskowym jest konieczność zabezpieczenia przed uszkodzeniem filtra piaskowego np.: ogrodzenie w przypadku zwierząt, palikowanie obrzeży filtra przed czynnikami atmosferycznymi. Najlepszym wyborem dla niewielkich działek będzie przydomowa oczyszczalnia ze złożem biologicznym bądź komorą osadu czynnego. Stąd osoby o mniejszych działkach drenażu nie wybiorą czy opcji z filtrami.

Obsługa oczyszczalni natomiast, najprostsza jest w rozwiązaniu z drenażem rozsączającym. Osoba posiadająca tego typu oczyszczalnię nie musi posiadać specjalistycznej wiedzy na jej temat. A przy braku przepompowni, oczyszczalnia nie musi posiadać podłączenia energii elektrycznej co za tym idzie mniejsze koszty eksploatacji oraz praca niezależnie od braku dostaw prądu. Minusem zaś jest braku kontroli sprawności oczyszczalni. Przykładowym problemem może też być zatkanie drenażu, prowadzi do nieefektywnego oczyszczania, przebiccia ścieków, wtórnego zanieczyszczenia gruntu oraz potrzeby przeczyszczania a nawet wymiany nitek drenażu. Przeciwnieństwem i bardziej awaryjnym wyjściem jest przydomowa oczyszczalnia z osadem czynnym. Awaryjnym aspektem może okazać się część mechaniczna czy brak w dostawie energii elektrycznej. W rozwiązaniu ze złożem biologicznym ingerencja człowieka jest już potrzebna - konieczność czyszczenia złożeń w celu prawidłowej pracy.

W kwestii wrażliwości na nierównomierność w dopływie dobrą odporność ma opcja z drenażem rozsączającym, z filtrem piaskowym, z filtrem gruntowo-roślinnym, ze złożem biologicznym. Natomiast czuła na nierównomierność w dopływie ścieków jest przydomowa oczyszczalnia z komorą osadu czynnego.

Zestawiając modele ze względu stopnia oczyszczenia, nie ma zauważalnych granic, wszystkie prawidłowo spisują się z powierzonej funkcji oczyszczania ścieków.

Odbiornikiem oczyszczonych ścieków w przypadku rozwiązania z drenażem jest analogiczny, przy filtrze piaskowym to studnia chłonna, drenaż lub woda powierzchniowa. Przy filtrze gruntowo-roślinnym odprowadzone ścieki oczyszczone płyną do wód płynących, stojących, studni chłonnej bądź drenażu. Oczyszczalnia ze złożem biologicznym oczyszczone ścieki odprowadza do drenażu, wód powierzchniowych.

Oczyszczalnia z drenażem rozsączającym wymaga niskiego poziomu wód gruntowych oraz dobrze przepuszczalnej gleby, przeciwnie do opcji z filtrem piaskowym, gdzie tu jest możliwość zainstalowania również w gruncie zbyt lub nieprzepuszczalnym

Biorąc pod uwagę czynnik eliminacji zanieczyszczeń, oczyszczalnia z filtrem piaskowym lepiej obniża BZT₅ i zawiesinę niż drenaż rozsączający, ma zaś gorszy wynik przy zmniejszeniu związków biogenych niż w przypadku drenażu. W początkowej fazie usuwania fosforu filtr piaskowy jest bardzo efektywny, z biegiem czasu efektywność maleje. Komora z osadem czynnym charakteryzuje się wysoką sprawnością w obniżeniu zawiesiny i BZT₅ oraz w dużym stopniu zachodzi unieszkodliwianie wirusów, bakterii i innych mikroorganizmów. Posiada słabsze efekty przy zmniejszeniu biogenów.

Dobór firmy zajmującej się montażem i projektem przydomowej oczyszczalni ścieków również nie jest obojętną sprawą. Przy wyborze profesjonalnej firmy, działającej długo na

rynku, odznaczonych certyfikatami można mieć pewność co do prawidłowego projektu jak i odpowiedniego montażu wybranego systemu oczyszczania ścieków.

LITERATURA

- [1] Firma *AQUAECO*. <http://www.aquaeco.pl/scieki-bytowo-gospodarcze/dom-jednorodzinny/as-1/>. 29.12.2013.
- [2] Firma *AquaClear*. <http://www.aquaclear24.pl/>. 29.12.2013.
- [3] Firma *Biores*. <http://www.bioires.pl/>. 29.12.2013.
- [4] Brzostowski N. i inni (2008). *Przydomowe oczyszczalnie ścieków poradnik*. PSP Narew, Białystok
- [5] Chmiel W. i inni (2000). *Przydomowe oczyszczalnie ścieków. Poradnik dla mieszkańców wsi*. FWW, Warszawa.
- [6] Firma *Centroplast*. http://www.centroplast.com.pl/ekocent_2000. 29.12.2013.
- [7] Firma *CONPLAST*. http://www.conplast.com.pl/About/861_714_page.aspx. 29.12.2013.
- [8] Firma *Ekodren*. http://www.ekodren.pl/oferta/oczyszczalnie_infiltracyjne_indran/pakiet_k64. 29.12.2013.
- [9] Firma *EKOPOL*. <http://www.ekopol.pl/>. 29.12.2013.
- [10] Heidrich Z. i Stańko G. (2007). *Leksykon przydomowych oczyszczalni ścieków*. Seidel-Przywecki, Warszawa.
- [11] Rosen P. (2002). *Przydomowe oczyszczalnie ścieków*. COIB, Warszawa .
- [12] *Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 13.08.2013r. w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie* (Dz.U. 2002 nr 75 poz. 690).
- [13] Firma *Sotralentz*. <http://www.sotralentz.pl/produkty/przydomowe-oczyszczalnie-ściekow-z-drenazem.html>

COMPARISON OF SOLUTIONS USED IN CREATING HOUSEHOLD SEWAGE TREATMENT PLANT

Each residential building or public utility must have solved the problem sewage. In the larger population centers, where the functions developed infrastructure, sewage from flowing into the internal installation of collective or communal municipal sewage system. Different solutions are used for building distributed: a small settlement on the outskirts of the city, a farm building, colony, forester and hotels located in isolation. If you can't bring a sanitary sewage system, there are two choices: the accumulation of liquid in sealed tanks, so-called septic tanks and purification of their own. Because septic tanks have a certain capacity, their use is associated with high costs of repeated dumping of dirt. Construction of household sewage treatment plant, or treatment that supports up to 50 residents, also involves considerable costs, but its use is much cheaper.

Paulina ROKICKA*, Agata MARKOWSKA- SZCZUPAK*,
Antoni W. MORAWSKI*

WPŁYW DITLENKU TYTANU AKTYWOWANEGO ŚWIATŁEM WIDZIALNYM NA AKTYWNOŚĆ ENZYMATYCZNĄ GRZYBÓW PLEŚNIOWYCH

Badano wpływ ditlenku tytanu aktywowanego światłem widzialnym UV-VIS na aktywność enzymatyczną grzybów pleśniowych. W badaniach wykorzystano szczepy *Penicillium chrysogenum* (ZUT4, ZUT6, ZUT10) wyizolowane z powietrza piwnicy budynku mieszkalnego. Podłoże CYA wzbogacono dodatkiem 20 g TiO₂ P-25 (Evonik, Niemcy) na dm³ pożywki. W ciągu 6 dni prowadzenia hodowli, w temp. 25° C płytki inkubowano w świetle widzialnym UV-VIS oraz w ciemności. W drugim, czwartym i szóstym dniu hodowli mierzono średnicę kolonii, a w szóstym dniu hodowli oznaczano aktywność esteraz i katalaz. Dodatek ditlenku tytanu w stężeniu 20 g na dm³ podłoża był niewystarczający do pełnej eliminacji grzybów *Penicillium chrysogenum*. Spowodował jednak istotne zahamowanie aktywności wydzielanych przez grzyby enzymów. Aktywność esterazy spadła powyżej 51%, a katalazy 66 % aktywności wyjściowej (na podłożu kontrolnym).

1. WSTĘP

Zagrzybienie mieszkań oraz budynków użyteczności publicznej to zjawisko, z którym spotykamy się coraz częściej. Niedogrzewanie pomieszczeń, niewydajna wentylacja, błędy konstrukcyjne i projektowe oraz zły dobór materiałów budowlanych to główne przyczyny pojawiania się grzybów pleśniowych w domach [11,12]. Proces usuwania grzybów oraz ich zarodników znajdujących się w powietrzu jest trudny i długotrwały. Środki grzybobójcze mogą wpływać negatywnie na zdrowie ludzi i zwierząt, dlatego ich stosowanie jest ograniczone do powierzchni zewnętrznych budynków [5]. Z tego powodu poszukuje się skutecznych i bezpiecznych dla otoczenia preparatów o działaniu grzybostatycznym lub grzybobójczym. Jednym z nich może być tlenek tytanu

* Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

(IV). Jest to związek, wykorzystywany między innymi jako biały pigment w produkcji farb i lakierów, środków farmaceutycznych, artykułów spożywczych [8]. Dzięki swoim właściwościom fotokatalitycznym, które uaktywniają się pod wpływem wzbudzenia światłem o odpowiedniej częstotliwości, hamuje on rozwój bakterii, wirusów i prionów [2, 9]. Właściwości te, od kilku już lat, wykorzystywane są przy tworzeniu powłok antymikrobiologicznych i materiałów samoczyszczących.

Celem pracy było określenie wpływu ditlenku tytanu P-25 (Evonik, Niemcy) aktywowanego światłem widzialnym UV-VIS na wzrost i aktywność enzymatyczną grzybów pleśniowych. W badaniach wykorzystano grzyby pleśniowe z gatunku *Penicillium chrysogenum*.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W badaniach wykorzystano szczepy grzybów należące do gatunku *Penicillium chrysogenum* (ZUT4, ZUT6, ZUT10). Grzyby zostały wyizolowane z powietrza piwnicy budynku mieszkalnego. W doświadczeniach zastosowano metodę płytkową. Podłoże CYA (50 g agaru Czapka, 5 g ekstraktu drożdżowego, 0,01 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,005 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) wzbogacono $20 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ditlenku tytanu P-25 (Evonik, Niemcy). Podłoża niewzbogacone w TiO_2 stanowiły kontrolę w prowadzonych doświadczeniach. Na pożywki zaszczipiano zawieszony w roztworze soli fizjologicznej zarodniki grzybów. Do posiewu wykorzystywano zawiesiny o gęstości zarodników $10^6 \div 10^7 \cdot \text{cm}^{-3}$. Odpowiadało to wartości 5 w skali McFarlanda (BIOMÈRIEUX). Jedną część płytek Petriego zaszczipionych grzybami inkubowano w warunkach ciemności w temperaturze 25°C . Drugą część płytek umieszczono w cieplarni wyposażonej w źródło światła UV-VIS (4 żarówki halogenowe o mocy 50W, i natężeniu $120\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$, $\lambda=400\text{-}750 \text{ nm}$). W cieplarni utrzymywano temperaturę 25°C . W drugim, czwartym i szóstym dniu hodowli mierzono średnicę kolonii. Do pomiarów wykorzystywano licznik automatyczny wraz z oprogramowaniem umożliwiającym pomiar średnicy kolonii grzybni aCOLyte 7500 (Symbios, USA) z dokładnością 0,5 mm. Na podstawie uzyskanych wyników obliczano wskaźnik dziennego przyrostu promienia kolonii ($\text{mm} \cdot \text{dzień}^{-1}$). W tym celu wykorzystywano równanie regresji liniowej:

$$r = a \cdot t + b \quad (1)$$

gdzie: r — promień kolonii (mm); t — czas inkubacji (dzień); a — wskaźnik dziennego przyrostu promienia kolonii; b — wskaźnik opóźnienia wzrostu (log faza; λ).

W szóstym dniu hodowli grzybów *Penicillium chrysogenum* wykonano pomiary aktywności enzymatycznej. Oznaczenie aktywności katalazy wykonano metodą opisaną przez Brzezińską i Włodarczyk [1] w modyfikacji własnej. Oznaczono ilość nad-

tlenku wodoru H_2O_2 nie rozłożonego przez katalazę wydzielaną przez grzyby. Miareczkowanie przeprowadzono 0,02 M nadmanganianem potasu $KMnO_4$ w środowisku kwaśnym (1,5 M H_2SO_4). Aktywność katalazy podawano jako $\mu\text{mol g}^{-1}$ mokrej masy grzybni (m.m) min^{-1} . Oznaczenia całkowitej aktywności esteraz przeprowadzono według metody opisanej przez Leštan i in. [6] w modyfikacji własnej. Wykorzystano bezbarwny octan fluoresceiny, który pod wpływem enzymów wydzielanych przez grzyby ulegał hydrolizie do fluoresceiny - związku wykazującego właściwości fluoryzujące. Ilość fluoresceiny po dwugodzinnej inkubacji w temperaturze 25°C oznaczano spektrofotometrycznie przy długości fali 490 nm (Spektrofotometr Jasco V-650PC). Aktywność enzymatyczną grzybów wyznaczano z krzywych kalibracyjnych wykonanych dla pożywek kontrolnych i pożywek wzbogaconych ditlenkiem tytanu (co miało na celu eliminację błędów związanych z możliwością reakcji pomiędzy TiO_2 i octanem fluoresceiny). Krzywe wzorcowe wyznaczono dla standardów zawierających 0, 20, 50, 70, 150 μg czystej fluoresceiny. Wartość aktywności enzymatycznej esteraz podawano w μg fluoresceiny uwolnionej w ciągu godziny (h), przeliczonej na gram mokrej biomasy grzybni. Aktywność enzymatyczną porównano z wynikami otrzymanymi dla grzybów hodowanych na pożywkach kontrolnych, nie wzbogaconych w ditlenek tytanu. Wszystkie doświadczenia wykonano w trzech powtórzeniach. Dokonano analizy statystycznej otrzymanych wyników za pomocą programu Excel i Statistica, wersja 8,0. Analizę istotności różnic pomiędzy wzrostem grzybów na pożywce kontrolnej oraz uzupełnionej ditlenkiem tytanu wykonano testem ANOVA na poziomie istotności $p \leq 0,05$.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

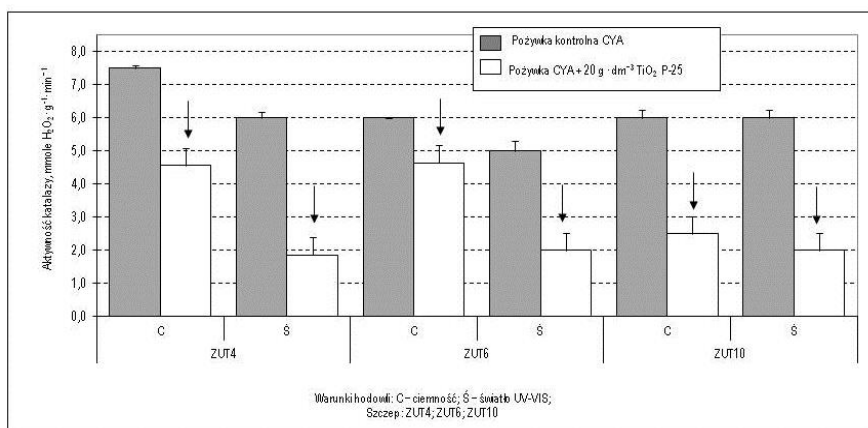
Dodatek ditlenku tytanu P-25 w stężeniu 20 g na dm^3 podłoża, spowodował znaczące zahamowanie wzrostu grzybni wszystkich badanych szczepów *Penicillium chrysogenum*, nawet wtedy gdy hodowle prowadzono w ciemności. Najmniejsze średnie dzienne przyrosty kolonii obserwowano w hodowlach prowadzonych na podłożach wzbogaconych w ditlenek tytanu, który aktywowano światłem widzialnym. Wszystkie zmiany średnich przyrostów kolonii były istotne statystycznie na poziomie istotności $\leq 0,05$ (tabela 1).

Różnice w aktywności katalazy wydzielanej przez grzyby *Penicillium chrysogenum*, należące do różnych szczepów, które rosły na podłożu kontrolnym CYA były małe. Światło UV-VIS powodowało nieznaczące obniżenie aktywności katalazy u szczepów ZUT4 i ZUT6 (rys. 1).

Tabela 1. Średnie dzienne przyrosty kolonii grzybów *Penicillium chrysogenum* uzyskane na podłożach różniących się stężeniem ditlenku tytanu P-25 w hodowlach prowadzonych w ciemności i świetle UV-VIS; \pm odchylenie standardowe

Pożywka	Szczep	Średnie dzienne przyrosty kolonii, mm · dzień ⁻¹	
		Warunki prowadzenia hodowli	
		Ciemność	Światło
kontrolna	ZUT4	3,92 \pm 0,24	3,31 \pm 0,41
	ZUT6	3,83 \pm 0,21	3,13 \pm 0,01
	ZUT10	3,47 \pm 0,03	3,17 \pm 0,12
wzbogacona w TiO ₂	ZUT4	2,83 \pm 0,72*	2,33 \pm 0,42*
	ZUT6	2,36 \pm 0,90*	2,11 \pm 0,05*
	ZUT10	2,08 \pm 0,30*	1,97 \pm 0,08*

*różnice statystycznie istotne pomiędzy pożywkami kontrolnymi i wzbogaconymi w TiO₂

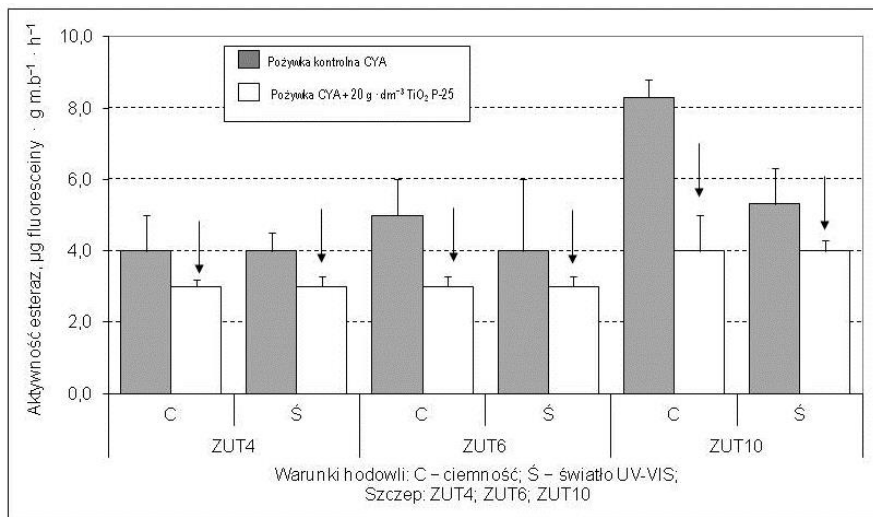


Rys. 1. Aktywność katalazy wydzielanej przez grzyby *Penicillium chrysogenum*, rosnące na pożywkach kontrolnych i pożywkach wzbogaconych w ditlenek tytanu P-25 w stężeniu 20 g · dm⁻³, inkubowanych w warunkach ciemności, w świetle UV-VIS, *strzałką zaznaczono różnice statystycznie istotne na poziomie istotności $p \leq 0,05$, pomiędzy pożywką kontrolną i wzbogaconą w 20 g · dm⁻³ TiO₂

W hodowlach prowadzonych w ciemności, dodatek ditlenku tytanu do podłoża CYA spowodował istotne obniżenie aktywności wydzielanej przez grzyby katalazy. Wynosiło ono od 22,50% – 58,33% (Rys. 1). Aktywacja ditlenku tytanu światłem UV-VIS spowodowała dalszy spadek aktywności katalazy. Średnio wyniósł on 65,78%. Wszystkie obserwowane różnice pomiędzy aktywnością enzymów wydzielanych przez grzyby rosnące na podłożach kontrolnych i wzbogaconych w ditlenek tytanu były istotne statystycznie.

Grzyby *Penicillium chrysogenum* rosnące na podłożu kontrolnym CYA różniły się aktywnością wydzielanych esteraz. Największą aktywnością charakteryzował się

szczep ZUT10. Podobnie jak w przypadku katalazy światło miało wpływ na obniżenie aktywności enzymatycznej grzybów (rys. 2).



Rys. 2. Aktywność esteraz wydzielanych przez grzyby *Penicillium chrysogenum*, rosnące na pożywkach kontrolnych i pożywkach wzbogaconych w ditlenek tytanu P-25 w stężeniu $20\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, inkubowanych w warunkach ciemności, w świetle UV-VIS, *strzałką zaznaczono różnice statystycznie istotne na poziomie istotności $p \leq 0,05$, pomiędzy pożywką kontrolną i wzbogaconą w $20\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ TiO_2

Dodatek do pożywki 20g ditlenku tytanu P-25 spowodował zahamowanie aktywności esteraz wydzielanych przez wszystkie badane szczepy grzybów. Wynosił on $25,0\%$ – $51,81\%$. Odmienne niż w przypadku katalazy dodatkowa aktywacja ditlenku tytanu światłem UV-VIS nie spowodowała istotnych zmian w aktywności esteraz widzialnych przez *Penicillium chrysogenum* (rys. 2).

Badania nad wpływem ditlenku tytanu aktywowanego światłem prowadzono z wykorzystaniem trzech szczepów *Penicillium chrysogenum*. Wszystkie badane grzyby wyizolowano z powietrza. Stwierdzono, że badane szczepy nie różniły się znacznie w reakcji na światło UV-VIS oraz dodatek ditlenku tytanu w hodowlach prowadzonych na podłożu CYA. Uzyskane wyniki wskazują, że gatunek *Penicillium chrysogenum*, podobnie jak inne gatunki grzybów pleśniowych jest wrażliwy na światło UV-VIS. Może ono powodować inhibicję zarówno przyrostów kolonii jak i aktywności enzymów wydzielanych przez grzyby.

Przeciwdrobnoustrojowe działanie ditlenku tytanu aktywowanego światłem UV opisano już w 1985 roku. Za pomocą fotokatalizatora immobilizowanego na katodzie usunięto z wody komórki bakterii *Escherichia coli* oraz drożdży *Saccharomyces cerevisiae* [10]. Dalsze badania pozwoliły stwierdzić, że czynnikiem destrukcyjnym są głównie rodniki hydroksylowe $\text{OH}\cdot$, tworzące się w czasie reakcji fotokatalitycznych

indukowanych na cząsteczce ditlenku tytanu. Reakcje te mogą również zachodzić wewnątrz komórek grzybów, gdy nanocząsteczki ditlenku tytanu przedostaną się do ich wnętrza [4]. Mogą tym samym wpływać na funkcjonowanie systemów enzymatycznych.

Esterazy (EC 3.1) to ogólne określenie enzymów z grupy hydrolaz rozkładających wiązania estrowe w cząsteczkach tłuszczów z udziałem wody. Są enzymami niespecyficznymi substratowo, wydzielanymi zewnątrzkomórkowo [7]. Katalaza (EC 1.11.1.6) to enzym z grupy oksyreduktaz, który katalizuje proces rozkładu nadtlenu wodoru do wody i tlenu [1]. Białkowy charakter enzymów powoduje, że reagują one szybko i wyraźnie na różne czynniki środowiskowe, zarówno naturalne, jak wprowadzone sztucznie. Z tego powodu określenie aktywności enzymatycznej np. esteraz lub katalazy lub może być dobrym wskaźnikiem ogólnej żywotności grzybów pleśniowych oraz oddziaływania na nie takich związków jak: tlenki metali lub biocydy. Potwierdzają to również wyniki badań uzyskane przez Gilhama i Lehnera [3].

Dodatek ditlenku tytanu P-25 w stężeniu 20 g/ dm³ podłoża CYA, nie doprowadził do eliminacji grzybów *Penicillium chrysogenum*, nawet wówczas gdy prowadzono jego aktywację światłem. Wywołał jednak znaczące osłabienie aktywności życiowej grzybów i spadek aktywności enzymów. Jeśli weźmiemy pod uwagę fakt, że większość grzybów pleśniowych jest odporna na większość stosowanych czynników chemicznych i fizycznych, to uzyskane wyniki można uznać za zadowalające.

Badania wykonano z projektu MNiSW Nr 802/N-JAPONIA/2010/0

LITERATURA

- [1] BRZEZIŃSKA M., WŁODARCZYK T., *Enzymy wewnątrzkomórkowych przemian redoks (oksydoreduktazy)*, Acta Agrophysica, Rozprawy i Monografie, 2005, Vol. 3, 11–26.
- [2] CHEN F., YANG X., WU Q., *Antifungal capability of TiO₂ coated film on moist wood*, Building and Environment, 2009, Vol. 44, No. 5, 1088–1093.
- [3] GILHAM D., LEHNER R., *Techniques to measure lipase and esterase activity in vitro*, Methods, 2005, Vol. 36, No. 2, 139–147.
- [4] GUILLARD C., BUI T.H., FELIX C., MOULES V., LINA B., LEJEUNE P., *Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis*, Comptes Rendus Chimie, 2007, Vol. 11, No. 1–2, 107–113.
- [5] KARLSSON J., EKLUND B., *New biocide-free anti-fouling paints are toxic*, Marine Pollution Bulletin, 2004, Vol. 49, No. 5–6, 456–464.
- [6] LEŠTAN D., LEŠTAN M., CHAPPELLE J.A., LAMAR R.T., *Biological potential of fungal inocula for bioaugmentation of contaminated soils*, Journal of Industrial Microbiology, 1996, Vol. 16, 286–294.
- [7] LLOYD G.I., MORRIS E., SMITH J.E., *A study of the esterases and their function in Candida lipolytica, Aspergillus niger and a yeast-like fungus*, Journal of General Microbiology, 1971, Vol. 63, 141–150.

- [8] LUBKOWSKI K., GRZMIL B., MARKOWSKA-SZCZUPAK A., TYMEJCZUK A., *Właściwości fotokatalityczne jako istotny parametr jakościowy pigmentów ditlenku tytanu*, Towaroznawcze Problemy Jakości, 2009, Vol. 1, 82–91.
- [9] MARKOWSKA-SZCZUPAK A., UFLIG K., MORAWSKI A.W., *The application of titanium dioxide for deactivation of bioparticulates: an overview*, Catalysis Today, 2011, Vol. 169, No. 1, 249–257.
- [10] MATSUNAGA T., TOMODA T., NAKAJIMA T., WAKE H., *Photochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powder*, FEMS Microbiology Letters, 1985, Vol. 1, No. 1–2, 211–214.
- [11] NIELSEN K.F., HOLM G., UTTRUP L.P., NIELSEN P.A., *Mould growth on building materials under low water activities. Influence of humidity and temperature on fungal growth and secondary metabolism*, International Biodeterioration & Biodegradation, 2004, Vol. 54, 325–335.
- [12] ŻUKIEWICZ-SOBCZAK W., SOBCZAK P., IMBOR K., KRASOWSKA E., HOROCH A., WOJTYŁA A., PIĄTEK J., ZWOLIŃSKI J., *Zagrożenia grzybowe w budynkach i mieszkaniach – wpływ na organizm człowieka*, Medycyna Ogólna i Nauki o Zdrowiu, 2012, Tom 18, No. 2, 141–146.

INFLUENCE OF INDOOR LIGHT ACTIVATED TITANIUM DIOXIDE ON ENZYMATIC ACTIVITY OF *PENICILLIUM CHRYSOGENUM*

The influence of visible light activated titanium dioxide (P-25) on enzymatic activity of three strains *Penicillium chrysogenum* was investigated. The agar plate method was used and 20 g of P-25 (from Evonic factory, Germany) on each media litter were added. One part of the plates was incubated in the dark, while another part was everyday exposed to natural visible light. The plates were incubated at 25 °C for 6 days. Colony diameters were measured after 2, 4 and 6 days. Esterase's and catalase activity was determined. The study has revealed that the concentration of 20 g TiO₂ dm⁻³ is not sufficient for elimination of *Penicillium chrysogenum*. The results indicates significant inhibitory influence of titanium dioxide on enzymatic activity. In comparison with controls, addition of titanium dioxide to CYA media resulted in 51% decreases of esterase's activity and 66% decrease of catalase activity.

Magdalena ROKICKA, Marcin ZIELIŃSKI, Marcin DĘBOWSKI,
Karolina KUPCZYK, Artur MIELCAREK*

OPTYMALIZACJA HODOWLI ALG W KIERUNKU ZWIĘKSZENIA EFEKTYWNOŚCI KONWERSJI CO₂ W BIOMASĘ – PRZEGLĄD METOD SEKWESTRACJI

Globalne ocieplenie będące efektem antropogenicznej emisji ditlenku węgla, spowodowało z jednej strony dążenie do jej zmniejszenia, a z drugiej powstanie rozmaitych koncepcji jej wykorzystania i magazynowania. Istniejące pomysły to rozpuszczanie CO₂ w wodzie, pompowanie do nieczynnych kopalni, czy wyeksploatowanych złóż ropy naftowej. Wywołuje to jednak obawy dotyczące stabilności i nieszczelności tego typu rozwiązań. Ograniczanie emisji ditlenku węgla może odbywać się poprzez wykorzystanie tego gazu do dynamicznej produkcji biomasy glonowej. Mikroalgi cieszą się bardzo dużym zainteresowaniem przede wszystkim, dlatego, że odznaczają się cenną własnością pochłaniania tlenków azotu i węgla z wydzielaniem czystego tlenu i azotu oraz przydatnych produktów ubocznych. Formuła oparta na biologicznym wiązaniu ditlenku węgla przez mikroglony, traktowana jest jako potencjalny sposób zmierzający nie tylko do zmniejszenia emisji CO₂, ale także energetycznego wykorzystywania biomasy mikroglonów. Celem pracy jest przegląd metod sekwestracji oraz analiza efektów tego procesu na wydajność produkcji biomasy mikroglonów.

1. WPROWADZENIE

1.1. DEFINICJA I CELE SEKWESTRACJI

Do globalnego ocieplenia i niekorzystnych zjawisk pogodowych w znaczącym stopniu przyczynia się antropogeniczna emisja ditlenku węgla. Nadwyżka CO₂, która nie ulega zbilansowaniu zgromadzi się w atmosferze powodując zmiany klimatu. Jednym z rozwiązań pozwalających na unieszkodliwienie skutków ubocznych z elektrowni i zakładów przemysłowych jest sekwestracja, obejmująca wszystkie procesy mające na celu zapobieganie zmianom klimatu, które polegają na trwałej izolacji CO₂. Sekwestracja ditlenku

* UWM w Olsztynie, Katedra Inżynierii Środowiska, ul. Warszawska 117, 10-720 Olsztyn

węgla rozumiana jest jako wychwytywanie i bezpieczne składowanie CO₂, który w innym przypadku byłby wyemitowany do atmosfery i w niej pozostał [10]. Najprostszy podział metod sekwestracji przedstawiono w tabeli 1 [11].

Tabela 1. Podział metod sekwestracji [11]

Metoda	Sposób utylizacji CO ₂	Składowanie
Chemiczna Biologiczna Fizyczna	Produkcja chemikaliów Wzmaganie wydobycia ropy naftowej i gazu	Mineralna sekwestracja CO ₂ Biosfera np. zalesianie Składowanie w oceanach Składowanie w utworach geologicznych Zbiorniki gazu i ropy naftowej

Jedną z metod ograniczania emisji gazów cieplarnianych do atmosfery jest ich unieszkodliwienie poprzez umieszczenie w oceanach, litosferze czy biosferze na pewien nieokreślony czas liczony w setkach lat. Poprzez sekwestrację rozumie się także ogół technologii dających możliwość unieszkodliwienia CO₂ w naturalnych środowiskach tj. oceanach lub strukturach geologicznych. W każdym ze środowisk występują inne formy chemiczne węgla, dlatego też sposób sekwestracji w obrębie każdego z nich jest bardzo różnicowany [25].

1.2. PRZEGLĄD METOD SEKWESTRACJI

Procesy sekwestracji rozpoczynają się od wychwytywania ditlenku węgla ze strumienia gazów spalinowych. Metody separacji spalin z gazów spalinowych oparte są na absorpcji chemicznej lub fizycznej (np. na węglu aktywnym, zeolitach), adsorpcji fizycznej w metanolu, glikolu etylenowym. Po czym ciekły ditlenek węgla transportuje się do miejsca składowania. Miejsca składowania dzielą się na cztery podstawowe grupy: sekwestracja w roślinach, oceanach, utworach skalnych oraz w biomase mikrogolonów [16].

1.2.1. SEKWESTRACJA W ROŚLINACH

Zatrzymywanie dużych ilości ditlenku węgla w glebie i drzewach oraz intensyfikacja fotosyntezy spowalnia procesy rozkładu materii organicznej a zmiany w wykorzystywaniu terenów mogą zwiększyć pobory gazów w zbiornikach wodnych. Lasy tworzą cenny element w ekologicznym bilansie, który zapewnia ciągłość życia, różnorodność krajobrazu oraz neutralizację zanieczyszczeń, a więc też zapobiegają degradacji środowiska. Ekosystem leśny odgrywa znaczącą rolę w cyklu węglowym w szczególności ze względu, iż pochłania on ditlenek węgla z powietrza [12]. Obszary lesiste wstrzymują także inne szkodliwe substancje. Lasy przyczyniają się do zmniejszenia

szania parowania, wpływają na wzrost ilości opadów, a także chronią okoliczne tereny przed hałasem [15]. Metody wychwytywania oparte na ekosystemach mają jedną podstawową wadę: zajmują olbrzymie połacie terenu a także na rezultaty trzeba czekać wiele lat. Naturalne procesy występujące na Ziemi są w stanie w pewnej mierze zmobilizować siły do intensywniejszych procesów pochłaniania CO₂ pod wpływem rosnącego stężenia ditlenku w atmosferze. Nie jest to jednak równoważne ze stwierdzeniem, że środowisko naturalne ma możliwość całkowitego zahamowania wzrostu stężenia CO₂ w atmosferze. Zintensyfikowany przyrost roślinności, który jest powodowany przez zwiększenie stężenia CO₂ w atmosferze, prowadzi m.in., do wzmożonego rozwoju systemu korzeni. Tworzy to idealną pożywkę dla grzybów. Złożoność procesu przyczynia się do magazynowania związków organicznych węgla w glebie. Skutkuje to zwiększeniem ich trwałości w przyziemnej warstwie litosfery nawet do kilkuset lat. Naturalnym procesem hamowania wzrostu stężenia CO₂ jest także jego depozycja w uprawach rolnych. Depozycję można realizować pod warunkiem, że odpady produkcji rolnej m.in. słoma będą użytkowane jedynie do produkcji energii jako substytut paliw kopalnych. Zastosowanie biomasy przy wytwarzaniu energii znacząco zmniejsza udział paliw kopalnych w tym procesie a tym samym, emisję CO₂ do atmosfery. Wprawdzie spaliny, które pochodzą ze spalania biomasy zawierają CO₂, jednak jest to ditlenek, który był już w atmosferze zanim uległ asymilacji przez płody rolne.

1.2.2. SEKWESTRACJA W OCEANACH

Ditlenek węgla rozpuszcza się w wodach oceanu, a na skutek naturalnych procesów. Oceany zarówno pochłaniają jak i emitują ogromne ilości tego gazu do atmosfery. W rzeczywistości, ilość ditlenku węgla magazynowanego w oceanie jest porównywalna z ilością przechowywaną w ekosystemach lądowych. Uważa się, że oceany mogą pochłaniać ostatecznie 80-90% CO₂ z atmosfery i przenieść go do głębokiego oceanu. Metoda sekwestracji w oceanach polega na bezpośrednim włączaniu ditlenku węgla na określoną głębokość poniżej 1000m lub poprzez nasycanie wód siarczanem żelaza, który powoduje zwiększanie ilości fitoplanktonu i poboru CO₂ z atmosfery [25].

1.2.3. SEKWESTRACJA W UTWORACH SKALNYCH

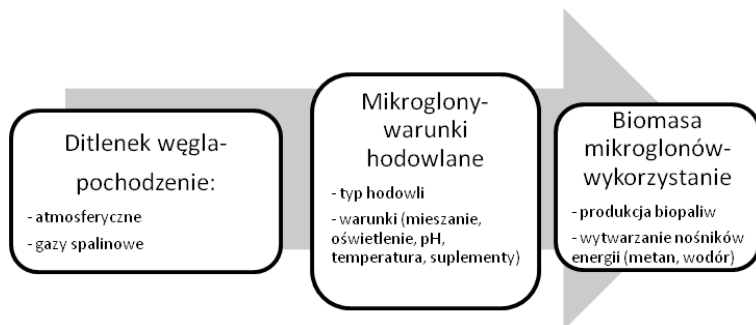
Geologiczna sekwestracja ditlenku węgla obejmuje magazynowanie gazu cieplarnianego w podziemnej formacji, po tym jak zostaje zmagazynowany z elektrowni i innych dużych obiektów przemysłowych. Jest to idea prowadzona na całym świecie ze względu na jej potencjalnie znaczne ograniczenie emisji CO₂. W ramach szerokiego wachlarza technologii, sekwestracja geologiczna odgrywa ważną rolę w stabilizacji

emisji CO₂ i jego stężenia w atmosferze. Geosekwestracja jest szczególnie atrakcyjnym rozwiązaniem nie tylko ze względu na olbrzymie ilości gazu podlegające składowaniu, ale także na okres przechowywania. Proces polega na wtłaczaniu ditlenku węgla w głębokie struktury skalne, poziomy wodonośne czy głębokie niewykorzystane złoża węgla kamiennego [25]. Jest to możliwe dzięki właściwościom tego gazu, który na głębokości około 800 m przechodzi w stan nadkrytyczny i jego objętość zmniejsza się od 1000 m³ na powierzchni do 2,7 m³ na głębokości 2 km. Proces jest stale monitorowany oraz podlega ciągłym kontrolom. Określa się parametry przetrzymwanego gazu a także ewentualne rozszczelnienia. Problematyka geologicznego składowania jest niezwykle złożona. Dotyczy różnorodnych zagadnień geologicznych, złożowych oraz technicznych. Każdy z nich jest przedmiotem oddzielnych, szczegółowych publikacji [26]. Zainteresowanie długoterminowym przechwytywaniem dużych ilości ditlenku węgla za pomocą mineralnej karbonatyzacji jest metodą popularną zwłaszcza tam, gdzie sekwestracja CO₂ pod ziemią jest niewykonalna. Podstawową koncepcją mineralnej karbonatyzacji jest wzorowanie się na naturalnych procesach atmosferycznych, w których tworzone są jony wapnia (Ca) i magnezu (Mg) [18]. Minerale krzemianowe wiążą CO₂ rozpuszczając go w wodzie, tworząc łagodne dla środowiska węglany wapnia i węglany magnezu. W warunkach naturalnych reakcje polegają na wiązaniu CO₂ w takich surowcach jak talk czy surpentyń. Procesy te prowadzą do powolnego starzenia się skał [28].

1.2.4. SEKWESTRACJA BIOLOGICZNA PRZEZ MIKROGLONY

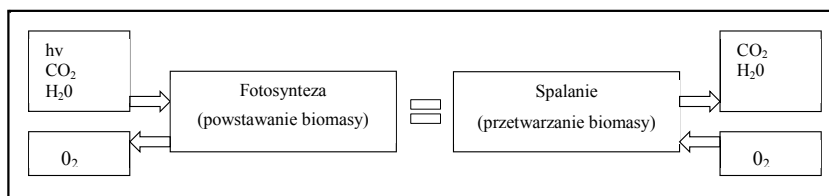
Eksperti z uniwersytetu w Sheffield oraz holenderskiego Centrum Badań nad Energią zaprezentowali kilkanaście koncepcji na ponowne wykorzystanie tego gazu. Każda z nich jak na razie jest w fazie badań i każda jest na innym pułapie poznania. Poniżej przedstawiony jest pomysł, który w niedługim czasie zacznie odgrywać kluczową rolę w budowaniu gospodarki niskoemisyjnej. Takim alternatywnym rozwiązaniem, niepolegającym na mechanizmie magazynowania lecz na procesie przekształcania CO₂ w jedną z form biomasy jest biologiczna sekwestracja przez mikroglony [14, 15, 21].

Do wytworzenia 1 kg s.m. glonów potrzeba ok. 2 kg CO₂ i stąd ogromne zainteresowanie wykorzystaniem ich do obniżenia emisji zanieczyszczenia gazowego z kociołni opalanych węglem [14,15]. Energia, która została zmagazynowana w roślinach została zdefiniowana jako energia biomasy. Energię w niej skumulowaną można odzyskać na drodze spalania. W procesie tym powstaje ditlenek węgla, który został zaabsorbowany przez rośliny, dlatego można uznać, iż spalanie jest procesem odwrotnym do fotosyntezy. Ilość ditlenku węgla zużywanego podczas fotosyntezy bilansuje się z ilością tego gazu emitowanego podczas spalania [32]. Wykres przedstawiający obieg CO₂ w procesie wykorzystywania biomasy obrazuje rysunek 1.



Rys. 1. Wykorzystanie biomasy mikroglonów

Obecnie na całym świecie z glonów produkuje się bardzo mało suchej biomasy, jej ilość określa się na poziomie 10 tys. ton na rok. O algach mówi się głównie jako o surowcu do produkcji biopaliw tymczasem to nie wszystko, co można uzyskać z alg wspomaganych ditlenkiem węgla. Poza produkcją biopaliw odbiorcami produktów z farm glonowych może być przemysł chemiczny, kosmetyczny a nawet spożywczy. Bowiem są one w stanie wytwarzać jedzenie oraz karmy dla zwierząt, dodatki do produktów spożywczych, leki, kosmetyki i nawozy [5,6]. Algi mogą też służyć jako źródło białek oraz wielu innych substancji chemicznych wykorzystywanych w przemyśle [30].

Rys. 2. Obieg CO₂ w procesie wykorzystywania biomasy jako OZE

2. WARUNKI HODOWLI MIKROGLONÓW

2.1. WYMAGANIA HODOWLANE

Zapewnienie odpowiednich warunków hodowlanych stanowi zadanie priorytetowe w celu osiągnięcia optymalnego wzrostu glonów. Niezbędne jest dostarczenie wymaganych ilości soli mineralnych, dwutlenku węgla, wody a także światła. Ważnym aspektem jest również utrzymanie temperatury w przedziale 20-30 °C. Wymagana temperatura zależy oczywiście od rodzaju wykorzystywanych mikroalg. Pierwiastki warunkujące prawidłowe funkcjonowanie systemu hodowlanego to przede wszystkim

azot, fosfor oraz żelazo. W celu zwiększenia efektywności procesu fotosyntezy zaleca się dodatkowe naświetlanie nocą. Dodatkową informacją jest fakt, iż w przypadku fosforu zalecane jest stosowanie jego nadmiaru, gdyż biogen ten tworzy z jonami żelaza trudno przyswajalne kompleksy [20]. Kolejnym czynnikiem wpływającym na efekty hodowlane jest pH. Optymalna wielkość mieści się w zakresie od 5 do 7. Zbyt wysokie bądź drastycznie niskie pH to czynnik powodujący zamieranie komórek omawianych organizmów poprzez zahamowanie czynności rozwojowych.

2.2. SYSTEMY PRODUKCJI BIOMASY GLONOWEJ

Systemy otwarte są najprostszym sposobem prowadzenia hodowli glonów. Oprócz sztucznie stworzonych na potrzeby produkcyjne wyróżniamy również naturalne, do których należą między innymi stawy, jeziora oraz laguny. Stworzone zbiorniki kształtem przypominają tor wyścigowy. Dzięki unikalnej budowie i zamontowanej turbinie z kołem łopatkowym woda z kultura alg i składnikami pokarmowymi wprawiana jest w ruch. Zabieg ten zapobiega sedymentacji biomasy. Głębokość kanału powinna mieścić się w granicach 0,3 m. Utrzymywanie płytkich głębokości przyczynia się do maksymalnego wykorzystania promieni słonecznych, które przenikają przez całą powierzchnię mieszaniny. W celu optymalizacji wydajności produkcyjnej dostarczanie składników pokarmowych i napowietrzanie dwutlenkiem węgla ma charakter ciągły. Równoległe do tych procesów następuje zbiór biomasy glonowej. Główną zaletą otwartych stawów jest prosta budowa i łatwość obsługi całego systemu. Ze względu na kontakt ze środowiskiem istnieje wiele czynników wpływających negatywnie na efektywność ekonomiczną hodowli alg. Należą do nich dyfuzja CO₂ do atmosfery a także ciągły ubytek wody poprzez odparowywanie. Istotną wadą jest także wymagana znaczna powierzchnia pod uprawę oraz brak możliwości kontrolowania całego przebiegu rozwojowego mikroalg, co bezpośrednio wpływa na niską wydajność i produkcję biomasy [27].

Zamknięte systemy zwane inaczej fotobioreaktorami (PBR) służą do prowadzenia kontrolowanych procesów hodowlanych. Dzięki szczelnej budowie umożliwiają monitoring zawartości m.in. dwutlenku węgla i tlenu. Poza wykorzystywaniem promieni słonecznych istnieje możliwość zamontowania dodatkowych systemów dostarczających światło. Istotną zaletą jest także możliwość regulacji temperatury jak i ciśnienia panującego wewnątrz reaktora. Wprowadzanie dodatkowych elementów wiąże się bezpośrednio ze zwiększeniem kosztów eksploatacyjnych. Jednakże przy prowadzeniu hodowli w fotobioreaktorach efektywność generacji biomasy glonowej wzrasta. Istotnym parametrem przemawiającym na korzyść prowadzenia hodowli PBR jest znacznie mniejsza powierzchnia wykorzystywana na hodowlę. Pośród PBR wyróżniamy fotobioreaktory panelowe, kolumnowe i cylindryczne [13].

3. MIKROGLONY JAKO POTENCJALNY SPOSÓB KONWERSJI CO₂

Liczne badania potwierdziły możliwość sekwestracji ditlenku węgla przez glony w fotobioreaktorach. Ogromne znaczenie w toku porównywania wyników ma sposób hodowli glonów. Znaczenie ma tutaj typ fotobioreaktora, stosowane pożywki naturalne bądź syntetyczne, forma cyrkulacji zawiesiny glonowej, temperatura procesu oraz źródło światła. Kluczową sprawą w stosowaniu zwiększanego stężenia ditlenku węgla w hodowli jest jego stymulujące działanie na szybkość fotosyntezy, a co za tym idzie wzmoczoną polifercję biomasy. Dodatkowo Erikson i in. mówią, że wydajność fotobioreaktorów w sekwestracji CO₂ jest zależna głównie od gatunków mikroglonów, stężenia ditlenku węgla w strumieniu powietrza wlotowego, a także konfiguracja reaktorów i warunki operacyjne [20]. W poszukiwaniu prostej metody usuwania CO₂ Yue i Chen wyizolowali i hodowali mikroalgi słodkowodne z rodzaju *chlorella*, które rosły przez okres sześciu dni. Przez reaktory w sposób ciągły przepuszczano powietrze z wielu różnych stężeniach CO₂. Protokół z badań ujawnił, że tempo wzrostu glonów było około 200% większe niż obserwowane w powietrzu [31]. W innej publikacji Merchuk i in. dowiedli, iż ilość gazu dostarczanego do reaktora jest najważniejszą zmienną w pracy reaktora. Ten parametr mocno wpływa na mieszanie cieczy, dystrybucję składników odżywczych do komórek i szybkość absorpcji CO₂. Chociaż zwiększone natężenie przepływu gazu zwiększa mieszanie, to zazwyczaj prowadzi do spadku efektywności wykorzystania CO₂ w bioreaktorach. Większość zamkniętych fotoreaktorów do produkcji mikroalg osiąga 30% skuteczność usuwania ditlenku węgla [19].

Czynnikiem, który wciąż przyczynia się do problemów w produkcji biomasy pozostaje zmienne pH hodowli [2], które jest przyczyną asymilowania CO₂ przez zawiesinę mieszaną w bioreaktorze [31]. Wahaniom odczynu można zapobiec poprzez dodawanie z zewnątrz ditlenku węgla do hodowli [20]. Nie rozwiązuje to jednak problemu limitowanej pojemności asymilacyjnej ditlenku węgla w pH wewnątrz reaktora.

G. Maliga i in. stosował fotobioreaktor rurkowy o pojemności 1000 l. Przeważającym gatunkiem były algi z rodzaju Coccoid Blue Green Algae, które wykazały 46% skuteczność wiązania ditlenku węgla [17]. Zupełnie inne wartości przedstawia M. Rasmussen, gdzie już przy 25% konwersji ditlenku węgla w reaktorze uzyskał on suchą masę glonów w ilości 4g/l·d, jednakże prowadził on hodowlę w stawie otwartym [21]. Badania prowadzone przez Indonezyjski Instytut Nauk wykazały, że glony mogą pochłonąć 90% CO₂ produkowanego przez kominy fabryczne [23]. Różnica między wynikami może być powodowana tym, iż w doświadczeniu wykorzystuje się czysty CO₂, a nie emitowany przez kominy fabryczne. Ponadto, podobne wyniki uzyskali Watanabe i in. po raz kolejny przez *Chlorella* [29], natomiast Hanagata i in. potwierdzili możliwości produkcyjne glonów zarówno dla *Chlorelli* jak i *Scenedesmus* [9]. W badaniu przeprowadzonym przez Chin i in. wykazano, że gatunek *Chlorella sp.*

mają większą zdolność do usuwania CO₂, ale niższą produktywność zaobserwowano przy niskiej koncentracji CO₂[4]. Przy wyższych stężeniach CO₂ wydajność biomasy była większa.

Wśród wielu decyzji związanych z systemem eliminacji emisji CO₂, te dotyczące konfiguracji i trybu pracy reaktora są podstawą do uzyskania lepszych rezultatów. Reaktory pionowe (kolumnowe) są małe, tanie i łatwe w eksploatacji, a dodatkowo umożliwiają wytworzenie warunków aseptycznych[20]. Ponadto są przez Merchuka i in. uważane za najlepsze realne opcje dla biologicznej sekwestracji CO₂ [19].

W innej publikacji Merchuk i in. dowiedli, iż ilość gazu dostarczanego do reaktora jest najważniejszą zmienną w pracy reaktora. Ten parametr mocno wpływa na mieszanie cieczy, dystrybucję składników odżywczych do komórek i szybkość absorpcji CO₂. Chociaż zwiększone natężenie przepływu gazu zwiększa mieszanie, to zazwyczaj prowadzi do spadku efektywności wykorzystania CO₂ w bioreaktorach. Większość zamkniętych fotoreaktorów do produkcji mikroalg osiąga 30% skuteczność usuwania ditlenku węgla. Jak twierdzi Beneman i in. główną tego przyczyną są straty CO₂ w wyniku tłoczenia spalin do reaktora [1]. Berenguel i in. zaproponowali sekwencyjność reaktorów a także zawracanie powstałego gazu, co może sprawić, że straty te mogą zostać zmniejszone. Zaprojektowali oni zamknięte obiegiowe systemy wsadowe, aż do uzyskania pożądanego wychwytu CO₂ [2].

Powietrze wzbogacone o CO₂ w pożywcę hodowlanej, zazwyczaj jest dostarczane do układu poprzez system barbotażowy. Procedura nie jest skuteczna pod względem ekonomicznym, ponieważ podczas transportu, dochodzi do znacznego marnotrawstwa gazu do atmosfery [3]. Ekonomiczne aspekty hodowli mikroglonów z jednoczesną konwersją ditlenku węgla zostały opisane w wielu artykułach [22]. Koszty to przede wszystkim inwestycja w systemy hodowlane (otwarte stawy bądź fotobioreaktory), dostawa gazu, dyfuzory oraz urządzenia do separacji powstałej biomasy, a także koszty eksploatacyjne głównie energia elektryczna do zasilania procesu. Koszty te jednak mogą zostać odzyskane ze sprzedaży zebranej biomasy m.in. na biopaliwa, pasze, barwniki oraz ze współspalania. Poprzez integrację hodowli mikroglonów z oczyszczaniem ścieków oraz wykorzystanie ciepła z procesów przemysłowych np. do suszenia biomasy glonów można podnieść wydajność ekonomiczną procesu [8].

4. PODSUMOWANIE

Biologiczne metody sekwestracji ditlenku węgla wykazują wysoki potencjał w procesach i strategiach zmierzających do łagodzenia zmian klimatu. Potencjał mikroalg został zbadany w licznych programach unijnych, w których środki były przeznaczone na redukcję emisji CO₂ i innych gazów cieplarnianych. Ze względu na możliwości zostały opracowane różne metody przemysłowe do hodowli mikroalg.

W większości nie są obecnie opłacalne, zwłaszcza w dużej skali. Ograniczenia tych systemów to: niezbyt wydajna produktywność, drogie instalacje, duża powierzchnia użytkowa, wysokie zapotrzebowanie na wodę. Obecne za najefektywniejszą uznaje się technologię komercyjnego wykorzystania hodowli glonów w roztworze wody w pionowych bioreaktorach. Hodowla mikroalg ma jednak wiele zalet w stosunku do tradycyjnych metod sekwestracji węgla - przede wszystkim możliwość zastosowania biomasy o wysokiej kaloryczności w produkcji energii.

LITERATURA

- [1] BENEMANNJ., TILLET D., WEISSMANJ., *Microalgae biotechnology*, Trends in Biotechnology, 1987, Vol. 5, No.2, 47–53.
- [2] BERENGUEL M., RODRIGUEZ F., ACIÉN F., GARCIA J., *Model predictive control of pH in tubular photobioreactors*, Journal of Process Control, 2004, Vol.14, No.4, 377–387.
- [3] CARVALHO A., MALCATA F., *Transfer of Carbon Dioxide within Cultures of Microalgae: Plain Bubbling versus Hollow-Fiber Modules*, Biotechnology Progress, 2001, Vol.17, No.2, 265–272.
- [4] CHIUSH.Y., KAOCH.Y., CHENCH.H., KUANT.CH., ONGS.CH., LINCH.SH., *Reduction of CO₂ by a high-density culture of Chlorella sp. in a semi continuous photobioreactor*, Bioresource Technology, 2008, Vol.99, No. 9, 3389–3396.
- [5] DEMIRBAS A., *Biorefineries: Current activities and future developments*, 2009 : Energy Conversion and Management, 2009, Vol. 50, No. 11 (2782–2801).
- [6] DEMIRBAS M., *Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review*, Applied Energy, Special Issue of Energy from algae: Current status and future trends, 2011, Vol.88, No.10 (3473–3480).
- [7] ERIKSEN N., RIISGARD F., GUNTER W., IVERSEN J., *On-line estimation of O₂ production, CO₂ uptake, and growth kinetics of microalgal cultures in a gastight photobioreactor*, Journal of Applied Phychology, 2007, Vol.19, No. 2, 161–174.
- [8] FARRELLY D., EVERARD C., FOGAN C., MCDONNELL K., *Carbon sequestration and the role of biological carbon mitigation: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, Vol. 21, 712–727.
- [9] HANAGATA N., Hanaga N., Takeuchi T., Fukuju Y., Barnes D., Karube I., *Tolerance of microalgae to high CO₂ and high temperature*, Phytochemistry, 1992, Vol. 31, 3345–3348.
- [10] HERZOG H. GOLOMB D. *Carbon Capture and Storage from Fossil Fuel Use*, Encyclopedia of Energy, 2004, Tom 1, Article Number: NRGY : 00422.
- [11] HUIJGEN W., COMANS R., *Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation*. ECN, 2003.
- [12] JAWORSKI J., *Fotosynteza i mineralne nawożenie CO₂ a przyrost biomasy roślin*, Śląski Ogród Botaniczny.
- [13] JORQUERA O., KIPERSTOKA., SALESE., EMBIRUÇUM., GHIRARDIM., *Comparative energy life-cycle analyses of microalgal biomass production in open ponds and photobioreactors*, Bioresource Technology, 2010, Vol.104, No. 4 1406–1413.
- [14] KRZEMIENIEWSKI M., DĘBOWSKI M., ZIELIŃSKI M., *Glony jako alternatywa dla lądowych roślin energetycznych*. Czysta Energia, Olsztyn 2009, Tom 9.
- [15] KUMARA K., DASGUPTA CH., NAYAK B., LINDBLAD P., DAS D., *Development of suitable photobioreactors for CO₂ sequestration addressing global warming using green algae and cyanobacteria*, Bioresource Technology, 2011, Vol.102, No. 8, 4945–4953.
- [16] LEWANDOWSKI J., *Analiza termodynamiczna fotosyntetycznego procesu koncentracji i biokonwersji energii promieniowania słonecznego w energię chemiczną związków węgla*. Wrocław 2007.

- [17] MALIGA G., SKŁADZIEN J., SZYMKÓW J., *Sekwestracja ditlenku węgla przez mikroglony*, Inż. Ap. Chem. 2010, 49, 4, 46-47.
- [18] MARZEC A., *Nadmierna emisja dwutlenku węgla towarzysząca spalaniu kopalnych surowców energetycznych i możliwości jej redukcji*. Wyd. Instytutu GSMiE PAN, Kraków 2001. Tom Sympozycja i Konferencje, Tom 52.
- [19] MERCHUK J., ROSENBLAT Y., BERZIN I., *Fluid flow and mass transfer in a countercurrent gas-liquid inclined tubes photo-bioreactor*, Chemical Engineering Science, 2007, Vol. 62, No. 24, December 7414-7425.
- [20] MOLINA GRIMA E., FERNÁNDEZ F., CAMACHO F., CHISTI Y., *Photobioreactors: light regime, mass transfer, and scaleup.*, Journal of Biotechnology, Progress in Industrial Microbiology, 1999, Vol. 3, 231-247.
- [21] PACKER M., *Algal capture of carbon dioxide; biomass generation as a tool for greenhouse gas mitigation with reference to New Zealand energy strategy and policy*. Energy Policy, 2009, Vol. 37, No. 9, 3428-3437.
- [22] RAJAGOPAL D., ZILBERMAN D., Review of environmental, economic and policy aspects of biofuels, *World Bank Policy Research Working Paper No. 4341*, Berkeley 2007.
- [23] TAKAHASHI S. MURATA N., *How do environmental stresses accelerate photoinhibition*, Trends in plant science, 2008, Vol.13, No.4, 178-182.
- [24] TARKOWSKI R., *Podziemne magazynowanie dwutlenku węgla z energetyki w Polsce*, Polityka Energetyczna, Wrocław 2003, Tom 6, Zeszyt specjalny.
- [25] TARKOWSK R., *Podziemne składowanie CO₂ w Polsce w głębokich strukturach geologicznych (ropo-, gazo- i wodonośnych)*, Wyd. IGSMiE, Kraków 2005.
- [26] TARKOWSKI B., ULIASZ-MISIAK R., *Możliwości podziemnego składowania CO₂ w Polsce w głębokich strukturach geologicznych*; Przegląd Górniczy, 2002.
- [27] UGWU C.U., AOYAGI H., UCHIYAMA H., *Photobioreactors for mass cultivation of algae*, Bioresource Technology, 2008, Vol. 99, 4021-4028.
- [28] ULIASZ-BOCHEŃCZYK A., MAZURKIEWICZ M., MOKRZYCKI E., PIOTROWSKI Z., *Utylizacja ditlenku węgla poprzez mineralną karbonatyzację*. Wyd. Instytut GSMiE PAN, Kraków 2004. Tom Polityka Energetyczna, Tom 7.
- [29] WATANABE Y., OHMURA, N., SAIKI H., *Isolation and determination of cultural characteristics of microalgae which functions under CO₂ enriched atmosphere*, Energy Conversion and Management, 1992, Vol. 33, No. 5-8, 545-552.
- [30] WĄDRZYK M., JAKÓBIEC J., *Proces pirolizy mikroalg jako alternatywny sposób pozyskania ciekłego biopaliwa*, Acta Agrophysica, 2011, 17(2), 405-419.
- [31] YUE L., CHEN, W.; *Isolation and determination of cultural characteristics of a new highly CO₂ tolerant fresh water microalgae*, Energy Conversion and Management, 2005, Vol. 46, No.11-12, 1868-1876.
- [32] ZUWAŁA J., *Elektrociepłownie z nowymi jednostkami współspalającymi biomasę – metodologia bilansowania i rozliczeń energii elektrycznej i ciepła z odnawialnych źródeł energii*, Ciepłownictwo Ogrzewnictwo Wentylacja, Wydawnictwo SIGMA-NOT, ISSN 0137-3676, Zabrze 2006. R. 37, nr 5, 3-7.

OPTIMIZATION OF BREEDING OF ALGAE IN THE DIRECTION OF INCREASING THE EFFICIENCY OF CO₂ ABSORPTION - A REVIEW OF METHODS OF SEQUESTRATION

Global warming, which is a result of anthropogenic emissions of carbon dioxide, resulted in on the one hand the desire to reduce its production, and on the other the creation of various storage concepts.

There are ideas to dissolve the carbon dioxide in water or pumped into disused mines. This causes some concerns about the stability and tightness of such a solution. Limiting carbon dioxide emissions may take place as a result of the use of this gas to a dynamic production algae biomass. Microalgae are very interesting, first and foremost, because they have a valuable property of absorption of oxides of nitrogen and carbon and produce pure oxygen and nitrogen. Formula based on biological binding carbon dioxide by microalgae, is considered as a potential way to reduce CO₂ emissions, but also biomass can be used to produce green energy. The purpose of work is to review the methods of carbon sequestration as well as showing the effects of this process on the performance biomass production of microalgae.

Katarzyna RUCKA*, Michał MAŃCZAK*, Piotr BALBIERZ*

BADANIA TECHNOLOGICZNE OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW Z PRZEMYSŁU CUKIERNICZEGO METODĄ OSADU CZYNNEGO

Przedstawiono wyniki badań technologicznych oczyszczania metodą osadu czynnego ścieków powstających w zakładzie cukierniczym. Badania prowadzone były w laboratoryjnym układzie doświadczalnym. Stwierdzono skuteczne oczyszczanie ścieków w reaktorach okresowego działania SBR przy wieku osadu ok. 5 d oraz czasie przetrzymania ścieków w reaktorze wynoszącym 1-2 d.

1. CHARAKTERYSTYKA ZAGADNIENIA

1.1. SKŁAD I ILOŚĆ ŚCIEKÓW

Zakład przemysłu cukierniczego odprowadza około 300–400 m³/miesiąc zmieszanych ścieków bytowych i technologicznych. Ścieki produkcyjne powstające w zakładzie poddawane są mechanicznemu oczyszczaniu w zakładowej podczyszczalni ścieków i wspólnie ze ściekami bytowymi załogi kierowane są do kanalizacji komunalnej. Wydzielane osady i tłuszcze odbierane są przez przedsiębiorstwo wodociągów i kanalizacji.

Wymagania dotyczące składu ścieków przemysłowych wprowadzanych do kanalizacji określone przez odbiorcę [2, 4, 6] oraz rzeczywisty uzyskiwany skład ścieków technologicznych odprowadzanych z zakładu zestawiono w tabeli 1.

Analiza danych zawartych w tabeli 1 pozwala na stwierdzenie, że występują przekroczenia wymagań dotyczących składu ścieków w zakresie pH, BZT₅, ChZT, stężenia fosforu ogólnego, substancji ekstrahujących się eterem naftowym i zawiesin ogólnych. Nie stwierdzono przekroczeń w przypadku stężeń poszczególnych form azotu.

* Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wrocławska, pl. Grunwaldzki 9, Wrocław

Tabela 1. Porównanie uzyskiwanego i wymaganego składu ścieków z zakładu produkcyjnego

Parametr	Jednostka	Skład ścieków z zakładu		Wymagania odbiorcy ścieków	Przekroczenie
		wg analizy odbiorcy	wg analizy PWr.		
Odczyn pH	-	4,1	5,25	6,5–9,5	TAK
BZT ₅	g O ₂ /m ³	5400	2900	800	TAK
ChZT	g O ₂ /m ³	10996	4856	1700	TAK
Azot ogólny	g N/m ³	-	148	200	NIE
Azot amonowy	g N/m ³	28,50	12,8	200	NIE
Azot azotynowy	g N/m ³	0,365	1,6	10	NIE
Fosfor ogólny	g P/m ³	13,20	13,7	5	TAK
Ekstrakt eterowy	g/m ³	519	308	100	TAK
Zawiesiny ogólne	g/m ³	4386	1880	400	TAK

1.2. KONCEPCJA MODERNIZACJI GOSPODARKI ŚCIEKOWEJ

Na podstawie przeprowadzonej oceny układu podczyszczania ścieków technologicznych z zakładu przemysłu cukierniczego zaproponowano dobór nowej technologii oczyszczania ścieków [7].

W celu spełnienia wymagań odbiorcy ścieków konieczne są następujące działania:

- neutralizacja ścieków do pH około 7,
- zmniejszenie stężenia substancji ekstrahujących się eterem naftowym,
- usunięcie zawiesin,
- usunięcie związków organicznych (obniżenie BZT₅ i ChZT),
- zmniejszenie stężenia fosforu ogólnego.

W celu usunięcia ze ścieków związków organicznych, związków azotu i fosforu oraz zmniejszenie stężenia zawiesin zaproponowano wdrożenie biologicznego oczyszczania ścieków w warunkach tlenowych. Przeprowadzono badania wstępne mające na celu określić podatność ścieków na biologiczne oczyszczanie.

1.3. BADANIA WSTĘPNE

W celu określenia podatności ścieków technologicznych z zakładu przemysłu cukierniczego na oczyszczanie biologiczne przeprowadzono badania wstępne w układzie laboratoryjnym składającym się z reaktora okresowego działania SBR. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że ścieki odprowadzane z zakładu przemysłu cukierniczego są podatne na oczyszczanie w procesie osadu czynnego [5, 7].

Na podstawie wyników badań wstępnych zaproponowano przeprowadzenie badań zasadniczych mających na celu ustalenie optymalnych parametrów technologicznych pracy reaktorów SBR.

2. BADANIA TECHNOLOGICZNE

2.1. OPIS UKŁADU BADAWCZEGO

Badania prowadzono w układzie laboratoryjnym składającym się z 3 reaktorów SBR pracujących w dwóch cyklach w dobie, obejmujących fazę napowietrzania i sedymentacji:

- Reaktor 1 – przy hydraulicznym czasie przetrzymania wynoszącym 1 dobę,
- Reaktor 2 – przy hydraulicznym czasie przetrzymania wynoszącym 1,5 doby,
- Reaktor 3 – przy hydraulicznym czasie przetrzymania wynoszącym 2 doby.

Badania prowadzono w cyklu 12-godzinnym. Reżim pracy reaktorów ustalono biorąc pod uwagę skład ścieków odprowadzanych z zakładu oraz wymagania dotyczące składu ścieków wprowadzanych do kanalizacji. Cykl pracy reaktora składał się z następujących faz podstawowych:

- napowietrzanej (tlenowej) – 10,0 godz.,
- klarowania – 1,75 godz.,
- przestoju – 0,25 godz.

Reaktory zaszczerpiono osadem czynnym z komunalnej oczyszczalni ścieków. W każdym z reaktorów utrzymywano wiek osadu wynoszący 5 d. Temperatura prowadzenia procesu wynosiła ok. 20–25 °C. Badania trwały przez 18 dni, aby zapewnić okres wpracowania (przystosowania) osadu czynnego do założonych warunków technologicznych oraz specyficznego składu ścieków doprowadzanych do reaktorów, który powinien być równy minimum 3 wiekom osadu. W celu określenia skuteczności usuwania zanieczyszczeń oraz prawidłowości pracy osadu czynnego, okresowo pobierano do analiz fizykochemicznych ścieki surowe, oczyszczone i próbki osadu czynnego z reaktorów.

Sterowanie procesem oczyszczania odbywało się z wykorzystaniem komputerowego systemu sterowania w warunkach pełnej automatyzacji. Parametry technologiczne reaktorów SBR zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Parametry technologiczne reaktorów SBR

Reaktor	Pojemność	Pojemność sedymentacyjna	Dopływ ścieków		Czas przetrzymania	Czas reakcji	Wiek osadu	Ilość osadu nadmiernego
	dm ³	dm ³	dm ³ /cykl	dm ³ /d	h	godz.	d	dm ³ /d
R1	3,5	1,75	1,75	3,5	24	20	5	0,7
R2	2,625	1,75	0,875	1,75	36	30	5	0,525
R3	2,333	1,75	0,583	1,17	48	40	5	0,467

Stanowisko badawcze przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Stanowisko badawcze – układ reaktorów SBR

2. WYNIKI BADAŃ

Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki badań laboratoryjnych w reaktorach SBR

Oznaczenie	Jednostka	Wymagania odbiorcy ścieków	Ścieki						
			surowe	Oczyszczone R1		Oczyszczone R2		Oczyszczone R3	
				12 d	18 d	12 d	18 d	12 d	18 d
pH	-	6,5-9,5	4,48	7,58	7,40	7,67	7,50	7,76	7,83
Zasadowość	mol/m ³	-	-	3,2	4,0	2,5	2,2	2,5	2,9
BZT ₅	g O ₂ /m ³	800	2600	37	34	16	18	11	20
ChZT	g O ₂ /m ³	1700	4084	177	184	167	120	132	124
Substancje ekstrahujące się eterem naftowym	g/m ³	100	124	38	14	26	50	44	42
Fosfor ogólny	g P/m ³	5	41,7	18,4	27,3	18,4	17,9	20,8	23,8
Fosforany	g P/m ³	-	21,4	16,7	24,2	17,8	15,2	18,9	20,2
Azot organiczny	g N/m ³	-	86,8	16,8	5,7	8,0	0,2	9,5	1,9
Azot amonowy	g N/m ³	200	53,2	5,6	5,5	0,36	4,0	0,32	3,0
Azot azotynowy	g N/m ³	10	0,16	2,75	4,00	0,30	2,25	0,20	0,20
Azot azotanowy	g N/m ³	-	n.w.	1,5	1,4	7,5	7,5	9,0	1,1
TKN	g N/m ³	-	140	22,4	11,2	8,4	4,2	9,8	4,9
Azot ogólny	g N/m ³	200	140	26,7	16,6	16,2	14,0	19,0	6,2

W trakcie cyklu pracy reaktorów obserwowano wzrost odczynu pH ścieków od 4,5 w ściekach doprowadzanych do reaktora do ok. 7,5 w ściekach oczyszczonych. Odczyn ścieków oczyszczonych, pomimo braku korekty pH, mieścił się w zakresie określonym dla ścieków wprowadzanych do kanalizacji. Było to spowodowane intensywnym odpędzaniem dwutlenku węgla ze ścieków w trakcie fazy napowietrzanej w płytkich reaktorach laboratoryjnych. W warunkach technicznych w głębokim reaktorze, konieczne może być zastosowanie korekty pH do około 7 na początku cyklu pracy reaktora, tj. po wprowadzeniu nowej porcji ścieków surowych.

Wyniki badań zasadniczych wykazały wysoką (>95%) skuteczność usuwania ChZT oraz BZT₅ we wszystkich reaktorach. Wartości ChZT i BZT₅ w ściekach oczyszczonych były znacząco niższe niż wartości dopuszczalne dla ścieków wprowadzanych do kanalizacji.

Obserwowano zadowalającą skuteczność usuwania substancji ekstrahujących się eterem naftowym. Po okresie wpracowania układu, stężenia substancji ekstrahujących się eterem naftowym w ściekach oczyszczonych nie przekraczały 50 g/m³, podczas gdy wartość dopuszczalna dla ścieków wprowadzanych do kanalizacji wynosi 100g/m³.

Stopień usuwania fosforu ogólnego we wszystkich reaktorach był niezadowalający. Z uwagi na prawdopodobną dużą zmienność stężenia fosforu ogólnego w ściekach z zakładu, zastosowanie metod biologicznych usuwania fosforu (proces wzmożonego biologicznego usuwania fosforu w warunkach beztlenowo-tlenowych) nie gwarantuje zapewnienia wymaganego stężenia fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych. Z tego względu należałoby wyposażyć reaktor w instalację automatycznego pomiaru stężenia fosforanów i dozowania soli żelaza (np. PIX-u) w celu chemicznego strącania fosforu w przypadku stwierdzenia przekroczenia wartości wymaganej.

Stężenia azotu ogólnego, jak i azotu amonowego i azotynowego w ściekach odprowadzanych z zakładu nie przekraczają wartości dopuszczalnych dla ścieków wprowadzanych do kanalizacji. Wyniki badań zasadniczych wykazały dobrą skuteczność usuwania azotu ogólnego we wszystkich reaktorach.

Pomimo zastosowania krótkiego wieku osadu wynoszącego 5 dób, obserwowano częściową biologiczną nityfikację (utlenianie azotu), co spowodowane było wysoką temperaturą ścieków w reaktorach laboratoryjnych ok. 20–25 °C. W wyniku zachodzącego procesu częściowej nityfikacji w ściekach oczyszczonych obserwowano wzrost stężenia azotu azotynowego i azotanowego, przy czym stężenia azotu azotynowego nie przekraczały 4 g N/m³, a azotu azotanowego 10 g N/m³.

W warunkach technicznych przy wieku osadu 5 dób i niższych temperaturach ścieków, proces nityfikacji powinien być znacznie ograniczony. Dodatkowo w celu wyeliminowania procesu nityfikacji można wiek osadu skrócić do 4 dób. W okresie letnim przy podwyższonych temperaturach ścieków i krótkim wieku osadu rzędu 4–5 dób, może występować częściowa nityfikacja do azotu azotynowego, co skutkować będzie podwyższonym stężeniem azotu azotynowego w ściekach oczyszczonych, przy czym stężenie azotu azotynowego jest limitowane na dość niskim poziomie 10 g N/m³. Problem ten może być rozwiązany poprzez wprowadzenie krótkiej (około 1 godziny) fazy nienapowietrzanej na początku cyklu, lub wydłużenie wieku osadu w celu umożliwienia pełnej nityfikacji azotu azotynowego do azotanowego, który nie jest limitowany w ściekach oczyszczonych.

Z uwagi na specyficzną konstrukcję reaktorów laboratoryjnych oraz małe objętości ścieków oczyszczonych, w trakcie badań w ściekach tych nie oznaczano stężenia zawiesin. Jednakże, stężenie zawiesin ogólnych w odpływie z prawidłowo eksploatowanego reaktora SBR w warunkach technicznych będzie znacznie mniejsze od 50 g sm/m³, podczas gdy wartość dopuszczalna dla ścieków wprowadzanych do kanalizacji określona przez odbiorcę wynosi 400 g sm/m³.

Produkcja osadu nadmiernego w przeliczeniu na ilość oczyszczanych ścieków w reaktorach R1, R2 i R3 wynosiła odpowiednio ~0,7 kg sm/m³·d, ~0,9 kg sm/m³·d oraz 0,7–0,9 kg sm/m³·d.

W reaktorach po wprowadzeniu nowej porcji ścieków surowych obserwowano powstawanie niewielkich ilości lekkiej piany, utrzymującej się przez około 0,5 h, przy czym zjawisko to było najbardziej intensywne w reaktorze R1. Podczas badań obser-

wowano krótkotrwałe zakłócenia procesu sedymentacji osadu, polegające na wypływaniu niewielkich ilości osadu na powierzchnię pod koniec fazy sedymentacji. Były one spowodowane występowaniem częściowej nitryfikacji azotu w trakcie fazy napowietrzania, oraz częściowej denitryfikacji w fazie sedymentacji. W skali technicznej problem ten nie powinien występować z uwagi na niższe temperatury ścieków. Ewentualnym rozwiązaniem jest skrócenie wieku osadu lub wprowadzenie krótkiej fazy nienapowietrzanej na początku cyklu pracy reaktora. Wyniki analiz fizykochemicznych ścieków oczyszczonych wskazują na dobrą kondycję osadu czynnego.

3. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań laboratoryjnych wynika, że dobre efekty usuwania zanieczyszczeń ze ścieków zakładu przemysłu cukierniczego można uzyskać wykorzystując do ich oczyszczania metodę osadu czynnego.

Skuteczne oczyszczanie ścieków uzyskano przy następujących parametrach technologicznych procesu osadu czynnego:

- wiek osadu: 5 d,
- hydrauliczny czas przetrzymania ścieków: 1–2 d,
- obciążenie osadu ładunkiem BZT₅: 0,6–0,75 g O₂/g sm·d,
- obciążenie osadu ładunkiem ChZT: 0,9–1,15 g O₂/g sm·d,
- temperatura prowadzenia procesu: 20–25 °C,
- produkcja osadu: 0,7–0,9 kg sm/m³·d
- stężenie tlenu rozpuszczonego: > 2 g O₂/m³.

LITERATURA

- [1] BARTOCHA M., *Koncepcja rozdzielania kanalizacji i podczyszczania ścieków przemysłowych*, „Projekt” Usługi Projektowo-Inwestycyjne, mgr inż. Mirosław Bartocha, Nysa 30.04.2003.
- [2] PISMO NR CN/TM/2010/02/01 z dnia 19.02.2010 kierowane przez zakład przemysłu cukierniczego do Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej.
- [3] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA BUDOWNICTWA z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych, Dz.U. Nr 136, Poz. 964.
- [4] WYNIKI ANALIZ ŚCIEKÓW odprowadzanych z zakładu przemysłu cukierniczego wykonane przez odbiorcę ścieków
- [5] MAŃCZAK M., BALBIERZ M., BALBIERZ P., RUCKA K., *Opracowanie wytycznych do modernizacji gospodarki ściekowej Spółdzielni Pracy „CUKRY NYSKIE”*, Raport SPR 18/2010, Politechnika Wroclawska 2010.

- [6] RUCKA K., BALBIERZ P., MAŃCZAK M., *Ocena możliwości oczyszczania ścieków z zakładu przemysłu cukierniczego*, [w]: Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska 2, Praca zbiorowa pod redakcją T.M. Traczewskiej, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2012.
- [7] RUCKA K., BALBIERZ P., MAŃCZAK M., *Badania podatności ścieków z przemysłu cukierniczego na oczyszczanie metodą osadu czynnego*, [w]: Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska 3, Praca zbiorowa pod redakcją T.M. Traczewskiej, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2013.

TECHNOLOGICAL STUDY OF CONFECTIONARY INDUSTRY WASTEWATER TREATMENT IN THE ACTIVATED SLUDGE PROCESS

The results of technological studies of confectionery industry wastewater treatment in the activated sludge process were shown. The study was conducted in the laboratory activated sludge system equipped with the SBR reactors. Based on the conducted technological study, the optimal technological parameters of confectionery industry wastewater treatment in the activated sludge process were determined.

Joanna RYSCHKA*

ANALIZA PROCESU BIOLOGICZNEGO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW W WARUNKACH ICH NIERÓWNOMIERNEGO DOPIŁYU I ZRÓŻNICOWANEGO SKŁADU NA WYBRANYM PRZYKŁADZIE

W niniejszej pracy przedstawiono charakterystykę gminnej oczyszczalni ścieków oraz jej funkcjonowanie w początkowym okresie eksploatacji na przykładzie oczyszczalni ścieków w Łambinowicach. Opisano budowę oraz funkcjonowanie obiektu po modernizacji. Porównano rzeczywiste wartości skuteczności eliminacji zanieczyszczeń z założeniami projektowymi. Przedstawiono nierównomierność dopływu ścieków do oczyszczalni oraz zawartość tlenu rozpuszczonego w komorach napowietrzania. Porównano wartości średniego i maksymalnego dobowego dopływu ścieków z wartościami założonymi do obliczeń projektowych. Przeprowadzona analiza pracy oczyszczalni potwierdziła specyfikę funkcjonowania małych systemów kanalizacyjnych aglomeracji wiejskich, czyli dużą nierównomierność dopływu ścieków i znaczną zmienność ich składu.

1. WSTĘP

Jedną z najczęściej stosowanych metod biologicznego oczyszczania ścieków jest metoda osadu czynnego. Oczyszczanie ścieków tą metodą zachodzi poprzez mineralizację zanieczyszczeń organicznych zawartych w ściekach za pośrednictwem mikroorganizmów wchodzących w skład osadu czynnego. Klasyczny osad czynny ma postać kłaczkowatej zawiesiny złożonej głównie z bakterii, pierwotniaków i innych organizmów.

Oczyszczalnie wykorzystujące technologię osadu czynnego są eksploatowane w dużych aglomeracjach, a także w wiejskich jednostkach osadniczych. Oczyszczal-

* Politechnika Opolska, Wydział Mechaniczny, Katedra Techniki Ciepłej i Aparatury Przemysłowej, ul. St. Mikołajczyka 5, 45-271 Opole

nie ścieków na terenach wiejskich powinny charakteryzować się prostotą i niezawodnością działania.

Przykładem nowoczesnego zastosowania technologii oczyszczania metodą osadu czynnego jest oczyszczalnia typu ECOLO-CHIEF, której efektywność działania opisano na przykładzie funkcjonującej tego typu oczyszczalni w gminie Kobiele Wielkie. Oczyszczalnia ta jest mechaniczno-biologiczną oczyszczalnią o przepustowości $Q_{dsr} = 120 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$. Do oczyszczalni dopływają ścieki bytowe, które dopływają zarówno systemem kanalizacyjnym oraz są dowożone wozami asenizacyjnymi. Ścieki są tłoczone z pompowni do studzienki rozprężnej, a następnie płyną grawitacyjnie do osadnika wstępnego. Powstający na powierzchni kożuch poprzez utrudnienie odpływu gazów fermentacyjnych i odcięcie dopływu tlenu zapobiega nadmiernemu wydzieleniu zapachów. Następnie ścieki płyną do komory anoksydacyjnej gdzie zachodzi proces denitryfikacji. W komorze tej następuje wymieszanie ścieków dopływających z osadnika wstępnego ze ściekami i zawiesziną osadu recyrkulowanymi z komory napowietrzania. Główny proces oczyszczania zachodzi w komorach osadu czynnego napowietrzanych sprężonym powietrzem. W komorach tych następuje utlenianie związków organicznych oraz azotu. Do ostatniej komory napowietrzania może być dodawany opcjonalnie roztwór siarczanu żelazowego. Osad nadmierny jest transportowany do tlenowej komory stabilizacji osadu i poddawany okresowemu odwodnieniu w filtrze workowym. Po sedymentacji osadu w osadniku wtórnym ścieki poprzez przelewy powierzchniowe i komorę pomiarową płyną następnie kanałem grawitacyjnym do odbiornika. Zastosowana technologia oczyszczania to pełne mechaniczno-biologiczne oczyszczanie ścieków metodą osadu czynnego z tlenową stabilizacją osadu nadmiernego z jednoczesnym usuwaniem związków biogenych. Efektywność usuwania zanieczyszczeń w analizowanej oczyszczalni przekracza 95% [12].

Innym przykładem nowoczesnej oczyszczalni pracującej w technologii osadu czynnego jest oczyszczalnia typu BIO-PAK. Efektywność tej technologii przedstawiono na przykładzie oczyszczalni funkcjonującej w gminie Żytno. Ścieki bytowe są dostarczane z systemu kanalizacyjnego oraz są dowożone ze zbiorników bezodpływowych wozami asenizacyjnymi. Średnia ilość dopływających ścieków wynosi $150 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$. Ścieki dopływają grawitacyjnie do pompowni, następnie przepływają przez sito. Oczyszczanie ścieków w oczyszczalni typu BIO-PAK prowadzone jest przy zastosowaniu technologii niskoobciążonego osadu czynnego. W analizowanej oczyszczalni zanotowano wysoki efekt oczyszczania dla BZT₅, który wynosi 93,6%, natomiast dla zawiesiny ogólnej 93,5% [12].

Oczyszczalnia w gminie Kodrąb jest mechaniczno-biologiczną oczyszczalnią o przepustowości $200 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$. W początkowym okresie pracy oczyszczalnia funkcjonowała jedynie przy ściekach dowożonych. W okresie, w którym analizowano pracę oczyszczalni dostarczane były do niej ścieki z gospodarstw domowych objętych zasięgiem pierwszego etapu budowy kanalizacji. Średni dobowy dopływ do oczyszczalni wynosi $165 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$. Mechaniczne oczyszczanie ścieków następuje na kracie koszo-

wej oraz w piaskowniku. Następnie ścieki tłoczone są do koryta rozdziału ścieków, z którego część przepływa do komory retencyjnej, natomiast część płynie do biologicznej części oczyszczalni - komory anaerobowej. Do komór denitryfikacji zwracany jest osad wydzielany w osadnikach oraz część zawartości komory nityfikacji. Oczyszczone ścieki płyną grawitacyjnie poprzez wylot do rowu otwartego. W tego typu oczyszczalni stopień zmniejszania BZT₅, ChZT oraz zawiesiny ogólnej mieści się w granicach 95–98% [12].

Przy projektowaniu wiejskich oczyszczalni ścieków podstawowym problemem jest prawidłowe ustalenie ilości dopływających ścieków, a także ładunku zanieczyszczeń. Najczęściej ilość ścieków ustala się na podstawie zużycia wody. Jednak woda używana jest na różne cele, z których nie zawsze trafia do kanalizacji. Bardzo często na etapie projektowania zakłada się ilości ścieków dla maksymalnego skanalizowania terenu. Przez takie działania dochodzi do sytuacji, w których tak projektowane oczyszczalnie nie osiągają założonej wydajności przez długi okres czasu, często jest to nawet kilkanaście lat. Funkcjonowanie takich oczyszczalni staje się kosztowne i energochłonne.

W oczyszczalniach wiejskich problemem są również nierównomierności dopływu oraz zmiany stężenia zanieczyszczeń w ściekach. Wskutek tego w oczyszczalniach opartych o metodę osadu czynnego może nastąpić pogorszenie jakości odpływu. W takich warunkach warto zastosować reaktory SBR, które charakteryzują się pracą cykliczną. W pracy [5] przedstawiono efektywność małych oczyszczalni ścieków pracujących w oparciu o tę technologię osadu czynnego, znajdujących się na terenie gminy Narewka. W analizowanej gminie działają trzy mechaniczno-biologiczne oczyszczalnie ścieków, z których każda wyposażona jest w punkt zlewny umożliwiający przyjmowanie ścieków dowożonych taborem asenizacyjnym. Wyniki badań potwierdziły zróżnicowanie jakości dopływających ścieków. Dodatkowo wartości stężeń zanieczyszczeń w ściekach surowych dla wszystkich trzech obiektów nie pokrywały się z wartościami projektowymi. Różnice zanotowano również w założonych i uzyskanych efektach oczyszczania poszczególnych zanieczyszczeń. W poszczególnych latach zanotowano różne efekty oczyszczania, z tendencją wzrostową efektywności oczyszczania dla ostatnich dwóch lat okresu badawczego [5]. Proces oczyszczania ścieków w sekwencyjnych reaktorach biologicznych przedstawiono również w pracy [1] na przykładzie oczyszczalni ścieków w Człuchowie. Oczyszczalnia jest mechaniczno-biologiczną oczyszczalnią po wielokrotnej modernizacji, której biologiczny stopień oczyszczania realizowany jest w reaktorach SBR. Pracę oczyszczalni w początkowej fazie po modernizacji analizowali Heidrich i Witkowski [6], którzy zanotowali zmniejszenie ilości oczyszczanych ścieków. Zalecali także aby proces oczyszczania przeprowadzać w jednym reaktorze SBR. Analiza pracy oczyszczalni przedstawiona przez Anielak i in. wykazała, że wszystkie wartości przebadanych wskaźników zanieczyszczeń są poniżej poziomu określonego jako dopuszczalny. Charakteryzują się o 12,5% większym BZT₅, o 47% większą zawartością zawiesiny

i o 24% większą zawartością fosforu ogólnego. Dodatkowo stwierdzono, że oczyszczalnia jest przewymiarowana, a ładunek dopływających ścieków wynosi 41–66% wartości obciążenia nominalnego [1].

Analizę pracy reaktorów SBR przedstawiono również w pracy [9], w której przeanalizowano problemy z funkcjonowaniem oraz ocenę skuteczności usuwania zanieczyszczeń w trzech gminnych oczyszczalniach ścieków typu BIOVAC. Oczyszczalnie znajdują się w miejscowościach Adamów, Baranów i Urzędów i dopływają do nich ścieki z terenów skanalizowanych oraz są dowożone taborem asenizacyjnym. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń we wszystkich trzech oczyszczalniach oceniono na wysokim poziomie zazwyczaj powyżej 90%. Średnie wartości usuwania zawiesiny ogólnej wynosiły od 86,5 do 93,5%. Średnie efekty usuwania BZT₅ wynosiły od 94 do 99,3% natomiast ChZT_{Cr} od 91,8 do 97,1%. Wyniki te potwierdziły przydatność reaktorów SBR w zastosowaniu na terenach wiejskich [9]. Analiza pracy oczyszczalni typu BIOVAC przedstawiona w pracy [8] potwierdza wysoką efektywność redukcji zanieczyszczeń organicznych w tego typu oczyszczalniach.

Jedną z modyfikacji technologii osadu czynnego jest proces A2/O, którego ocenę przedstawiono w pracy [13]. Ocenę wykonano na podstawie wyznaczonych parametrów pracy obiektu wliczając skuteczność oczyszczania zanieczyszczeń organicznych oraz zawiesiny ogólnej. Do oczyszczalni dopływają ścieki ze wschodniej części gminy, natomiast ścieki z terenów nieskanalizowanych dowożone są taborem asenizacyjnym. W analizowanym okresie eksploatacyjnym średnia skuteczność usuwania związków organicznych wynosiła powyżej 93%, natomiast skuteczność usuwania zawiesiny ogólnej wahała się w zakresie od 83,5% do 99,5% a wartość średnia wynosiła 96,4% [13].

Do oczyszczalni pracujących w technologii osadu czynnego można zaliczyć oczyszczalnię typu BOS, charakteryzującą się przedłużonym czasem napowietrzania. Jedną z modyfikacji tego typu oczyszczalni jest oczyszczalnia SUPERBOS 200, której analizę przedstawił Chmielowski [3]. Mechaniczno-biologiczna oczyszczalnia typu SUPERBOS 200 położona jest w miejscowości Szczerców. Analiza jakości ścieków surowych i oczyszczonych wykazała wysoką skuteczność usuwania zanieczyszczeń, która wynosiła odpowiednio 95,6% dla BZT₅, 85,7% dla ChZT_{Cr} oraz 94,8% dla zawiesiny ogólnej. Uzyskane wyniki potwierdzają wysoką skuteczność usuwania zanieczyszczeń w zablokowanych biologicznych oczyszczalniach ścieków [3].

Oczyszczalnie ścieków wykorzystujące technologię osadu czynnego borykają się z różnego rodzaju problemami eksploatacyjnymi. Głównym problemem jest pęcznienie osadu spowodowane nadmiernym rozwojem bakterii nitkowatych. Aby uniknąć tego problemu opracowano technologię granulowanego osadu czynnego. W pracy [4] przedstawiono technologiczne rozwiązanie z granulowanym osadem czynnym wykorzystujące reaktory sekwencyjne. W granulach osadu czynnego jednoczesne usuwanie związków węgla i biogenych zachodzi w strefie tlenowej i anoksycznej. Osad granulowany charakteryzuje się bardzo dobrym czasem sedymentacji, dlatego korzystne

staje się wykorzystanie tej technologii w reaktorach sekwencyjnych. W porównaniu do reaktorów sekwencyjnych opartych o konwencjonalną metodę osadu czynnego reaktory z osadem granulowanym pracują w ograniczonej liczbie faz, do których zaliczono napełnianie, napowietrzanie, sedymentację i odprowadzanie ścieków. Dzięki zastosowaniu technologii granulowanego osadu czynnego uzyskano 75% mniejszą powierzchnię oraz 25–35% mniejsze zużycie energii, a także niższe koszty budowy i eksploatacji w porównaniu do reaktorów SBR z klasycznym osadem czynnym. Docelowo technologia ta została opracowana do oczyszczania ścieków przemysłowych, ale można ją również z powodzeniem stosować w celu oczyszczania ścieków komunalnych [4].

W małych miejscowościach charakteryzujących się bardzo dużym rozproszeniem zabudowy nieopłacalne staje się budowanie zbiorczych gminnych oczyszczalni ścieków. W takich przypadkach stosowane są oczyszczalnie przyzagrodowe, wśród których z powodzeniem stosowane są oczyszczalnie pracujące w oparciu o technologię osadu czynnego. Ocenę funkcjonowania tego typu oczyszczalni przedstawiono w licznych publikacjach [2, 7, 8].

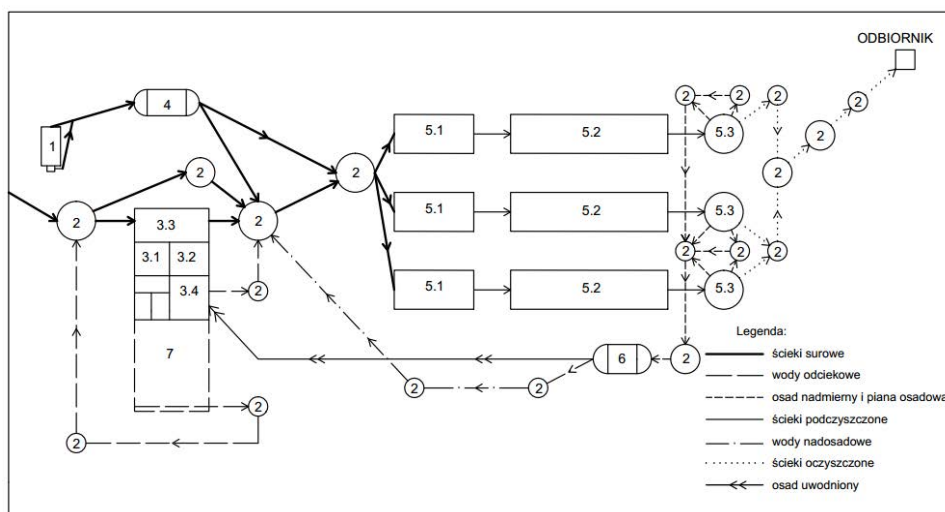
Jak wykazano w przeglądzie literatury w oczyszczalniach ścieków na terenach wiejskich bardzo często z powodzeniem wykorzystywana jest klasyczna metoda osadu czynnego jak również jej liczne modyfikacje. W niniejszej pracy przedstawiono kolejny przykład oczyszczalni opartej o metodę osadu czynnego tj. kontenerową oczyszczalnię ścieków typu EKO-WGB, która została wybrana do biologicznej części oczyszczalni ścieków w Łambinowicach w trakcie jej modernizacji.

2. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA OCZYSZCZALNI W ŁAMBINOWICACH

Mechaniczno-biologiczna oczyszczalnia ścieków w Łambinowicach została wybudowana w latach 40 ubiegłego stulecia. Od października 2013 roku po przeprowadzeniu modernizacji pracuje nowa oczyszczalnia w systemie osadu czynnego. Oczyszczalnię zaprojektowano dla średniego dobowego przepływu $Q_{ds}=366 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ i obciążeniu ładunkiem 2997 RLM. Według rozporządzenia [11] analizowany obiekt kwalifikuje się do grupy oczyszczalni w przedziale od 2000 do 9999 RLM. Stąd najwyższe dopuszczalne wskaźniki zanieczyszczeń lub minimalne procenty redukcji zanieczyszczeń dla tego typu oczyszczalni wynoszą odpowiednio: dla BZT_5 $25 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ lub 70÷90%, dla ChZT $125 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ lub 75% i dla zawiesiny ogólnej $35 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ lub 90%. Pomimo że rozporządzenie nie określa dopuszczalnych wartości azotu i fosforu w oczyszczonych ściekach, to przy wyborze technologii oczyszczania ścieków pochodzących z terenów wiejskich, także istotna jest analiza jej pod kątem usuwania związków biogennych.

Oczyszczane ścieki pochodzą z istniejącego systemu kanalizacyjnego miejscowości Łambinowice, który jest ciągle rozbudowywany. Część jest dowożona taborem asenizacyjnym. Odływ z oczyszczalni kierowany jest do rowu, poprzez który ścieki odpływają kolejno do rzek: Krzywda, Kielcznica, Ścinawa Niemodlińska i Nysa Kłodzka.

Oczyszczalnia położona jest w obrębie wsi Sowin w odległości 820 m w linii prostej od najbliższej zabudowy. Proces oczyszczania ścieków zapewniają obiekty umożliwiające oczyszczanie mechaniczne i biologiczne wg schematu zamieszczonego na rys. 1 [10].



Rys. 1. Schemat technologiczny oczyszczalni ścieków w Łambinowicach po modernizacji:

- 1-Stacja zlewca ścieków dowożonych, 2-Studnie operacyjne, 3-Budynek operacyjny, 3.1-Pomieszczenie socjalno-techniczne z szafą sterowniczą, 3.2-Pomieszczenie techniczne stacji dmuchaw i agregatu, 3.3-Pomieszczenie technologiczne sitopiaskownika, 3.4-Pomieszczenie technologiczne stacji odwadniania osadu, 4-Zbiornik retencyjny ścieków, 5-Biologiczna oczyszczalnia ścieków, 5.1-Zbiornik anoksydacyjny komory denitryfikacyjnej, 5.2-Zbiornik aerobowy komory nityfikacyjnej, 5.3-Osadnik wtórny, 6-Zbiornik stabilizacji osadu, 7-Plac manewrowy odbioru oraz składowania osadu

Ścieki dopływają grawitacyjnie do studni rozdzielczej, a następnie płyną do budynku operacyjnego, w którym zainstalowany jest sitopiaskownik. W przypadku prac konserwacyjnych na sitopiaskowniku, ścieki bezpośrednio kierowane będą do studni krat ręcznych. Po mechanicznym oczyszczeniu ścieki płyną do studni zbiorczej ścieków surowych wód odciekowych i wód nadosadowych. Następnie zależnie od natężenia ilości ścieków kierowane są do studni rozprężnej rozdzielającej strumień, a w przypadku zwiększonego jednostkowego dopływu ich nadmiar jest kierowany do zbiornika retencyjnego ścieków. W studni rozdzielczej rozdzielającej strumień następuje połączenie wszystkich dopływających do niej wód i ścieków, które następnie są

rozdzielane na trzy biologiczne ciągi technologiczne [10]. Każdy z ciągów części biologicznej typu EKO-WGB składa się kolejno z trzech zbiorników o przepustowości $112,04 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$: zbiornika komory denitryfikacji, zbiornika komory nityfikacji oraz zbiornika osadnika wtórnego. Do komory denitryfikacji zawracany jest osad recykulowany z komory nityfikacji i osadnika wtórnego. W komorze tej zainstalowano mieszadło zatapialne aby zapewnić utrzymanie osadu w zawieszeniu oraz wymieszanie dopływających ścieków surowych z osadem recykulowanym. Po komorze denitryfikacji ścieki przepływają do komory nityfikacji, w której następuje proces tlenowego oczyszczania ścieków według technologii niskoobciążonego osadu czynnego. Ścieki napowietrzane są za pomocą dyfuzorów membranowych, które zamontowano na dnie zbiornika. Poziom rozpuszczonego tlenu w ściekach mierzony jest sondą tlenową. Za pomocą pompy zatapialnej następuje recykulacja osadu z komory tlenowej do komory beztlenowej. Następnie ścieki przepływają do osadnika wtórnego, w którym zachodzi proces sedymentacji osadu. Osad jest odprowadzany jako osad recykulowany do komory denitryfikacji albo jako osad nadmierny do zbiornika stabilizacji osadu. Składowane ścieki odpływają poprzez studnię pomiarową do odbiornika, którym jest rów melioracyjny [10].

2.1. GOSPODARKA OSADOWA

Oddzielona w osadniku wtórnym zawiesina osadu czynnego za pomocą pompy jest kierowana do studni zbiorczej osadów nadmiernych, z której następnie odprowadzana jest równomiernie przez studnię rozdzielczą osadów nadmiernych do dwóch pracujących zbiorników stabilizacji osadu. Wody nadosadowe płyną grawitacyjnie do studni zbiorczej wód nadosadowych, a następnie do studni zbiorczej ścieków surowych, wód odciekowych i wód nadosadowych, skąd razem ze ściekami surowymi i wodami osadowymi są ponownie kierowane do oczyszczania.

Osad ze zbiorników o uwodnieniu 96–97% okresowo podawany jest do stacji odwadniania osadu na prasę sitowo-dwutaśmową typu EW807. Odwodniony osad o uwodnieniu około 80% jest transportowany przenośnikiem ślimakowym na podstawioną przyczepę w celu jego wywozu poza teren oczyszczalni lub okresowo składowany na placu manewrowym odbioru i składowania osadu [10].

Charakterystyczną cechą analizowanej oczyszczalni jest to, że wszystkie jej urządzenia biologicznego oczyszczania umieszczone są pod powierzchnią ziemi.

3. METODYKA

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań wykonanych na etapie rozruchu oczyszczalni. Wykorzystano dane z monitoringu pracy oczyszczalni. Do analizy przy-

jęto dane z pomiaru w okresie od 16.11 do 19.12. 2013 r. W analizowanym okresie nie uruchomiono jeszcze stacji zlewczej ścieków.

Skuteczność usuwania zanieczyszczeń w badanym obiekcie obliczono wg wzoru (1), w którym C_o to wartość danego wskaźnika w ściekach oczyszczonych natomiast C_d to wartość wskaźników w ściekach dopływających.

$$\eta = 100 \cdot \left(1 - \frac{C_o}{C_d} \right) [\%] \quad (1)$$

4. WYNIKI BADAŃ I ANALIZA

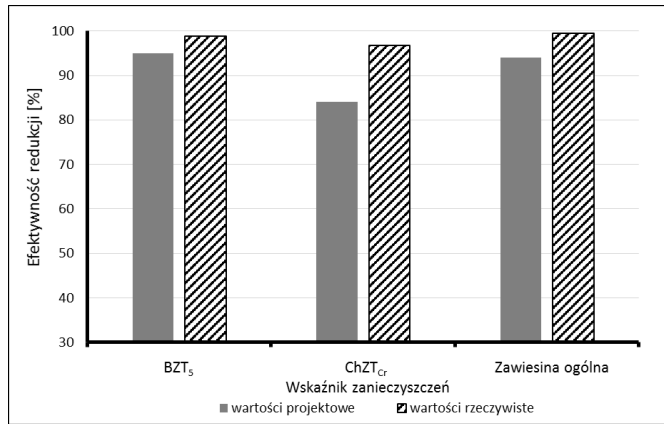
W tabeli 1 przedstawiono wyniki badań stężenia zanieczyszczeń w ściekach surowych i oczyszczonych oraz porównano je z wartościami założonymi w projekcie. Na podstawie tych wyników obliczono efektywność usuwania poszczególnych zanieczyszczeń.

Tabela 1. Stężenie zanieczyszczeń w ściekach

Wskaźnik zanieczyszczeń	Ścieki surowe		Ścieki oczyszczone	
	Wartości zmierzone	Wartości założone	Wartości zmierzone	Wartości dopuszczalne
BZT ₅ [mgO ₂ ·dm ⁻³]	339±40,6	490,41	3,82±0,46	25
ChZT _{Cr} [mgO ₂ ·dm ⁻³]	1075±194	772,69	35,3±6,35	125
Zawiesiny [mg·dm ⁻³]	514±82,2	576,65	3,0±0,48	35

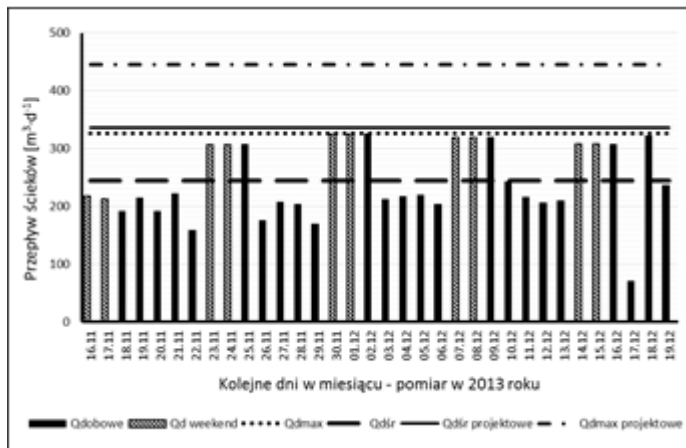
Analizując dane przedstawione w tab. 1, można zauważyć, że wartości zmierzone poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń różnią się od wartości założonych w projekcie. W przypadku BZT₅ oraz zawiesiny wartości zmierzone są mniejsze, przy czym dla zawiesiny mieszczą się w zakresie niepewności pomiaru. Natomiast w przypadku ChZT_{Cr} wartość zmierzona przewyższa wartość założoną w projekcie. Pomimo wspomnianych różnic wartości poszczególnych składników w ściekach surowych, w ściekach oczyszczonych wartości danych wskaźników są znacznie niższe od wartości dopuszczalnych. Efektywność usuwania zanieczyszczeń przedstawiono na rys. 2.

Analizując przedstawione wartości na rys. 2. można zauważyć, że wartości rzeczywiste są wyższe od wartości założonych w projekcie i wszystkie mają wartość wyższą niż 95%. Tak wysokie uzyskane wartości efektywności usuwania zanieczyszczeń są spowodowane początkowym etapem pracy oczyszczalni. Analiza pracy oczyszczalni w kolejnych miesiącach i latach eksploatacji pozwoli ocenić czy wartości te pozostaną lub nie w zbliżonym zakresie.



Rys. 2. Efektywność usuwania zanieczyszczeń

Na rys. 3. przedstawiono rzeczywiste i projektowe wielkości natężenia dopływu ścieków do oczyszczalni w okresie badawczym.



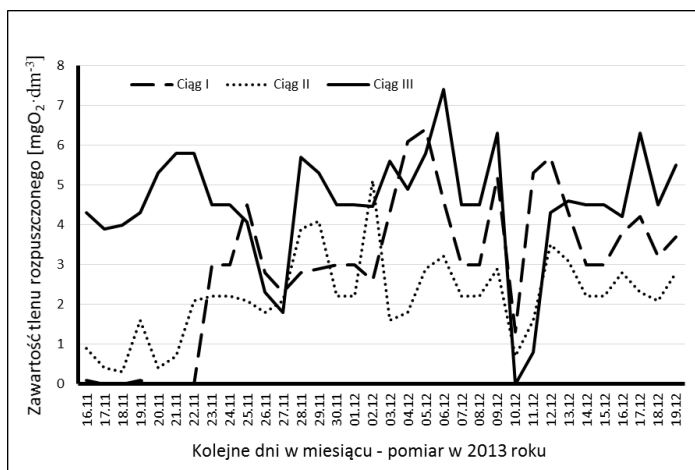
Rys. 3. Wielkość dopływu dobowego ścieków do oczyszczalni w okresie badawczym

Przedstawione dane obrazują wahania dopływu ścieków do oczyszczalni, co jest jedną z charakterystycznych cech wiejskich oczyszczalni ścieków. Warto zauważyć, że w analizowanym okresie nie dowożono ścieków taborem asenizacyjnym. Wartości rzeczywiste dopływu mieszczą się w zakresie od 70 do 326 m³·d⁻¹.

Porównując wartości rzeczywiste natężenia dopływu z wartościami projektowymi można zauważyć, że wartość rzeczywista dopływu średniego dobowego wynosi 243,96 m³·d⁻¹ natomiast wartość projektowa wynosi 336,12 m³·d⁻¹. W przypadku do-

plywu maksymalnego rzeczywista wartość w analizowanym okresie wynosi $326,0 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, natomiast wartość założona w projekcie wynosi $445,61 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$.

Ważnym parametrem pracy oczyszczalni opartej o technologię osadu czynnego jest zawartość tlenu rozpuszczonego w komorze napowietrzania. Na rys. 4. przedstawiono wahania wartości tego parametru w poszczególnych ciągach biologicznej części oczyszczalni.



Rys. 4. Zawartość tlenu rozpuszczonego w komorze napowietrzania

Jak można zauważyć zawartość tlenu rozpuszczonego w ciągu pierwszym waha się w zakresie od 0 do $6,4 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$, w ciągu drugim od $0,3$ do $5,1 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$, natomiast w ciągu trzecim od 0 do $7,4 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$. W przypadku wartości średniej zawartość tlenu rozpuszczonego w ciągu pierwszym wynosi $3 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$, w ciągu drugim $2 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$, a w ciągu trzecim $5 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$. Tak duże wahania w zawartości tlenu mogą świadczyć o niestabilności procesu w początkowej fazie eksploatacji.

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Jak przedstawiono w przeglądzie literatury ocena funkcjonowania gminnych oczyszczalni ścieków opisana w wielu publikacjach wykazała wysoką efektywność oczyszczania w poprawnie dobranych i eksploatowanych obiektach. Do grupy tej można również zaliczyć oczyszczalnię ścieków „Łambinowice” w początkowym okresie jej eksploatacji po przeprowadzonej modernizacji. W okresie tym zanotowano bardzo wysokie wartości efektywności usuwania zanie-

czyszczeń. Efektywność usuwania BZT₅ wynosi 98,87%, efektywność zmniejszania ChZT_{Cr} wynosi 96,72% natomiast efektywność zmniejszania zawiesiny ogólnej wynosi 99,42%.

Analiza wyników badań ścieków surowych i oczyszczonych wykazała, że wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych są niższe od założonych w projekcie, natomiast w ściekach surowych wartość BZT₅ jest niższa od założonej w projekcie, wartość zawiesiny ogólnej mieści się w zakresie niepewności pomiaru, natomiast wartość ChZT_{Cr} jest wyższa niż założona w projekcie. Oczyszczalnia ścieków „Łambinowice” tak jak większość gminnych oczyszczalni ścieków charakteryzuje się nierównomiernością dopływu oczyszczanych ścieków. Wielkości dopływu dobowego mieściły się w zakresie od 70 do 326 m³·d⁻¹. Porównanie wartości rzeczywistych z projektowymi wykazało, że wartości projektowe są wyższe, co umożliwia podłączenie do oczyszczalni kolejnych terenów objętych kanalizacją zbiorczą.

Średnia zawartość tlenu rozpuszczonego w komorze napowietrzania w ciągu pierwszym wynosi 3 mgO₂·dm⁻³, w ciągu drugim wynosi 2,2 mgO₂·dm⁻³, a w ciągu trzecim wynosi 4,5 mgO₂·dm⁻³. Wyniki te wskazują na konieczność synchronizacji układu sterowania pracą stacji dmuchaw. Wymaga to uzupełnienia układu o system sterowania pracą dmuchaw w zależności od poziomu natlenienia w komorze nityfikacji. Przeprowadzona analiza pracy oczyszczalni w pierwszym okresie jej eksploatacji pozwala na zdefiniowanie następujących wniosków:

1. Analiza wyników pracy oczyszczalni potwierdziła specyfikę funkcjonowania małych systemów kanalizacyjnych aglomeracji wiejskich, czyli dużą nierównomierność dopływu ścieków i znaczną zmienność ich składu jakościowego,
2. W projektowaniu małych oczyszczalni ścieków poza aspektem technologicznym należy brać pod uwagę także uwarunkowania lokalne, np. warunki geotechniczne podłoża, oddziaływanie obiektu na otoczenie oraz uwarunkowania eksploatacyjne. Oczyszczalnie te powinny cechować prostota i łatwość w obsłudze,
3. Rozwiązania architektoniczno-konstrukcyjne powinny uwzględniać istniejące zagospodarowanie terenu w miejscu lokalizacji oczyszczalni. Wskazane są rozwiązania maksymalnie minimalizujące oddziaływanie oczyszczalni na środowisko. Zastosowane rozwiązania analizowanej oczyszczalni warte są popularyzacji. Układ technologiczny, to system zamkniętych zbiorników przykrytych warstwą gruntu. Zbiorniki pokryte są laminatem poliestrowo-szklanym, co gwarantuje wysoką odporność na korozję.

LITERATURA

- [1] ANIELAK A.M., ADAMOWSKA H., DIAKUN H., *Oczyszczanie ścieków w systemie SBR w Człuchowie*, Gaz Woda i Technika Sanitarna, 2009, nr 11, 26–30.

- [2] BUGAJSKI P., KACZOR G., BERGEL T., *Skuteczność eliminacji azotu w przydomowych oczyszczalniach z osadem czynnym*, Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, 2013, nr 3/IV, 205–216.
- [3] CHMIEŁOWSKI K., *Usuwanie zanieczyszczeń w zablokowanej biologicznej oczyszczalni ścieków typu „SUPERBOS 200” w miejscowości Szczerców*, Gaz Woda i Technika Sanitarna, 2012, nr 8, 331–333.
- [4] GROMIEC M.J., *NEREDA – innowacyjna technologia granulowanego osadu czynnego do oczyszczania ścieków przemysłowych i komunalnych*, Gaz Woda i Technika Sanitarna, 2011, nr 5, 179–183.
- [5] GRYGORCZUK-PETERSONS E., *Ocena efektywności oczyszczalni ścieków w gminie Narewka*, Gaz Woda i Technika Sanitarna, 2008, nr 9, 66–69.
- [6] HEIDRICH Z., WITKOWSKI A., „*Ocena działania oczyszczalni ścieków w Śmiglu i w Człuchowie z zastosowaniem reaktorów SBR*”. *Badania, projektowanie i eksploatacja reaktorów o działaniu sekwencyjnym*” Konferencja N-T Instytutu Zaopatrzenia w Wodę i Budownictwa Wodnego Politechniki Warszawskiej, 2004. Wydawnictwo Seidel Przywecki.
- [7] KACZOR G., BUGAJSKI P., *Wpływ wybranych czynników na efekt oczyszczania ścieków w przydomowej oczyszczalni ścieków typu Turbojet EP-2*, Gaz Woda i Technika Sanitarna, 2005, nr 11, 36–39.
- [8] MAKOWSKA M., WENCEL R., GADZIŃSKI B., *Usuwanie zanieczyszczeń organicznych i biogenych w minioczyszczalniach z osadem czynnym*, Gaz Woda i Technika Sanitarna, 2004, nr 9, 310–315.
- [9] MARZEC M., JÓZWIĄKOWSKI K., GIZIŃSKA M., PYTKA A., *Problemy funkcjonowania i efekty usuwania zanieczyszczeń w oczyszczalniach ścieków typu BIOVAC*, Gaz Woda i Technika Sanitarna, 2012, nr 2, 85–87.
- [10] Projekt Budowlany, *Przebudowa oczyszczalni ścieków „Łąbinowice” gm. Łąbinowice*, 2012.
- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, Dz.U. 2006 nr 137 poz. 984 z późniejszymi zmianami.
- [12] ŚCISŁOWSKA M., WOLNY L., *Charakterystyka wybranych gminnych oczyszczalni ścieków*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2010, t. 13, nr 2, 133–146.
- [13] WĄSIK E., CHMIEŁOWSKI K., *Ocena funkcjonowania oczyszczalni ścieków Skala-Nowa Wieś*, Gaz Woda i Technika Sanitarna, 2013, nr 8, 328–330.

ANALYSIS OF BIOLOGICAL WASTEWATER TREATMENT IN THE CONDITIONS OF IRREGULAR SUPPLY AND VARIED COMPOSITION OF WASTEWATER IN CHOSEN EXAMPLE

In this paper, the characteristics of a wastewater treatment plant and the functioning of the initial period of operation on the example of a wastewater treatment plant in Łąbinowice is presented. Also describes the construction and operation of the facility after the upgrade. The actual values of the effectiveness of pollution reduction with project assumptions were compared. The uneven flow of wastewater to the treatment plant and the content of dissolved oxygen in the aeration chambers are showed. A comparison of the average and maximum daily flow of wastewater from the values folded into the design calculations was made. The analysis of plant operation confirmed the specificity of functioning of small sewage systems in rural agglomeration, such as large uneven flow of wastewater and considerable variability their qualitative composition.

Katarzyna SADOWIEC*, Beata ZIELIŃSKA-POLIT, Stefan RUSSEL

OCENA LICZEBNOŚCI BAKTERII *PSEUDOMONAS FLUORESCENS* W POWIETRZU W WYBRANYM BUDYNKU INWENTARSKIM

W polskim prawodawstwie brakuje norm dotyczących dopuszczalnych ilości bakterii w powietrzu pomieszczeń zamkniętych. Nieaktualna już norma z 1989 roku (PN-89 Z-04111/02) dotyczyła powietrza atmosferycznego i podawała *Pseudomonas fluorescens* jako jedną z bakterii wskaźnikowych, dlatego wybrano tę bakterię do niniejszych badań. *Pseudomonas fluorescens* nie jest szkodliwa dla zdrowych osób, jednak u chorych z upośledzoną odpornością może powodować ciężkie schorzenia. Przez rok prowadzona była ocena ilościowa *P. fluorescens* w powietrzu wybranego budynku inwentarskiego. Sześć analiz wykazało, że największa koncentracja tej bakterii przypadała na miesiące letnie i wiosenne, wewnątrz pomieszczeń. Najwyższa odnotowana wartość to $356 \text{ JTK}\cdot\text{m}^{-3}$ w lipcu, 0,5m po wejściu do obory. Na zewnątrz koncentracja bakterii była mniejsza (od 0 do $66 \text{ JTK}\cdot\text{m}^{-3}$), co pokazuje jak budynki inwentarskie oddziałują na otoczenie i środowisko.

1. WSTĘP

W 2011 roku do najczęściej stwierdzanych chorób zawodowych w Polsce należały pylice płuc (27,5%), choroby zakaźne lub pasożytnicze albo ich następstwa (25,3%), obustronny trwały ubytek słuchu (10,1%), przewlekłe choroby narządu głosu spowodowane nadmiernym wysiłkiem głosowym (8,9%), przewlekłe choroby obwodowego układu nerwowego (7,1%), przewlekłe choroby układu ruchu (3,9%), nowotwory (3,8%), choroby skóry (3,2%), zespół wibracyjny (3,1%), astma oskrzelowa (1,8%) [12]. Stan powietrza w środowisku pracy ma istotny wpływ na zdrowie pracowników, dotyczy dwóch najczęściej stwierdzanych chorób zawodowych, które mogą być spowodowane zbyt dużym stężeniem pyłów i drobnoustrojów chorobotwórczych w powietrzu. Do alergii skórnych i astmy oskrzelowej przyczynić się mogą obecne w po-

* Instytut Technologiczno-Przyrodniczy w Falentach, 05- 090 Raszyn, Al. Hrabka 3, k.sadowiec@wp.pl

wietrze mykotoksyny i endotoksyny. Narażenie w środowisku pracy na czynniki biologiczne, w tym na bakterie i grzyby, jest powszechne i może powodować szereg negatywnych skutków zdrowotnych, m.in. infekcje, choroby zakaźne, reakcje alergiczne, reakcje toksyczne, czy zespoły związane z jakością środowiska wewnątrz budynków, powodując tzw. Syndrom chorego budynku (SDS, ang. sick building syndrome). Najbardziej powszechne i niebezpieczne są zagrożenia na stanowiskach pracy, gdzie drobnoustroje, jako składnik bioaerozolu, przenoszą się drogą powietrzno-kropelkową lub powietrzno-pyłową i wnikają do organizmu m.in. przez skórę czy drogi oddechowe.

Rozporządzenie ministra zdrowia z dnia 22.04.2005 roku wskazuje pracę w rolnictwie i hodowli jako pracę o podwyższonym ryzyku pod względem narażenia na szkodliwe działanie czynników biologicznych [4]. Zawodowe narażenie na pyły organiczne powoduje częste występowanie chorób układu oddechowego i skóry. Wyróżnia się kilka chorób uznanych za choroby zawodowe rolników np. płuco hodowców ptaków, płuco farmera. Dbałość o higienę i czystość, odpowiednie systemy wentylacji, odpowiednie przystosowanie pomieszczeń do przechowywania produktów rolnych, a także stosowanie środków ochrony osobistej są najskuteczniejszymi sposobami ograniczenia konsekwencji złego stanu mikrobiologicznego powietrza pomieszczeń inwentarskich.

W Polsce brak norm dotyczących dopuszczalnych ilości bakterii i grzybów w powietrzu pomieszczeń zamkniętych, a obowiązujące do niedawna normy z 1989 dotyczące dopuszczalnych stężeń bakterii PN-89 Z-04111/02 [8] i grzybów PN-89 Z-04111/03 [9] w powietrzu atmosferycznym nie zostały zastąpione nowymi.

Pałeczki z rodzaju *Pseudomonas* to jedna z liczniejszych grup drobnoustrojów. Są to biegunowo orzęsione, Gram-ujemne pałeczki należące często do skrajnie różniących się pod względem fizjologicznym rodzajów. Pałeczki *Pseudomonas fluorescens* są tlenowcami. Szczepy *Pseudomonas* mogą powodować zakażenia dróg oddechowych i moczowych, zapalenie opon mózgowo-rdzeniowych, kości, szpiku, stawów, oka, ucha. Są przyczyną: ropni, zapalenia osierdzia, wśierdzia, czasem zatruc pokarmowych. Ze względu na małe wymagania spotyka się je w wodzie, w glebie, w ściekach i w powietrzu. Zwykle jako pierwsze zasiedlają nowe miejsca, jeżeli zawierają one sole mineralne i kwasy organiczne lub cukry [10].

Pseudomonas fluorescens była uważana za bakterię niepatogenną dla człowieka do 1953 roku, kiedy Pittman opisał sześć szczepów z cechami *Pseudomonas fluorescens*, które przedostały się do organizmu podczas transfuzji krwi i spowodowały ciężkie śmiertelne reakcje biorców. W 1958 roku opisano infekcje dróg moczowych i zakażenie rany spowodowane *P. fluorescens* [11]. Długo nie było jednomyślności, co do zjadliwego dla organizmu człowieka znaczenia *P. fluorescens*. Obecnie wiadomo, że dla zdrowych osób pałeczki *P. fluorescens* są nieszkodliwe, są także składnikami prawidłowej mikroflory organizmu, jednak mogą występować jako bakterie oportuni-

styczne i powodować ciężkie schorzenia u ludzi osłabionych lub z niedoborem odporności lub jeżeli przedostaną się do przestrzeni, gdzie normalnie nie występują [10].

Badania nad *Pseudomonas fluorescens* są w dalszym ciągu prowadzone. W 2012 roku opublikowano wyniki badań [1] opisujące wybuch infekcji *Pseudomonas fluorescens* u sześciu pacjentów w terapii wieńcowej. Źródłem tej infekcji okazała się kąpiel w wodzie z lodem, stosowana leczniczo w tej chorobie. Wcześniej nie zgłaszano takich przypadków. Jednak bakterie te wchodzą często w skład mikroflory produktów chłodzonych i mrożonych, powodując ich psucie się. Ogniska *P. fluorescens* okazjonalnie opisywano w odniesieniu do zakażeń spowodowanych transfuzją krwi i zakażeniem krwioobiegu.

Bakteria *Pseudomonas fluorescens* widniała w normie PN-89 Z-04111/02 [8] jako jedna z bakterii wskaźnikowych i dlatego wybrano tę bakterię do niniejszych badań, których celem było sprawdzenie, jakie stężenia tej bakterii będą obecne na różnych stanowiskach w budynku inwentarskim i jak będą się zmieniać w zależności od miesiąca.

2. MATERIAŁY I METODY

Badano liczebność bakterii *Pseudomonas fluorescens* w powietrzu wybranego budynku inwentarskiego od lipca 2012 roku do maja 2013 roku. Budynkiem, w którym przeprowadzono analizy była obora o obsadzie około 70 młodych krów (w tym półroczne cielęta, roczne i dwuletnie jałówki) w województwie mazowieckim. Wytypowanych zostało pięć stanowisk, przy wyborze których kierowano się kryterium odpowiedniego ich zróżnicowania, pod względem kontaktu z powietrzem zewnętrznym.

Stanowiska badawcze (rys. 1):

1. 50 m od obory
2. 0,5 metra przed wejściem do obory
3. 0,5 metra po wejściu do obory
4. 25 m od wejścia do obory
5. 50 m od wejścia do obory



Rys. 1. Stanowiska badawcze [Google maps 2014, opracowanie własne]

Próbki potrzebne do oznaczania ilościowego *Pseudomonas fluorescens* pobrane zostały metodą zderzeniową przy pomocy urządzenia Mass 100 EKO Air Sampler firmy Merck. Metoda ta polega na zasysaniu przez aspirator znanej objętości powietrza, które z dużą szybkością uderza w powierzchnię pożywek agarowych. Powoduje to przyklejanie się obecnych w powietrzu drobnoustrojów, które po określonym czasie inkubacji wytwarzają kolonie. Próbki pobrano w trzech powtórzeniach. Zastosowano pożywkę Kinga B, odpowiednią dla bakterii *Pseudomonas fluorescens*. Na podłożu Kinga B wytwarzają one barwniki fluoryzujące, które powodują świecenie kolonii w świetle UV. Po inkubacji w temperaturze 37°C przez 5 dni, zliczono wyrosłe kolonie, a następnie otrzymane dane podstawiono do wzoru na liczbę bakterii zawartą w 1m³ powietrza - uzyskano liczbę mikroorganizmów przypadającą na jednostkę objętości powietrza (JTK·m⁻³):

$$A = a \cdot [1000 / (V \cdot t)],$$

gdzie:

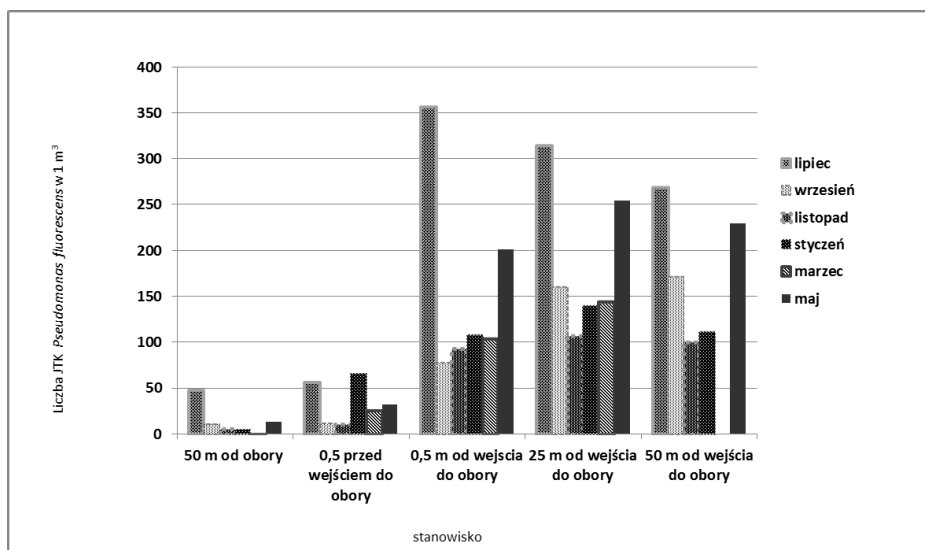
- A - liczba Jednostek Tworzących Kolonie – JTK (CFU, Colony Forming Units) w 1m³,
- A - liczba kolonii w 10 l powietrza,
- V - objętość pobieranej próbki powietrza w czasie jednej minuty w l/min, w tym wypadku zawsze 100 l,
- t - czas pobierania próbki powietrza w min, w tym wypadku 6 sekund czyli 0,1 minuty.

3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Analiza ilościowa powietrza pod względem mikrobiologicznym została przeprowadzona w celu stwierdzenia zależności liczebności *Pseudomonas fluorescens* w powietrzu pomieszczeń inwentarskich oraz ich otoczeniu od rodzaju stanowiska i terminu przeprowadzenia analizy.

Podczas sześciu pomiarów, od lipca 2012 roku do maja 2013 roku, sprawdzono zmiany liczby *Pseudomonas fluorescens* na poszczególnych stanowiskach. Największa ich koncentracja w powietrzu obory przypada na miesiące wiosenne i letnie. Największe ilości *Pseudomonas fluorescens* (356 JTK·m⁻³) odnotowano w lipcu (rys. 2), gdy temperatura powietrza na zewnątrz wahała się w granicach 30°C. Średnio najmniej *Pseudomonas fluorescens* było w listopadzie, a najmniejszą ich ilość odnotowano w marcu 50 m od budynku (0 JTK·m⁻³). Punkty zlokalizowane na środku pomieszczeń inwentarskich cechuje wyraźnie większa koncentracja mikroorganizmów niż punkty położone bliżej drzwi lub na zewnątrz budynku. Na stanowiskach 2-5 największa koncentracja badanych bakterii przypadała na lipiec. Bardzo dużo

Pseudomonas fluorescens w tych punktach pomiarowych odnotowano również w maju. Tuż przed wejściem do obory najwięcej *P. fluorescens* było w styczniu. Zmienne warunki, przede wszystkim ruch powietrza, mają wpływ na wyniki pomiarów.



Rys. 2. Liczba JTK bakterii *Pseudomonas fluorescens* w 1 m^3 powietrza na poszczególnych stanowiskach w zależności od miesiąca

Nieaktualna już norma PN-89 Z-04111/02 [8], dotycząca dopuszczalnych ilości bakterii w powietrzu atmosferycznym wskazuje, że zawartość *Pseudomonas fluorescens* w ilości $50 \text{ JTK} \cdot \text{m}^{-3}$ i poniżej to powietrze średnio zanieczyszczone, a powyżej $50 \text{ JTK} \cdot \text{m}^{-3}$ to powietrze silnie zanieczyszczone. Jedynie brak *Pseudomonas fluorescens* w powietrzu atmosferycznym oznacza powietrze czyste. Najmniejszy z uzyskanych wyników to właśnie $0 \text{ JTK} \cdot \text{m}^{-3}$ i odnotowano go w marcu, $0,5 \text{ m}$ od wejścia do obory. Niewiele więcej, bo $1 \text{ JTK} \cdot \text{m}^{-3}$, odnotowano w tym samym miesiącu 50 m od obory, ale to według tej klasyfikacji, wskazuje już na powietrze średnio zanieczyszczone. Od lipca do maja, 50 m od wejścia do obory, oraz we wrześniu, listopadzie, marcu i maju, $0,5 \text{ m}$ przed wejściem do obory wyniki nie przekraczały $50 \text{ JTK} \cdot \text{m}^{-3}$. Natomiast na pozostałych stanowiskach odnotowano dużą ilość $\text{JTK} \cdot \text{m}^{-3}$, poza marcem, gdy powietrze było wolne od *Pseudomonas fluorescens*. Powyższe wyniki pokazują jak duże stężenia *P. fluorescens* obecne są w środowisku pracy rolników oraz, jak budynek inwentarski oddziałuje na środowisko (na zewnątrz dochodziło do $66 \text{ JTK} \cdot \text{m}^{-3}$).

Brak badań dotyczących występowania *Pseudomonas fluorescens* w powietrzu budynków inwentarskich. Dla porównania, badając powietrze przy oczyszczalni ścieków

w okresie letnim, uzyskano podobne ilości *Pseudomonas fluorescens* [2] jak w przypadku stanowisk w otoczeniu obory. Największa koncentracja tych bakterii była przy piaskownikach i przekraczała $50 \text{ JTK} \cdot \text{m}^{-3}$, co wg normy z 1989 roku jest powietrzem silnie zanieczyszczonym, w pozostałych punktach powietrze było średnio zanieczyszczone, poniżej $10 \text{ JTK} \cdot \text{m}^{-3}$. Najmniej, bo $5 \text{ JTK} \cdot \text{m}^{-3}$, było przy komorach napowietrzających i poza terenem oczyszczalni.

Badano stan sanitarny powietrza w otoczeniu innej oczyszczalni ścieków i bakterie *Pseudomonas fluorescens* najliczniej występowały w powietrzu latem, natomiast w pozostałych porach roku stwierdzono ich niewielką liczbę. Latem na strzech stanowiskach stwierdzono silne zanieczyszczenie tymi bakteriami (powyżej $50 \text{ JTK} \cdot \text{m}^{-3}$), wiosną na jednym stanowisku [6].

Zespół Ekspertów ds. Czynników Biologicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN przedstawił propozycje zakresów wartości dopuszczalnych stężeń szkodliwych czynników biologicznych w pomieszczeniach zamkniętych. Dotyczą one przyjęcia zalecanych wartości dopuszczalnych stężeń najbardziej powszechnych kategorii mikroorganizmów i endotoksyn bakteryjnych w powietrzu pomieszczeń roboczych oraz mieszkalnych i użyteczności publicznej. W przypadku bakterii Gram-ujemnych zaproponowano próg $20000 \text{ JTK} \cdot \text{m}^{-3}$ dla pomieszczeń roboczych zanieczyszczonych pyłem organicznym. $20000 \text{ JTK} \cdot \text{m}^{-3}$ jako propozycję dopuszczalnego stężenia bakterii Gram-ujemnych w powietrzu podali również Dutkiewicz, Mołocznik [3], Górny, Dutkiewicz [5]. Przedstawione zostały również propozycje indywidualne lub grup badaczy wartości normatywnych dla bakterii Gram-ujemnych: Clark (1985) podaje $1000 \text{ JTK} \cdot \text{m}^{-3}$, jako bezpieczne stężenie w powietrzu pomieszczeń produkcyjnych. Tę samą ilość $\text{JTK} \cdot \text{m}^{-3}$ podają Malmros i in. [7] jako wartość progową dla narażenia zawodowego. Jednak są to propozycje dla ogółu bakterii Gram-ujemnych w powietrzu. Nie znana jest dopuszczalna liczebność *Pseudomonas fluorescens* w powietrzu pomieszczeń inwentarskich, ale na pewno ten próg musi być wyższy niż dla powietrza atmosferycznego, ponieważ same zwierzęta, ich ściółki i pasze są źródłem bioaerozolu.

LITERATURA

- [1] BENITO N., MIRELIS B., LUZ GÁLVEZ, VILA M., LÓPEZ-CONTRERAS J., COTURA A., POMAR V., MARCH F., NAVARRO F., COLL P., GURGUÍ M., *Outbreak of Pseudomonas fluorescens bloodstream infection In a coronary care unit*, [w:] Journal of Hospital Infection, 2012, Nr 82, s. 286-289.
- [2] BREZA-BORUTA B., *Ocena mikrobiologicznego zanieczyszczenia powietrza na terenie oczyszczalni ścieków*, Woda – Środowisko - Obszary Wiejskie, 2010, t. 10 z. 3 (31) s. 52-52.
- [3] DUTKIEWICZ J., MOŁOCZNIK A., *Zweryfikowana dokumentacja NDS dla pyłów pochodzenia roślinnego i zwierzęcego*, Lublin, Instytut Medycyny Wsi, 1993.

- [4] Dz. U. Nr 81, poz. 716, Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 22 kwietnia 2005 r. w sprawie szkodliwych czynników biologicznych dla zdrowia w środowisku pracy oraz ochrony zdrowia pracowników zawodowo narażonych na te czynniki.
- [5] GÓRNY R.L., DUTKIEWICZ J., *Bacterial and fungal aerosols in indoor environment in Central and Eastern European countries*, Ann. Agric. Environ. Med., 2002, Vol. 9, s. 17-23
- [6] KOŁWZAN B., JADCZYK P., PASTERNAK G., GŁUSZCZAK J., PAWLIK M., KRAWCZYŃSKA M., KLEIN J., RYBAK J., *Ocena stanu sanitarnego powietrza w otoczeniu wybranej oczyszczalni ścieków*, Ochrona środowiska, 2012, vol. 34, nr 2, s. 10-13.
- [7] MALMROS P. I IN., *Occupational health problems due to garbage sorting*, Waste Management Res., 1992, Vol. 10, s. 227-234.
- [8] Ochrona czystości powietrza. Badania mikrobiologiczne. Oznaczanie liczby bakterii w powietrzu atmosferycznym (imisja) przy pobraniu próbek metodą aspiracyjną i sedymentacyjną PN-89 Z-04111/02, Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, 1989.
- [9] Ochrona czystości powietrza. Badania mikrobiologiczne. Oznaczanie liczby grzybów mikroskopowych w powietrzu atmosferycznym (imisja) przy pobraniu próbek metodą aspiracyjną i sedymentacyjną PN-89 Z-04111/03, Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, 1989/38
- [10] VIRELLA G., *Mikrobiologia i choroby zakaźne*, Elsevier Urban & Partner, Wrocław, 1999.
- [11] VON GRAEVENITZ A., WEINSTEIN J., *Pathogenic significance of Pseudomonas fluorescens and pseudomonas putida*, Section of Laboratory Medicine, Yale University School of Medicine and Clinical Microbiology Laboratories, Postdoctoral Fellow, 1970, s. 256-273.
- [12] WALUSIAK-SKORUPA J., Instytut Medycyny Pracy w Łodzi, praca i zdrowie 3/2013 <http://www.pracazdrowie.com.pl/content/view/1498/6/>
- [13] Mapy Google: <http://www.google.pl/maps/>

THE EVALUATION OF *PSEUDOMONAS FLUORESCENS* CONCENTRATION IN THE AIR OF SELECTED LIVESTOCK BUILDING

In Poland there is lack of regulations regarding to admissible concentration of bacteria in the indoor air. *Pseudomonas fluorescens* was one of the indicator bacteria in the outdated outdoor air Polish standard from 1989, which is why it was chosen for this study of the indoor air. *P. fluorescens* usually doesn't cause disease in humans, it affects patients with compromised immune systems. Although too high contamination of such bacteria in the air of working area isn't appreciated. The amount of *P. fluorescens* bacteria in the air of the working environment in selected rooms of chosen livestock building was assessed for a period of one year. The evaluation of the quantity of this kind of air microflora is the aim of the project. Six analysis showed that the concentration of *P. fluorescens* was higher in the summer and spring months in the indoor air. The outdoor air was much more cleaner, but still the amount of this bacteria was big and that showed how livestock buildings can affect surrounded area and the environment.

Jarosław SKOWROŃSKI*

METODYKA OCENY WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWDROBNOUSTROJOWYCH MODYFIKOWANYCH MEMBRAN FILTRACYJNYCH

Istotą procesów membranowych jest rozdział mieszanin poprzez zagęszczenie części jej składników (w tym potencjalnie obecnych drobnoustrojów) po jednej stronie układu. Skutkuje to tworzeniem warunków, sprzyjających formowaniu biofilmów mikrobiologicznych na powierzchni czynnej membrany (nazywane inaczej bio-foulingiem), co prowadzi do znaczącego obniżenia wydajności i ekonomii procesu. Powszechnie stosowane metody zapobiegania temu zjawisku bywają niewystarczające dla utrzymania optymalnych parametrów układu. Dlatego też, zasadnym wydaje się skojarzenie kilku technik, w tym opartych o modyfikacje powierzchni membran filtracyjnych. W niniejszym opracowaniu zaprezentowano metodykę oceny właściwości przeciwdrobnoustrojowych prototypowych membran funkcjonalizowanych. Ich skuteczność określano względem reprezentatywnych szczepów *Escherichia coli* i *Bacillus subtilis*. Ocenie poddano również stopień bio-foulingu powierzchni badanych materiałów. Uzyskane rezultaty potwierdzają przydatność opracowanej metodyki, podkreślając jednocześnie zasadność funkcjonalizowania powierzchni polimerowych membran filtracyjnych.

1. WSTĘP

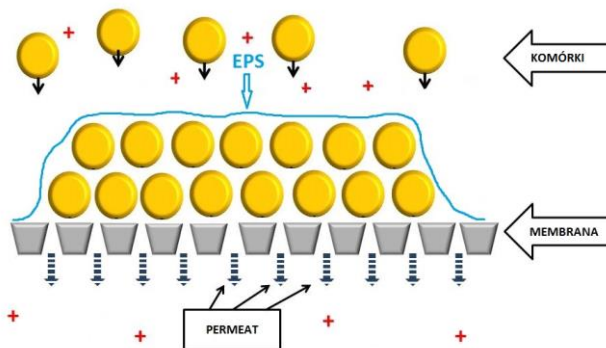
1.1. BIO-FOULING POWIERZCHNI FILTRACYJNYCH

Techniki membranowe w procesach rozdziału, z początku uznawane w kategoriach metod pomocniczych, z czasem głównie na skutek osiągnięć w dziedzinie chemii tworzyw sztucznych stały się podstawą wielu technologii w dużej skali. Obecnie, z uwagi na uniwersalność, efektywność, prostotę, selektywność, niskie nakłady energetyczne, stabilność operacyjną oraz łatwość kontroli procesu, membrany filtracyjne są szeroko stosowane w procesach, takich jak rozdzielanie produktów, zagęszczanie, oczyszczanie, klarowanie, emulsyfikacja, krystalizacja itp. [9].

* Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, ul. K. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom

Głównymi surowcami, stosowanymi do wytwarzania membran filtracyjnych, są polimery takie jak polietylen, polipropylen, poliamid i polisulfon. Charakteryzują się bardzo dobrymi ogólnymi właściwościami fizyko-chemicznymi i łatwością przetwarzania [10]. Nie posiadają jednak specyficznych właściwości powierzchniowych, a znaczna porowatość – w połączeniu z warunkami pracy – sprzyja zjawisku bio-foulingu.

Istotą procesów membranowych jest rozdział mieszanin i zagęszczenie części jej składników (w tym potencjalnie obecnych drobnoustrojów) po jednej stronie układu (rys.1). Stwarza to warunki sprzyjające formowaniu biofilmów mikrobiologicznych z uwagi na istotną rolę czynnika zagęszczenia populacji [4].



Rys. 1. Istota i skutki foulingu biologicznego powierzchni membrany polimerowej

Drobnoustroje tego samego gatunku, żyjące w formie planktonicznej (rozproszonej w wodnym środowisku), niejednokrotnie charakteryzuje odmienna morfologia i profil metaboliczny niż formy osiadłe, związane z podłożem. Wynika to ze zdolności części mikroorganizmów (bakterii i niektórych grzybów) do wyczuwania bądź szacowania gęstości populacji, której jest częścią, a zjawisko to nazywane jest *quorum sensing* (łac. *quorum* - wystarczająca obecność). Bakterie gram-dodatnie i gram-ujemne wykształciły różne systemy szacowania kworum, jednak w obu przypadkach polega on na wydzielaniu do środowiska cząstek sygnałnych, zwanych autoinduktorami, oraz rozpoznawania stężenia autoinduktorów własnych i obcych w otaczającym środowisku. Osiągnięcie pewnego stężenia granicznego (zależnego gatunkowo) powoduje zmiany w ekspresji pewnych rejonów genomu i tym samym aktywację lub supresję określonych genów [6]. Efektem są zmiany metaboliczne i fizjologiczne komórki drobnoustroju, polegające na np. utracie narządów ruchu czy wzmocnionym wydzielaniu zewnątrzkomórkowych substancji polimerycznych (ang. *Extracellular Polymeric Substances* - EPS), tworzących tzw. macierz biofilmu. Substancje polimeryczne, głównie o charakterze polisacharydów, odpowiadają za fizyczną stabilizację biofilmu i jego trwałą adhezję do podłoża. Oprócz tego, EPS otaczając komórki drobnoustroju chronią je przed wysychaniem i utrudniają dyfuzję substancji toksycznych ze środowiska. [5]. Ponadto, struktura i układ komórek w przekroju poprzecznym przez biofilm także odzwierciedla strategię przetrwania i płynące z niej korzyści dla popu-

lacji drobnoustroju. W obrębie biofilmu komórki tworzą mikrokolonie, które z powodu zróżnicowanego dostępu do tlenu i substancji odżywczych cechuje gradient wielkości i aktywności metabolicznej komórek. Dzięki temu komórki, znajdujące się najgłębiej, są fizycznie chronione przez pozostałe przed niekorzystnymi czynnikami środowiska, a spowolniony lub zahamowany metabolizm czyni je niepodatnymi na działanie np. wielu antybiotyków. Przestrzenie między mikrokoloniami tworzą sieć kanałów wodnych, zapewniających dystrybucję substancji odżywczych, usuwanie produktów przemiany materii oraz utrzymywanie odpowiedniej wilgotności środowiska biofilmu. [7]. Wszystkie te cechy sprawiają, że mikroorganizmy wykształciły prosty, lecz skuteczny sposób przeżycia w niekorzystnych warunkach otoczenia. Niejednokrotnie jest on jednak źródłem problemów i strat w przemyśle wskutek zakłóceń technologii na różnych etapach prowadzonego procesu.

1.2. PRZECIWDZIAŁANIE BIO-FOULINGOWI

Materiały, stosowane powszechnie do produkcji membran polimerowych, posiadają istotne właściwości aplikacyjne, takie jak wytrzymałość, łatwość formowania zarówno kształtu membrany, jak i wielkości porów, oraz są relatywnie tanie [9]. Porowatość oraz brak toksyczności w stosunku do komórek drobnoustrojów, w połączeniu ze specyfiką procesu filtracji, czyni je jednocześnie dobrym podłożem do kolonizacji, na którym (przy odpowiednim składzie chemicznym nadawy) zachodzi intensywny fouling biologiczny. Próbuje się ograniczyć to zjawisko poprzez stosowanie przepływu krzyżowego (ang. *cross flow*) omywającego powierzchnię membrany lub przepływu wstecznego (ang. *back pulse*) [8], jednak w niektórych przypadkach bywa to nieskuteczne. Wprowadzenie biocydu do fazy ciekłej układu, choć efektywne, z uwagi na charakter procesu nie zawsze jest możliwe, dlatego też zasadną i racjonalną drogą rozwiązania problemu foulingu biologicznego wydaje się łączenie kilku technik. Biofouling mógłby być potencjalnie ograniczony lub zahamowany drogą obniżenia ogólnej liczebności populacji komórek drobnoustrojów obecnych w nadawie i/lub zmianę właściwości powierzchniowych elementów filtracyjnych w taki sposób, aby nie dopuścić do ich kolonizacji. Cechy te mogą zostać nadane na etapie komponowania materiału lub poprzez modyfikację gotowej membrany. Właśnie ta droga, dzięki dostępności szerokiej gamy komercyjnych, "surowych" membran polimerowych, oferuje potencjalnie szeroki zakres wprowadzanych modyfikacji, wydaje się racjonalna i ekonomicznie uzasadniona [1]. Wykorzystanie technik inżynierii powierzchni staje się zatem drugim zasadniczym elementem branży przetwórstwa tworzyw sztucznych. Powszechnie stosowanymi technikami są: ekspozycja na płomień i różnego rodzaju promieniowanie oraz działanie plazmą, chemikaliami, strumieniem fotonów, elektronów lub jonów [2]. Operacje te mają na celu między innymi: zmianę hydrofilowości, zwiększenie usieciowania powierzchni, usunięcie warstw granicznych i zanieczyszczeń oraz wprowadzenie na powierzchni dodatkowych grup chemicznych użytecznych funkcjonalnie [3]. Zmiana właściwości powierzchni może polepszyć cechy polimerów

membranowych, takie jak strumień filtracji czy selektywność, zredukować zjawisko foulingu oraz wzbogacić powierzchnię o dodatkowe grupy funkcyjne. Modyfikacje te mogą znajdować zastosowanie w niemal każdej aplikacji [1].

Celem podjętych działań jest opracowanie metodyki miarodajnej oceny właściwości przeciwdrobnoustrojowych i anty-biofoulingowych modyfikowanych membran filtracyjnych.

2. MATERIAŁY I METODY BADAŃ

Obiekty do badań zostały udostępnione w ramach współpracy z Wydziałem Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej*. Próbkę w formie kapilarnych, mikrofiltracyjnych membran polipropylenowych cechowały różnice w charakterze powierzchniowej modyfikacji (umownie nazwane P1-P4). Nowe właściwości powierzchniowe zostały nadane drogą obróbki chemicznej i fizycznej z wykorzystaniem technik modyfikacji plazmowej, polimeryzacji szczepionej inicjowanej plazmowo oraz chemicznej depozycji z roztworu. Próbkę kontrolne stanowiły odcinki niemodyfikowanych (natywnych) membran polipropylenowych (K).

Oceny właściwości przeciwdrobnoustrojowych i anty-foulingowych dokonywano względem dwóch mikroorganizmów reprezentatywnych dla grupy bakterii gram dodatnich (*Bacillus subtilis* PCM2021) i gram ujemnych (*Escherichia coli* PCM2560). Drobnoustroje pochodzą z kolekcji Instytutu Immunologii i Terapii Doświadczalnej PAN we Wrocławiu. Eksperymenty zostały dobrane w sposób, umożliwiający ocenę zmian, zachodzących w hodowlach w warunkach statycznych oraz dynamicznych, imitujących rzeczywiste środowisko pracy membran filtracyjnych.

We wszystkich doświadczeniach wykorzystano komercyjne podłoże LB firmy A&A Biotechnology (płynne lub zestalane dodatkiem 1,5% agaru), przygotowywane zgodnie z zaleceniami producenta. pH podłoża ustalano na 7,1÷7,2 po czym poddawano sterylizacji w autoklawie w temperaturze 121°C przez 20 min. Hodowle wyjściowe przeznaczone do inokulacji prowadzono w kolbach Erlenmeyera (obj. 100 ml) poprzez szczepienie 20 ml podłoża LB i inkubację w temperaturze 37°C przez jedną dobę. Pomiary gęstości optycznej hodowli OD₅₅₀ (absorbancji zawiesiny przy długości fali 550 nm) realizowano z wykorzystaniem spektrofotometru UV-VIS JASCO V-630, używając kuwet o drodze optycznej 2 mm.

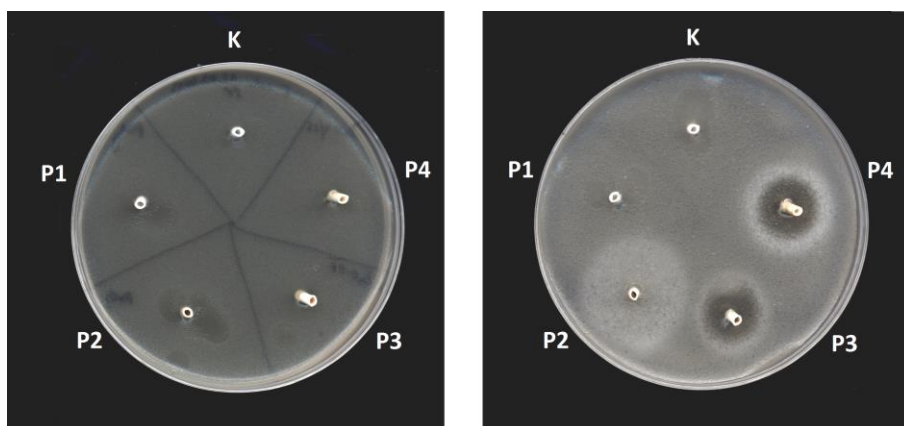
Testy płytkowe wykonywano poprzez szczepienie 20 ml podłoża LB (1% agaru) dodatkiem 100 µl zawiesiny danego drobnoustroju o gęstości optycznej OD₅₅₀=0,1. Tak przygotowane podłoże przenoszono na sterylne płytki Petriego, a po częściowym zestaleniu w warunkach jałowych umieszczano w nim próbki membran o długości ok. 5 mm. Obiekty te poddawano uprzedniemu odkażeniu w 70%-owym roztworze etanolu przez 1 h i suszono. Tak przygotowane próbki inkubowano w szafie termostatowanej Lovibond przez 24 h w temperaturze 37°C. Z uwagi na możliwą aktywność foto-

katalityczną części modyfikacji powierzchniowych, we wnętrzu komory inkubacyjnej umieszczono świetlówkę o mocy 13 W w odległości ok. 20 cm od naczyń.

Eksperymenty, w warunkach dynamicznych, w hodowlach płynnych, prowadzono w kolbach Erlenmeyera (obj. 50 ml) poprzez szczepienie 8 ml sterylnego podłoża LB dodatkiem zawiesiny bakteryjnej do końcowego $OD_{550}=0,1$. Do tak przygotowanych naczyń wprowadzano uprzednio sterylizowane w etanolu (1 h) i wysuszone próbki membran. Kolby zamykano korkami, umożliwiającymi wymianę gazową, oraz umieszczano w zestawie inkubacyjnym, składającym się z wytrząsarki o ruchu orbitalnym SeaStar firmy Heathrow Scientific, zamontowanej w szafie termostatowanej Lovibond, której komorę oświetlano świetlówką. Inkubację prowadzono w temperaturze 37°C, przy 220 obr./min, przez 24 h. Po inkubacji ponownie mierzono gęstość optyczną podłoża. Usunięte próbki membran przenoszono do probówek i przemywano 3 ml jałowego podłoża. Następnie przenoszono je do kolejnych probówek, wprowadzano 3 ml świeżego podłoża i poddawano intensywnemu wytrząsaniu na wortexserze przez 2 min. Oznaczano OD_{550} uzyskanej zawiesiny oraz określono liczbę jednostek tworzących kolonie metodą płytkową.

3. WYNIKI I ICH DYSKUSJA

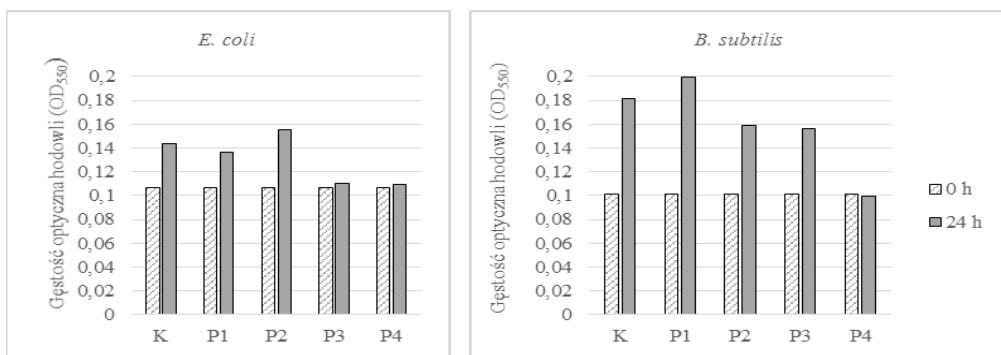
Wyniki testów płytkowych zostały zaprezentowane na rys. 2. Drobnoustroje, rosnące w podłożu w formie jednolitego zmętnienia, w różny sposób zachowywały się w pobliżu umieszczonych próbek membran. Sposób, w jaki umieszczano badane próbki eliminował zmienną, związaną z głębokością zanurzenia oraz ułatwiał porównania i interpretację.



Rys. 2. Testy płytkowe do wstępnej oceny właściwości przeciwdrobnoustrojowej badanych materiałów (od lewej: *E. coli*, *B. subtilis*)

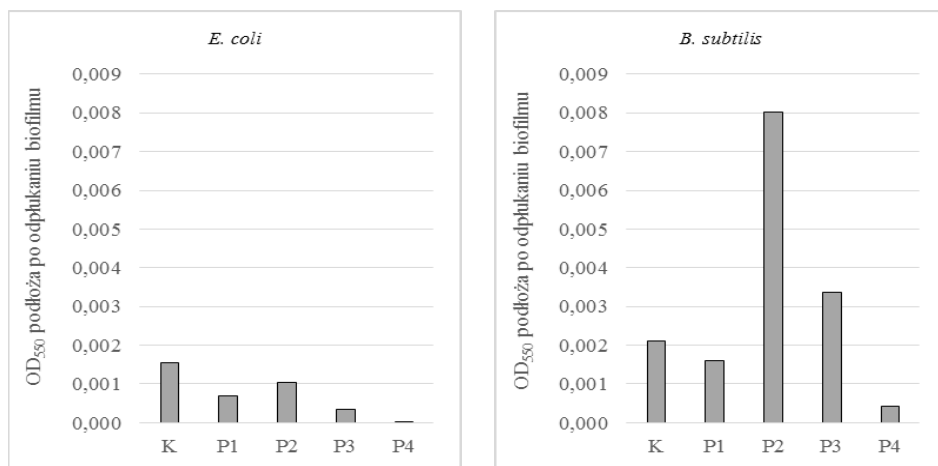
W przypadku obu drobnoustrojów zmętnienie podłoża w okolicach próbki kontrolnej i P1 nie uległo zmianie. W pobliżu próbki P2 (szczególnie dobrze widoczne w przypadku *B. subtilis*) zaobserwowano wyraźnie większe zmętnienie podłoża, co może mieć związek z występowaniem na powierzchni membrany substancji o charakterze mikroelementu, będącego w niedoborze, lub też z wywołaniem u tego drobnoustroju wytwarzania endospor. Bardzo wyraźne strefy przejaśnienia wystąpiły w otoczeniu próbek oznaczonych jako P3 i P4. Zupełny brak zmętnienia wokół membran i znaczna średnica powstałej strefy sugeruje związek z uwalnianiem i migracją w podłożu czynników o działaniu przeciwdrobnoustrojowym, takich jak np. wolne rodniki. Wskazuje na to również obecność w czasie inkubacji świetłówki (źródło niewielkiej ilości promieniowania UV do inicjowania reakcji fotokatalitycznych) oraz fakt stosowania niskiego stężenia czynnika zestalającego w podłożu, ułatwiający dyfuzję. W przypadku testów płytkowych, szczepionych pałeczką okrężnicy, nie zaobserwowano zmian zmętnienia w okolicy P2, a strefy przejaśnień wokół P3 i P4 są obecne, choć znacznie mniej widoczne niż na płytkach szczepionych *B. subtilis*. Może mieć to związek z brakiem zdolności *E. coli* do tworzenia przetrwalników oraz wzrostem w postaci znacznie mniejszego zmętnienia.

Doświadczenia z wykorzystaniem hodowli płynnych dostarczyły wyników, zgodnych ze wstępną oceną, dokonaną na podstawie testów płytkowych. Prowadzone eksperymenty imitowały rzeczywiste warunki pracy membran, choć obecność ciał stałych w wytrząsanych hodowlach może wprowadzać dodatkowy czynnik stresu mechanicznego. Uznano jednak, że kontrola w formie hodowli inkubowanej z fragmentami membran natywnych będzie wystarczająca do interpretacji. Oceny wpływu obecności badanych obiektów w podłożu hodowlanym dokonywano drogą porównań zmian OD₅₅₀ (pomiar w chwili szczepienia oraz po 24 h inkubacji). Na załączonym diagramie (rys. 3) przedstawiono zarejestrowane zmiany gęstości optycznej w przeliczeniu na 1 cm² membrany kapilarnej obecnej w układzie.



Rys. 3. Zmiany gęstości hodowli po 24-godzinnej inkubacji z próbkami badanych materiałów

We wszystkich naczyniach poddanych inkubacji zaobserwowano przyrost OD₅₅₀ po 24 h, co świadczy o tym, że modyfikowane powierzchniowo membrany początkowo nie inaktywują wprowadzonego inokulum. Należy pamiętać, że pomiar gęstości optycznej uwzględnia również komórki martwe o zachowanej integralności błon cytoplazmatycznych, dlatego też wysoka wartość OD₅₅₀ nie w pełni odzwierciedla stan fizjologiczny hodowli i jej potencjał do tworzenia biofilmu. Obserwowany wzrost OD₅₅₀ w każdej próbie sugeruje zależność od czasu ekspozycji i może świadczyć o tym, że faktyczny czynnik bakteriostatyczny lub bakteriobójczy jest generowany *in situ* (np. tworzenie wolnych rodników lub wymywanie związków chemicznych z pokrycia powierzchniowego). Próbka o oznaczeniu P1 nie wprowadzała istotnych zmian wartości OD₅₅₀ względem kontroli. Obecność próbki P2 w hodowli pałeczki okrężnicy powodowała wzrost, a w przypadku *B. subtilis* – spadek gęstości optycznej hodowli w porównaniu do próbki kontrolnej. Zdecydowanie najwyższą skutecznością, a tym samym najmniejszym wzrostem OD₅₅₀ w czasie inkubacji obu hodowli drobnoustrojów, wykazały się próbki P3 i P4, z wyraźną przewagą tej ostatniej. Hodowle, do których wprowadzono wspomniane materiały, wykazały jedynie nieznaczny wzrost OD₅₅₀ (w przypadku *B. subtilis* inkubowanego z P4 – spadek) po 24-godzinnej inkubacji, związany prawdopodobnie z częściową inaktywacją inokulum, znacznym spowolnieniem wzrostu i tempa podziałów komórek ocalałych oraz postępującą ich lizą. Wyniki analizy podatności badanych próbek membran na fouling biologiczny przedstawiono w formie diagramu (rys. 4).



Rys. 4. Pomiar gęstości optycznej podłoża hodowlanego po usunięciu biofilmu (w przeliczeniu na 1 cm² powierzchni membrany)

Wszystkie badane obiekty inkubowane w hodowlach *Escherichia coli* (w porównaniu do membran natywnych) charakteryzował spadek ilości zaadsorbowanych ko-

mórek w przeliczeniu na 1 cm² powierzchni. Potwierdzają to również testy płytkowe, określające liczbę jednostek, tworzących kolonie (tab. 1). Wyniki uzyskane w testach z wykorzystaniem *Bacillus subtilis* nie są tak jednoznaczne. Hodowle inkubowane z P2 i P3 wykazały wzrost OD550, podczas gdy obecność P1 i P4 wywołała znaczący spadek tego parametru względem membran kontrolnych. Zaobserwowane różnice gatunkowe wynikać mogą albo z niejednakowej toksyczności badanych próbek względem tych drobnoustrojów lub z różnic składu chemicznego EPS (cecha drobnoustroju), determinującej stabilność biofilmu na danym podłożu. Podkreśla to konieczność poszukiwania modyfikacji powierzchniowych o dużej efektywności przeciwdrobnoustrojowej i uniwersalnej skuteczności.

Tabela 1. Liczba jednostek tworzących kolonie w zawiesinach po usunięciu biofilmu

Liczba jednostek tworzących kolonie (n · 10 ⁸ w 1 cm ³ zawiesiny)									
<i>Escherichia coli</i>					<i>Bacillus subtilis</i>				
K	P1	P2	P3	P4	K	P1	P2	P3	P4
12,0	-	27,6	0,12	0,004	3,4	0,81	34,8	0,13	0,03

4. PODSUMOWANIE

Modyfikacja powierzchniowa membran filtracyjnych stanowi obiecującą drogę polepszania ich właściwości aplikacyjnych. Zmiany, obejmujące trwałe wprowadzenie biocydu na powierzchni membrany, są potencjalnie efektywnym sposobem redukcji populacji drobnoustrojów, a tym samym ograniczają zjawisko foulingu biologicznego. Miarodajny sposób testowania właściwości bakteriobójczych i bakteriostatycznych staje się zatem istotnym etapem selekcji i wdrażania nowych materiałów membranowych. Zaprezentowane wyniki potwierdzają, w tym zakresie, przydatność opracowanej metodyki.

Praca naukowa wykonana w ramach realizacji Programu Strategicznego pn. „Innowacyjne systemy wspomagania technicznego zrównoważonego rozwoju gospodarki” w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka.

Składam serdeczne podziękowania mgr inż. Marcie Bojarskiej (Wydział Chemii Fizycznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej) za udostępnienie próbek modyfikowanych membran filtracyjnych, wykonanych w ramach realizacji pracy doktorskiej.

LITERATURA

- [1] BRYJAK M., GANCARZ I., SMOLIŃSKA K., *Plasma nanostructuring of porous polymer membranes*, Advances in Colloid and Interface Science, 2010, Volume 16, 2-9.

- [2] BRYJAK M., JANECKI T., GANCARZ I., SMOLIŃSKA K., *Plazmowa modyfikacja membran polimerowych*, Wykłady monograficzne i specjalistyczne, Toruń 2009, 64-79.
- [3] CHAN C.M., KO T.M., HIRAOKA H., *Polymer surface modification by plasmas and photons*, Surface Science Reports, 1996, Vol. 24, 1-54.
- [4] CZACZYK K., MYSZKA K., *Mechanizmy warunkujące oporność biofilmów bakteryjnych na czynniki antymikrobiologiczne*, Biotechnologia, 2003, Vol. 76, Nr. 1, 40-52.
- [5] FLEMMING H. C., WINGENDER J., *The biofilm matrix*, Nature Reviews Microbiology, 2010, Vol. 8, 623-633.
- [6] JAWORSKI A., SERWECIŃSKA L., STĄCZEK P., *Quorum sensing – komunikowanie się komórek w populacjach bakterii przy udziale chemicznych cząstek sygnałowych.*, Postępy mikrobiologii, 2005, Vol. 2, 231-256.
- [7] LÓPEZ D., VLAMAKIS H., KOLTER R., *Biofilms*, Cold Spring Harbor Perspectives in Biology, 2010, Vol. 2(7), a000398.
- [8] SHUGMAN E.M., ALDRICH C., SANDERSON R.D., MCLACHLAN D.S. *Infrasonic backpulsed membrane cleaning of micro- and ultrafiltration membranes fouled with alumina and yeast*, Water SA, 2013, Vol. 39, no. 1, 9-16.
- [9] STRATHMANN H., GIORNO L., DRIOLI E., *An introduction to membrane science and technology*, CNR, Roma 2006.
- [10] WANG L.K., CHEN J.P., HUNG Y.T., SHAMMAS N.K., *Membrane and desalination technologies*, Handbook of environmental engineering, 2011, Vol. 13.

TESTING OF ANTI-BIOFOULING PROPERTIES OF SURFACE MODIFIED FILTRATION MEMBRANES

The essence of membrane technologies lies in separation of mixtures by selective concentration of compounds (including potentially present microorganisms) on one side of a membrane. Simultaneously, favorable conditions for membrane bio-fouling occur due to significance of the factor of microbial concentration. Commonly used techniques, such as cross-flow or back pulse, are sometimes insufficient when it comes to maintaining optimum process performance. Combining them with surface modification and functionalization of a membrane is considered to be potentially the most reasonable approach. In this paper the methodology of antimicrobial properties of surface-modified membranes is presented. Effectiveness of the modified membranes was determined against representative strains of *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* in static (on Petri dish) and dynamic conditions (batch culture). Additionally, changes in biofilm formation were estimated. The results presented confirm the aptitude of this methodology, simultaneously emphasizing the role of surface modification as a perspective direction in membrane development.

Lucyna SŁAWIK-DEMBICZAK, Anna KWARCIAK-KOZŁOWSKA*

OZNACZENIE POTENCJAŁU TROFICZNEGO WÓD KANALU ODPLYWOWEGO OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW METODĄ TESTÓW GLONOWYCH

Termin „eutrofizacja” pochodzi od greckiego słowa *eutrophos* (*eu-* dobrze, *trophos-* pokarm, pożywienie) i charakteryzuje zasobność wód powierzchniowych w substancje biogenne. Na wzrost trofii wód wpływa szereg czynników: temperatura, światło, zawartość substancji odżywczych, a także właściwości morfologiczne, hydrodynamiczne, hydrobiologiczne. Do podstawowych czynników ograniczających procesy eutrofizacji należą związki fosforu i azotu. Celem pracy było określenie potencjału troficznego wód kanału odpływowego oczyszczalni ścieków, w którym w miesiącach letnich zaobserwowano pojawienie się glonów. Określono specyficzny współczynnik wzrostu mikroglonów jednokomórkowych *Chlorella vulgaris* w wodach kanału odpływowego komunalnej oczyszczalni ścieków (ścieki oczyszczone; C₁) oraz pożywce mineralnej (C₀), które wynosiły odpowiednio: $\mu_l=0,139 \text{ d}^{-1}$ ($t_d=4,987 \text{ d}$, $t_g=7,195 \text{ d}$) i $\mu_0=0,212 \text{ d}^{-1}$ ($t_d=3,270 \text{ d}$, $t_g=4,718 \text{ d}$). Wyznaczono krzywą wzrostu mikroglonów jako zależność liczby komórek mikroglonów od czasu hodowli. Opracowanie krzywej wzrostu mikroglonów pozwoliło na określenie i analizę poszczególnych faz wzrostu *Chlorella vulgaris*. Ponadto opracowano krzywą zależności suchej masy mikroglonów od absorbancji i wyznaczono równanie tej krzywej $y=0,299x+0,101$ ($R^2=0,989$). Obliczono również stopień usunięcia azotu i fosforu, co stanowiło punkt wyjścia do rozpoczęcia badań nad usuwaniem N i P z ścieków komunalnych.

1. WPROWADZENIE

Obecnie uważa się, że eutrofizacja jest głównym zagrożeniem dla bioróżnorodności środowisk słodkowodnych. Na wzrost trofii zbiorników wodnych wpływa szereg czynników, biotycznych i abiotycznych. Biogenami, które mają zasadniczy wpływ na postępek procesu eutrofizacji są azot i fosfor. Przyspieszenie eutrofizacji prowadzi do wzrostu produkcji pierwotnej, co w konsekwencji skutkuje nagromadzeniem materii organicznej

* Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, lslawik@is.pcz.czest.pl

w wodzie. Nadmierne ilości materii organicznej stanowią źródło wtórnego zanieczyszczenia wód, prowadząc do ich nieprzydatności do celów gospodarczych. W celu przeciwdziałania temu procesowi należy wpięrcw określić potencjał troficzny wód [1, 2].

Dane uzyskane metodami biologicznymi stanowią dobre narzędzie do określenia życzności wód. Istnieje kilka metod oznaczania trofii środowiska (troficznego potencjału wód), wśród których wyróżnia się m.in. metodę testów glonowych [1].

Potencjał troficzny wody to ilość glonów jaką można wyprodukować w wodzie w optymalnych warunkach świetlnych, termicznych, mieszania i dostępności CO₂. Zależy on od stężenia i biodostępności biogenów. Dolna granica stężeń określa minimum potrzebne do spełnienia podstawowych procesów fizjologicznych, zaś górna określa szkodliwe działanie nadmiaru składników. Produkcja biomasy glonowej zależy od tego składnika, którego jest najmniej [3].

Oprócz biogenów, wpływ na wzrost trofii wód mają inne czynniki, tj. temperatura oraz inne substancje stymulujące (hormony, witaminy) oraz inhibujące (substancje toksyczne, metale ciężkie) [4]. Wypadkowa tych wszystkich czynników świadczy o potencjale troficznym wód [1, 2, 3, 5].

1.1. PRZEGLĄD LITERATUROWY

Jakość wody była i jest przedmiotem wielu regulacji prawnych. Przez cały XX w., w polskim prawie obowiązywał system trzech klas czystości wód. Przełomem stało się przyjęcie Ramowej Dyrektywy Wodnej, według której woda jest nie tylko zasobem, ale także częścią ekosystemów. Obowiązujący w Polsce akt prawny dotyczący jakości wód powierzchniowych klasyfikuje je do jednej z pięciu klas jakości wód uwzględniając ich stan ekologiczny. Przy klasyfikacji jakości wód należy brać pod uwagę wskaźniki środowiska [6].

Wskaźnik środowiska powinien być: łatwy w użyciu, wrażliwy na zmiany środowiska, uniwersalny w zastosowaniu, a także dostosowany do potrzeb ekologicznych ekosystemów i powiązany z obowiązującym ustawodawstwem [7].

Za jeden z podstawowych wskaźników eutrofizacji można uznać zawartość węgla organicznego [8,9]. W krajach Unii Europejskiej dokonuje się oceny stanu troficznego następującymi wskaźnikami: fosfor ogólny (P_{og}), fosfor fosforanowy (P-PO₄³⁻), azot ogólny lub azot Kjeldahla (N_{og}), azot azotanowy (N-NO₃⁻), azot amonowy (N-NH₄⁺), chlorofil a (Chl_A), przezroczystość krążka Secchiego (SDT) [9,10]. W dokumencie EUROWATERNET Europejskiej Agencji Środowiska (EEA) dokonano zestawienia wskaźników służących do pomiaru stanu troficznego na [10]:

- pierwszorzędne: fosfor ogólny, fosfor rozpuszczony, amoniak, azot całkowity, azot organiczny oraz azot azotanowy;
- drugorzędne: makrobezkręgowce, ichtiofauna, makrofity, fitoplankton, oraz chlorofil.

Ponadto EEA zaproponowała wskaźniki fizyko-chemiczne i hydromorfologiczne, tj.: tlen rozpuszczony, pH, alkaliczność, przewodność, temperaturę, cząstki zawieszone, biologiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT₅), chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT), ogólny węgiel organiczny (OWO), przezroczystość krążka Secchiego (SDT), frakcje glinu, przepływ oraz poziom wód [10]. Oprócz podstawowych wskaźników stanu troficznego istnieją również wskaźniki integralne, na które składają się parametry biotyczne i abiotyczne.

Pierwsze próby oceny stanu środowiska za pomocą integralnego wskaźnika zostały podjęte przez Satmasjadis w 1982. Stanowiły one ocenę terenów przybrzeżnych za pomocą wskaźnika opartego o wielkość cząstek osadów i bioróżnorodność organizmów bentosowych [7, 11].

Metody testów glonowych, służące do określenia potencjalnej produktywności wody, wskazują maksymalny rozwój glonów, jaki mógłby wystąpić w tej wodzie przy optymalnych warunkach świetlnych, termicznych, mieszania i zawartości dwutlenku węgla [1, 9].

Wykorzystanie hodowli glonów jako metody do określenia trofii wody jest tematem znanym od dawna. Pierwsze wzmianki na ten temat pojawiły się już w 1927 roku [11]. Francev podjął się kontynuacji tych badań poprzez opracowanie biologicznej produktywności wód rzeki Moskwa. Podobne badania prowadzono dla wody użyźnionej dla potrzeb rybackich, a także dla zbiorników zaporowych. Opracowano metodę do oznaczania eutrofizacji wód powierzchniowych pozostających pod wpływem zanieczyszczeń. Inna metoda, oparta na tej samej zasadzie co w/w polegała na określeniu wzrostowego potencjału wody [1]. Niezależnie od wspomnianych, opracowano metodę określania wzrostowego potencjału glonów i wprowadzono skrót AGP (*ang. Algal Growth Potential*) [1, 13]. Kolejna modyfikacja metody polegała na dokonaniu podziału na dwie grupy: hodowle okresowe i hodowle ciągłe. Pierwsza z wymienionych grup jest wykorzystywana dla uzyskania informacji o zasobach biologicznie dostępnych nutrietów. Z kolei hodowle ciągłe pozwalają na określenie reakcji glonów na określone zmiany w hodowli. Ten typ hodowli prowadzony jest zarówno w skali laboratoryjnej (np. w hodowlach masowych glonów), jak i w warunkach terenowych, np. w oczyszczalniach ścieków [1].

Metoda Claessona również znalazła zastosowanie do określenia potencjalnej produktywności wody [14]. Za innowacyjną uznano metodę oznaczania AGP polegającą na pomiarze wzrostu glonów na podłożu zestalonym agarem [1].

W latach 90. XX wieku nastąpiło zminiaturyzowanie [15] i skrócenie [16] procedury określania AGP. Prowadzono wiele badań nad potencjałem troficznym wód, w tym rzek, które były kontynuowane do dzisiaj [17-19].

Jednym z bardziej popularnych integralnych wskaźników stanu troficznego jest wskaźnik TRIX (*ang. trophic index*) [20]. Wskaźnik ten początkowo służył do oznaczania stanu biologicznego wód na wybrzeżach Włoch oraz do badania wód Wenecji [6]. Obecnie TRIX jest wdrożony do włoskiego ustawodawstwa. Ponadto, wskaźnik

ten jest stosowny do oceny wód Morza Śródziemnego, Bałtyku, Morza Północnego, Adriatyku, Morza Czarnego i Morza Tyrreńskiego [21].

Uniwersalną wersją w/w wskaźnika jest UNTRIX, który umożliwia zastosowanie do różnych wód w różnych rejonach geograficznych [22].

Carlson opracował inny popularny wskaźnik stanu trofii dla jezior, TSI (*ang. Trophic State Index*) [23]. Podstawą teoretyczną do utworzenia wskaźnika TSI było założenie, że stan troficzny może być wyrażony poprzez ilość znajdujących się w danym zbiornikach wodnym glonów. Masę glonów można natomiast ocenić za pomocą zawartości chlorofilu, widzialności krążka Secchiego oraz całkowitego fosforu [8].

Obecnie, dużym zainteresowaniem cieszą się również badania nad potencjałem troficznym wód opierające się o testy toksyczności [24].

Pojawiający się w miesiącach letnich problem eutrofizacji wód kanału odpływowego oczyszczalni ścieków oraz analiza literatury przyczyniły się do podjęcia badań doświadczalnych nad potencjałem troficznym wód w/w kanału. Celem badań było określenie potencjału troficznego wód kanału odpływowego oczyszczalni ścieków, zwanych dalej ściekami oczyszczonymi.

2. MATERIAŁY I METODYKA

2.1. MIKROGLONY I MEDIUM

Substratem badań prowadzonych w skali laboratoryjnej były ścieki oczyszczone pochodzące z komunalnej oczyszczalni ścieków o przepustowości 90 000 m³·d⁻¹, 314 835 RLM. Jest to oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna z podwyższonym usuwaniem biogenów. Charakterystyka ścieków oczyszczonych została przedstawiona w tabeli 1.

Tabela 1. Stężenia zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych

Wskaźnik zanieczyszczeń	Jednostka	Wartość	Norma wg pozwolenia wodnoprawnego
BZT ₅	mg O ₂ ·m ⁻³	4,1	15,0
ChZT	mg O ₂ ·m ⁻³	36,6	125,0
Zawiesina	mg·m ⁻³	11,7	35,0
Azot ogólny	mg N·m ⁻³	8,2	10,0
Fosfor ogólny	mg P·m ⁻³	0,6	1,0

W hodowli wykorzystano glony *Chlorella vulgaris* o symbolu katalogowym BA0002 pochodzące z Kolekcji Kultur Glonów Bałtyckich CCBA.

2.2. METODYKA

W celu oznaczenia troficznego potencjału ścieków oczyszczonych, glony hodowano w ściekach pobranych z kanału odpływowego komunalnej oczyszczalni ścieków. Do czasu rozpoczęcia hodowli, ścieki oczyszczone przechowywano w temperaturze 4°C. Przed zaszczepieniem glonami, ścieki zostały pozbawione biosestonu poprzez sedymentację, a następnie sączenie przez filtry membranowe o średnicy por 0,45 μm.

Wyjściowa kultura glonów była utrzymana w dobrych kondycyjnych warunkach poprzez prekultywację. Roztworem hodowlanym dla glonów była pożywka mineralna f/2 sporządzona na wodzie destylowanej [25].

Przed zaszczepem, kultura glonów była trzykrotnie przepłukana wodą dejonizowaną, a następnie badaną próbką ścieków oczyszczonych.

Szybkość wzrostu mikroglonów badano w hodowli okresowej stanowiącej układ zamknięty, w którym nie występowała wymiana masy z otoczeniem. Hodowlę glonów prowadzono kolbach Erlenmeyera (300 cm³) w trzech powtórzeniach w temperaturze 27±2°C w cyklu światło/ciemność 16/8. Równolegle prowadzono hodowlę kontrolną w pożywce mineralnej, tej samej jak w czasie prekultywacji. Przyrost gęstości kultury kontrolowano co 72 h metodą liczenia komórek przy użyciu komory Thoma i mikroskopu Olympus BX1. W celu zapobiegania sedymentacji komórek glonów mieszano kultury co 12h. Hodowlę prowadzono przez 21 dob.

Ponadto określono suchą masę mikroglonów, stężenie biomasy, azot amonowy, azot ogólny, fosfor ogólny, fosfor ortofosforanowy.

Oznaczenie suchej masy wykonano metodą wagową zgodnie z PN-EN 12879:2004 oraz PN-EN 12880:2004.

Stężenie komórek oznaczono spektrofotometrycznie poprzez pomiar mętności przy długości fali λ=680 nm z wykorzystaniem spektrofotometru HACH Lange DR/4000. Wyznaczono krzywą kalibracyjną korelacji pomiędzy absorbancją a suchą masą mikroglonów (stężeniem biomasy). Równanie krzywej kalibracyjnej posłużyło do określenia teoretycznego stężenia biomasy badanych próbek.

Kinetykę wzrostu mikroglonów można opisać równaniami odpowiednio do poszczególnych faz wzrostu: adaptacyjna, wykładnicza (logarytmiczna), spowolnienia, stacjonarna, zamierania [26].

Określenie krzywych wzrostu mikroglonów miało na celu wyznaczenie poszczególnych faz wzrostu mikroglonów i ich analizę.

Przyjęto, że najistotniejszą fazą wzrostu w ocenie potencjału troficznego badanych wód była faza wykładnicza i określono parametry charakteryzujące tę fazę.

Tempo wzrostu biomasy mikroglonów określono w fazie wykładniczej jako specyficzną szybkość wzrostu, która jest definiowana jako przyrost masy nowego materiału komórkowego na jednostkę czasu i masy istniejącego materiału komórkowego [26]:

$$\mu = \frac{\ln(N_2 - N_1)}{t_2 - t_1} \quad (1)$$

gdzie:

μ - specyficzna szybkość wzrostu mikroglonów (d^{-1}),

N_1 - masa początkowa mikroglonów,

N_2 - masa końcowa mikroglonów,

t_1 - czas początkowy pomiaru,

t_2 - czas końcowy pomiaru.

W fazie wzrostu wykładniczego (faza II) podział komórek następował z szybkością proporcjonalną do ich liczby [25]:

$$t_g = \frac{t_d}{\ln 2} \quad (2)$$

gdzie:

t_g - wiek osobniczy (wielkość stała), (d^{-1}),

t_d - czas, w którym następuje podwojenie liczby komórek ($n=2n_0$), (d^{-1}).

Przyjmując, że t_d to czas, w którym nastąpiło podwojenie liczby komórek ($n=2n_0$) to [25]:

$$t_d = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (3)$$

Azot amonowy ($N-NH_4$) oznaczano zgodnie z normą PN-73/C-04576/02.

Do oznaczenia azotu ogólnego wykorzystano analizator TOC/TN MULTI N/C 2100 HT 1300.

Fosfor ogólny i fosfor fosforanowy (ortofosforanowy) oznaczono metodą spektrofotometryczną zgodnie z normą PN-EN ISO 6878:2006.

Uzyskane wyniki zostały odniesione do wytycznych zawartych w [6].

3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Zmiana liczby komórek mikroglonów została przedstawiona w postaci krzywych wzrostu (rys. 1). W przedstawionym modelu opisującym szybkość wzrostu mikroglonów przyjęto, że specyficzna szybkość wzrostu jest wyrażona równaniem Monoda. Kształt krzywej uzależniony był od wyczerpywania substratu i powstawania produktu.

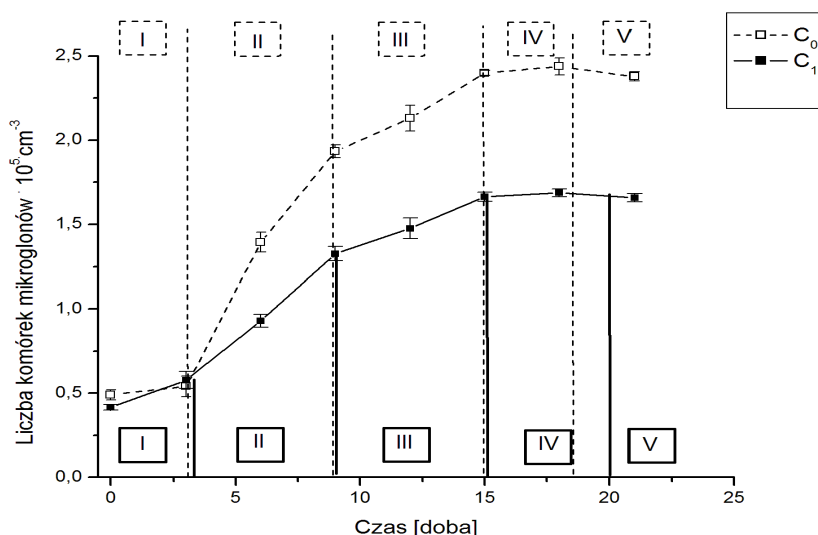
Opracowanie krzywej wzrostu mikroglonów pozwoliło na określenie poszczególnych faz wzrostu dla hodowli w ściekach oczyszczonych (C_1) oraz kontroli (C_0).

Fazy wzrostu mikroglonów dla (C_1) przedstawiały się następująco:

- adaptacyjna: 0-3 doba,
- wykładnicza (logarytmiczna): 3-9 doba,
- spowolnienia: 9-15 doba,
- stacjonarna: 15-20 doba,
- zamierania: > 20 doba.

Fazy wzrostu mikroglonów dla kontroli (C_0) przedstawiały się następująco:

- adaptacyjna: 0-3 doba,
- wykładnicza (logarytmiczna): 3-9 doba,
- spowolnienia: 9-15 doba,
- stacjonarna: 15-18,5 doba,
- zamierania: > 18,5 doba.



Rys. 1. Krzywe wzrostu glonów jednokomórkowych *Chlorella vulgaris* w ściekach oczyszczonych (C_1) i próbce kontrolnej (C_0) z podziałem na poszczególne fazy wzrostu

W fazie I (lag-faza) zachodziła adaptacja komórek mikroglonów. Za pomocą mikroskopu zaobserwowano zwiększenie się rozmiarów komórek mikroglonów. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, w lag-fazie następuje zahamowanie szybkości podziału komórek, co wynika ze zwiększenia zawartości enzymów i innych składników regulujących wzrost do poziomu pozwalającego na przyspieszenia procesów metabolicznych [26].

Tempo wzrostu biomasy glonów jednokomórkowych *Chlorella vulgaris* w funkcji czasu oszacowano na podstawie fazy logarytmicznej za pomocą właściwego współczynnika wzrostu (μ), który wynosił dla C_1 , $\mu_1=0,139 \text{ d}^{-1}$, a dla C_0 , $\mu_0=0,212 \text{ d}^{-1}$.

W celu wyznaczenia właściwego współczynnika wzrostu konieczne było wyznaczenie suchej masy mikroglonów. Zrealizowanie tego było możliwe poprzez wyznaczenie zależności suchej masy (stężenia biomasy) od absorbancji przy długości fali $\lambda=680 \text{ nm}$. Wyznaczono równanie krzywej kalibracyjnej następującej postaci:

$$s.m.mikroglonów = 0,299 \cdot O.D._{680nm} + 0,101 \quad (4)$$

Wartość współczynnika determinacji wynosiła $R^2 = 0,989$.

Niższa wartość właściwego współczynnika wzrostu dla próbki C_1 wynikała z mniejszego stężenia substratu limitującego (fosforu) w ściekach oczyszczonych (C_1) w porównaniu do pożywki mineralnej stanowiącej próbkę kontrolną (C_0), która wynosiła:

- dla C_1 : $P_{og} = 0,6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $P-PO_4^{3-} = 1,8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$;
- dla C_0 : $P_{og} = 1,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $P-PO_4^{3-} = 4,8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Określono również wiek osobniczy (t_g) oraz czas, w którym następuje podwojenie liczby komórek (t_d) (Tabela 2).

Tabela 2. Parametry t_g i t_d dla próbek C_0 i C_1

Parametr	Jednostka	Próbka	
		C_0	C_1
Wiek osobniczy (t_g)	doba	4,718	7,195
Czas, w którym następuje podwojenie liczby komórek (t_d)	doba	3,270	4,987

W miarę wyczerpywania substancji pokarmowych z podłoża i przekształcania ich w produkty, szybkość podziału komórek zmniejsza się. Mikroglony wchodzą w III fazę wzrostu limitowanego.

Następna, IV faza wzrostu (stacjonarna) charakteryzowała się stałą liczbą żywych komórek, ponieważ procesom podziału i powstawania nowych komórek towarzyszy zamieranie i autoliza starych. W fazie tej odnotowano największą liczebność hodowli.

Gdy szybkość autolizy i szybkość wzrostu są sobie równe ($\mu \rightarrow k_d$), wówczas wartość biomasy mikroglonów w hodowli jest stałą i nie zależy od czasu.

Wskutek wyczerpania substancji pokarmowych, nagromadzenia metabolitów o stężeniu toksycznym, zagęszczenia populacji komórek mikroglonów dochodzi do pogorszenia warunków tlenowych, co powoduje przejście do fazy V (faza zamierania).

Obliczono stopień usunięcia fosforu oraz azotu w próbkach C_0 oraz C_1 i przedstawiono w tabeli 3. Odnotowano większy stopień usunięcia fosforu niż azotu.

Tabela 3. Stopień usunięcia fosforu ($P_{og.}$, $P-PO_4^{3-}$) i azotu ogólnego ($N_{og.}$) i azotu amonowego ($N-NH_4^+$)

Wskaźnik	Próbka	Stopień usunięcia [%]
Fosfor ogólny ($P_{og.}$)	C_1	63,0
	C_0	65,2
Fosfor ortofosforanowy ($P-PO_4^{3-}$)	C_1	68,2
	C_0	75,3
Azot ogólny ($N_{og.}$)	C_1	40,5
	C_0	45,8
Azot amonowy ($N-NH_4^+$)	C_1	42,0
	C_0	50,3

Wyższy stopień usunięcia zarówno fosforu, jak i azotu odnotowano w hodowli C_0 niż C_1 . Ponadto, substratem, który w trakcie trwania hodowli zużywał się jako pierwszy był fosfor, więc przyjęto, że jest substratem limitującym wzrost mikroglonów.

Na podstawie uzyskanych wyników dokonano klasyfikacji wód kanału odpływowego oczyszczalni ścieków do klasy II zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych [6].

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Istnieje wiele metod oznaczania potencjału troficznego wód, które uwzględniają parametry zarówno biotyczne, jak i abiotyczne.

Przegląd literaturowy udowodnił, że wykorzystanie glonów jako wskaźnika potencjału troficznego wód choć nie jest tematem nowym, to nadal aktualnym.

Przedstawione wyniki badań pozwoliły na ocenę potencjału troficznego wód kanału odpływowego oczyszczalni ścieków jako wód klasy II zgodnie z klasą jakości wód powierzchniowych.

W przeprowadzonych badaniach określono parametry charakteryzujące fazę wykładniczą wzrostu mikroglonów, ponieważ uznano ją za najistotniejszą w ocenie potencjału troficznego badanych wód.

Odnotowano większy przyrost biomasy mikroglonów jednokomórkowych *Chlorella vulgaris* w pożywce mineralnej (C_0 , $\mu_0=0,212 \text{ d}^{-1}$, $t_d=3,270 \text{ d}$, $t_g=4,718 \text{ d}$) niż w ściekach oczyszczonych (C_1 , $\mu_1=0,139 \text{ d}^{-1}$, $t_d=4,987 \text{ d}$, $t_g=7,195 \text{ d}$), co świadczy o niższym potencjale troficznym wód z kanału odpływowego oczyszczalni ścieków.

Wyniki badań doświadczalnych pozwoliły na określenie poszczególnych faz wzrostu mikroglonów i ich analizę. Fazy adaptacyjna, wykładnicza i spowolnienia przebiegały w tym samym zakresie czasowym zarówno dla próbki C_0 , jak i C_1 . Różnice pojawiły się w fazie stacjonarnej (15-20 doba dla C_0 , 15-18,5 doba dla C_1) oraz w fazie zamierania (>20 doba dla C_0 , > 18,5 doba dla C_1).

Wyższy stopień usunięcia azotu i fosforu odnotowano w przypadku próbki C_0 niż C_1 , co przedstawiało się następująco: P_{og} o 2,2 punktów procentowych, $P-PO_4^{3-}$ o 7,1 punktów procentowych, N_{og} 53 punktów procentowych, $N-NH_4^+$ o 8,3 punktów procentowych. Określenie stopnia usunięcia azotu amonowego, azotu ogólnego, fosforu ortofosforanowego oraz fosforu ogólnego pozwoliły na ocenę możliwości wykorzystania mikroglonów w procesie oczyszczania ścieków komunalnych. Dalszym celem badań będzie optymalizacja hodowli mikroglonów w ściekach komunalnych biorąc pod uwagę aspekt usunięcia azotu i fosforu.

LITERATURA

- [1] BEDNARZ T., *Oznaczanie potencjału troficznego wód metodą testów glonowych*, Wiadomości Botaniczne, 1984, Vol. 28, No. 3, 201-209.
- [2] KUBIAK J., TÓRZ A., *Eutrofizacja. Podstawowe problemy ochrony wód jeziornych na Pomorzu Zachodnim*, Słupskie Prace Biologiczne, 2005, No. 2, 17-36.
- [3] KOZIEŁ W., WŁODARCZYK T., *Glony - produkcja biomasy*, Acta Agrophysica, 2011, Vol. 17, No. 1, 105-116.
- [4] JABŁOŃSKA B., *Estimating the Water Pollution in Potok Goławiecki, Poland, Based on Selected Water Quality Indicators*, Archives of Environmental Protection, 2008, Vol. 34, No. 1, 3-12.
- [5] BIEŃ J., ZABOCHNICKA-ŚWIĄTEK M., SŁAWIK L., *Możliwości wykorzystania glonów z biomasy zeutrofizowanych zbiorników wodnych jako surowca do produkcji biopaliw*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2010, Vol. 13, No. 3, 197-209.
- [6] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych, Dziennik Ustaw Nr 257.
- [7] KOWALEWSKI Z., *Metody oceny stanu troficznego wód powierzchniowych*, Materiały Krakowskiej Konferencji Młodych Uczonych. 2006, T. IV, 343-351.
- [8] PANEK P., *Wskaźniki biotyczne stosowane w monitoringu wód od czasu implementacji w Polsce Ramowej Dyrektywy Wodnej*, Przegląd Przyrodniczy, 2011, Vol. XXII, No. 3, 111-123.
- [9] NIXON S., *Coastal marine eutrophication: A definition, social causes, and future concerns*. 1995, Ophelia No. 41.
- [10] EUROWATERNET, The European Environment Agency's Monitoring and Information Network for Inland Water Resources, 1998, Technical Report No 7.
- [11] JØRGENSEN S., CONSTANZA R., XU F., *Handbook of ecological indicators for assessment of ecosystem health*, CRC Press, USA 2005, 25-28.

- [12] ANDERSEN R.A., *Algal culturing techniques*, Elsevier Academic Press, London 2005, 142-143.
- [13] OSWALD W.J., GOLUEKE C.G., *Eutrophication trends in the United States- a problem?*, Journal Water Pollution Control Federation, 1966, Vol. 38, No.6, 964-975.
- [14] CLAESSION A., *Use of a mixed algal culture to characterize industrial wastewater*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 1984, Vol. 8, No. 1, 80-96.
- [15] LUKAVSKY J., *The evaluation of algal growth potential (AGP) and toxicity of water by miniaturized growth bioassay*, Water Research, 1992, Vol. 26, No. 10, 1409-1413.
- [16] SCHULTZ D.A., RASCHKE R.L., JONES R., *A shortened algal growth potential test*, Environmental Monitoring and Assessment, 1994, Vol. 32, No. 3, 201-205.
- [17] LÓPEZ E., DÁVALOS-LIND L., *Algal growth potential and nutrient limitation in a tropical river-reservoir system of the Central Plateau, Mexico*, Aquatic Ecosystem Health and Management, 1998, Vol. 1, No. 3-4, 345-351.
- [18] HONG H.C., WONG M.H., MAZUMDER A., LIANG Y., *Trophic state, natural organic matter content, and disinfection by-product formation potential of six drinking water*, Journal of Hydrology, 2008, Vol. 359, 164-173.
- [19] KERAKOVA M., IHTIMANSKA M., VARADINOVA E., *Application of trophic indices in ecological state assessment of riverine water bodies*, Bulgarian Journal of Agricultural Science, 2013, Vol. 19, No. 2, 277-281.
- [20] VOLLEINWEIDER R., GIOVANARDI F., MONTANARI G., RINALDI A., *Characterization of the trophic conditions of coastal waters, with special reference to the NW Adriatic Sea: proposal for a trophic scale, turbidity and generalized water quality index*, 1998, Environmetrics 9.
- [21] PRIMPAS I., KARYDIS M., *Scaling the trophic index (TRLX) in oligotrophic marine environments*, Environmental Monitoring and Assessment, 2011, Vol. 178, 257-269.
- [22] YUCEL-GIER G., PAZI I., KUCUKSEZGIN F., KOCAK F., *The composite trophic status index (TRIX) as a potential tool for the regulation of Turkish marine aquaculture as applied to eastern Aegean coast (Izmir Bay)*, Journal of Applied Ichthyology, 2011, Vol. 27, 39-45.
- [23] CARLSON R.E., *A trophic state index for lakes*, Limnology and Oceanography, 1977, Vol. 22, 361-369.
- [24] EMELOGU E. S., POLLARD P., DYMOND P., ROBINSON C. D., WEBSTER L., MCKENZIE C., DOSOU J., BRESNAN E., MOFFAT C.F., *Occurrence and potential combined toxicity of dissolved organic contaminants in the Forth estuary and Firth of Forth, Scotland assessed using passive samplers and an algal toxicity test*, Science of the Total Environment, 2013, Vol. 461-462, 230-239.
- [25] TAO D. G., SALIHON J., MENG L., *Modelling of microalgae growth and oil production by using sewage and carbon dioxide for biodiesel*, National Conference on Postgraduate Research (NCON-PGR) 2009, Malaysia.
- [26] KLIMIUK E., LOSSOW K., BULIŃSKA M., *Kinetyka reakcji i modelowanie reaktorów biochemicznych w procesach oczyszczania ścieków*, ART, Olsztyn 1995, 58-65.

THE APPLICATION OF ALGAL GROWTH POTENTIAL TEST TO THE OUTFLOW CANAL OF WASTEWATER TREATMENT PLANT

One of the sign of eutrophication is excessive growth of algae. Eutrophication is a key problem in the caused by high concentrations of nitrogen (N) and phosphorus (P). It is especially important according to outflow water from wastewater treatment plant. The aim of the study was to determine the trophic potential of water from outflow canal of wastewater treatment plant, where in the summer months algae were observed. For this purpose the Algal Growth Potential (AGP) test was used. The Algal Growth Potential has been an accepted standard test for measuring trophic potential of water bodies. The average specific

growth rates in the exponential period were $0,139 \text{ d}^{-1}$ ($t_d=4,987 \text{ d}$, $t_g=7,195 \text{ d}$), $0,212 \text{ d}^{-1}$ ($t_d=3,270 \text{ d}$, $t_g=4,718 \text{ d}$) for C_1 and C_0 , respectively. The removal rate of ammonia nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) was 8,3 pp higher for C_0 than C_1 . The removal rates of total nitrogen (TN) was 5,3 pp higher for C_1 and C_0 respectively. The phosphorus (TP) removal rate was 2,2 pp higher for C_0 than C_1 .

koagulacja, odwrócona osmoza (RO), ścieki koksownicze, WWA

Marzena SMOL* , Maria WŁODARCZYK-MAKUŁA*, Jolanta BOHDZIEWICZ**,
Karolina MIELCZAREK*, Dariusz WŁÓKA*

ZASTOSOWANIE KOAGULACJI ORAZ ODWRÓCONEJ OSMOZY DO USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ ZE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH

W pracy przedstawione zostały wyniki badań dotyczących zastosowania zintegrowanego procesu doczyszczania ścieków przemysłowych: koagulacja – odwrócona osmoza (RO). W badaniach wykorzystano ścieki koksownicze oczyszczone biologicznie (poddane procesom denitryfikacji i nitryfikacji), odprowadzane z zakładowej oczyszczalni biologicznej. Efektywność zastosowanego układu oceniano na podstawie analizy zmian zawartości wybranych wskaźników fizyczno-chemicznych (pH, jon amonowy, ChZT, OWO, OW, mętność) oraz zmian stężenia małych cząsteczkowych WWA. Oznaczono 6 WWA spośród listy szesnastu związków wskazanych przez EPA do analizy w próbkach środowiskowych (naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren oraz antracen). W pierwszym etapie badań ścieki zostały poddane koagulacji, w celu wstępnego podczyszczenia, a następnie kierowane były do modułu membranowego. Doczyszczanie ścieków koksowniczych przeprowadzono metodą odwróconej osmozy, z wykorzystaniem komercyjnej membrany polimerowej SE (GE Water). Użytkano wysoki stopień usunięcia analizowanych wskaźników. Efektywność usunięcia Σ 6 WWA ze ścieków koksowniczych w procesie membranowym wynosiła 89,6%. Uwzględniając koagulację całkowity stopień usunięcia WWA sięgał 95,4%. Otrzymane wyniki wskazują na możliwość zastosowania zintegrowanego procesu koagulacja - RO do doczyszczania ścieków koksowniczych.

1. WPROWADZENIE

Odpadowe wody koksownicze należą do grupy najbardziej niebezpiecznych ścieków przemysłowych. Podczas produkcji koksu powstają ścieki zawierające wiele zanieczyszczeń, do których zalicza się: oleje, smoły, zawiesiny, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), fenole, toksyczne organiczne związki azotu i tiocyjanian, cyjanki, amoniak, siarkowodór. Negatywny wpływ tych związków na stan środowiska wodnego,

* Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Częstochowa

** Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Gliwice

a także toksyczne oddziaływanie na organizmy wskazuje na konieczność ich usuwania zanim ścieki wprowadzone zostaną do środowiska.

Zróżnicowany skład ścieków koksowniczych stanowi główny problem podczas doboru metody ich oczyszczania. Główne zadanie przyzakładowych oczyszczalni ścieków polega na zmniejszeniu ładunku zanieczyszczeń do wartości określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [12]. Obecnie we wszystkich zakładach koksowniczych realizowane są modernizacje instalacji oczyszczania gazu koksowniczego i oczyszczania ścieków, stosujące najlepsze dostępne techniki (BAT), które mają znaczący aspekt ekologiczny [1, 6-8, 10, 13].

Z uwagi na fakt, iż wymagania w zakresie oczyszczania ścieków przemysłowych ulegają ciąglemu zaostrażaniu, aktualne jest opracowanie koncepcji i rozwiązań technologicznych zapewniających najwyższą możliwą elastyczność instalacji oczyszczania. Zalecane jest stosowanie układów zintegrowanych, łączących ze sobą klasyczne procesy jednostkowe stosowane w technologii ścieków (biologiczne, chemiczne i fizyczne) [9, 14]. W pracy przedstawiono układ zintegrowany koagulacja-odwrócona osmoza, który zapewnia usunięcie z oczyszczanych poprocesowych wód koksowniczych ładunku zanieczyszczeń w takim stopniu, aby mogły być one zawrócone do cyklu technologicznego w celu uzupełnienia obiegu gaśniczego mokrego gaszenia koksu [10].

2. SUBSTRAT BADAŃ I METODYKA ANALITYCZNA

Badania technologiczne prowadzono na ściekach koksowniczych, odprowadzanych z odpływu układu technologicznego zakładowej oczyszczalni ścieków. W oczyszczalni zakładowej prowadzone są procesy biologiczne polegające na wydzielonej denitryfikacji, nityfikacji i utlenianiu związków węgla. Oczyszczone ścieki pobierano trzykrotnie z zakładu. Każdorazowo wykonywano oznaczenia podstawowych wskaźników, takich jak pH, jon amonowy, ChZT (chemiczne zapotrzebowanie tlenu), OWO (ogólny węgiel organiczny), OW (węgiel organiczny).

Wyniki oznaczeń fizyczno-chemicznych ścieków koksowniczych pobieranych z zakładowej oczyszczalni przedstawiono w tabeli 1. Oznaczano także stężenie małowcząsteczkowych WWA, uznając je jako początkowe. Podstawowe właściwości sześciu małowcząsteczkowych WWA z listy EPA przedstawiono w tabeli 2.

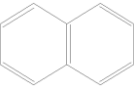
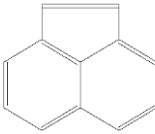
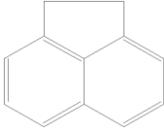
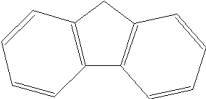

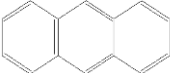
Do oznaczenia wskaźników fizyczno-chemicznych wykorzystano ogólnie przyjętą metodykę podaną przez Hermanowicza i wsp. [4]. Oznaczenia ChZT wykonywano metodą testową na spektrofotometrze HACH DR 4000, pH–metodą potencjometryczną. Do oznaczenia wskaźników OWO oraz OW wykorzystano metodę wysokotemperaturowego katalitycznego utleniania przy użyciu chromatografu Multi N/C 2100.

Tabela 1. Charakterystyka ścieków koksowniczych

Wskaźnik	Jednostka	Ścieki oczyszczone w przykładowej oczyszczalni	Dopuszczalne wskaźniki zanieczyszczeń ścieków [12]
pH	-	7,6	6,5-9,0
Temperatura	°C	43	35
ChZT	mg O ₂ /dm ³	725,3	125
Jon amonowy	mg NH ₄ ⁺ /dm ³	162,4	10
OWO	mg C/dm ³	326,6	30
OW	mg C/dm ³	609,1	nn.
Mętność	NTU	391,1	nn.
Σ6WWA	μg/ dm ³	24,73	nn.

*nn.-nie normowane

Tabela 2. Charakterystyka małowcząsteczkowych WWA z listy EPA

Nazwa związku	Skrót	Masa molowa (g/mol)	Wzór cząsteczkowy	Budowa związku
Naftalen	Naf	128	C ₁₀ H ₈	
Acenaftylen	Acyl	152	C ₁₂ H ₈	
Acenaften	Ac	154	C ₁₂ H ₁₀	
Fluoren	Fl	166	C ₁₃ H ₁₀	
Fenantren	Fen	178	C ₁₄ H ₁₀	
Antracen	Ant	178	C ₁₄ H ₁₀	

Mętność wyznaczono przy użyciu mętnościomierza HACH 2100N IS Turbidimeter. Oznaczenie ilościowo-jakościowe WWA prowadzono z wykorzystaniem techniki wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) na urządzeniu Thermo Scientific Spectra SYSTEM. Pierwszym etapem była ekstrakcja substancji organicznych ze ścieków, wspomagana polem ultradźwiękowym. Następnie próbki poddano wytrząsaniu przez 60 minut utrzymując stałą amplitudę. Uzyskane ekstrakty zostały oczyszczone metodą SPE (Solid Phase Extraction) z wykorzystaniem kolumniek wypełnionych żelazem krzemionkowym Bakerbond C18 (kondycjonowanie wypełnienia: metanol, woda, $3 \times 3 \text{ cm}^3$). Rozdział oznaczonych substancji odbywał się w układzie faz odwróconych na kolumnie Restek Pinnacle® II PAH 150 mm wypełnionej modyfikowaną formą żelaza krzemionkowego z oktadecylowymi grupami funkcyjnymi C18. Do ekstrakcji wykorzystano metodę gradientową z trzema rozpuszczalnikami o różnych stopniach polarności (woda, metanol, acetonitryl). Detekcja danych przeprowadzona została za pomocą detektora fluorescencyjnego FL3000 [17]. Oznaczeniu podlegały małowcząsteczkowe WWA: naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren oraz antracen.

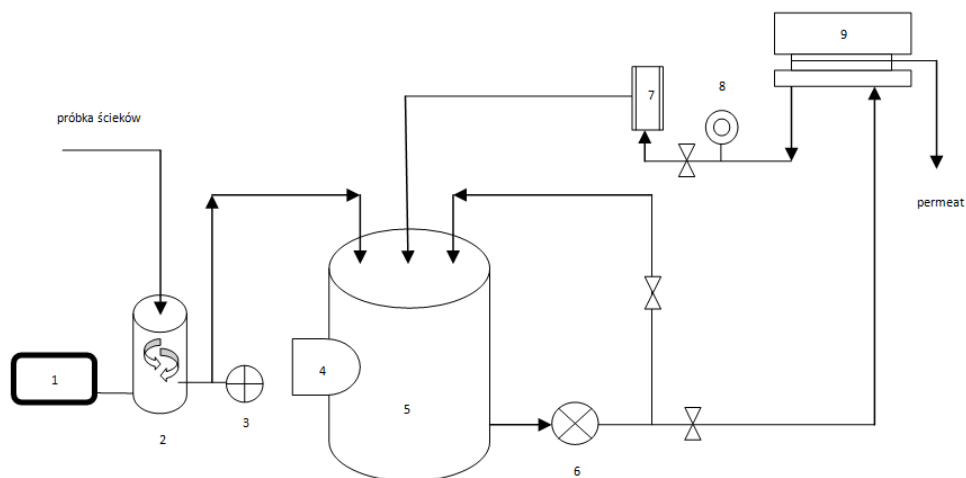
Pomimo tego, że ścieki koksownicze są podczyszczane na terenie zakładu, stopień zanieczyszczenia ścieków oczyszczonych wyklucza możliwość ich wprowadzania do odbiorników [11, 12].

3. BADANIA TECHNOLOGICZNE

W pierwszym etapie badań, ścieki poddano wstępnemu oczyszczaniu w procesie koagulacji w celu usunięcia nadmiernej ilości zawiesiny, która mogłaby wpłynąć na obniżenie wydajności membrany. Koagulację prowadzono metodą testu naczyniowego (szybkie mieszanie 30 sek, wolne mieszanie 60 min, sedymentacja 1 h). Jako koagulant stosowano siarczan glinu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (wyznaczono optymalną dawkę 130 mg/dm^3). Następnie ścieki kierowano do układu aparaturowego wyposażonego w płytowo-ramowy moduł membranowy typu SEPA CF-NP amerykańskiej firmy GE-Water.

W skład instalacji wchodziły: zbiornik ścieków poddawanych oczyszczaniu o pojemności 8 dm^3 z chłodnicą, rotametrem, pompą wysokociśnieniową oraz manometry i zawory (rys.1). Moduł membranowy wyposażony był w dwie płyty metalowe, pomiędzy którymi umieszczono płaską membranę w formie arkusza prostokątnego o wymiarach $190 \times 140 \text{ mm}$ (powierzchnia całkowita membrany wynosiła 155 cm^2 , a powierzchnia czynna – 144 cm^2). Doczyszczanie ścieków koksowniczych przeprowadzono metodą odwróconej osmozy, stosując membranę polimerową SE wytworzoną z kompozytu z cienką warstwą poliamidową (TF). Membrana ta pracuje w szerokim zakresie pH 1-11. Maksymalna dopuszczalna temperatura eksploatacji membrany

SE wynosi 50 °C. W celu uszczelnienia układu, całość wprowadzano do stalowej obudowy. Konstrukcja modułu umożliwia prowadzenie procesu w zamkniętym układzie krzyżowym (ang. *cross-flow*), w którym retentat zawracano do zbiornika nadawy [9].



Rys. 1. Schemat instalacji aparaturowej do prowadzenia procesu doczyszczania ścieków przemysłowych (1-flokulator, 2-zbiornik z mieszadłem, 3-pompa dozująca, 4-chłodnica, 5-zbiornik, 6-pompa ciśnieniowa, 7-rotamert, 8-manometr, 9-moduł membranowy)

Ocenę skuteczności procesu filtracji membranowej dokonano na podstawie analizy zmian stężenia wybranych wskaźników fizyczno-chemicznych oraz zmian stężenia małowcząsteczkowych WWA w permeacie, a także na podstawie współczynnika retencji z zależności:

$$R = (1 - c/c_n)100 \quad (1)$$

w której:

R – współczynnik retencji, %

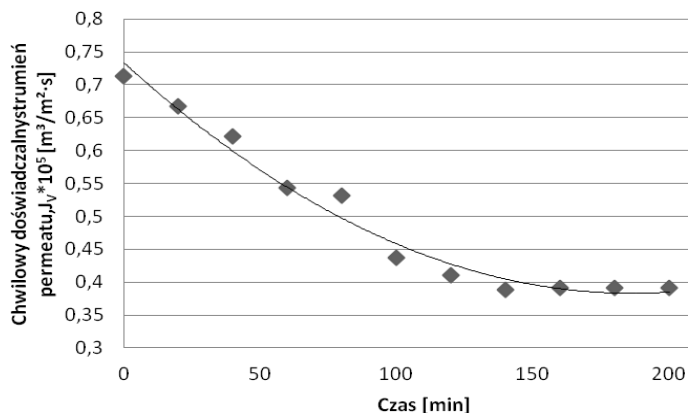
c_n – stężenie substancji w nadawie, g/m³,

c – stężenie substancji w permeacie, g/m³.

4. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

W trakcie trwania badań instalacja pracowała przy ciśnieniu roboczym transmembranowym równym 2MPa. Membranę wpracowywano poprzez filtrację wody destylowanej przez okres 2 h. Liniowa prędkość przepływu nad powierzchnią membrany była stała i wynosiła 2 m/s. Chwilowy objętościowy strumień permeatu ustabilizował

się po 120 minutach filtracji i wyniósł $0,581 \cdot 10^5 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$. Na rys. 2 przedstawiono zależność zmiany chwilowego objętościowego strumienia permeatu w czasie dla ścieków koksowniczych ($0,391 \cdot 10^5 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$).



Rys. 2. Zależność zmiany wielkości doświadczalnego chwilowego strumienia permeatu od czasu prowadzenia procesu wysokociśnieniowej filtracji membranowej poprocesowych wód koksowniczych

W tabeli 3 porównano wartości wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących ścieki oczyszczone w układzie zintegrowanym koagulacja-odwrócona osmoza oraz oszacowane współczynniki retencji.

Tabela 3. Efektywność doczyszczania ścieków koksowniczych

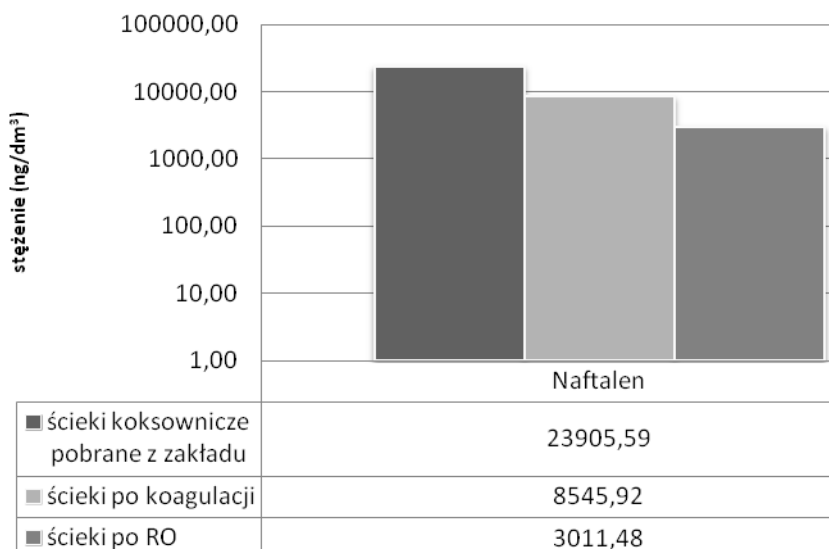
Wskaźnik	Jednostka	Ścieki oczyszczone				
		koagulacja		odwrócona osmoza (RO)		koagulacja- odwrócona osmoza (RO)
		wartość	Stopień usunięcia (%)	wartość	Współczynnik retencji, R (%)	Stopień usunięcia (%)
pH	-	5,9	-	8,4	-	-
ChZT	mg O ₂ /dm ³	531,2	26,8	98,4	80,7	86,4
Jon amonowy	mg NH ₄ ⁺ /dm ³	131,6	19,0	12,4	90,6	92,4
OWO	mg C/dm ³	205,4	37,1	28,9	85,9	91,2
OW	mg C/dm ³	466,4	23,4	89,8	80,7	85,3
Mętność	NTU	75,5	80,7	0,97	98,7	99,8

Na podstawie otrzymanych wyników badań ścieki doczyszczane w procesie odwróconej osmozy nie spełniały norm jakościowych przedstawionych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r., w sprawie warunków jakie należy spełnić przy wprowadzeniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [12]. Stężenie jonu amonowego malało w trakcie procesów koagulacji i odwróconej osmozy i ostatecznie wynosiło $12,4 \text{ mgNH}_4^+/\text{dm}^3$, co nieznacznie przekracza wartość dopuszczalną wynoszącą $10 \text{ mgNH}_4^+/\text{dm}^3$. Efektywność usuwania jonu amonowego dla procesu koagulacji wynosiła 19%, zaś dla RO – 90,6%. Wcześniejsze badania Bohdziewicz i Mielczarek [9] wskazują iż podczas oczyszczania surowych ścieków koksowniczych w procesie odwróconej osmozy uzyskano wartość stężenia jonu amonowego wynoszącą $20,1 \text{ mgNH}_4^+/\text{dm}^3$. Zaobserwowano spadek zawartości ogólnego węgla organicznego po koagulacji i RO - $28,9 \text{ mg C}/\text{dm}^3$. Stężenie węgla organicznego obniżyło się do $466,4 \text{ mg C}/\text{dm}^3$ po koagulacji, a następnie do $89,8 \text{ mg C}/\text{dm}^3$ po procesie membranowym. Efektywność usunięcia OW z surowych ścieków koksowniczych podczas RO może wynieść 96,8%, a OWO – 97,4% [9]. Wartość pH ścieków po biologicznym oczyszczeniu w przykładowej oczyszczalni wynosiła 7,6. Wartość ta nieznacznie spadła podczas procesu koagulacji (5,9), a następnie wzrosła po odwróconej osmozie (8,4), jednak nie przekroczyła wartości dopuszczalnej dla ścieków oczyszczonych wynoszącej 6,5-9,0 [12]. Była także w zakresie wartości pH podanych przez Bartkiewicz (7,5-9,1) [1]. Stężenie związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT było wysokie po koagulacji ($531,1 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$), po procesie odwróconej osmozy spadło o 80,7% i ostatecznie wynosiło $98,4 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Wartość mętności obniżyła się o 80,7% po koagulacji i o 98,7% po odwróconej osmozie i ostatecznie wyniosła 0,97 NTU.

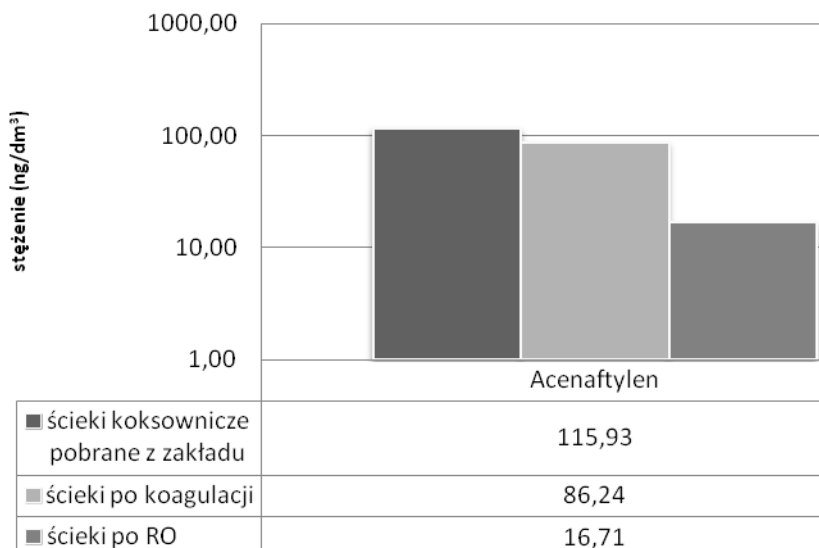
Z uwagi na nieznaczne przekroczenie wartości normatywnej w stosunku do jonu amonowego, analizowane ścieki nie mogą zostać odprowadzone do odbiornika naturalnego, natomiast mogą być one z powodzeniem zawrócone do cyklu technologicznego produkcji koksu i wykorzystane jako woda techniczna do gaszenia koksu wielkopiecowego [10].

Sumaryczne stężenie 6 WWA w ściekach koksowniczych wyniosło $24,73 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Zmiany stężenia poszczególnych WWA po kolejnych procesach oczyszczania przedstawiono na rys. 3-8.

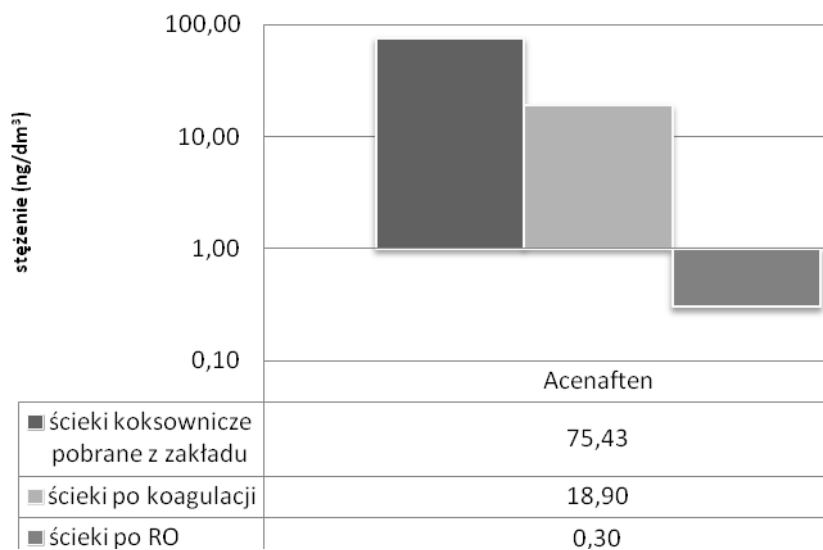
Decydujący wpływ na sumaryczną zawartość WWA w ściekach pobranych z zakładu, miał naftalen – przedstawiciel związków dwupierscieniowych (tabela 4). Stężenie naftalenu wyniosło $23,9 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$, co stanowiło 96,7% sumarycznego stężenia 6 oznaczanych WWA. Warto podkreślić, iż rozpuszczalność naftalenu jest najwyższa i wynosi $31\ 700 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [16].



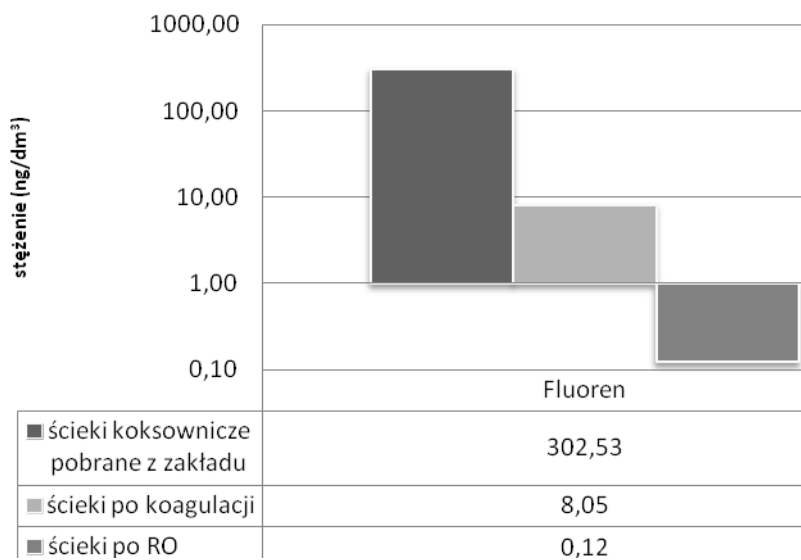
Rys. 3. Zmiany stężenia naftalenu w ściekach koksowniczych



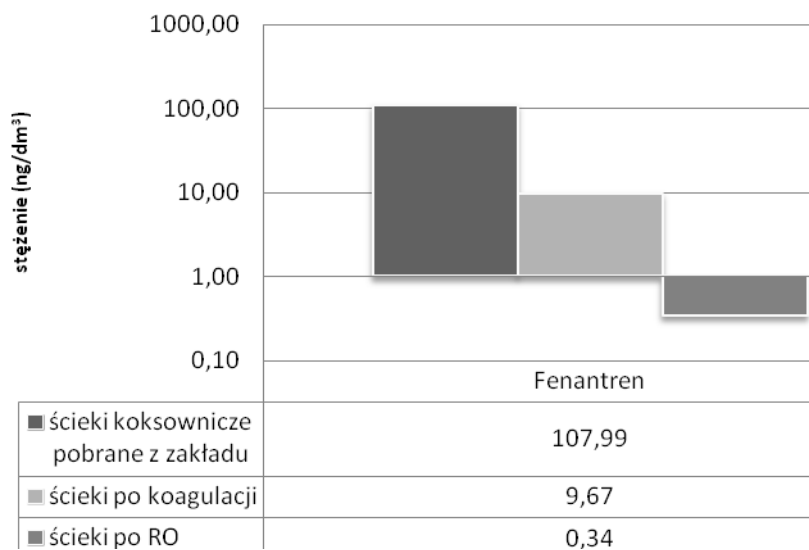
Rys. 4. Zmiany stężenia acenaftyleny w ściekach koksowniczych



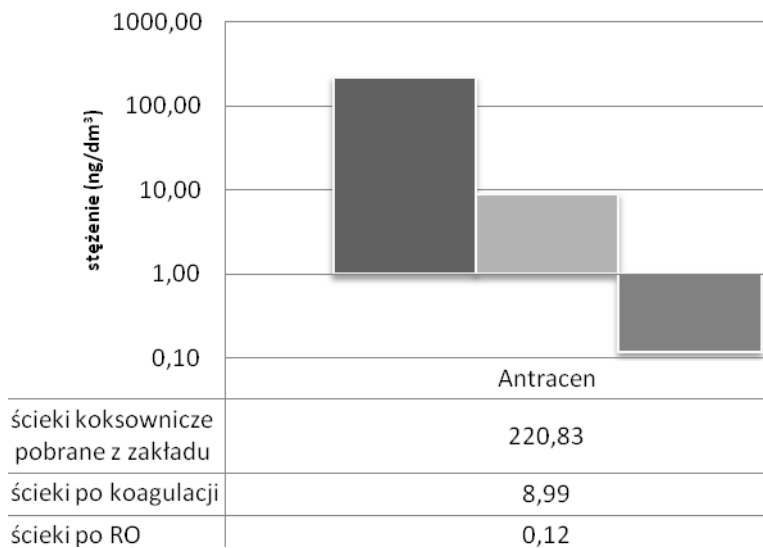
Rys. 5. Zmiany stężenia acenafthenu w ściekach koksowniczych



Rys. 6. Zmiany stężenia fluorenu w ściekach koksowniczych



Rys. 7. Zmiany stężenia fenantrenu w ściekach koksowniczych



Rys. 8. Zmiany stężenia antracenu w ściekach koksowniczych

Tabela 4. Procentowa zawartość WWA w oczyszczonych ściekach koksowniczych

WWA	Udział (%)			Stopień usunięcia (%)	Współczynnik retencji, R (%)	Stopień usunięcia (%)
	Ścieki koksownicze pobrane z zakładu	Ścieki koksownicze po koagulacji	Ścieki koksownicze po RO	Ścieki koksownicze po koagulacji	Ścieki koksownicze po RO	Ścieki koksownicze po koagulacji-RO
Naftalen	96,67	98,50	99,42	64,3	64,8	87,4
Acenaftylen	0,47	0,99	0,55	25,6	80,6	85,6
Acenaften	0,31	0,22	0,01	74,9	98,4	99,6
Fluoren	1,22	0,09	0,004	97,3	98,5	100
Fenantren	0,44	0,11	0,012	91,0	96,5	99,7
Antracen	0,89	0,09	0,004	95,9	98,7	99,9

Po procesie koagulacji odnotowano spadek stężenia analizowanych węglowodorów. Największe spadki stężeń wynoszące odpowiednio 97,3% oraz 95,9% odnotowano dla fluorenu i antracenu. Spadek stężeń fenantrenu również był wysoki i wyniósł 91%. Najmniejszy spadek stężenia wynoszący 25,6% odnotowano dla acenaftyleny. Stężenie naftalenu obniżyło się średnio o 64,3%, a acenaftenu o 74,9%.

Analizując zmiany stężenia WWA w ściekach podczas odwróconej osmozy także odnotowano mniejsze wartości dla analizowanych węglowodorów. Sumaryczne stężenie sześciu WWA wynosiło 3,03 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Uwzględniając współczynniki retencji otrzymane dla poszczególnych węglowodorów, stwierdzono zależność stopnia usunięcia od mas cząsteczkowych. Współczynnik retencji związków 3-pierścieniowych był większy niż dwupierścieniowego naftalenu (64,8%). Wyniki wcześniejszych doświadczeń potwierdzają tę zależność [5]. Największe wartości współczynników retencji uzyskano dla związku o największej masie cząsteczkowej - antracenu 98,7%. Najniższy współczynnik retencji wśród związków 3-pierścieniowych odnotowano dla acenaftyleny – 80,6%. Współczynniki retencji fluorenu i acenaftenu wyniosły odpowiednio 98,5% i 98,4%. Efektywność usunięcia fenantreny wynosiła 96,5%. Oczyszczanie ścieków koksowniczych w procesie odwróconej osmozy pozwoliło na usunięcie średnio 89,6% WWA. Uwzględniając wstępną koagulację całkowity stopień usunięcia WWA sięgał 95,4%.

Uzyskana wysoka efektywność doczyszczania ścieków koksowniczych w zintegrowanym procesie koagulacja-odwrócona osmoza wskazuje na możliwość zastosowania takiego rozwiązania w technologii oczyszczania ścieków przemysłowych. Ważną zaletą technik membranowych jest możliwość prowadzenia separacji zanieczyszczeń w sposób ciągły oraz łatwość integracji procesów membranowych z innymi procesami jednostkowymi (procesy hybrydowe). Postępy w pracach badawczych

w rozwoju technik membranowych, głównie w zakresie membran, czynią ich zastosowanie w ochronie środowiska realnymi technicznie oraz korzystnymi ekonomicznie [2, 3, 15].

5. WNIOSKI

Zastosowanie zintegrowanego procesu membranowego w celu doczyszczenia poprocesowych wód koksowniczych nie zapewniło odpowiedniego stopnia usunięcia badanych zanieczyszczeń. Ścieki te nie mogą być odprowadzane do odbiornika naturalnego z uwagi na przekroczenie dopuszczalnej wartości azotu amonowego. Jednak, zgodnie z wytycznymi BAT, mogą być one z powodzeniem zawrócone do obiegu technologicznego jako woda techniczna do gaszenia koksu wielkopiecowego.

Efektywność usunięcia małocząsteczkowych WWA podczas odwróconej osmozy wynosiła 89,6%. Całkowity stopień usunięcia $\Sigma 6$ WWA podczas zastosowanej technologii (RO poprzedzona koagulacją) wyniósł 95,4% (od 87,4 do 100% dla poszczególnych węglowodorów). Wyniki badań mogą być wykorzystane w technologii oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych zawierających wysokie stężenia toksycznych zanieczyszczeń organicznych.

Badania prowadzono w ramach projektu bs/mn-401-313/12

Autorzy Marzena Smol & Dariusz Włóka są stypendystami programu „DoktoRIS – program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska”



LITERATURA

- [1] BARTKIEWICZ B., *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2006.
- [2] BODZEK M., KONIECZNY K., *Membrane techniques in the removal of inorganic anionic micropollutants from water environment – State of the art*, Archives of Environmental Protection, 2011, Vol. 37 No.2, 15-22.
- [3] BODZEK M., KONIECZNY K., *Membrane processes in water treatment – State of art.*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2006, No. 9, 129–159.
- [4] DOJLIDO J., DOŻAŃSKA W., HERMANOWICZ W., KOZIOROWSKI B., ZERBE J., *Fizyczno – chemiczne badanie wody i ścieków*, ARKADY, Warszawa 1999.
- [5] DUDZIAK M., LUKS – BETLEJ K., BODZEK M., *Usuwanie WWA z wód z wykorzystaniem procesów membranowych*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2003, No. 3 – 4, 299-311.

- [6] JANOSZ-RAJCZYK M., *Biologiczne metody usuwania azotu z wybranych wód opadowych*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004.
- [7] MACHOWSKA H., *Przemysł koksowniczy w aspekcie ochrony środowiska*, Proceedings of ECO-pole, 2011, Vol. 5, No. 1, 269-274.
- [8] MIELCZAREK K., BOHDZIEWICZ J., KWARCIAK-KOZŁOWSKA A., *Porównanie efektywności oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych z zastosowaniem procesów koagulacji oraz pogłębionego utleniania*, Inżynieria Ekologiczna, 2011, Vol. 4, 184-194.
- [9] MIELCZAREK K., BOHDZIEWICZ J., *Performance prediction of ultrafiltration treatment of post-process coke wastewater based on the assumptions of hydraulic filtration resistance model*, Archives of Environmental Protection, 2011, Vol. 37, No. 4, 107–118.
- [10] Najlepsze Dostępne Techniki (BAT). Wytyczne dla branży koksowniczej, Ministerstwo Środowiska, Warszawa, grudzień 2005.
- [11] Rozporządzenie Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych (Dz.U. Nr 136 poz. 964, 2006).
- [12] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. Nr 137, poz. 984, 2006 ze zmianami Dz. U. Nr 27, poz. 169, 2009).
- [13] SINDERA P., FELIS E., WISZNIOWSKI J., *Ocena genotoksyczności ścieków koksowniczych*, Przegląd Naukowy–Inżynieria i Kształtowanie Środowiska, 2011, Vol. 53, 217–225.
- [14] TOMASZEWSKA B., *The use of ultrafiltration and reverse osmosis in the desalination of low mineralized geothermal waters*, Archives of Environmental Protection, 2011, Vol. 37, No.3, 63-77.
- [15] WANIEK, A., M., BODZEK, KONIECZNY K., *Trihalomethane Removal from Water Using Membrane Processes*, Polish Journal of Environmental Studies, 2002, Vol. 11, No. 2, 171-178.
- [16] WŁODARCZYK-MAKUŁA M., *Zmiany ilościowe WWA podczas oczyszczania ścieków i przeróbki osadów*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej. Monografie, No.126, Częstochowa 2007.
- [17] WŁÓKA D., KACPRZAK M., SMOL M., *Badanie wykorzystania mineralnych nanosorbentów do wspomagania procesu stabilizacji hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych w glebie*, [w]: SORBENTY MINERALNE Surowce, Energetyka, Ochrona Środowiska, Nowoczesne Technologie, pod red. T. Ratajczaka, G. Rzepa, T. Bajda, AGH Kraków, 2013, 547-558.

THE USE OF COAGULATION AND REVERSE OSMOSIS FOR REMOVAL OF POLLUTANTS FROM INDUSTRIAL WASTEWATER

The paper presents the results of a research whose target was to determine the effectiveness in the treatment of industrial wastewater, from the coking plant, using an integrated system combining volumetric coagulation and reverse osmosis (RO). In the study, biologically treated wastewater (after denitrification and nitrification processes) was used. The wastewater samples were characterized for the concentration of ammonium nitrogen, chemical oxygen demand (COD), total organic carbon (TOC), organic carbon (TC), turbidity and pH. Six PAHs from a list of sixteen compounds identified by EPA for analysis in environmental samples (naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene and anthracene) were determined. During the processes the decrease in the concentration of the all studied indicators was observed. The results confirmed the possibility of an integrated coagulation – RO process for cleaning the coking wastewater. The wastewater treated this way can be used as technical water for coke quenching.

Piotr SOBCZYŃSKI, Izabela SÓWKA, Alicja NYCH*

EMISJA SIARKOWODORU JAKO WSKAŹNIK UCIAŹLIWOŚCI ZAPACHOWEJ OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW

Oczyszczalnie ścieków jako obiekty szczególnie uciążliwe zapachowo są często przyczyną skarg dotyczących negatywnego oddziaływania tych obiektów na jakość zapachową powietrza. Określenie oddziaływania zapachowego oczyszczalni ścieków (OŚ) można zrealizować między innymi przy użyciu narzędzi modelowych, które wymagają określenia wielkości emisji odorów lub poszczególnych odorantów z obiektu będącego przyczyną uciążliwości zapachowej. W pracy przedstawiono znaczenie emisji siarkowodoru jako dominującego związku zapachowego emitowanego z oczyszczalni ścieków, który z powodzeniem może służyć jako substancja wskaźnikowa w określaniu zasięgu oddziaływania zapachowego oczyszczalni. Zestawiono dane literaturowe wskazujące na dominujący wpływ siarkowodoru jako substancji odpowiedzialnej za uciążliwość zapachową wybranych obiektów oczyszczalni ścieków komunalnych. Opisano metody oznaczania stężeń siarkowodoru wraz z ich dokładnością.

1. WPROWADZENIE

Oczyszczalnie ścieków są obiektami, które w wielu lokalizacjach są wskazywane przez mieszkańców okolicznych terenów jako główna przyczyna uciążliwości zapachowej [7, 11, 15]. W związku z faktem, iż aglomeracje miejskie w ostatnich latach rozwijają się niezwykle dynamicznie, obszary, które w latach 90 XX wieku były stosunkowo mało zasiedlone, w dzisiejszych czasach stanowią atrakcyjne tereny przedmieść, na których inwestorzy budują niekiedy dużych rozmiarów osiedla mieszkalne. Skutkuje to dużą migracją ludności na tereny narażone na negatywne oddziaływanie zapachowe oczyszczalni ścieków, których władze ze względu na wysokie koszty hermetyzacji obiektów i dezodoryzacji gazów często nie potrafią zamknąć oddziaływania zapachowego w granicach swojej działki [13].

* Politechnika Wroclawska, Zakład Ekologii, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wroclawska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, piotr.sobczynski@pwr.edu.pl

Ocenę zapachowego oddziaływania oczyszczalni ścieków lub poszczególnych jej obiektów można wykonać na podstawie badań stężenia zapachowego lub poszczególnych odorantów [11, 17, 22]. W zależności od jakości dopływających ścieków, stopnia ich zagnicia, na różnych etapach oczyszczania ścieków emitowane są do powietrza różne rodzaje odorantów. Największą emisją substancji złoonych charakteryzują się obiekty, na których panują warunki beztlenowe – wstępne oczyszczanie mechaniczne, osadniki wstępne, komory defosfatacji oraz obiekty, na których prowadzone jest zagęszczanie i odwadnianie osadu nadmiernego [22, 23]. Wśród emitowanych związków złoonych można wyróżnić m.in. siarkowodór, amoniak, organiczne związki siarki w tym merkaptany, indole, skatole, kwasy organiczne, aldehydy i ketony [22, 23]. Substancje złoonne w mieszaninie mogą wzajemnie wzmacniać lub osłabiać intensywność oraz zmieniać jakość hedoniczną zapachu, dlatego w ocenie oddziaływania zapachowego zalecane jest oznaczanie stężenia zapachowego mieszaniny gazów [3, 11]. Jednakże, w niektórych przypadkach oznaczanie stężenia poszczególnych odorantów, ze względu na dużą dokładność i powtarzalność wyników badań daje istotne informacje nt. zależności wielkości emisji substancji złoonych od zmiennych parametrów ścieków oraz warunków zewnętrznych. Jest to szczególnie istotne przy określaniu emisji ze źródeł powierzchniowych pasywnych, które pomimo stosunkowo niewielkich emisji jednostkowych na jednostkę powierzchni mają największy udział w emisji odorów z oczyszczalni ścieków [9, 12, 18, 19]. Dotychczasowe badania pokazują, że potencjalnie największy wpływ na wielkość emisji zapachu z oczyszczalni ścieków w zależności od źródła, ma emisja amoniaku, siarkowodoru, merkaptanów oraz w niektórych przypadkach toluenu i propanolu [5, 6]. W związku z faktem, iż zarówno nieorganiczne, jak i organiczne związki siarki mają bardzo niskie progi wyczuwalności węchowej, na podstawie analitycznego oznaczenia stężenia poszczególnych odorantów określić można uciążliwość źródeł emisji odorantów zlokalizowanych na terenie oczyszczalni ścieków komunalnych, jak również zmienność emisji odorantów. Przewaga metod analitycznych nad sensorycznymi jest szczególnie dostrzegalna w sytuacji kiedy nieznaczna zmienność emisji jednostkowej odorantów (które nie są możliwe do określenia sensorycznie za pomocą olfaktometrii dynamicznej) ma ogromny wpływ na emisję całkowitą z danego obiektu oczyszczalni ścieków np. osadników wstępnych [18, 20]. Ze względu na szybkość, z jaką niektóre odoranty, szczególnie siarkowodór i zredukowane związki siarki ulegają przemianom lub rozpadowi podczas transportu próbek do laboratorium, w niektórych przypadkach bardziej wiarygodne określenie uciążliwości obiektów można uzyskać przy użyciu metod analitycznych oznaczając stężenia poszczególnych odorantów.

Poniższy artykuł prezentuje przegląd wiedzy na temat wpływu emisji siarkowodoru oraz wybranych organicznych związków siarki na uciążliwość zapachową obiektów oczyszczalni ścieków oraz aktualnych metod oznaczania stężeń siarkowodoru jako najistotniejszej substancji określającej stopień uciążliwości zapachowej OŚ.

2. CHARAKTERYSTYKA ZWIĄZKÓW SIARKI EMITOWANYCH DO POWIETRZA Z OBIEKTÓW OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW

Zarówno nieorganiczne jak i organiczne związki siarki, emitowane z obiektów oczyszczalni ścieków komunalnych, formują się już w sieci kanalizacyjnej. Powstawanie uciążliwych zapachowo związków siarki w sieci kanalizacyjnej spowodowane jest rozkładem materii organicznej zawierającej siarkę w warunkach beztlenowych [21, 22]. W związku z faktem, iż sieci kanalizacyjne są zazwyczaj znacznej długości, występują w nich warunki anaerobowe, czego konsekwencją jest dopływ na oczyszczalnię już zagnitych ścieków o nieprzyjemnym zapachu, spowodowanym dużą zawartością złownych związków siarki. Poza nieprzyjemnym zapachem niektóre ze związków siarki w podwyższonych stężeniach mogą powodować negatywne skutki zdrowotne u ludzi. Oprócz faktu, że długotrwała ekspozycja na jakikolwiek silny zapach może powodować rozdrażnienie, mdłości i trudności z koncentracją, niektóre związki siarki, jak siarkowodór oraz merkaptany, mogą powodować poważne schorzenia lub nawet śmierć. Już niewielkie stężenie siarkowodoru z zakresu 10–20 ppm powoduje podrażnienie oczu, w stężeniach powyżej 700 ppm powoduje utratę przytomności, a stężenie z zakresu 1000–2000 ppm prowadzi do nagłej utraty świadomości i śmierci. Warto również podkreślić, że dla stężenia powyżej 700 ppm (niektóre źródła podają wartość 100 ppm) siarkowodór działa paraliżująco na zmysł węchu i nie jest odczuwany przez człowieka [3,14]. Merkaptany nawet w niskich stężeniach i krótkich okresach ekspozycji mogą powodować mdłości, a przy dłuższych okresach ekspozycji wpływają negatywnie na hemoglobinę, powodując zaburzenia w transporcie tlenu, co prowadzi do sinicy.

Siarkowodór oraz organiczne związki siarki są wyjątkowo dobrymi markerami potencjalnej emisji zapachu, pozwalającymi na określenie uciążliwości zapachowej obiektów oczyszczalni ścieków komunalnych. Jest to związane z faktem, iż ich emisja jest większa lub porównywalna z innymi rodzajami związków złownych, a ich progi wyczuwalności zapachu są bardzo niskie [6]. W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę najistotniejszych związków siarki emitowanych z oczyszczalni ścieków wraz z progami wyczuwalności węchowej dla poszczególnych odorantów (w ppm oraz $\mu\text{g}/\text{m}^3$, dla temperatury 25 °C i ciśnienia 1013 hPa).

Progi wyczuwalności zapachu dla związków siarki emitowanych z oczyszczalni ścieków, mimo znacznych różnic w zależności od źródła danych, są bardzo niskie. Najniższymi średnimi progami wyczuwalności zapachu charakteryzuje się siarkowodór oraz merkaptan metylu. W konsekwencji, nawet niewielka emisja powyższych odorantów może powodować uciążliwość zapachową. W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań stężeń wybranych związków siarki emitowanych z wybranych obiektów oczyszczalni ścieków wg [5].

Wyniki badań wskazują, że dominującym odorantem emitowanym z procesów wstępnego oczyszczania ścieków jest siarkowodór. Stężenie zestawionych w tabeli

związków zapachowo czynnych, emitowanych z komór tlenowych jest stosunkowo niskie. Zaobserwować można, iż stężenia siarkowodoru w oznaczanych próbkach pobranych z procesów przeróbki osadów ściekowych są niższe w porównaniu ze wstępnymi procesami oczyszczania ścieków.

Tabela 1. Związki siarki emitowane z oczyszczalni ścieków

Nazwa substancji	Wzór chemiczny	Charakter zapachu	Próg wyczuwalności zapachu					
			Jednostka	wg [23]	wg [25]	wg [6]	wg [8]	Średnia
Siarkowodór	H ₂ S	Zgniłe jaja	ppm	0,00047	0,00041	0,0005	0,0019	0,00082
			µg/m ³	0,65	0,57	0,70	2,64	1,14
Disiarczek dimetylu	(CH ₃) ₂ S ₂	Zgnilizna	ppm	-	0,0022	0,003	0,003	0,00205
			µg/m ³	-	8,46	11,53	11,53	7,88
Siarczek dimetylu	(CH ₃) ₂ S	Zgniłe warzywa, czosnek	ppm	0,0001	0,003	0,001	0,0041	0,00205
			µg/m ³	0,25	7,61	2,54	10,4	5,2
Merkaptan metylu	CH ₃ SH	Zgnilizna	ppm	0,0021	0,00007	0,0016	0,00007	0,00096
			µg/m ³	4,12	0,14	3,14	0,14	1,885

Tabela 2. Stężenia związków siarki z wybranych obiektów OŚ [5]

Nazwa substancji	Stężenie, µg/m ³				
	Hala krat	Osadnik wstępny	Komora tlenowa	Zbiornik osadu	Składowanie osadu
Siarkowodór	180	328	23	43	63
Disiarczek dimetylu	1,43	2,05	0,62	119,6	11,41
Siarczek dimetylu	0,59	1,24	0,66	21,04	10,04
Merkaptan metylu	-	-	-	9,18	-

W tabeli 3 zestawiono wyniki obliczeń stężenia zapachowego wybranych odorantów w zależności od ich minimalnej oraz maksymalnej wartości progu wyczuwalności węchowej. Określony został również udział wybranych odorantów w emisji z poszczególnych etapów oczyszczania ścieków.

Analiza wyników obliczeń wskazuje, że głównym związkiem siarki powodującym uciążliwość zapachową jest siarkowodór, którego emisja jest główną przyczyną oddziaływania zapachowego obiektów oczyszczania wstępnego – hali krat oraz osadnika wstępnego. Najmniejszy udział siarkowodoru w emisji obserwuje się w procesach oczyszczania ścieków, w których występują warunki tlenowe, tj. w komorze tlenowej. Zauważyć można również jak istotny wpływ na określenie udziału poszczególnych odorantów w zapachu całej mieszaniny ma przyjęta wartość progu wyczuwalności

węchowej. Znaczne rozbieżności literaturowe dotyczące progu wyczuwalności zapachu dla siarczku dimetylu oraz merkaptanu metylu powodują zróżnicowanie udziału tych odorantów w mieszaninie odorotwórczych gazów. Wyniki powyższych badań, jak również [6] potwierdzają, że siarkowodor jest dominującym odorantem emitowanym z procesów oczyszczania ścieków, w szczególności dla potencjalnie najbardziej uciążliwych obiektów – oczyszczania wstępnego ścieków oraz obiektów gospodarki osadowej. Biorąc pod uwagę nieskomplikowaną metodykę oznaczania stężenia siarkowodoru oraz dominującą rolę siarkowodoru w emisji odorów z oczyszczalni ścieków uzasadnione jest jego zastosowanie jako markera w celach określania uciążliwości zapachowej oczyszczalni ścieków.

Tabela 3. Stężenie zapachowe oraz udział poszczególnych związków siarki w emisji zapachu emitowanych z obiektów OŚ

Nazwa substancji	Próg wyczuwalności zapachu [tab. 2] $\mu\text{g}/\text{m}^3$		Stężenie zapachowe, ou_e/m^3				
			Hala krat	Osadnik wstępny	Komora tlenowa	Zbiornik osadu	Składowanie osadu
Siarkowodor	min	0,57	575,4	40,4	75,4	110,5	315,8
	max	2,64	124,2	8,7	16,3	23,9	68,2
Disiarczek dimetylu	min	8,46	0,2	0,1	14,1	1,3	0,2
	max	11,53	0,2	0,1	10,4	1,0	0,1
Siarczek dimetylu	min	0,25	5,0	2,6	84,2	40,2	2,4
	max	10,4	0,1	0,1	2,0	1,0	0,1
Merkaptan metylu	min	0,14	-	-	65,6	-	-
	max	4,12	-	-	2,2	-	-
Suma	min	-	580,6	43,1	173,7	152	318,4
	max	-	124,5	8,9	28,7	25,9	68,4
Udział poszczególnych substancji w emisji całkowitej zapachu							
Siarkowodor	min	0,57	0,9911	0,9374	0,4341	0,7269	0,9919
	max	2,64	0,9976	0,9776	0,5679	0,9228	0,9971
Disiarczek dimetylu	min	8,46	0,0003	0,0023	0,0812	0,0086	0,0006
	max	11,53	0,0016	0,0112	0,3624	0,0386	0,0015
Siarczek dimetylu	min	0,25	0,0086	0,0603	0,4847	0,2645	0,0075
	max	10,4	0,0008	0,0112	0,0697	0,0386	0,0015
Merkaptan metylu	min	0,14	-	-	0,3777	-	-
	max	4,12	-	-	0,0767	-	-

3. METODY OZNACZANIA SIARKOWODORU

W celu oznaczania stężenia siarkowodoru wykorzystywane są metody elektrochemiczne, chromatograficzne i spektrometryczne. Określanie stężeń siarkowodoru oraz innych związków siarki emitowanych z procesów oczyszczania ścieków realizowane jest najczęściej przy użyciu chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC/MS) lub przy użyciu metod spektrometrycznych [3].

Najprostszą i stosunkowo szybką metodą jest oznaczanie stężenia siarkowodoru za pomocą rurek wskaźnikowych, zawierających osadzony na żelu krzemionkowym odczynnik, który reaguje z siarkowodorem, tworząc barwny produkt. Intensywność zabarwienia lub długość zabarwionej warstwy jest zależna od stężenia siarkowodoru w badanym powietrzu. We wskaźnikach tych wykorzystuje się reakcję siarkowodoru z azotanem srebra, octanem ołowiu bądź chlorkami rtęci [24]. Wadą tego typu urządzeń jest słaba selektywność i wysoki zakres oznaczanych stężeń.

Na rynku istnieje cała gama przenośnych wskaźników do pomiaru stężenia siarkowodoru, m.in. z czujnikiem pokrytym złotem, na którym absorbowane są cząsteczki siarkowodoru. Czujnik Jerome 631-X umożliwia oznaczenie stężenia siarkowodoru powyżej 4 mg/m^3 [23]. Granica oznaczalności dla jednego z najczęściej używanego w oczyszczalniach ścieków czujnika Odalog Logger wynosi około $0,2 \text{ mg/m}^3$.

W metodach elektrochemicznych, np. w voltamperometrii, wykorzystuje się elektrodę platynową pokrytą elektrolitem polimerowym, która służy jako czujnik do określania stężenia siarkowodoru w powietrzu. W metodzie tej granica oznaczalności wynosi ok. $5,5 \text{ mg/m}^3$ [26].

W metodach spektrometrycznych stosuje się metodę pobierania próbek powietrza metodą mokrą oraz suchą. Metoda sucha, polega na przepuszczeniu powietrza przez filtr impregnowany określoną substancją, np. octanem ołowiu. Filtr zawierający siarczek ołowiu, rozpuszcza się w mieszaninie rozpuszczalników organicznych i mierzy absorbancję w długości fali 350 nm . Próg oznaczalności metody to $2,835 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ dla próbki powietrza o objętości 200 dm^3 [16]. W technice mokrej badane powietrze zawierające siarkowodor przepuszczane jest przez roztwór pochłaniający, zawierający roztwór wodorotlenku kadmu. Tak pobraną próbkę poddaje się procesom laboratoryjnym, stosując najczęściej N,N-dimetylo-p-fenylo-diaminę w obecności czynnika utleniającego. Proces ten prowadzi do utworzenia błękitu metylenowego, którego absorbancję mierzy się przy długości fali 670 nm . Próg oznaczalności w tej metodzie to $1,4 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ dla objętości powietrza 240 dm^3 [2].

W chromatograficznym oznaczaniu siarkowodoru najczęściej stosowana jest chromatografia gazowa. Wykorzystywane detektory to PFPD (*Pulsed Flame Photometric Detector*) – detektor płomieniowo-pulsowo-fotometryczny, o granicy oznaczalności na poziomie kilku ppb [10], oraz DP SCD (*dual plasma sulfur chemiluminescence detector*) – detektor plazmowo-luminescencyjny o granicy oznaczalności

1,88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Z kolei zastosowanie detektora ciepłno-przewodnościowego (TCD) uniemożliwia oznaczanie stężeń niższych od 70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Oznaczanie siarkowodoru metodą chromatograficzną z detekcją konduktometryczną (metoda nr 1008 wg amerykańskiego Ministerstwa Bezpieczeństwa i Higieny Pracy OSHA – *Occupational Safety and Health Administration*) polega na poborze próbki powietrza przez próbnik zawierający żel krzemionkowy pokryty azotanem srebra. Próbnik w pierwszej kolejności zbiera cząstki na niepokrytym filtrze z włókna szklanego, następnie na takim samym filtrze pokrytym węglanem sodu/gliceryną pochłaniany jest ditlenek siarki, w celu zapobiegania powstawania dodatnich interferencji. W kolejnym kroku powietrze przechodzi przez dwie sekcje żelu krzemionkowego, pokrytego 5-procentowym azotanem srebra, w którym pochłaniany jest siarkowódor. Analiza polega na wytrąsaniu żelu krzemionkowego w roztworze NaCN/NaOH, podgrzanego na łaźni wodnej. Utworzony jon siarczkowy jest przekształcany w siarczan i analizowany za pomocą chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną. Próg oznaczalności według tej metody to 0,623 mg/m^3 [27].

Najczęściej stosowaną metodą oznaczania siarkowodoru jest metoda amerykańskiego Narodowego Instytutu Bezpieczeństwa i Higieny Pracy (*NIOSH – National Institute for Occupational Safety and Health*) [28]. Badane powietrze przepuszczane jest przez próbniki z węglem aktywnym, a pochłonięty siarkowódor utleniany jest za pomocą mieszaniny nadtlenu wodoru i wodorotlenku amonu do jonu siarczanowego, który oznaczany jest za pomocą chromatografii jonowej. Metoda jest selektywna wobec merkaptanów i nieselektywna wobec ditlenku siarki, tritlenku siarki i kwasu siarkowego. Jej zakres roboczy wynosi 1,4-20 mg/m^3 dla próbki powietrza o objętości 20 dm^3 . Metoda umożliwia pobieranie próbek również do oznaczania stężenia chwilowego.

W alternatywnych metodach według NIOSH możliwe jest zastosowanie płuczek do pobierania próbek powietrza zawierającego siarkowódor (pochłanianie siarkowodoru w wodnym roztworze wodorotlenku kadmu z utworzeniem siarczku kadmu, oznaczanego następnie jako błękit metylenowy) [29].

W Polsce znormalizowano spektrofotometryczne metody oznaczania siarkowodoru w powietrzu wg normy PN-84-Z-04015/02 [30]. Według tej metody siarkowódor oznaczany jest w zakresie 5-50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. W metodzie tej siarkowódor jest wiązany w postaci rozpuszczalnego kompleksu cynkowo-skrobiowego, który reaguje z kompleksem kwas o-hydroksyrtęciobenzoesowy-tiofluoresceina wobec wersenianu sodu. Podstawą oznaczenia jest niebieskie zabarwienie powstałe w wyniku wypierania wolnej tiofluoresceiny. Absorbancja mierzona jest przy długości fali 588 nm. Próbki powietrza są pobierane przez 30 min lub 24 godz. ze strumieniem objętości odpowiednio 1 dm^3/min i 0,4 dm^3/min . Trwałość próbek w temperaturze około 4 °C, zabezpieczonych przed działaniem światła, wynosi 7 dni [30].

Tabela 4. Granice oznaczalności siarkowodoru dla wybranych metod pomiarowych

Metoda oznaczania	Granica oznaczalności, $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Metody elektrochemiczne	200 – 5500 (w zależności od miernika)
Metoda spektrometryczna sucha	2,835
Metoda spektrometryczna mokra	1,4
Metoda chromatograficzna	1,88 – 70 (w zależności od zastosowanego detektora)
Metoda chromatograficzna z detekcją konduktometryczną	623
Metoda spektrofotometryczna wg normy PN-84-Z-04015/02	5-50

Biorąc pod uwagę dokładność pomiaru najkorzystniejsze jest zastosowanie metod spektrometrycznych, chromatografii gazowej z detektorem plazmowoluminescencyjnym oraz metody spektrofotometrycznej wg normy PN-84-Z-04015/02. Wszystkie te metody pozwalają na oznaczenie stężeń siarkowodoru na poziomie progu wyczuwalności zapachu. Ze względu na duże straty siarkowodoru podczas transportu próbek, w przypadku oznaczania wyższych stężeń siarkowodoru, optymalnym rozwiązaniem jest zastosowanie metod elektrochemicznych oraz przenośnych mierników, co pozwoli na oznaczenie stężenia siarkowodoru z mniejszą dokładnością niż w przypadku pozostałych metod, ale pozwalają na określenie stężenia siarkowodoru w miejscu poboru.

4. PODSUMOWANIE

Oczyszczalnie ścieków jako obiekty bardzo uciążliwe zapachowo wymagają szczególnego monitoringu emisji odorów, w związku z negatywnym oddziaływaniem zapachowym na sąsiadujące tereny. W związku z faktem, iż na oczyszczalni ścieków emitowane są substancje zapachowe o ekstremalnie nieprzyjemnym zapachu i niskich progach wyczuwalności zapachu (organiczne związki siarki, a przede wszystkim siarkowodor), w niektórych przypadkach oprócz oznaczania stężenia zapachowego mieszaniny, dobrym wskaźnikiem emisji zapachu do powietrza z oczyszczalni ścieków mogą być stężenia siarkowodoru, odorantu, w dominujący sposób przyczyniającego się do uciążliwości zapachowej oczyszczalni ścieków. Ze względu na niskie progi wyczuwalności zapachu istotne jest dobranie optymalnej metody oznaczania siarkowodoru. W celu oznaczania stężeń na poziomie progu wyczuwalności węchowej spośród dostępnych metod, najkorzystniejsze jest zastosowanie metod spektrometrycznych, chromatografii gazowej z detektorem plazmowo-luminescencyjnym oraz metody spektrofotometrycznej wg normy PN-84-Z-04015/02.

LITERATURA

- [1] AL-SHAMMIRI M., *Hydrogen sulfide emission from the Ardiyah sewage treatment plant in Kuwait*, Desalination, 2004, vol. 170, 1–13.
- [2] BAMESBERGER W., ADAMS D., *Improvements in the collection of hydrogen sulfide in cadmium hydroxide suspension*, Environmental Science Technology, 1969, vol. 3, 258–261.
- [3] BELGIORNO V., NADDEO V., ZARRA T., *Odour impact assessment handbook*, Wiley, 2013.
- [4] CAPELLI L., SIRONI S., DEL ROSSO R., GUILLOT J.-M., *Measuring odours in the environment vs. dispersion modelling: A review*, Atmospheric Environment, 2013, vol. 79, 731–743.
- [5] DINCER F., MUEZZINOGLU A., *Odor-causing volatile organic compounds in wastewater treatment plant units and sludge management areas*, Journal of Environmental Science and Health, 2008, vol. 43:13, 1569–1574.
- [6] EUI-CHAN J., HYUN-Keun S., JAE-HWAN S., *Emission Characteristics and Factors of Selected Odorous Compounds at a Wastewater Treatment Plant*, Sensors, 2009, vol. 9, 311–326.
- [7] GOSTELOW P., PARSONS S.A., STUETZ R., *Odour measurements for sewage treatment works*, Water Research, 579-596, 2001.
- [8] HANSEN M.J., *Significance of reduced sulphur compounds in relation to odour from pig production*, PHD Thesis, 2011.
- [9] HUDSON N., AYOKO G.A., *Odour sampling 1: Physical chemistry considerations*, Bioresource Technology, vol. 99, 3982-3992, 2008.
- [10] KIM K-H., *Performance characterization of the GC/PFPD for H₂S, CH₃SH, DMS, and DMDS in air*, Atmospheric Environment, vol. 39, 2235 – 2242, 2005.
- [11] KOŚMIDER J., MAZUR-CHRZANOWSKA B., WYSZYŃSKI B., *Odory*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2002.
- [12] LEBRERO R., BOUCHY L., STUEYZ R., MUNOZ R., *Odor Assessment and Management in Wastewater Treatment Plants: A Review, Critical Reviews*. Environmental Science and Technology, 41:10, 915-950, 2011.
- [13] MUEZZINOGLU A., *A study of volatile organic sulfur emissions causing urban odours*, Chemosphere, vol. 51, 245–252, 2003.
- [14] NELSON K., ROBINSON D.L., *A Case Review: Near Fatal Residential Hydrogen Sulfide Exposure*, Air Medical Journal, vol. 21, 46 – 48.
- [15] NICELL J.A., *Assessment and regulation of odour impacts*, Atmospheric Environment, vol. 43, 196–206, 2009.
- [16] OKITA T., LODGE J., D. AXELROD H., *Filter method for the measurement of atmospheric hydrogen sulfide*, Environmental Science Technology, vol. 5, 532-534, 1971.
- [17] SÓWKA I., SKRĘTOWICZ M., ZWOŹDZIAK J., NYCH A., ZWOŹDZIAK P., ZWOŹDZIAK J., *Porównanie przydatności i dokładności metod oceny stopnia uciążliwości zapachowej zakładu przemysłowego*, Przemysł Chemiczny, 2012, vol. 91, 985-989.
- [18] NAGARAJ A., SATTTLER M., *Correlating Emissions with time and temperature to predict worst-case emissions from open liquid area sources*, Journal of the Air & Waste Management Association, vol. 55, 1077 -1084, 2005.
- [19] SANTOS J.M., KREIMB V., GUILLOT J.-M., REIS N.C. Jr., *An experimental determination of the H₂S overall mass transfer coefficient from quiescent surfaces at wastewater treatment plants*, Atmospheric Environment, vol. 60, 18–24, 2012.
- [20] SCHWARZENBACH R., GSCHWEND P., IMBODEN D. *Environmental Organic Chemistry 2nd edition.*, John Wiley & Sons, New York, 2003.

- [21] SHARMAA K. R., YUANA Z., De HAASA D., HAMILTON G., CORRIEB S., KELLER J., *Dynamics and dynamic modelling of H₂S production in sewer systems*, Water Research, vol. 42, 2527–2538, 2008.
- [22] STUETZ R., *Odours in wastewater treatment: Measurement, Modeling and Control*, IWA Publishing, 2001.
- [23] TCHOBANOGLIOUS G., BURTON F., STENSEL D., *Wastewater engineering Treatment and reuse*, Metcalf & Eddy, McGrawHill, 2004.
- [24] UGLIANO M., HENSCHKE P.A., *Comparison of three methods for accurate quantification of hydrogen sulfide*, Analytica Chimica Acta, vol 660, 87–91, 2010.
- [25] YOSHIO N., *Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method*, Japan Environmental Sanitation Center, http://www.env.go.jp/en/air/odor/measure/02_3_2.pdf
- [26] YOURONG Y., HEQING Y., E'FENG W., *The electrochemical oxidation and the quantitative determination of hydrogen sulfide on a solid polymer electrolyte-based system*, Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 497, 163–167, 2001.
- [27] *Occupational Safety and Health Administration, Hydrogen Sulfide. Metod no. 1008*, OSHA Salt Lake Technical Center, Sandy, UT 2006.
- [28] *Occupational Safety and Health Administration, NIOSH Metod no. 6013, NIOSH Manual of Analytical Methods. Methods A-Z & Supplements. 4th ed. U.S. Government Printing Office, Washington, DC 1994.*
- [29] *Occupational Safety and Health Administration, NIOSH Metod no. 6013, NIOSH Manual of Analytical Methods. Methods vol 2, U.S. Government Printing Office, Washington, DC 1977.*
- [30] *PN-84/Z-04015/02;1984, Ochrona czystości powietrza. Badanie zawartości siarki i jej związków. Oznaczanie siarkowodoru w powietrzu atmosferycznym metodą kolorymetryczną z tiofluresceiną*, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 1996.

SULPHUETTED HYDROGEN EMISSION AS AN INDICATOR OF WASTEWATER TREATMENT PLANT ODOUR NUISANCE

Odour emission from Wastewater Treatment Plants (WWTP) is a common cause of odour nuisance to neighboring areas. Odour impact assessment can be realized by conducting mathematical modeling, but odour or individual odorants emission data must be provided. This paper presents the importance of the hydrogen sulfide emissions as the dominant odorant compound emitted from wastewater treatment plants, which may be applied as an indicator compound, which can be used to determine odour impact range of WWTP. Paper summarizes the literature data indicating the dominant influence of hydrogen sulfide as the substance responsible for the odour nuisance of most WWTPs. Methods of hydrogen sulfide concentrations determination and accuracy of individual methods are described.

Agnieszka SOBIANOWSKA-TUREK*, Katarzyna SOBIANOWSKA**,
Iwona PASIECZNIK*

METODY ZATEŻANIA CIEKŁYCH ODPADÓW PROMIENIOTWÓRCZYCH

Rozwój energetyki jądrowej, przeróbka paliwa jądrowego oraz coraz częstsze stosowanie technik izotopowych w medycynie, przemyśle, rolnictwie, czy w badaniach naukowych powoduje powstawanie odpadów radioaktywnych. Promieniotwórcze odpady stanowią problem ekologiczny, gdyż ich niekontrolowane przedostanie się do środowiska naturalnego stanowi zagrożenie dla człowieka i innych organizmów żywych. Spośród wszystkich rodzajów odpadów radioaktywnych największe zagrożenie dla środowiska naturalnego stanowią roztwory wodne, które uwolnione do środowiska łatwo ulegają dyspersji, a izotopy promieniotwórcze w nich zawarte dość łatwo wnikają w glebę, czy ulegają rozcieńczaniu w akwenach, powodując skażenie całego ekosystemu. Przedstawiona w artykule metoda flotacji jonów użyta do przetwarzania odpadów promieniotwórczych jest unikalna, zarówno ze względu na rodzaj wykorzystywanej powierzchni międzyfazowej, jak również z uwagi na możliwość wydzielania jonów radionuklidów o bardzo niskich stężeniach z ich wodnych roztworów.

1. ODPADY PROMIENIOTWÓRCZE

1.1. CHARAKTERYSTYKA ODPADÓW PROMIENIOTWÓRCZYCH

Zgodnie z art. 3 pkt. 22 ustawy z dnia 29 listopada 2000 r. Prawo Atomowe odpadem promieniotwórczym określa się materiały stałe, ciekłe lub gazowe, zawierające substancje promieniotwórcze lub skażone tymi substancjami, których wykorzystanie jest niecelowe lub niemożliwe. Szczegółowe wytyczne dotyczące właściwej kwalifikacji i postępowania wobec odpadów promieniotwórczych określa rozdział 7 ustawy

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, agnieszka.sobianowska-turek@pwr.edu.pl,

** Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

Prawa Atomowego oraz rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 3. grudnia 2002 r. w sprawie odpadów promieniotwórczych i wypalonego paliwa jądrowego [1, 2].

Obowiązujące w tym względzie przepisy określają klasyfikację radioaktywnych odpadów, wyróżniając główne kategorie oraz podkategorie, według których powinny być składowane odpady na poszczególnych rodzajach składowisk. Ze względu na aktywność właściwą izotopów promieniotwórczych wyróżnia się trzy kategorie odpadów: niskoaktywne, średnioaktywne oraz wysokoaktywne (tabela 1) [2].

Tabela 1. Podział odpadów radioaktywnych [2].

I. KATEGORIE:		
NISKOAKTYWNE	ŚREDNIOAKTYWNE	WYSOKOAKTYWNE
II. PODKATEGORIE:		
ODPADY PRZEJŚCIOWE	ODPADY KRÓTKOŻYCIOWE	ODPADY DŁUGOŻYCIOWE
	$[T \frac{1}{2}] < 30 \text{ lat}$	$[T \frac{1}{2}] > 30 \text{ lat}$

Oprócz wyżej przedstawionej kwalifikacji odpadów promieniotwórczych, możemy je klasyfikować również według innych istotnych kryteriów, tj.:

1. stanów skupienia: stałe, ciekłe i gazowe;
2. rodzaju emitowanego promieniowania jonizującego: neutronopromieniotwórcze, α , β , γ - promieniotwórcze, zawierające materiały rozszczepialne;
3. grupę radiotoksyczności:
 - a) niskoradiotoksyczne: III lub IV klasa radiotoksyczności;
 - b) wysokoradiotoksyczne: I lub II klasa radiotoksyczności.

Obowiązujące w Polsce prawo dokładnie określa sposób prowadzenia analizy w celu prawidłowego zaszeregowania odpadów radioaktywnych. Jednak w art. 9 pkt. 3. rozporządzenia Rady Ministrów z dnia 3 grudnia 2002 r. istnieje zastrzeżenie, że nie jest dopuszczalne umyślne rozcieńczenie odpadów promieniotwórczych w celu obniżenia stężenia promieniotwórczego izotopów zawartych w tych odpadach poniżej wartości stanowiącej podstawę do kwalifikowania odpadów zestawionych w załączniku nr 1 tego rozporządzenia [2].

1.2. METODY UNIESZKODLIWIANIA ODPADÓW PROMIENIOTÓWCZYCH

Elektrownie jądrowe oraz inne gałęzie przemysłu, które stosują techniki izotopowe są w pełni odpowiedzialne za unieszkodliwianie powstałych ciekłych odpadów radioaktywnych. To na nich spoczywa obowiązek, aby odpady te były ewidencjonowane i oddzielnie przechowywane, aż do momentu, w którym przestaną być szkodliwe lub przekazane do zakładu unieszkodliwiania.

Najprostszym sposobem unieszkodliwiania odpadów promieniotwórczych jest ich przechowywanie w odpowiednich pojemnikach z miedzi i stali, do momentu, aż emisja promieniowania spadnie do poziomu pozwalającego na zalanie ich szkłem w grubościennych pręty. Kluczową zaletą tej metody jest uniemożliwienie przedostania się pierwiastków radioizotopowych do środowiska naturalnego podczas ich składowania.

Obecnie stosowany w Polsce sposób przetwarzania odpadów promieniotwórczych podlega na [3]:

- segregowaniu,
- okresowym magazynowaniu,
- rozwarstwieniu faz organicznych nie mieszających się z wodą
- przygotowaniu do zestalenia,
- zestaleniu i opakowaniu zestalonej masy w odpowiednie opakowanie,
- składowaniu na składowiskach.

W sposób specjalistyczny powyższe procesy realizowane są w Zakładzie Unieszkodliwiania Odpadów Promieniotwórczych (Otwock- Świerk), a odpowiednio przygotowane odpady składowane są finalnie na Krajowym Składowisku Odpadów Promieniotwórczych w Różanie (na powierzchni ziemi).

Finlandia i Szwecja są krajami stosującymi ten sposób unieszkodliwiania odpadów promieniotwórczych, jednak zestalone ciekłe odpady składowane są docelowo w podziemnych składowiskach przez tysiące lat.

Należy podkreślić, że podczas przetwarzania odpadów promieniotwórczych jedną z najistotniejszych kwestii jest minimalizacja ilości (objętości) odpadów promieniotwórczych, czego obecnie stosowane metody nie zapewniają. Dlatego przedmiotem szczególnego zainteresowania wielu ośrodków badawczych jest skuteczna wstępna obróbka ciekłych odpadów promieniotwórczych polegająca na minimalizacji objętości odpadów czy ich segregacji według obowiązujących przepisów.

Międzynarodowa Agencja Energii Atomowej nakazuje wszystkim krajom posiadającym odpady radioaktywne, a w tym ciekłe odpady promieniotwórcze do wstępnej segregacji według ustalonych parametrów tj.: składu chemicznego i izotopowego, aktywności oraz zawartości zanieczyszczeń mechanicznych. Określony skład chemiczny i izotopowy umożliwia zakwalifikowanie części odpadów do podkategorii krótkożyciowych, które w celu obniżenia ich aktywności można przechowywać w odpowiednich pojemnikach. W przypadku obniżenia się stężenia promieniotwórczego izotopów w odpadach poniżej wartości określonych w par. 3 ust.1 i 2 rozporządzenia Rady Ministrów z dnia 3 grudnia 2002 r. odpady te przestają być odpadami promieniotwórczymi. W przypadku, gdy analiza jakościowa i ilościowa odpadów radioaktywnych wykaże długożyciowe radionuklidy to odpady te należy odpowiednio przetworzyć, aby mogły być przekazane do składowania. Dlatego ciekłe odpady promieniotwórcze przed przekazaniem do długoterminowego składowania poddawane są fizykochemicznym procesom selektywnego wydzielenia oraz wzbogacenia roztworów w radioaktywne nuklidy [3, 4]. Najczęściej stosowanymi metodami wstępnej obróbki

ciekłych odpadów promieniotwórcze przed ich ostatecznym unieszkodliwieniem w procesach zestalania są: strącanie chemiczne, wymiana jonowa, ekstrakcja rozpuszczalnikowa, transport przez membrany stałe czy destylacja [5-8]. Zastosowanie ww. metod do zateżenia nuklidów promieniotwórczych umożliwia 99% wydzielenie radioizotopów promieniotwórczych z zanieczyszczonych ścieków. Współczynnik oczyszczenia odpadów wynosi ok. 10^4 . Oczyszczoną wodę można uwolnić do środowiska lub wykorzystać w procesach technologicznych. Pozostałe osady i koncentraty podlegają zestalaniu, np. w matrycach cementowych [3, 4]. Silnie alkaliczny odczyn ww. spoiwa wiążącego umożliwia przekształcenie większości metali do form trudno- i nierozpuszczalnych charakteryzujących się zredukowaną toksycznością/mobilnością [9, 10].

Prezentowany poniżej proces przetwarzania odpadów promieniotwórczych oparty na flotacji jonowej służy do zateżenia ciekłych odpadów promieniotwórczych i polega na oddzieleniu czystej radiacyjnie wody od skoncentrowanego radioaktywnego roztworu, w którym aktywność radioizotopów stanowi ponad 99 % początkowej aktywności ścieków. Maciejewski ze wsp. [11-14] badał wydzielenie izotopów Co-60, Sr-90, Cs-137, Ba-133 oraz Pb-210 z roztworu wodnego zawierającego ich mieszaninę za pomocą eterów lariatowych, różniących się wielkością wnęki koronowej (od DB-16-C-5 do DB-22-C-7), długością łańcucha lipofilowego i rodzajem grupy kwasowej. Wykazano, że możliwe jest selektywne wydzielenie poszczególnych radioizotopów z rozcieńczonych roztworów wodnych używając jonizowanych eterów lariatowych.

2. FLOTACYJNE ZATEŻANIE CIEKŁYCH ODPADÓW PROMIENIOTWÓRCZYCH

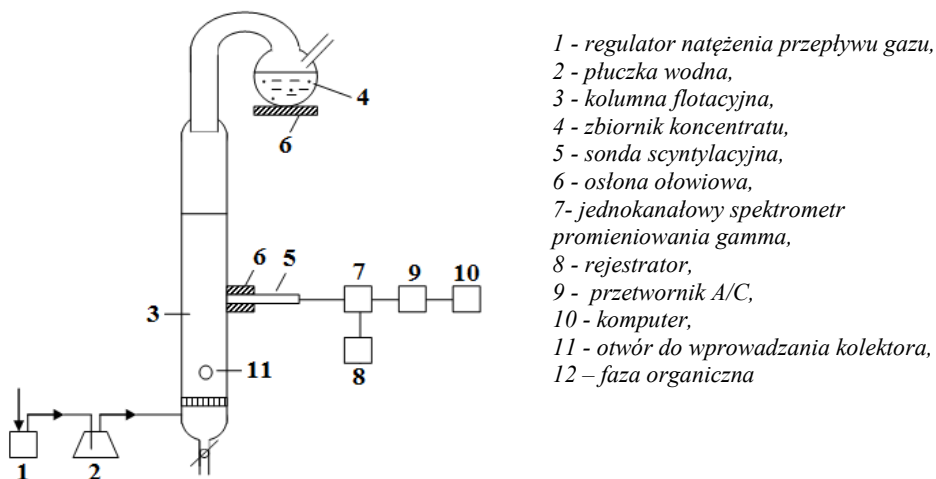
2.1. METODYKA BADAŃ

Procesy flotacji jonowej cezu(I) i baru(II) z rozcieńczonych roztworów wodnych prowadzono w szklanej kolumnie (wysokość 45,7 cm, średnica 2,4 cm) wyposażonej w generator pęcherzyków gazu o średnicy otworów 20-30 μm . Dodatkowym elementem aparatury do flotacji jonowej był pianowód oraz odbieralnik piany. Początkowe stężenia flotowanych jonów cezu(I), strontu(II), baru(II) i kobaltu(II) w roztworze wodnym wynosiły $1,0 \cdot 10^{-5}$ M, a objętość początkowa flotowanych roztworów – 100 cm^3 . Do kolumny wprowadzano z butli gazowy argon poprzez płuczkę wodną i przepływomierz. Temperatura roztworów wodnych poddawanych flotacji jonowej wynosiła $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, a pH od 4,0 do 10,0, które było korygowane roztworem wodnym wodorotlenku amonu lub kwasu azotowego(V). Pomiar stężenia kationów cezu(I), strontu(II), baru(II) i kobaltu(II) z rozcieńczonych roztworów wodnych prowa-

dzono metodą wskaźników radioizotopowych używając odpowiednio izotopów gamma promieniotwórczych Cs-137 i Ba-133.

W badaniach flotacji cezu(I) i baru(II) pomiary aktywności właściwej flotowanych roztworów prowadzono metodą spektrometryczną, rejestrując w sposób ciągły promieniowanie gamma o energii kwantów charakterystycznej dla danego izotopu (energia pików o najwyższej wydajności). W tym celu na wysokości 2/3 słupa cieczy w kolumnie flotacyjnej umieszczono sondę scyntylacyjną typu SS-3S w osłonie ołowiowej, połączoną z jednokanałowym spektrometrem promieniowania gamma typu ZSG-1. Po ustaleniu wskazań aktywności właściwej na stałym poziomie do roztworu wprowadzano określoną objętość mieszaniny związku makrocyklicznego i spieniacza (gdy zdolność pianotwórcza eteru była niska). Każdy pomiar flotacji jonowej prowadzono do całkowitego wypienienia substancji powierzchniowo czynnej. Wyniki pomiarów po konwersji analogowo-cyfrowej były zapisywane w pamięci komputera w określonych odstępach czasu (co 10 s). Plik wynikowy zawiera zależność aktywności roztworu w funkcji czasu flotacji. Schemat aparatury do procesów flotacji jonowej przedstawiono na rys. 1.

W badaniach zastosowano cztery jonizowalne polietery acykliczne (tab. 2.), które rozpuszczono w tetrahydrofuranie (THF).



Rys. 1. Aparatura do flotacji jonowej

Korelacja pomiędzy aktywnością roztworu (A) a stężeniem analitycznym wydzielanych kationów metali (c) umożliwia wyznaczenie krzywych zmian aktywności roztworu w procesach flotacji jonowej. Zależność ta pozwala na odwzorowanie krzywych kinetycznych:

$$A = \text{const} \cdot c \quad (1)$$

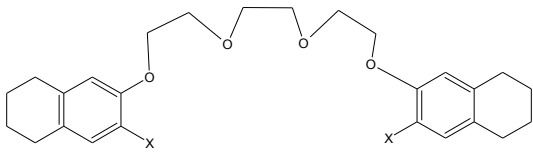
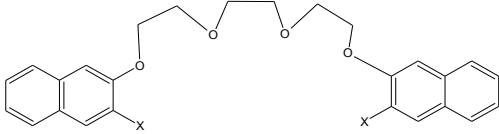
Z uzyskanych krzywych flotacyjnych obliczono stopień wydzielenia jonów metali (W):

$$W = \left(1 - \frac{c_r}{c_i}\right) \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie: c_i - początkowe stężenie flotowanych jonów, mol/dm³,

c_r - stężenie jonów po flotacji (po opadnięciu piany w roztworze), mol/dm³.

Tabela 2. Wykaz jonizowalnych acyklicznych polieterów

			
Nr związku	X	HLB	M [u]
<u>1</u>	-CONHSO ₂ CF ₃	6,4	760,71
<u>2</u>	-CONHSO ₂ CH ₃	8,5	652,76
<u>3</u>	-CONHSO ₂ C ₆ H ₄ -4NO ₂	12,0	866,90
			
Nr związku	X	HLB	M [u]
<u>4</u>	-CONHSO ₂ C ₆ H ₄ -4NO ₂	5,6	768,08
<u>5</u>	-CONHSO ₂ CF ₃	8,8	808,51

W celu opisanie kinetyki procesu flotacji jonowej użyto uniwersalne równanie kinetyczne. Odpowiednie oprogramowanie umożliwiło obliczenie wartości stałej szybkości flotacji jonowej oraz rzędowości procesów. Ponieważ rzędowość procesu przyjmowała wartości n bliskie 1,00, więc obliczono następnie stałą szybkości flotacji dla $n = 1$.

$$k = -\left(\frac{c_i - c_r}{c_i \cdot t}\right) \cdot \ln\left(\frac{c - c_r}{c_i - c_r}\right) \quad (3)$$

2.2. WYNIKI I ICH DYSKUSJA

Proces flotacji jonowej kationów cezu(I) i baru(II) z rozcieńczonych roztworów wodnych przeprowadzono za pomocą jonizowalnych polieterów acyklicznych, które posiadały taką samą długość mostka łączącego dwie identyczne części związku. W swojej budowie różniły się ilością przyłączonych pierścieni aromatycznych oraz bocznymi grupami kwasowymi. Uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 3. i na rys. 2.

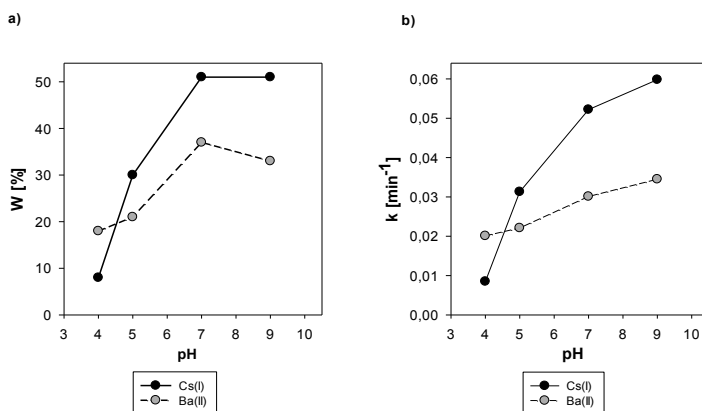
Stwierdzono, że odczyn roztworu ma istotny wpływ na stopień wyflotowania kationów cezu(I) i baru(II) w przypadku użycia acyklicznych jonizowanych polieterów z trifluorometylosulfoamidowymi grupami bocznymi (1 i 5). Zaobserwowano wzrost wyflotowania kationów metali ze wzrostem pH roztworu. Wykazano, że możliwe jest prawie całkowite wyflotowanie kationów baru(II) (98-99%) z rozcieńczonych roztworów wodnych z zastosowaniem polieteru 1 w procesie flotacji jonowej powyżej pH 7,0.

Przy użyciu trifluorometylosulfoamidowej pochodnej jonizowalnego polieteru acyklicznego z pierścieniami aromatycznymi zaobserwowano również wysoki stopień wydzielania dla jonów baru(II) od pH = 7,0, który wynosił 87-88% dla baru(II). Najniższy stopień wydzielania otrzymano dla jonów cezu(I), który wzrastał od 13% przy pH równym 4,0, do 76% przy pH = 7,0. Odnotowano spadek stopnia wydzielania jonów cezu(I) z zasadowych roztworów wodnych do 46% (pH = 9,0). Szybkość procesu flotacji jonowej baru(II) również wzrastała wraz ze wzrostem odczynu roztworu wodnego. Najwyższe wartości stałej k otrzymano przy pH = 9,0 dla jonów baru(II) ($0,417 \text{ min}^{-1}$).

Sulfonamidowe pochodne jonizowalnych polieterów acyklicznych z przyłączonymi 4-nitrofenylowymi grupami końcowymi (3 i 4) nie umożliwiły flotacyjnego wydzielania jonów cezu(I) i baru(II) z roztworów wodnych w całym zakresie pH roztworu.

Tabela 3. Wpływ pH na stopień wydzielenia jonów cezu(I) i baru(II) z rozcieńczonych roztworów wodnych za pomocą polieterów acyklicznych 1, 5. $[Me^+] = [Me^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-5} M$, $[L] = [5] = 5,0 \cdot 10^{-5} M$

pH roztworu wodnego	Rodzaj flotowanych jonów	
	Cs ⁺	Ba ²⁺
	wydzielenie [%] / pozorna stała szybkości [min ⁻¹]	
<u>1</u>		
4,0	13	20
	0,0388	0,0249
5,0	20	29
	0,0416	0,0312
7,0	73	98
	0,116	0,288
9,0	46	99
	0,129	0,417
<u>5</u>		
4,0	24	29
	0,0281	0,0251
5,0	35	37
	0,0311	0,0273
7,0	56	87
	0,0595	0,0409
9,0	63	88
	0,0553	0,0753

Rys. 2. Wpływ pH na stopień wydzielenia jonów cezu(I) i baru(II) z rozcieńczonych roztworów wodnych za pomocą polieteru acyklicznego 2 (a) i na pozorne stałe szybkości (b); $[Me^+] = [Me^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-5} M$, $[2] = 5,0 \cdot 10^{-5} M$

3. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W badaniach potwierdzono możliwości wykorzystania metody flotacji jonowej do zmniejszania objętości ciekłych odpadów promieniotwórczych, która umożliwia nie tylko szybkie, ale również efektywne wydzielenie radioizotopów występujących w roztworze wodnym nawet w bardzo niskim stężeniu. Prezentowana metoda nie tylko pozwala na kolektywne wydzielenie izotopów promieniotwórczych, ale również ich rozdzielenie. Z punktu widzenia przetwarzania ciekłych odpadów promieniotwórczych szczególnie istotną zaletą tej metody, jest umożliwienie rozdzielenia mieszaniny krótko i długożyciowych radioizotopów.

LITERATURA

- [1] DZIENNIK USTAW RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ, *Ustawa z dnia 29 listopada 2000 r. Prawo atomowe (Dz.U. 2001 nr 3 poz. 18 z późn. zm.)*.
- [2] DZIENNIK USTAW RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ, *Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 3 grudnia 2002 r. w sprawie odpadów promieniotwórczych i wypalonego paliwa jądrowego (Dz.U. 2002 nr 230 poz. 1925)*.
- [3] GORĄCZKO W., *Odpady promieniotwórcze*, Materiały Konferencyjne, Stowarzyszenie Inspektorów Ochrony Radiologicznej, Skorzęcin, 2008, http://www.sior.pl/index.php?option=com_content&view=article&id=272:odpady-romieniotworcze &catid=65: skorzezin-2008&Itemid=53, (dostęp: 29.04.2012 r.)
- [4] MACIEJEWSKI P., ROBAK W., *Zagrożenia radiologiczne w środowisku człowieka*, Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Oficerskiej Wojsk Łądowych, 2008, Vol. 2, No. 148, 42 – 48.
- [5] DELMAU L.H., VAN BERKEL G.J., BONNESEN P.V., MOYER B.A., *Improved performance of the alkaline-side CSEX process for cesium extraction from alkaline high-level waste obtained by characterization of the effect of surfactant impurities*, Chemical and Analytical Sciences Division, 1999, 1 – 42.
- [6] SHULTZ W.W., LOMBARDO N.J., *Science and technology for disposal of radioactive tank waste*, Plenum Press, New York, 1998, 219-230.
- [7] CHMIELEWSKI A.G., ZAKRZEWSKA-TRZNADEL G., HARASIMOWICZ M., *Zastosowanie procesów membranowych do zatężania ciekłych odpadów promieniotwórczych*, Postępy Techniki Jądrowej, 1998, Vol. 41, No. 4, 42–51.
- [8] RAJEC P., MACASEK F., FEDER M., MISAEILIDES P., SAMAJOWA E., *Sorption cesium and strontium on clinoptilolite- and mordenite-containing sedimentary rocks*, J. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1998, Vol. 229, 49–55.
- [9] SHAABAN I., ASSI N., *Measurement of the leaching rate of radionuclide ¹³⁴Cs from the solidified radioactive sources in Portland cement mixed with microsilica and barite matrixes*, Journal of Nuclear Materials 415 (2011) 132–137.
- [10] BANASZKIEWICZ K., MARCINKOWSKI T., *Evaluation of usefulness of hydrated lime in process of stabilization of sludges from electrocoating*, Environment Protection Engineering. 2008, vol. 34, nr 2, s. 115-124.
- [11] MACIEJEWSKI P., ULEWICZ M.; ROBAK W., WALKOWIAK W., *Lariat Ethers with a Novel Proton-Ionisable Groups: New Generation of Collectors in Ion Flotation Process*, International Journal of Environment and Waste Management, 2011, Vol. 8, 3–4/2011, 305-324.

- [12] MACIEJEWSKI P., ZUBER M., ULEWICZ M.; SOBIANOWSKA K., *Removal of Radioisotopes from Waste Water after "Dirty Bomb" Decontamination*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2009, 43, 65-72.
- [13] MACIEJEWSKI P., ZIELONKA Z., WRZESIŃSKI J.A., *New method for removal of radioactive particles from waste water after decontamination*, Safety and fire Technique, 2011, 22(20)11, 51-57.
- [14] MACIEJEWSKI P., WALKOWIAK W., ROBAK W., *Selective removal of Cs-137, Sr-90, Ba-133, Co-60 and Pb-210 radioisotopes with proton-ionizable lariat ethers in the ion flotation process*, XX-th Ars Separatoria, Szklarska Poręba, 44-47.

CONCENTRATION METHODS LIQUID RADIOACTIVE WASTE

Development of nuclear energy, processing of nuclear fuel and the increasing use of isotope techniques in medicine, industry, agriculture, whether in research results in the formation of radioactive waste. Radioactive wastes are environmental problem because of their uncontrolled ingress of the environment is a threat to humans and other living organisms. Among all types of radioactive waste biggest threat to the environment are aqueous solutions that released into the environment easily dispersible, and radioactive isotopes in them quite easily penetrate the soil, or undergo dilution in water bodies, resulting in contamination of the entire ecosystem. In the article ion flotation method used for the treatment of radioactive waste is unique, due to both the type of the interface used, as well as due to the possibility of separation of radionuclides ions very low concentrations of their aqueous solutions.

Beata SOCHACKA*

ROZWIĄZYWANIE PROBLEMÓW Z OBSZARU OCHRONY ŚRODOWISKA W DIALOGU Z INTERESARIUSZAMI NA PRZYKŁADZIE PROBLEMATYKI PRZYRODY W MIEŚCIE

Interdyscyplinarne podejście do problemów należących do obszaru ochrony środowiska może polegać nie tylko na poszukiwaniu rozwiązań łączących więcej niż jedną dziedzinę wiedzy, ale też na wykorzystywaniu zdobyczy innych nauk na etapie samej pracy nad analizą danego zagadnienia. Artykuł opisuje proces diagnozy problemu spadającej liczby drzew w miastach oraz poszukiwania rozwiązań do tego problemu w dialogu z grupą zidentyfikowaną jako kluczowi interesariusze, a zatem z zastosowaniem podejścia partycypacyjnego. W artykule omówione zostają wyniki procesu na poszczególnych etapach - zidentyfikowane w wyniku diagnozy problemu bariery administracyjne oraz społeczne, a także sformułowane w odpowiedzi na nie rozwiązania organizacyjne i techniczne, które omówione zostały w publikacji Fundacji Sendzimira pt. „Przyroda w mieście – Rozwiązania”.

1. DIAGNOZA PROBLEMU I POSZUKIWANIE ROZWIĄZAŃ W DIALOGU Z INTERESARIUSZAMI

Fundacja Sendzimira specjalizuje się w realizacji projektów z obszaru zrównoważonego rozwoju. W swojej działalności koncentruje się na edukacji na rzecz zrównoważonego rozwoju skierowanej do różnych grup oraz na zrównoważonym rozwoju miast. Jest też wydawcą poradników z serii *Zrównoważony Rozwój – Zastosowania*, z których każdy numer stanowi opracowanie monograficzne wybranego zagadnienia z obszaru zrównoważonego rozwoju, ilustrowane opisami praktycznych projektów zrealizowanych przez Fundację.

Niniejszy referat stanowi opis procesu rozwiązywania konkretnego problemu z obszaru zrównoważonego rozwoju miast, gdzie nie tylko same badane zagadnienie oraz jego potencjalne rozwiązania są zgodne z zasadami rozwoju zrównoważonego, ale

* Fundacja Sendzimira, ul. Kielecka 16/4, 02-550 Warszawa, beata.sochacka@sendzimir.org.pl

również wykorzystana do jego rozwiązania procedura. Celem referatu jest pokazanie, w jaki sposób refleksja nad problemami praktycznymi z obszaru ochrony środowiska może być prowadzona w dialogu z interesariuszami i w oparciu o myślenie systemowe. Zalety takiego podejścia, omówione w podrozdziale dotyczącym wniosków, sprawiają, że podobna metoda może znaleźć zastosowanie do wypracowywania rozwiązań dla innych problemów z obszaru ochrony środowiska i zrównoważonego rozwoju.

Za punkt wyjścia przyjęto obserwację, że liczba drzew w centrach miast spada. Żeby zrozumieć przyczyny tego trendu, pomimo wydawać by się mogło wzrastającego zainteresowania jakością środowiska wśród mieszkańców miast, postanowiono zbadać na czym polegają bariery dla zachowania istniejącej już zieleni (drzew).

Diagnozę problemu (spadająca liczba drzew) rozpoczęto od identyfikacji kluczowych interesariuszy. Choć mieszkańcy miast są żywo zainteresowani swoim bezpośrednim otoczeniem, w tym dostępem do terenów zielonych, o czym świadczyć mogą powtarzające się protesty związane z wycinką drzew w miastach, uznano, że stanowią oni beneficjentów ostatecznych wzrostu ilości drzew w miastach. Jednak ich wpływ na decyzje organów odpowiedzialnych za zarządzanie zielenią w mieście, co pokazują przytoczone protesty, jest póki co nieznaczący. Dlatego postanowiono skupić się na grupie, która ma największy wpływ na kształtowanie przestrzeni zielonych w miastach (i liczby drzew) tj. urzędników, zajmujących się tą problematyką w strukturach władz miejskich. Grupa ta została włączona w proces formułowania rozwiązań na różnych etapach – jako źródło wiedzy eksperckiej na etapie diagnozy problemu, jako grupa wypracowująca i dyskutująca propozycje rozwiązań, jak również jako grupa będąca ostatecznym odbiorcą sformułowanych propozycji pokonywania barier.

Zadbanie o jej włączenie w proces opracowywania rozwiązań dla barier dla drzew w miastach nie tylko umożliwiło zadbanie o trafną diagnozę przyczyn problemu i wybór rozwiązań rzeczywiście możliwych do zastosowania, ale też przyczyniło się do wieloaspektowej analizy obecnej sytuacji (uniknięcie wyjaśnień jednoczynnikowych) i interdyscyplinarnego charakteru proponowanych rozwiązań (rozwiązania techniczne, wskazówki dotyczące zarządzania, finansowanie).

Poniżej opisano poszczególne etapy wypracowywania rozwiązań i diagnozy problemu, z zaznaczeniem w jakiej mierze zaangażowane w proces były grupy zidentyfikowane jako interesariusze oraz jakie wnioski sformułowane zostały na poszczególnych etapach.

2. DIAGNOZA BARIER

W 2011 Fundacja Sendzimira przeprowadziła badanie, którego celem była identyfikacja administracyjnych barier dla zachowania drzew w miastach. Badanie, skupia-

jące się na problemie utrzymania drzew przyulicznych i osiedlowych wpisywało się w szerszy kontekst projektów prowadzonych przez Fundację, skoncentrowanych na zrównoważonym rozwoju miast i wykorzystujących koncepcję usług ekosystemów do wypracowywania sposobów skuteczniejszej ochrony przyrody w miastach. Wyniki oraz kontekst badania opisano w wydanej w 2012 roku publikacji „Przyroda w mieście. Usługi ekosystemów – niewykorzystany potencjał miast” [1], która zyskała tytuł polskiego poradnika TEEB (the Economics of Ecosystems and Biodiversity).

Badanie wykorzystywało metodę indywidualnego wywiadu kwestionariuszowego na grupie badawczej wybranej według doboru celowego. Respondentami byli eksperci, zajmujący się problematyką drzew w miastach – uczestnicy konferencji „Zieleń miejska – naturalne bogactwo miasta”, wybrani do badania ze względu na znaczenie tego wydarzenia jako forum do dyskusji o zieleni miejskiej w Polsce (50 respondentów), jak również osoby zajmujące się naukowo problematyką zieleni miejskiej (dobranych według klucza publikacji w tym obszarze) oraz urzędnicy z wydziałów podejmujących decyzje dotyczące zieleni w mieście (53 respondentów) z urzędów miast liczących powyżej 50 000 mieszkańców. Kwestionariusz zawierał 10 pytań, spośród których cztery odnosiły się do barier administracyjnych i społecznych, natomiast dwa do sugerowanych przez respondentów sposobów pokonywania tych barier. W tabeli 1 przedstawiono zidentyfikowane przez respondentów bariery administracyjne i społeczne, uszeregowane ze względu na częstotliwość występowania wśród udzielanych odpowiedzi.

Respondenci mieli również możliwość wskazania na rozwiązania, które ich zdaniem, pomogłyby przeciwdziałać wskazanym wcześniej barierom. Wśród sposobów pokonywania barier znalazły się (uszeregowane według częstotliwości wskazań):

- Wyższe środki na utrzymanie zieleni w miastach.
- Skuteczna egzekucja przepisów prawa.
- Informacja/edukacja.
- Uporządkowanie regulacji prawnych.
- Wprowadzenie do ustawy o gospodarce nieruchomościami kategorii celu publicznego „tereny zieleni publicznej”.
- Nowe normatywy dot. stanu zadrzewienia w inwestycjach drogowych i mieszkalnych.
- Wprowadzenie uprawnień dla osób realizujących projekty z zakresu zieleni oraz nadzoru nad ich realizacją.
- Inwentaryzacja połączona z regularną oceną stanu drzew w mieście.
- Zaostrzenie przepisów dotyczących ochrony drzew w mieście.
- Określenie zasad współpracy pomiędzy poszczególnymi jednostkami organizacyjnymi odpowiedzialnymi za zieleni miejską4szerokie zastosowanie metody wyceny drzew jako podstawy podejmowania decyzji planistycznych.
- Udział społeczności w utrzymaniu drzew jako działania wspomagające

- Szerokie stosowanie udziału społeczeństwa (partycypacji społecznej) w planowaniu przestrzennym.
- Współpraca z organizacjami pozarządowymi działającymi na rzecz ochrony środowiska.

Tabela 1. Bariery instytucjonalne (administracyjne i społeczne) zachowania drzew w miastach
(za: J. Kronenberg, T. Bergier (red.), *Przyroda w mieście. Usługi ekosystemów – niewykorzystany potencjał miast.*, Kraków 2012.)

Bariery administracyjne	Liczba wskazań
Niedostateczne środki finansowe	54
Nieznajomość zasad pielęgnacji drzew i krzewów wśród zarządców podejmujących zabiegi pielęgnacyjne we własnym zakresie	28
Brak miejscowych planów zagospodarowania przestrzennego	26
Przepisy prawne bagatelizujące znaczenie zieleni miejskiej lub ograniczające możliwość działania na rzecz jej ochrony	23
Brak kontroli i egzekwowania przestrzegania przepisów przez wykonawców ze strony zarządców nieruchomości i urzędników	19
Niefachowość wykonawców dokonujących pielęgnacji drzew i krzewów	19
Brak uwzględniania korzyści (usług) dostarczanych przez drzewa w rachunku ekonomicznym miast	14
Brak świadomości nt. znaczenia drzew wśród decydentów	14
Brak współpracy między ekspertami z różnych dziedzin, a nawet poszczególnymi jednostkami administracyjnymi	14
Liczba nasadzeń zastępczych nieskorelowana z wartością przyrodniczą usuwanych drzew	13
Niewłaściwy sposób podziału środków finansowych utrudniający wieloletnie planowanie zarządzania zielenią w mieście	13
Brak interesu ekonomicznego związanego z ochroną drzew	12
Inne	10
Grupy społeczne preferujące ograniczenie zieleni w mieście i wywierające skuteczny wpływ na podejmowane decyzje	10
Brak łatwo dostępnych informacji nt. stanu drzew w miastach (w tym ich liczby)	8
Brak egzekwowania przepisów dotyczących ochrony drzew w mieście	8
Brak wykorzystywania przez urzędników istniejących możliwości prawnych na rzecz poprawy sytuacji drzew w mieście (brak woli)	5
Bariery społeczne	
Inne sprawy, postrzegane przez społeczeństwo jako pilniejsze (np. parkingi, budynki)	73
Postrzeganie drzew jako problemu (np. cień, alergie, konieczność sprzątania liści)	63
Brak świadomości nt. znaczenia drzew wśród mieszkańców	57
Złe przyzwyczajenia indywidualnych osób (np. ogławianie drzew)	30
Brak wiedzy nt. możliwości i sposobów przeciwdziałania niszczeniu drzew	27
Brak uwzględniania korzyści (usług) dostarczanych przez drzewa w rachunku ekonomicznym gospodarstw domowych	14
Niezauważanie drzew przez mieszkańców miast („drzewa były, są i będą”)	12
Inne	9

Respondenci mogli wybrać odpowiedzi z listy rozwiązań zaproponowanych przez autorów badania. Arbitralny charakter propozycji (zamknięta lista) nie pozwala jednak uznać powyższego zestawienia za wyczerpujący katalog sposobów rozwiązań. Z tego też powodu podjęto prace nad wydawnictwem, które opisywałoby mniej standardowe sposoby pokonywania zidentyfikowanych barier, tym razem sformułowane w wyniku dialogu z interesariuszami.

3. PROCES WYPRACOWYWANIA ROZWIĄZAŃ

Aby zapewnić wysoką jakość merytoryczną proponowanych rozwiązań – ich przystawanie do praktyki zarządzania zielenią w mieście, dostosowanie do polskich warunków (zarówno pod względem kontekstu uwarunkowań prawnych, jak i przyjętych procedur administracyjnych), ale jednocześnie niestandardowy charakter, podjęto szereg działań już na etapie wstępnych prac nad wypracowaniem rozwiązań. Skład rady redakcyjnej, dokonującej zarówno wyboru katalogu rozwiązań, jak i uzgadniającej zakres w jakim były one omówione na etapie każdego tekstu, został uzupełniony o przedstawiciela środowiska urzędniczego, zajmującego się zarządzaniem terenami zieleni w mieście. Paweł Lisicki, Miejski Architekt Krajobrazu Zastępca Dyrektora Biura Ochrony Środowiska Urzędu m. st. Warszawy, czuwał nad tym, aby zaproponowane rozwiązania miały wartość praktyczną i mogły zostać wykorzystane jako źródło inspiracji dla praktyków, zajmujących się problematyką utrzymywania zieleni w mieście. Pozostali członkowie rady redakcyjnej, dr inż. Tomasz Bergier i dr Jakub Kronenberg, reprezentujący środowisko naukowe, dbali, by prezentowane treści uwzględniały wieloaspektowe podejście zrównoważonego rozwoju.

Warunkiem zgłoszenia referatu było to, by stanowił on propozycję pokonania jednej z barier zidentyfikowanej w wyniku badania w 2011 roku. Autorów propozycji, które rada redakcyjna wstępnie zaakceptowała do druku, zaproszono do udziału w trzydniowym seminarium autorskim, które odbyło się w maju 2013 w Łodzi. Treść poszczególnych artykułów, w sesjach tematycznych, była prezentowana na forum i poddawana pod dyskusję wszystkich uczestników seminarium. Poprzedzająca referaty sesja z udziałem Prezydenta m. Łodzi Radosława Stępnia i przedstawicieli Urzędu Miasta Łodzi miała na celu zapoznanie się z oczekiwaniami i potrzebami innych wydziałów w stosunku do rozwiązań dotyczących zieleni miejskiej. Dalsza praca nad treścią artykułów opierała się o sesje warsztatowe, w trakcie których autorzy indywidualnie i w podgrupach pracowali nad ostatecznym tekstem swojej propozycji. Formuła spotkania, łącząca elementy konferencji i warsztatów autorskich oraz dodatkowej konsultacji z ekspertami, umożliwiła zapewnienie spójności całego wydawnictwa, logicznych przejść między poszczególnymi częściami, uniknięcie powtórzeń, uzgodnienie jednolitej terminologii i struktury poszczególnych części oraz dostosowanie

treści do oczekiwań praktyków. Pozwoliła też na przedyskutowanie poszczególnych rozwiązań na forum złożonym z praktyków i teoretyków, zajmujących się zielenią miejską. Integrację środowiska osób zawodowo i naukowo zajmujących się tą problematyką można uznać za dodatkowy efekt przyjęcia takiej formuły dopracowywania tematyki publikacji.

4. ROZWIĄZANIA

Bariery administracyjne, jakie zidentyfikowano w trakcie badania, i które stały się punktem wyjścia refleksji nad rozwiązaniami dla zieleni w miastach obejmowały przede wszystkim bariery, które można zaliczyć do następujących kategorii:

- bariery wynikające z nieznaności (lub braku) narzędzi ochrony i pielęgnacji zieleni miejskiej,
- bariery wynikające z niedostatecznej lub nieegzekwowanej ochrony prawnej przyrody w mieście,
- bariery finansowe związane z niedostateczną ilością środków,
- bariery związane z niedostrzeganiem wartości zieleni w mieście (lub postrzeganie jej jako zagrożenie) oraz
- bariery związane ze współpracą.

Rozwiązania, jakie odpowiadały tym barierom podzielone zostały na dwie kategorie: rozwiązania techniczne oraz rozwiązania organizacyjne. Pierwsze odpowiadają barierom związanym z nieznanością zasad pielęgnacji i ochrony zieleni, a także postrzeganego zagrożenia z nią związanego (wypadki związane z drzewami). Rozwiązania organizacyjne, szerzej omówione, odnoszą się do barier dotyczących współpracy i nieegzekwowanej ochrony prawnej. Do tej kategorii zaliczają się również niektóre z rozwiązań dotyczących barier finansowych (omówione są one osobno).

W zakresie rozwiązań technicznych za szczególnie istotne uznano kwestie związane z ochroną istniejącej zieleni (drzew) w sytuacjach, gdy ryzyko uszkodzenia jest najbardziej prawdopodobne (plac budowy) [2], zasadami sadzenia nowych drzew (planowanie i zasady ochrony drzew w procesie inwestycyjnym) [3], nasadzeniami zastępczymi [4] oraz ochroną drzew stanowiących zagrożenie bezpieczeństwa [5], które jest najczęstszym powodem wycinania drzew w mieście. Rozwiązania techniczne koncentrujące się na drzewach wypełniają lukę dotyczącą specjalistycznej wiedzy na temat pielęgnacji zieleni miejskiej, pozwalające odbiorcom publikacji na lepsze zrozumienie kontekstu zarządzania zielenią miejską.

W zakresie rozwiązań organizacyjnych dokonano wyboru dobrych praktyk z obszaru zarządzania przyrodą w mieście, które skutecznie pokonują jedną z wcześniej zidentyfikowanych barier. Przykłady współpracy międzysektorowej z Londynu [6], Bazylei i Chicago [7] pokazują, jak efektywnie tworzyć i kształtować elementy zieleni

nego krajobrazu w mieście. Włączanie w proces decyzyjny mieszkańców, omówione na przykładzie wykorzystania systemów informacji geograficznej, do uzyskania informacji o znaczeniu dla nich poszczególnych elementów zieleni w ramach projektu Licz na Zielień [8], pokazuje jak budować świadomość wartości przyrody i poczucie współodpowiedzialności za jej utrzymanie. Przykłady rewitalizacji obszarów wokół sieci dróg kolejowych w Monachium [9] oraz łączenia infrastruktury zielonej (roślinność) i niebieskiej (woda) w Łodzi [10] ilustrują niebanalne rozwiązania, których realizacja była możliwa dzięki współpracy ekspertów z różnych dziedzin oraz różnych wydziałów jednostek administracyjnych. Omówienie możliwości i warunków wykorzystania miejscowego planu zagospodarowania przestrzennego do efektywniejszego zarządzania zielenią w mieście oferuje rozwiązania odnoszące się do barier związanych z niedostateczną ochroną terenów zieleni.

Barierom związanym z niedostatecznymi środkami finansowymi, które respondenci biorący udział w badaniu zidentyfikowali jako najważniejszą barierę utrzymania drzew w miastach, poświęcono szczególnie dużo uwagi. Wśród zaproponowanych rozwiązań znalazły się opłaty parkowe, dobrowolne datki, przekazanie własności lub zarządzania danym terenem organizacjom pozarządowym i lokalnym mieszkańcom, wykorzystywanie terenów zieleni do działalności gospodarczej, czy specjalne podatki. Opisane przykłady z różnych części świata zawierają również odnośniki do stron, gdzie można uzyskać więcej informacji na temat praktycznej realizacji tych pomysłów.

Należy zauważyć, że przyjęta formuła poszukiwania rozwiązań, w przeciwieństwie do arbitralnego określenia sposobów pokonania danych barier bez konsultacji z praktykami, nie gwarantuje uzyskania rozwiązań dla wszystkich zgłoszonych problemów. W opracowaniu nie pojawiają się sposoby pokonywania barier, związanych z uwarunkowaniami prawnymi (zarówno dotyczące istniejących przepisów, ich nieegzekwowania, braku woli ze strony urzędników do ich wykorzystywania), co wynika w dużej mierze z zakresu kompetencji grupy odbiorców publikacji (nie mających wpływu na uwarunkowania prawne). Podobnie ostateczny zestaw rozwiązań zawarty w publikacji w niewielkim tylko stopniu odnosi się do barier społecznych. Te mogą być pokonywane przede wszystkim dzięki skutecznej edukacji, opartej o jasne i zrozumiałe dla odbiorców komunikaty, skierowanej do ogółu społeczeństwa. To zadanie również trudno zaliczyć do obszaru kompetencji grupy odbiorców projektu i publikacji, co uzasadnia dlaczego nie została ona szerzej omówiona na łamach poradnika.

5. WNIOSKI

Opisany proces wypracowywania rozwiązań i diagnozy problemu może łatwo zostać zastosowany do innych problemów z zakresu ochrony środowiska. Do zalet przy-

jętego podejścia rozwiązywania problemów z obszaru ochrony środowiska należy bardziej wieloaspektowa diagnoza, a także interdyscyplinarność oraz różnorodność rozwiązań. Ponadto sam proces wypracowywania rozwiązań i próby definiowania źródeł problemu może przyczynić się do jego rozwiązania – buduje świadomość problemu, wolę działania, wzmacnia grupy poszukujące rozwiązań, integruje środowisko. Ułatwia również późniejszą komunikację i implementację wypracowanych rozwiązań – buduje grupę odbiorców zainteresowanych konkretnym zagadnieniem. W przypadku publikacji listy dystrybucyjne poradnika zostały opracowane w oparciu o listy osób zaangażowanych w proces na różnych jego etapach.

Do ograniczeń podejścia należy ryzyko nietrafnej identyfikacji kluczowych interesariuszy, jak również problem z dotarciem do niektórych grup. Ponadto w przypadku, gdy grupa diagnozująca sytuację i wypracowująca rozwiązania jest identyczna istnieje ryzyko wtórnych lub tendencyjnych propozycji, wynikających z zafiksowania na wynikach diagnozy sytuacji obecnej.

W przypadku opisywanego projektu publikacja nie stanowi ostatecznego efektu wypracowywania rozwiązań – szereg działań prowadzonych w ramach innych projektów Fundacji Sendzimira, w tym zwłaszcza projektu Licz na Zieleń – wynika z wniosków, wyciągniętych zarówno na etapie diagnozy problemu, jak i przygotowywania propozycji pokonania konkretnych barier. Prowadzone działania, w tym zwłaszcza warsztaty ze współpracy międzysektorowej skierowane do urzędników, zajmujących się zielenią miejską oraz organizacji pozarządowych skupionych w Komisjach Dialogu Obywatelskiego lub Społecznego ds. Środowiska w Łodzi, Krakowie i Poznaniu pozwalają mieć nadzieję na powstanie nowych rozwiązań dla zdiagnozowanego problemu.

LITERATURA

- [1] KRONENBERG J., *Barьеры dla utrzymania drzew w miastach i sposoby pokonywania tych barier*. [w:] Zrównoważony Rozwój — Zastosowania, 3, Fundacja Sendzimira, Kraków 2012, 29-49.
- [2] ZIEMIAŃSKA M., SUCHOCKA M., *Ochrona drzew na placu budowy*, [w:] Zrównoważony Rozwój — Zastosowania, 4, Fundacja Sendzimira, Kraków 2013, 66-86.
- [3] ZIEMIAŃSKA M., SUCHOCKA M., *Planowanie i zasady ochrony drzew w procesie inwestycyjnym* [w:] Zrównoważony Rozwój — Zastosowania, 4, Fundacja Sendzimira, Kraków 2013, 10-26.
- [4] ŁUKASZKIEWICZ J., *Nasadzenia zastępcze drzew w miastach – główne problemy* [w:] Zrównoważony Rozwój — Zastosowania, 4, Fundacja Sendzimira, Kraków 2013, 26-38.
- [5] ROSŁON-SZERYŃSKA E., *Ochrona drzew w mieście a postrzegane zagrożenie bezpieczeństwa*, [w:] Zrównoważony Rozwój — Zastosowania, 4, Fundacja Sendzimira, Kraków 2013, 50-66.
- [6] JAKUBOWSKI K., *Niekonwencjonalne formy współpracy międzysektorowej w kształtowaniu zieleni miejskiej na przykładzie Londynu*, [w:] Zrównoważony Rozwój — Zastosowania, 4, Fundacja Sendzimira, Kraków 2013, 86-98.
- [7] KAŹMIERCZAK A., *Innowacyjne metody wspierania tworzenia zielonej infrastruktury w miastach: współpraca władz lokalnych z inwestorami i właścicielami budynków*, [w:] Zrównoważony Rozwój — Zastosowania, 4, Fundacja Sendzimira, Kraków 2013, 98-110.

- [8] CZEPKIEWICZ M., *Systemy informacji geograficznej w partycypacyjnym zarządzaniu przyrodą w mieście*, [w:] *Zrównoważony Rozwój — Zastosowania*, 4, Fundacja Sendzimira, Kraków 2013, 110-124.
- [9] HANSEN R., *Równoważenie rozwoju urbanistycznego z ochroną bioróżnorodności na miejskich terenach niezagospodarowanych – sieć dróg kolejowych w Monachium*, [w:] *Zrównoważony Rozwój — Zastosowania*, 4, Fundacja Sendzimira, Kraków 2013, 124-132.
- [10] WAGNER I., KRAUZE K., ZALEWSKI M., *Błękitne aspekty zielonej infrastruktury*, [w:] *Zrównoważony Rozwój — Zastosowania*, 4, Fundacja Sendzimira, Kraków 2013, 144-156.

SEEKING SOLUTIONS TO ENVIRONMENTAL PROBLEMS IN DIALOGUE WITH STAKEHOLDERS – CASE STUDY: NATURE IN THE CITY

Interdisciplinary approach to the problems in the area of environmental protection may rely not only on finding solutions that combine more than one field of knowledge, but may also mean making use of achievements of other sciences while analyzing the issues in question. The article describes the process of the diagnosis of the problem of decreasing number of trees in urban areas and seeking solutions to this problem in a dialogue with a group identified as key stakeholders. The article discusses the results of the process at various stages - results of the diagnosis of the problem - administrative and social barriers, as well as organizational and technical solutions that have been discussed in the publication of the Sendzimira Foundation entitled “Nature in the city – Solutions”.

Joanna STRUK-SOKOŁOWSKA*

OCENA EFEKTYWNOŚCI PRACY OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW W SIEMIATYCZACH

W artykule przedstawiono ocenę efektywności pracy oczyszczalni ścieków komunalnych z przepływem ciągłym, znajdującej się we wschodniej Polsce, w południowej części województwa podlaskiego. Obiekt wybrano ze względu na znaczną zmienność sezonową dopływających ścieków, wynikającą z dominującego udziału ścieków przemysłowych w miesiącach VII-XI. W pracy opisano technologię oczyszczania ścieków oraz natężenia dopływu. Dokonano analizy wyników badań jakościowych tj.: BZT₅, ChZT, zawiesiny ogólne, azot ogólny i fosfor ogólny w oparciu o dane zebrane w latach 2006-2013. Na podstawie wyników badań obliczono sprawność procesu oczyszczania. Średnie wartości BZT₅ i ChZT w ściekach surowych znacznie przekraczają wielkości podawane w literaturze dla ścieków bytowych. Uzyskuje się bardzo dobre wyniki w oczyszczaniu ścieków, zarówno w miesiącach z przeważającym udziałem ścieków przemysłowych, jak i bez ich znaczącego udziału.

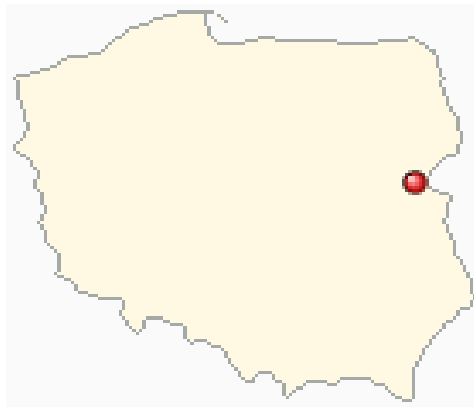
1. WPROWADZENIE

Ścieki, czyli tzw. wody zużyte, zawierają zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne. Mogą one stanowić zagrożenie dla środowiska przyrodniczego, a także dla zdrowia i życia ludzi. Przed odprowadzeniem ścieków do odbiornika należy unieszkodliwić niebezpieczne substancje w nich zawarte [6]. Jakość ścieków, wartości i stężenia zanieczyszczeń oraz nierównomierność dopływu to główne wielkości zmienne. Eksploatacja oczyszczalni ścieków polega na dopasowaniu procesów oczyszczania do w/w zmiennych, aby odpływ spełniał stawiane warunki jakościowe [5]. Efektywność pracy ciągu technologicznego oczyszczalni ścieków powinna zapewniać, w ściekach oczyszczonych, parametry normowane pozwoleniem wodnoprawnym oraz spełnione wymagania ochrony środowiska. W celu kontroli pracy

* Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska, 15-351 Białystok ul. Wiejska 45A

obiekty prowadzone są badania i analizy składu ścieków oraz ich ewentualnego wpływu na środowisko naturalne. Pozwalają one dodatkowo oceniać pracę jednostkowych procesów oczyszczania oraz pokazują efektywność obniżania poszczególnych zanieczyszczeń w ściekach, przed ich odprowadzeniem do odbiornika. W eksploatacji oczyszczalni ścieków istotnymi danymi wpływającymi na pracę i efektywność oczyszczania są dane dotyczące ładunków zanieczyszczeń, czyli powiązania stężenia z ilością ścieków [9]. Niezadowalająca jakość ścieków oczyszczonych może skłaniać do zaplanowania i przeprowadzenia modernizacji oczyszczalni, obejmującej m. in. wymianę wyeksploatowanych urządzeń mechanicznych na nowoczesne i wysokoefektywne oraz budowę nowych lub zmianę funkcji istniejących obiektów [12].

Celem niniejszego opracowania było przedstawienie skuteczności działania oczyszczalni ścieków, pracującej w systemie przepływowym oraz podkreślenie zalet obiektu usytuowanego we wschodniej Polsce, w południowej części województwa podlaskiego (rys. 1), należącego do jednostek o RLM od 15000 do 99999.



Rys. 1. Położenie oczyszczalni ścieków w Siemiatyczach

1.1. CHARAKTERYSTYKA ŚCIEKÓW Z PRZEMYSŁU OWOCOWO-WARZYWNEGO

W przemyśle owocowo-warzywnym ścieki pochodzą z mycia, obróbki i konserwowania wykorzystywanych surowców. Z przerobu 1 tony owoców i warzyw powstaje od 5 do 20 m³ ścieków [1]. Ich skład jest bardzo zróżnicowany. Zależy przede wszystkim od rodzaju przerabianych owoców i warzyw oraz gospodarki wodą w zakładzie. Ścieki są ubogie w azot i fosfor, bezpieczne pod względem sanitarnym. Ich głównym zanieczyszczeniem są związki organiczne. BZT₅ waha się w przedziale od 500 do 5000 mgO₂·dm⁻³. Największe wartości tego wskaźnika, przekraczające znacznie zakres podany wyżej, występują w ściekach z przetwórstwa owoców – bogatych w kwasy organiczne. BZT₅ ścieków z przemysłu owocowo-warzywnego osiąga śred-

nio wartość około 10-krotnie, a maksymalnie ponad 20-krotnie większą niż typowych ścieków komunalnych. Ścieki z zakładów przetwórstwa owocowo-warzywnego charakteryzują się także bardzo dużą sezonową zmiennością ilości i jakości oraz niskim odczynem, co utrudnia ich oczyszczanie metodami konwencjonalnymi [11]. Do najważniejszych czynników wpływających na ładunek zanieczyszczeń w ściekach należą: jakość surowców (dojrzałość, uszkodzenia mechaniczne), czas kontaktu owoców i warzyw z wodą (zwłaszcza uszkodzonych mechanicznie), zastosowany proces technologiczny (obieranie, mycie, blanszowanie), transport produktów (hydrotransport lub transport suchy), a także rodzaj zastosowanych środków czyszczących (detergenty, środki dezynfekujące) [7].

1.2. CHARAKTERYSTYKA ŚCIEKÓW Z PRZEMYSŁU MLECZARSKIEGO

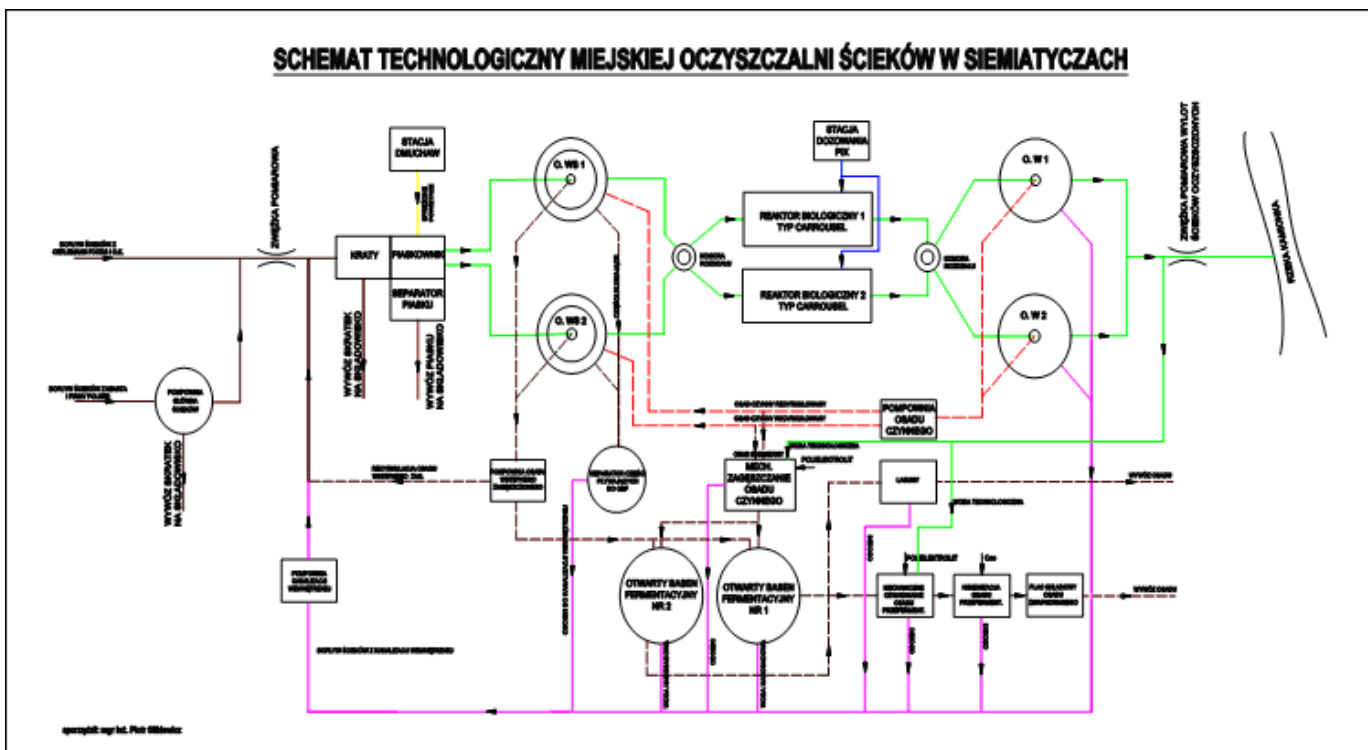
Skład ścieków powstających w zakładach przetwórstwa mleka uzależniony jest przede wszystkim od profilu produkcji. Kolejnymi czynnikami wpływającymi na ładunek ścieków są wykorzystywane surowce, poziom technologiczny zakładu, procesy mycia i dezynfekcji oraz ilość zużytej wody [13, 15]. Ścieki mleczarskie charakteryzują się wysokim ładunkiem ChZT oraz BZT₅ (tłuszcze, cukry, białka), dużą zmiennością ilościową i jakościową (fazy mycia linii produkcyjnych) [2, 3, 8, 14]. Jak wynika z danych literaturowych ścieki mleczarskie ze wszystkich linii produkcyjnych mogą być oczyszczane łącznie [4].

1.3. CHARAKTERYSTYKA OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW W SIEMIATYCZACH

Mechaniczno-biologiczna oczyszczalnia ścieków w Siemiatyczach (schemat urządzeń przedstawiono na rys. 2), została oddana do użytku w latach 90-tych ubiegłego stulecia. Obiekt zmodernizowano w latach 2002–2004. Maksymalna dobowa przepustowość oczyszczalni wynosi 6595 m³, natomiast średnia dobowa kształtuje się na poziomie 4730 m³. Równoważna liczba mieszkańców (RLM) dla obiektu wynosi 60000.

Obiekt oczyszcza ścieki bytowe oraz przemysłowe z zakładów: przetwórstwa owocowo-warzywnego i mleczarskiego.

Ścieki z kanalizacji miejskiej dopływają do pompowni głównej, zlokalizowanej w odległości około 1 km od oczyszczalni oraz są dowożone taborem asenizacyjnym w ilości 21000 m³·rok⁻¹ do punktu zlewnego na terenie obiektu.



Rys. 2. Schemat urządzeń w oczyszczalni ścieków w Siemiatyczach



Rys. 3. Krata mechaniczna Aqua Screen KLRV-03

Stację mechanicznego oczyszczania ścieków stanowi budynek krat z kratą mechaniczną o prześwicie 3 mm, wyposażoną w płuczkę skratek (rys. 3) oraz w kratę z ręcznym usuwaniem skratek, wykorzystywaną w sytuacjach awaryjnych.

Z komory krat ścieki dopływają do piaskownika poziomego przedmuchiwanego sprężonym powietrzem (rys. 4). Piasek usuwany jest za pomocą pomp podwieszonych do przesuwanego pomostu, na którym zamontowany jest separator piasku. Podczyszczony na kracie i w piaskowniku ścieki dopływają do dwóch równolegle pracujących osadników wstępnych radialnych. Osad z osadnika wstępnego, odprowadzany jest do pompowni osadu surowego, a następnie do otwartych komór fermentacyjnych OBF, o wymiarach 36x6 m i pojemności czynnej 5859 m³.

Podczyszczony mechanicznie ścieki dopływają do dwóch równolegle pracujących komór beztlenowych. Proces oczyszczania biologicznego prowadzony jest w beztlenowo-tlenowym układzie z przepływem ciągłym, w reaktorach biologicznych o wymiarach 15,8×48,5×3,6 m i pojemności czynnej 2×2500 m³. Wydzielone są w nich strefy wstępnej denitryfikacji (rys. 5) oraz nityfikacji (rys. 6).



Rys. 4. Piaskownik poziomy

Recykulacja wewnętrzna jest realizowana za pomocą mieszadeł pompujących. Zawartość komór jest napowietrzana i mieszana za pomocą 3 aeratorów powierzchniowych Landy 7. Warunki tlenowe zmieniają się w zakresie $0,5-2,5 \text{ gO}_2 \cdot \text{m}^{-3}$.



Rys. 5. Komora denitryfikacji z mieszadłem wolnoobrotowym



Rys. 6. Komora nityfikacji z aeratorem powierzchniowym

Do końcowej części komory nityfikacji dawkowany jest symultanicznie koagulant żelazowy PIX 12. Z komory nityfikacji mieszanka ścieków i osadu czynnego dopływa do komory rozdziału, a następnie do osadników wtórnych (rys. 7). Sklarowane ścieki poprzez przelewy pilaste, koryto zbiorcze i kanał pomiarowy ścieków oczyszczonych odprowadzane są do odbiornika – rzeki Kamionki, prawego dopływu Bugu.



Rys. 7. Osadnik wtórny

Powstający w procesie biologicznego oczyszczania osad nadmierny, za pośrednictwem pomp osadu nadmiernego, trafia do stacji mechanicznego zagęszczania, a następnie do otwartych komór fermentacyjnych, skąd grawitacyjnie doprowadzany jest do stacji mechanicznego odwadniania. Proces odwadniania realizowany jest przy wykorzystaniu prasy taśmowej. Następnie osad trafia do stacji alkalizacji, gdzie jest higienizowany wapnem, przed rolniczym wykorzystaniem.

1.4. WYMAGANIA STAWIANE ŚCIEKOM OCZYSZCZONYM

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z 2006 roku [10] dotyczącym warunków, jakie należy spełnić przy odprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, nowelizowanym w 2009 roku, oczyszczalnia w Siemiatyczach musi zapewnić jakość ścieków oczyszczonych na poziomie wymagań stawianych obiektom, których RLM mieści się w przedziale od 15000 do 99999 tj.: $BZT_5 \leq 15 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{ChZT}_{\text{Cr}} \leq 125 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{Zog} \leq 35 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{Nog} \leq 15 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{Pog} \leq 2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ lub obniżyć zanieczyszczenia w układzie wlot-wylot: BZT_5 min. o 90%, ChZT_{Cr} min. o 75%, Zog min. o 90%, Nog min. o 80%, Pog min. o 85%.

2. ZMIENNOŚĆ ILOŚCIOWA ŚCIEKÓW I ODPADÓW

W tabeli 1 podano objętość ścieków oczyszczonych oraz ilość osadu, piasku i skra-tek w oczyszczalni ścieków w Siemiatyczach w latach 2006-2013.

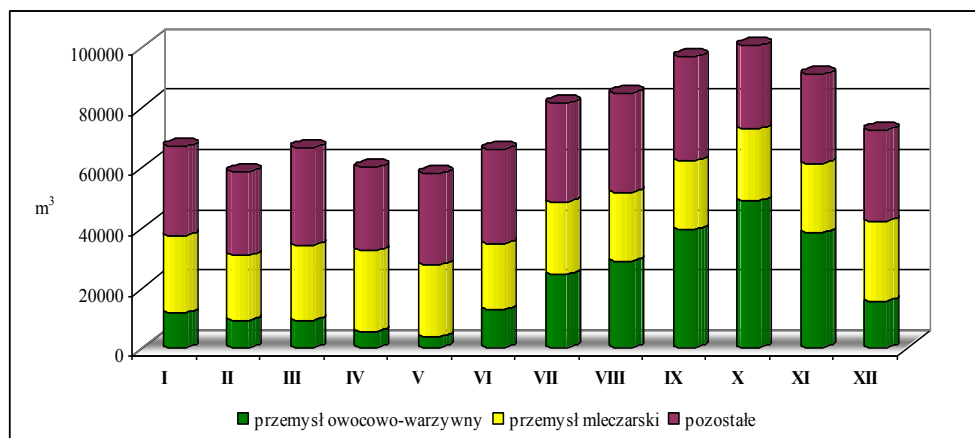
Tabela 1. Objętość ścieków oczyszczonych, ilość osadu, piasku i skra-tek w oczyszczalni ścieków w Siemiatyczach w latach 2006-2013

Rok	Objętość ścieków oczyszczonych	Ilość osadu		Ilość piasku	Ilość skra-tek
	[m ³]	[t s. m.]	[t]	[t]	[t]
2006	1031900	922	5123	12,0	12,0
2007	1131900	1168	6489	11,0	11,0
2008	1158000	1309	6415	10,5	10,5
2009	1102800	1388	5570	12,8	10,1
2010	1221000	1022	4960	13,0	10,2
2011	1256000	1042	4740	13,2	13,6
2012	1160000	1015	4740	14,6	12,8
2013	1090746	995	4560	11,8	11,3
średnio	1144043	1108	5325	12,4	11,4

Roczna objętość ścieków komunalnych w oczyszczalni w Siemiatyczach na przestrzeni lat 2006-2013 była zbliżona (tab. 1). Największą objętość ścieków, wynoszącą

1256 tys. m³, odnotowano w 2011 roku, natomiast najmniejszą, niespełna 1032 tys. m³ w 2006 roku. Ilość osadu zmieniała się w zakresie od 922 t s.m. w 2006 roku do 1388 t s.m. w 2009 roku. Ilość odpadów tj.: piasek i skratki była zbliżona na przestrzeni lat i wahała się od 10,5 t w 2008 roku do 14,6 t w 2012 roku piasku oraz od 10,1 t w 2009 roku do 13,6 t w 2011 roku skratek.

Na rysunku 8 przedstawiono udział objętościowy ścieków przemysłowych w ściekach komunalnych dopływających do oczyszczalni ścieków w poszczególnych miesiącach 2013 roku.



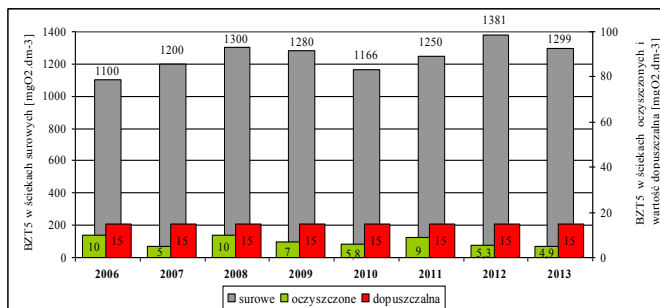
Rys. 8. Objętość ścieków dopływających do oczyszczalni w Siemiatyczach w poszczególnych miesiącach 2013 roku

Rysunek 8 pokazuje zmienny udział objętościowy ścieków z przemysłu owocowo-warzywnego w poszczególnych miesiącach roku. Najmniejszą objętość tych ścieków, stanowiącą 3548 m³ odnotowano w maju, natomiast największa objętość wynosząca 48553 m³ dopływa do oczyszczalni w październiku. Znaczny wzrost objętości ścieków z przemysłu owocowo-warzywnego obserwowany jest od lipca do listopada. Ma to związek z sezonową pracą tego typu zakładów. Objętość ścieków z przemysłu mleczarskiego, na przestrzeni roku, jest zbliżona. Najmniejszą, wynoszącą 21591 m³ zanotowano w lutym, co jest powiązane z obniżoną produkcją mleka w okresie zimowym. Największą (26670 m³) w grudniu, spowodowaną zwiększonym wyrobem produktów mlecznych w okresie przedświątecznym. Objętość ścieków bytowych zmieniała się w zakresie od 27554 m³ (kwiecień) do 34418 m³ (wrzesień).

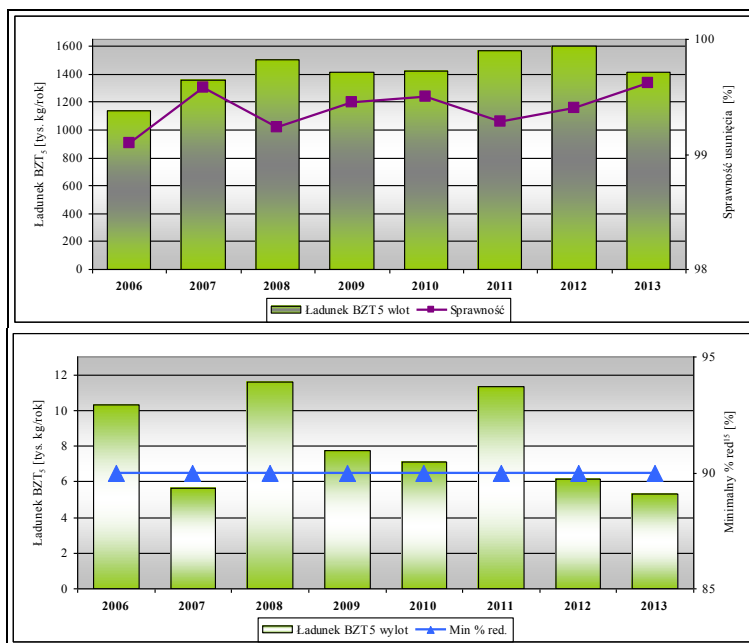
3. ZMIENNOŚĆ JAKOŚCIOWA ŚCIEKÓW

3.1. WARTOŚĆ I ŁADUNEK BZT₅ W ŚCIEKACH SUROWYCH I OCZYSZCZONYCH

Zakres zmian średniej rocznej wartości BZT₅ w ściekach surowych i oczyszczonych w oczyszczalni w Siemiatyczach w latach 2006-2013 przedstawiono na rysunku 9.



Rys. 9. Średnia roczna wartość BZT₅ w ściekach surowych i oczyszczonych w latach 2006-2013 oraz wartość dopuszczalna tego parametru w odplywie



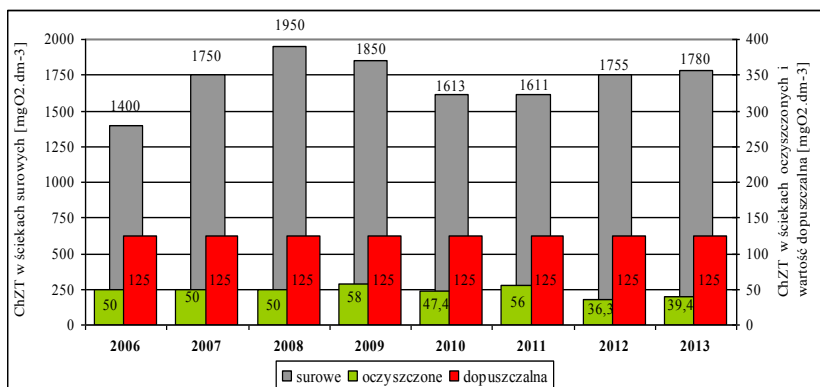
Rys. 10. Roczny ładunek BZT₅ w ściekach surowych i oczyszczonych w latach 2006-2013 oraz wymagana i rzeczywista sprawność usunięcia tego parametru

Średnia roczna wartość BZT_5 w ściekach komunalnych dopływających do oczyszczalni wahała się od 1100 do 1381 $mgO_2 \cdot dm^{-3}$, natomiast w ściekach oczyszczonych zmieniała się w zakresie 4,9-10 $mgO_2 \cdot dm^{-3}$.

Maksymalny roczny ładunek BZT_5 w ściekach surowych wynoszący 1602 tys. kg odnotowano w 2012 roku, natomiast największą sprawność usunięcia zanieczyszczeń charakteryzowanych tym wskaźnikiem odnotowano w 2007 i 2013 roku (rys. 10).

3.2. WARTOŚĆ I ŁADUNEK CHZT W ŚCIEKACH SUROWYCH I OCZYSZCZONYCH

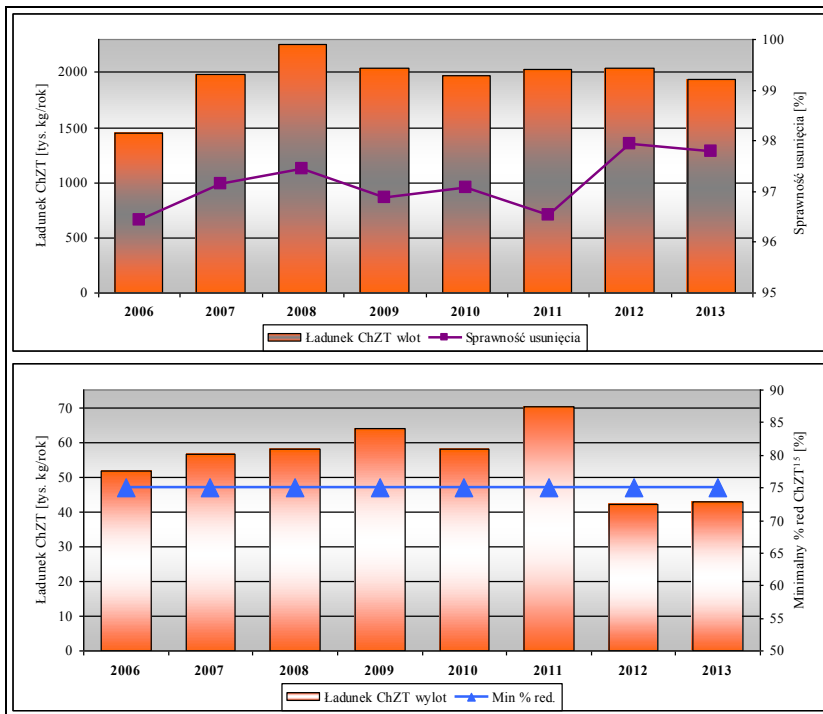
Na rysunku 11 przedstawiono zmiany średniej rocznej wartości ChZT w ściekach surowych i oczyszczonych w oczyszczalni w Siemiatyczach w latach 2006-2013 oraz wartość dopuszczalną tego parametru w ściekach.



Rys. 11. ChZT w ściekach surowych i oczyszczonych w latach 2006-2013 oraz wartość dopuszczalną tego parametru

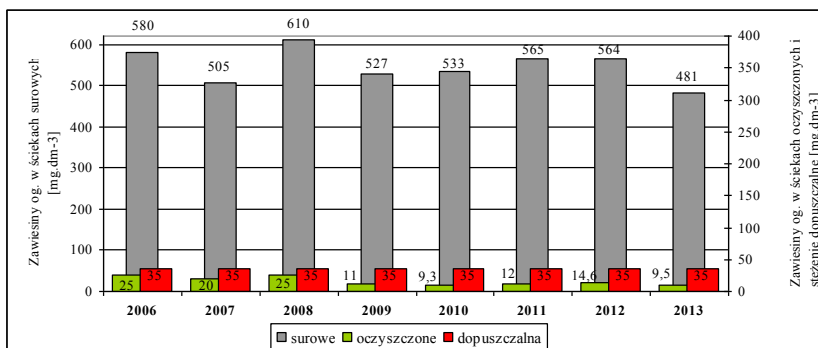
Najwyższą średnią roczną wartość ChZT ($1950 mgO_2 \cdot dm^{-3}$) w ściekach surowych w oczyszczalni w Siemiatyczach odnotowano w 2008 roku, natomiast najniższą ($1400 mgO_2 \cdot dm^{-3}$) w 2006 roku. Jakość ścieków oczyszczonych pod względem tego parametru była zbliżona, jednak najniższe średnie roczne wartości ChZT w odpływie odnotowano w 2012 i 2013 roku.

Najwyższy ładunek ChZT w ściekach surowych odnotowano w 2008 roku, natomiast najmniejszy w 2006 roku (rys. 12). W latach 2009-2013 ładunek był bardzo zbliżony i wynosił około 2000000 kg/rok. W roku 2012 i 2013 zaobserwowano spadek ładunku ChZT w ściekach oczyszczonych, do 42000 kg/rok. Najwyższą sprawność usunięcia zanieczyszczeń charakteryzowanych za pomocą wskaźnika ChZT, na poziomie 97,92%, odnotowano w 2012 roku.



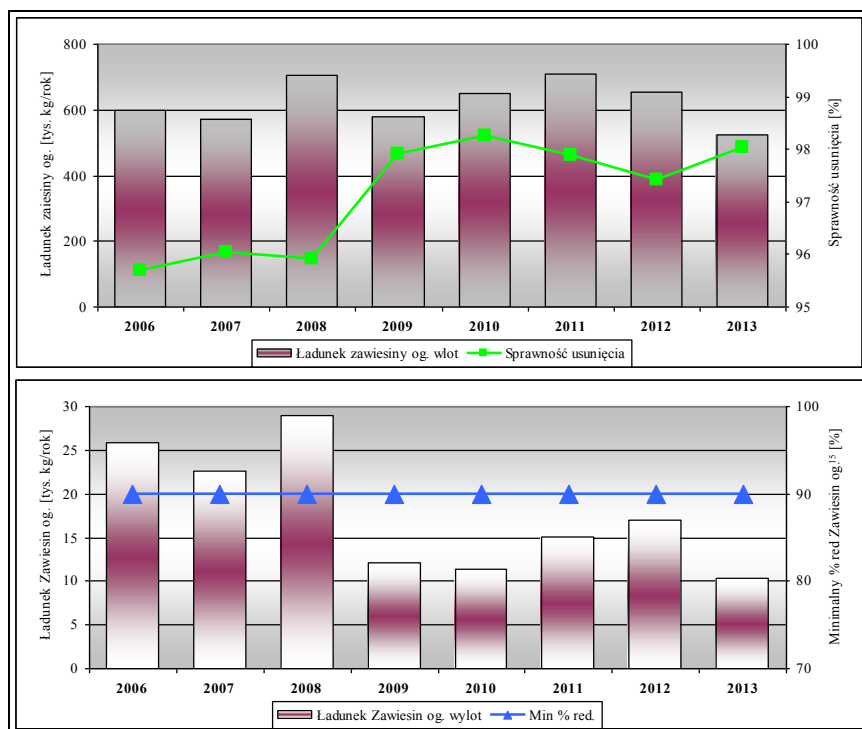
Rys. 12. Roczny ładunek BZT₅ w ściekach surowych i oczyszczonych w latach 2006-2013 oraz wymagana i rzeczywista sprawność usunięcia tego parametru

3.3. STĘŻENIE I ŁADUNEK ZAWIESIN OGÓLNYCH W ŚCIEKACH SUROWYCH I OCZYSZCZONYCH



Rys. 13. Zawiesiny ogólne w ściekach surowych i oczyszczonych w latach 2006-2013 oraz stężenie dopuszczalne tego parametru w odpływie

Średnie roczne stężenie zawiesin ogólnych w ściekach komunalnych dopływających do oczyszczalni wahało się od $481 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w 2013 roku do $610 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w 2008 roku, natomiast w ściekach oczyszczonych zmieniało się w zakresie 9,3 (rok 2010) - $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (2006 i 2008 rok). Maksymalny roczny ładunek zawiesin ogólnych w ściekach surowych wynoszący blisko 710 tys. kg odnotowano w 2011 roku, natomiast największą sprawność ich usunięcia, przekraczającą 98% w 2010 i 2013 roku (rys. 14).

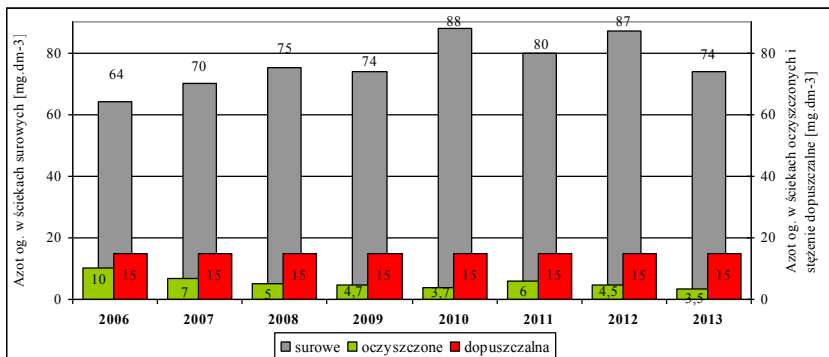


Rys. 14. Roczny ładunek zawiesin ogólnych w ściekach surowych i oczyszczonych w latach 2006-2013 oraz wymagana i rzeczywista sprawność usunięcia tego parametru

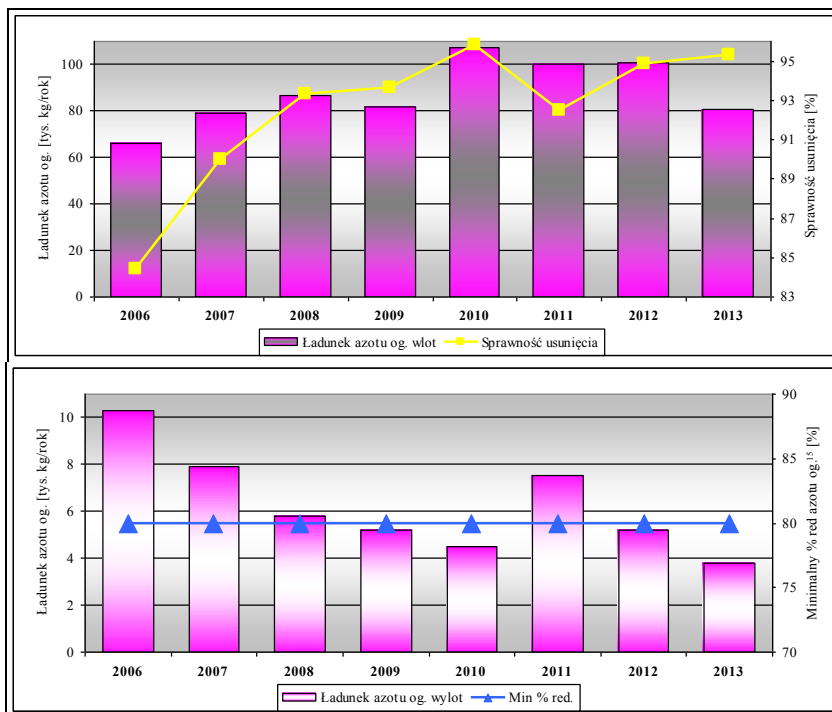
3.4. STĘŻENIE I ŁADUNEK AZOTU OGÓLNEGO W ŚCIEKACH SUROWYCH I OCZYSZCZONYCH

Na rysunku 15 przedstawiono zmiany średniego rocznego stężenia azotu ogólnego w ściekach surowych i oczyszczonych w oczyszczalni w Siemiatyczach w latach 2006-2013. Największe średnie roczne stężenie azotu ogólnego w ściekach surowych, przekraczające $85 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, odnotowano w 2010 i 2012 roku. Najwięcej azotu ogólnego

nego odprowadzono ze ściekami oczyszczonymi 2006 roku (średnio $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), natomiast najmniej, średnio $3,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, w 2013 roku.



Rys. 15. Azot ogólny w ściekach surowych i oczyszczonych w latach 2006-2013 oraz stężenie dopuszczalne tego parametru w odplywie

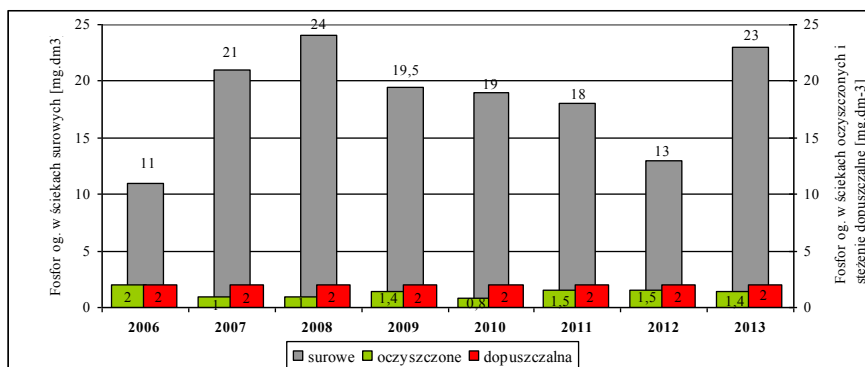


Rys. 16. Roczny ładunek azotu ogólnego w ściekach surowych i oczyszczonych w latach 2006-2013 oraz wymagana i rzeczywista sprawność usunięcia tego parametru

Ładunek azotu ogólnego doprowadzony do oczyszczalni w Siemiatyczach w 2010 roku przekroczył 107000 kg i był największym odnotowanym w ciągu analizowanego ośmiolecia (rysunek 16). Efektywność usuwania tego zanieczyszczenia w w/w roku była także największa, co spowodowało jego obniżenie do 4500 kg w odpływie. Najniższy średni roczny ładunek azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych, na poziomie 3817 kg/rok odnotowano w 2013 roku.

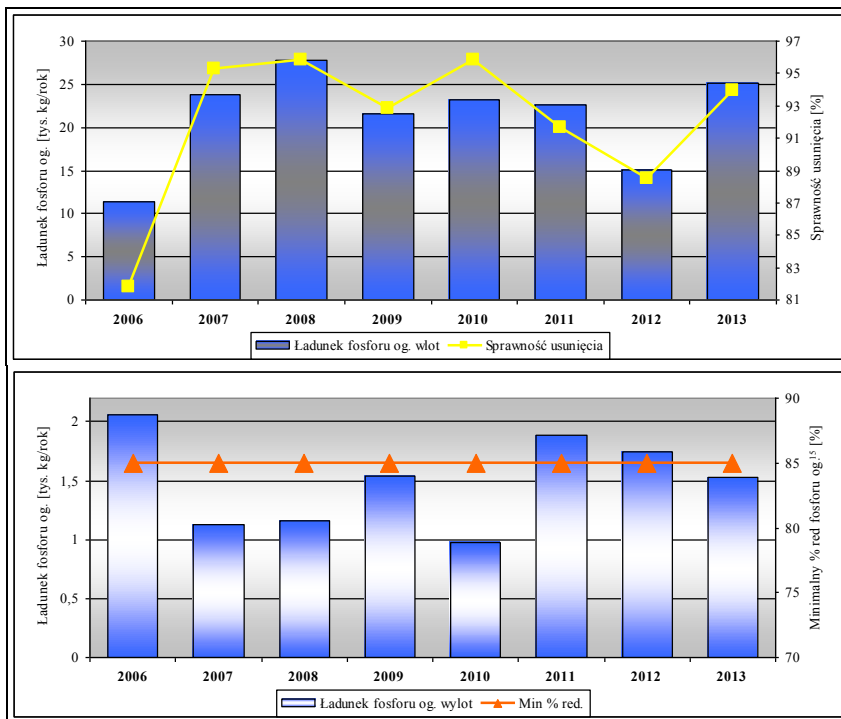
3.5. STĘŻENIE FOSFORU OGÓLNEGO W ŚCIEKACH SUROWYCH I OCZYSZCZONYCH

Na rysunku 17 przedstawiono zmiany średniego rocznego stężenia fosforu ogólnego w ściekach surowych i oczyszczonych w oczyszczalni w Siemiatyczach w latach 2006-2013.



Rys. 17. Fosfor ogólny w ściekach surowych i oczyszczonych w latach 2006-2013 oraz stężenie dopuszczalne tego parametru w odpływie

Największe średnie roczne stężenie fosforu ogólnego w ściekach surowych wyniosło 24 mg·dm⁻³ w 2008 roku, nieco mniejsze - 23 mg·dm⁻³ w 2013 roku. Biorąc pod uwagę ładunek fosforu ogólnego (rys. 18), sięgał on ponad 27700 kg/rok w 2008 i ponad 25000 kg/rok w 2013 roku. Największą sprawność usuwania tego zanieczyszczenia, przekraczającą 95%, odnotowano w 2007, 2008 i 2010 roku, najniższą, niepełną 82%, w 2006 roku.



Rys. 18. Roczny ładunek fosforu ogólnego w ściekach surowych i oczyszczonych w latach 2006-2013 oraz wymagana i rzeczywista sprawność usunięcia tego parametru

4. PODSUMOWANIE

Analiza wielkości natężenia dopływu oraz wyników badań ilościowych i jakościowych ścieków z oczyszczalni w Siemiatyczach, w latach 2006-2013, pozwoliła na sformułowanie następujących wniosków:

1. Rocznie do obiektu dopływa średnio 1144 tys. m³ ścieków komunalnych, a proces technologiczny ich mechaniczno-biologicznego oczyszczania generuje średnio 1108 t s. m. osadu, 12,4 t piasku i 11,4 t skrutek.
2. Udział objętościowy ścieków przemysłowych w ściekach komunalnych jest znaczący. Ścieki z zakładu przetwórstwa owoców i warzyw oraz mleczarni stanowią średnio aż 2/3 objętości ścieków surowych. Obserwowane są znaczne wahania sezonowe udziału ścieków przemysłowych w ściekach komunalnych. W okresie od lipca do października wzrasta on średnio o 50% w stosunku do pozostałej części roku.

3. Nie odnotowano wpływu zmian linii technologicznych i produkcyjnych funkcjonujących zakładów przemysłowych na jakość ścieków dopływających do oczyszczalni w okresie analizowanego ośmiolecia.
4. Oczyszczalnia ścieków w Siemiatyczach spełnia wytyczne Rozporządzenia Ministra Środowiska z 24 lipca 2006, nowelizowanego w 2009 roku, oraz pozwolenia wodno-prawnego. Parametry ścieków oczyszczonych są niższe od dopuszczalnych wartości oraz charakteryzują się znaczną stabilnością uzyskiwanych efektów oczyszczania.

Artykuł jest wynikiem realizacji pracy statutowej KTwiOŚ Politechniki Białostockiej

Podziękowania pracownikom Zakładu Wodociągów i Kanalizacji Przedsiębiorstwa Komunalnego w Siemiatyczach, a w szczególności Pani Krystynie Kosińskiej za pomoc w realizacji badań.

LITERATURA

- [1] CIEĆKO Z., ŻOŁNOWSKI A. C., ŁOPIEŃSKI W.: *Oddziaływanie surowych ścieków z zakładu przetwórstwa owoców i warzyw na plonowanie i skład chemiczny runi łąkowej*. Zesz. Prob. Post. Nauk Roln., 512, 71-77, 2006.
- [2] BUCZAK B.: *Oczyszczanie ścieków mleczarskich z uwzględnieniem usuwania azotu-mity i rzeczywistość*, III Konferencja Naukowo-Techniczna. Woda i ścieki w przemyśle spożywczym. Białystok, 2010.
- [3] DEMIREL B., YENIGUN O., ONAY T. T.: *Anaerobic treatment of dairy wastewater : a review*. Proc. Biochem. 40, 2583-2595, 2005.
- [4] JANCZUKOWICZ W., ZIELIŃSKI M., DĘBOWSKI M.: *Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production*. Biores. Techn., 99, 4199-4205, 2008.
- [5] KALINOWSKA E., BONAR G., DUMA J.: *Zasady i praktyka oczyszczania ścieków*. LEM TECH Konsulting, Kraków, 2008.
- [6] MIKSCH K.: *Biotechnologia ścieków*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000.
- [7] *Najlepsze Dostępne Techniki (BAT), wytyczne dla branży spożywczej*. Ministerstwo Środowiska, Warszawa, 2004.
- [8] NECZAJ E., KACPRZAK M., KAMIZELA T., LACH J., OKONIEWSKA E.: *Sequencing batch reactor system for the co-treatment of landfill leachate and dairy wastewater*. Desalination, 222, 404-409, 2008.
- [9] PIASKOWSKI K., KOŁACZ K.: *Zmienność ilościowo-jakościowa ścieków surowych w oczyszczalni ścieków komunalnych*. Forum Eksploatatora, 3/2011, 54, 62-69, 2011.
- [10] *Rozporządzenie Ministra Środowiska z 24 lipca 2006 roku, w sprawie warunków jakie należy spełnić przy odprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, nowelizowane 28 stycznia 2009*.
- [11] SOROKO M.: *Caloroczne oczyszczanie ścieków z przetwórstwa owocowo-warzywnego w złożu hydrofitowym*. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie, 11, 1(33), 289-298, 2011.
- [12] STRUK-SOKOŁOWSKA J.: *Wpływ modernizacji oczyszczalni ścieków na frakcje ChZT oraz sprawność procesu oczyszczania*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 6, 273-276, 2012.

- [13] STRUK-SOKOŁOWSKA J.: *Wpływ ścieków mleczarskich na frakcje ChZT ścieków komunalnych*, Inżynieria Ekologiczna, 24, 130-144, 2011.
- [14] STRUK-SOKOŁOWSKA J., IGNATOWICZ K.: *Współoczyszczanie ścieków komunalnych i mleczarskich w oczyszczalniach typu SBR*. Rocznik Ochrony Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 1881-1898, 2013.
- [15] WOJNICZ M., ANIELAK A. M.: *Badania nad możliwością oczyszczania ścieków przemysłu mleczarskiego w systemie SBR z wykorzystaniem zeolitu naturalnego*, [w:] *Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych*, Oficyna Wyd. Uniwersytetu Zielonogórskiego, 2, 133-142, Zielona Góra, 2008.

ASSESSMENT OF THE EFFICIENCY OF WWTP IN SIEMIATYCZE

The article presents an assessment of the efficiency of wastewater treatment plant with a continuous flow, located in eastern Poland, in the southern part of the Podlasie. The object was chosen because of the significant seasonal variations of wastewater resulting from a dominant share of industrial wastewater in months IX - XI. This paper describes the technology of wastewater treatment and the volume flow. Made the analysis of the results of qualitative research such as: pH, BOD₅, COD, suspended solids, total nitrogen and total phosphorus based on data collected in the years 2006-2013. The efficiency of the purification process were calculated on the basis of test results. Average values BOD₅ and COD in raw wastewater greatly exceed the size reported in the literature for municipal wastewater. WWTP in Siemiatycze achieves very good results in the treatment of wastewater, both in months with predominantly industrial wastewater and without their significant participation.

*słowa kluczowe: ścieki, materia organiczna,
frakcje ChZT, biodegradowalność,
zanieczyszczenia, oczyszczalnia ścieków*

Joanna STRUK-SOKOŁOWSKA*

SPECJACJA MATERII ORGANICZNEJ ZA POMOCĄ CHZT W ŚCIEKACH NA WYBRANYM PRZYKŁADZIE

W artykule opisano metodę charakterystyki zanieczyszczeń organicznych w ściekach, uwzględniając ich podział na związki biodegradowalne oraz niepodatne na biologiczny rozkład. Dodatkowo zaprezentowano proces mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków w Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Hajnówce. Obiekt znajduje się w północno-wschodniej Polsce. Dopływają do niego ścieki komunalne, w których skład wchodzi ścieki przemysłowe: mleczarskie oraz z zakładu produkcji węgla drzewnego. W pracy dokonano analizy wyników badań jakościowych ścieków surowych i oczyszczonych. Na ich podstawie obliczono sprawność usuwania zanieczyszczeń tj.: zawiesina ogólna, azot i fosfor ogólny oraz zanieczyszczeń organicznych charakteryzowanych za pomocą wskaźników BZT₅ i ChZT. Charakterystykę ścieków poszerzono o frakcje ChZT, obliczone na podstawie wyników badań własnych autorki. Specjacji materii organicznej dokonano w próbkach ścieków surowych, po mechanicznym oczyszczaniu oraz po mechaniczno-biologicznym oczyszczaniu. Uzyskane wartości frakcji ChZT oraz ich procentowe udziały porównano z wynikami badań prezentowanymi w literaturze.

1. WPROWADZENIE

W biologicznym oczyszczaniu ścieków z usuwaniem związków biogenych niezbędne jest zapewnienie mikroorganizmom osadu czynnego warunków do ich prawidłowego metabolizmu. Stosunek C:N:P, powinien wynosić około 20:4:1 [9]. Wysokoefektywne procesy oczyszczania ścieków wymagają obecności węgla organicznego w postaci substratów biodegradowalnych lub łatwo hydrolizującej substancji organicznej. Związki organiczne wykorzystywane w procesach denitryfikacji oraz zwiększonego biologicznego usuwania fosforu (EBPR) najczęściej pochodzą bezpośrednio

* Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska, 15-351 Białystok ul. Wiejska 45A

z oczyszczanych ścieków czyli tzw. wewnętrznego źródła węgla. Jednak często w oczyszczanych ściekach, stosunek ilości węgla do azotanów (V) i fosforanów nie jest wystarczający dla efektywnego przebiegu procesu oczyszczania [10].

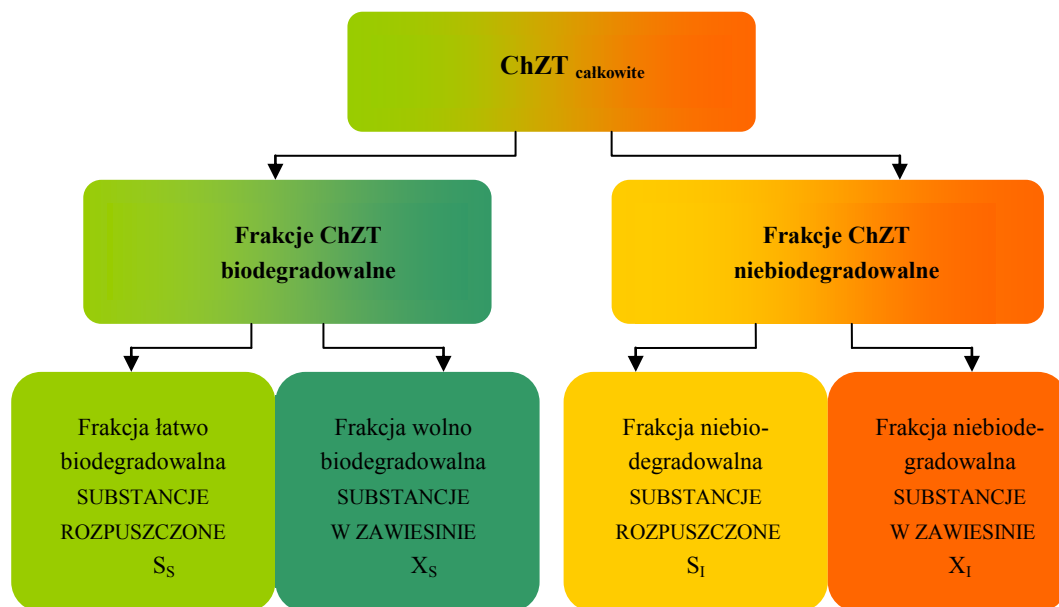
Złożoność procesów biochemicznych w zintegrowanym usuwaniu zanieczyszczeń ze ścieków, wymusza wykorzystywanie symulacji komputerowych i modeli matematycznych w projektowaniu, eksploatacji i optymalizacji procesów biologicznego oczyszczania ścieków [12]. Do przeprowadzenia kalibracji i symulacji (stanu ustalonego i dynamicznej) części biologicznej oczyszczalni ścieków niezbędne jest poznanie charakterystyki oczyszczanych w niej ścieków. Znajomość składu substratów w ściekach, oraz udziału poszczególnych grup związków organicznych, pozwala na zaprojektowanie i eksploataowanie reaktorów biologicznych, tak aby stworzyć najlepsze warunki dla realizacji odpowiednich procesów jednostkowych, zapewniających oczekiwane efekty ich oczyszczania [11].

Do parametrów charakteryzujących substancje organiczne w ściekach powszechnie zaliczane są wskaźniki, tj.: biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT_5), chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT), ogólny węgiel organiczny (OWO). BZT_5 informuje jednak jedynie o zanieczyszczeniach łatwo biodegradowalnych. Nie pozwala na ocenę zanieczyszczeń niebiodegradowalnych. Natomiast chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) określa związki organiczne biologicznie rozkładalne oraz związki niebiodegradowalne w ściekach. Żaden z powyższych parametrów nie obrazuje jednak udziału poszczególnych form substancji organicznej w ściekach z podziałem na substancje rozpuszczone i w zawiesinie. Udział poszczególnych form materii organicznej w ściekach, najczęściej opisuje się przez frakcjonowanie ChZT [7]. Umożliwia ono określenie tych form z dodatkowym uwzględnieniem biodegradowalności i braku podatności na biologiczny rozkład. Podział całkowitego ChZT na frakcje przedstawiono na rysunku 1. Fizyczno-chemiczna metoda wyznaczania udziału frakcji w całkowitym ChZT ścieków opiera się na rozdziale przez wirowanie, filtrację i mikrofiltrację [13] lub filtrację, mikrofiltrację, koagulację, sedymentację i wirowanie [3, 4].

2. CHARAKTERYSTYKA FRAKCJI CHZT

W całkowitym ChZT ścieków wyróżnia się frakcje biodegradowalne oraz frakcje nie podlegające biologicznemu rozkładowi [16]. Udział frakcji biodegradowalnych (S_s i X_s) ulega zmianie pod wpływem działania mikroorganizmów i ma duży wpływ na dynamiczne zachowanie procesu (np.: zapotrzebowanie tlenu). Frakcje te mają główne znaczenie w projektowaniu systemów biologicznego usuwania azotu i fosforu [6]. Frakcję rozpuszczoną (S_s) stanowią substancje bezpośrednio przyswajane przez mikroorganizmy, metabolizowane dla potrzeb syntezy i pozyskiwania energii. Natomiast frakcja zawieszinowa (X_s) przed sorpcją i wykorzystaniem wymaga rozbicia

przez enzymy zewnątrzkomórkowe. Natomiast frakcje niebiodegradowalne (S_I i X_I) nie podlegają zmianom pod wpływem różnych rodzajów bakterii o specyficznych wymaganiach. W procesie osadu czynnego stężenie frakcji rozpuszczonej (S_I) w odpływie z reaktorów jest równe stężeniu w dopływie. Natomiast frakcja w zawieszynie (X_I) może gromadzić się w systemie, w wyniku wbudowywania w biomasę. Przy długim wieku osadu frakcja ta może stanowić znaczną część stężenia suchej masy osadu czynnego [4].



Rys. 1. Podział ChZT całkowitego na frakcje [3, 4, 9]

Podział ChZT całkowitego ścieków na frakcje związków organicznych obrazuje wzór [6, 9, 11, 13, 16, 17]:

$$\text{ChZT} = S_S + S_I + X_S + X_I \quad (1)$$

gdzie:

S_S – frakcja związków rozpuszczonych, łatwo biodegradowalnych,

S_I – frakcja związków rozpuszczonych, nie ulegających biologicznemu rozkładowi (inertnych),

X_S – frakcja związków w zawieszynie biologicznie wolno rozkładalnych,

X_I – frakcja związków w zawieszynie biologicznie nierozkładalnych (inertnych)

3. CEL I OBIEKT BADAŃ

Celem badań było określenie podatności ścieków surowych oraz mechanicznie oczyszczonych na biodegradację, poprzez wyznaczenie frakcji ChZT oraz ich udziałów procentowych w całkowitym ChZT ścieków. Specjacji materii organicznej za pomocą ChZT dokonano również w próbkach ścieków oczyszczonych, co miało na celu ustalenie składu ścieków po procesie mechaniczno-biologicznego oczyszczania.

Oczyszczalnia ścieków w Hajnówce została oddana do użytku w latach 90 ubiegłego stulecia. Maksymalna dobową przepustowość oczyszczalni wynosi 6600 m³. Rzeczywista ilość ścieków dopływających do oczyszczalni to 4800 m³·d⁻¹. Równoważna liczba mieszkańców (RLM) dla obiektu wynosi 38800. Do obiektu dopływają ścieki bytowe oraz przemysłowe m.in. z zakładów: przetwórstwa mleka oraz produkcji węgla drzewnego. Ścieki mleczarskie z Okręgowej Spółdzielni Mleczarskiej w Hajnówce dopływają do napowietrzanego zbiornika uśredniająco – retencyjnego, skąd tłoczone są na oczyszczalnię ścieków [2]. Schemat technologiczny obiektu przedstawiono na rysunku 2.

Ścieki surowe z kanalizacji miejskiej tłoczone są do komory rozprężnej oraz są dowożone taborem asenizacyjnym w ilości 10150 m³·rok⁻¹ do punktu zlewnego zlokalizowanego na terenie oczyszczalni ścieków. Stację mechanicznego oczyszczania ścieków stanowi zblokowane urządzenie typu Rotomat Huber Ro2/1000/3. W jego skład wchodzi: sito bębnowe o średnicy 1000 mm i prześwicie otworów 2 mm, piaskownik przedmuchiwany z płuczką piasku RoSF4tC, separator tłuszczów, prasa do odwadniania skrutek z układem irga oraz panelu sterowania i automatyki. Średnia przepustowość urządzenia wynosi 120 l·s⁻¹.

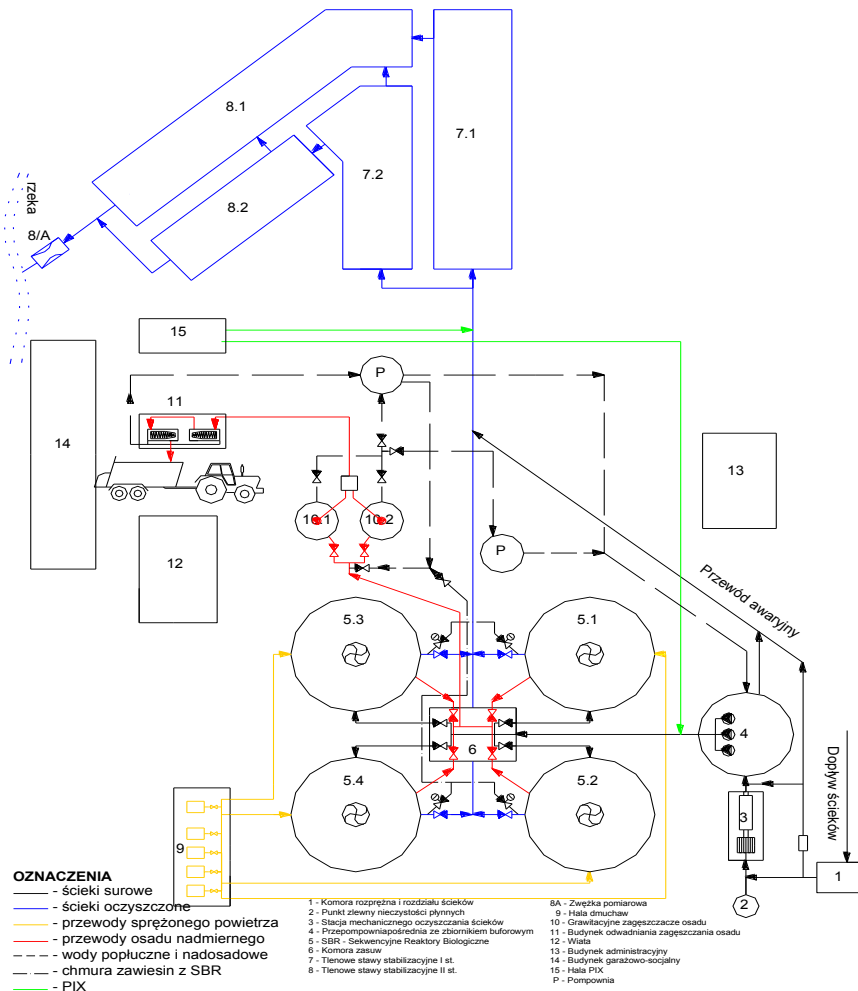
Mechanicznie oczyszczone ścieki dopływają do przepompowni pośredniej ze zbiornikiem buforowym. Jest to zbiornik żelbetowy zamknięty o średnicy 14 m i głębokości całkowitej 5,8 m. Pojemność robocza zbiornika wynosi 615 m³. Ścieki dopływają do przepompowni przewodem grawitacyjnym Ø 400 mm, skąd tłoczone są do komór sekwencyjnych biologicznych reaktorów (SBR).

Proces oczyszczania biologicznego prowadzony jest w układzie cyklicznym, w 4 komorach cylindrycznych o średnicy 17 m, wysokości czynnej 6 m, pojemności czynnej 1361 m³. Wysokość spustowa SBR wynosi 3,7 m, natomiast współczynnik dekantacji kształtuje się na poziomie 0,38. Początkowo komory SBR wyposażone były w ruszty napowietrzające, drobnopęcherzykowe, które wymieniono na mieszałki hiperboloidalne. Czas trwania pojedynczego cyklu wynosi 8 godzin i obejmuje: anaerobową fazę defosfatacji, aerobową fazę utleniania związków węgla organicznego i nityfikacji, anoksyczną fazę denityfikacji, sedymentację osadu czynnego (z okresowym spustem osadu nadmiernego) i dekantację ścieków oczyszczonych. Warunki tlenowe zmieniają się w zakresie 0-2 gO₂·m⁻³. Istnieje możliwość dozowania PIX na kanale spustowym ścieków oczyszczonych. Sklarowane ścieki odprowadzane są do dwustopniowych, tlenowych stawów stabilizacyjnych. Odbiornikiem ścieków oczysz-

czonych jest rzeka Leśna Prawa. Osad nadmierny ustabilizowany tlenowo jest odprowadzany do zagęszczaczy grawitacyjnych o średnicy 4,5 m, wysokości 4 m i pojemności 50 m³, a następnie zagęszczany wirówką i higienizowany wapnem przed finalnym rolniczym wykorzystaniem [14].

W 2012 roku w oczyszczalni ścieków w Hajnówce rozpoczęto kilkietapową mo-

SCHEMAT TECHNOLOGICZNY OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW W HAJNÓWCE



Rys. 2. Schemat technologiczny oczyszczalni ścieków w Hajnówce

4. METODYKA BADAŃ

Analizy fizyczno-chemiczne ścieków przeprowadzono latem 2013 roku. Badania prowadzono w próbkach ścieków surowych i oczyszczonych. Dokonano 6 poborów próbek ścieków i oznaczono w nich BZT₅, ChZT, azot ogólny, fosfor ogólny i zawiesiny ogólne. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono sprawność usuwania zanieczyszczeń. Podane w tabeli 1 wartości statystyki opisowej parametrów oraz sprawności oczyszczania ścieków są średnią z uzyskanych wyników.

W celu obliczenia wartości frakcji ChZT, a następnie ich udziałów procentowych przeprowadzono analizy w próbkach ścieków: surowych (wlot), po oczyszczeniu mechanicznym oraz oczyszczonych (wylot). Metodyka wyznaczania frakcji ChZT w ściekach została opracowana na podstawie ATV-A131 [15].

Organiczne zanieczyszczenia rozpuszczone obliczono na podstawie [13, 17]:

$$S_{\text{ChZT}} = S_s + S_1 [\text{mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}] \quad (2)$$

gdzie:

S_s – frakcja zw. rozpuszczonych, łatwo biodegradowalnych,

S_1 – frakcja zw. rozpuszczonych, nie ulegających biologicznemu rozkładowi.

W celu określenia S_{ChZT} – oznaczono ChZT ścieków surowych po procesie wirowania i filtracji. Określenie frakcji rozpuszczonej biologicznie nierozkładalnej S_1 polegało na oznaczeniu ChZT próbki ścieków oczyszczonych sączonych.

Frakcja związków rozpuszczonych łatwo biodegradowalnych S_s wyznaczona została z różnicy:

$$S_s = S_{\text{ChZT}} - S_1 [\text{mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}] \quad (3)$$

Frakcję zanieczyszczeń w zawieszynie biologicznie wolno rozkładalnych X_s wyznaczono z równania:

$$X_s = \text{BZT}_C - S_s [\text{mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}] \quad (4)$$

gdzie:

BZT_c – BZT całkowite,

S_s - frakcja zw. rozpuszczonych, łatwo biodegradowalnych.

BZT całkowite obliczono na podstawie oznaczonego doświadczalnie BZT₅ ścieków. Kinetyka pierwszej fazy rozkładu BZT, opisana równaniem reakcji I rzędu:

$$\text{BZT}_t = \text{BZT}_c (1 - 10^{-k \cdot t}) \text{ [mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}] \quad (5)$$

gdzie:

BZT_t – zapotrzebowanie tlenu po czasie t ,

k – stała szybkości reakcji, d^{-1} , dla substancji zawartych w ściekach bytowych mieści się w przedziale 0,1-0,3/d, przyjmuje się, że średnia jej wartość wynosi 0,23/d [5],

BZT_c – zapotrzebowanie całkowite tlenu dla I fazy rozkładu [8].

Przyjmując $t = 5$ [d] oraz $k = 0,23$ [d^{-1}] uzyskano uproszczony wzór:

$$\text{BZT}_c = \text{BZT}_5 / 0,6 \text{ [mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}] \quad (6)$$

Całkowite stężenie substancji organicznych w zawieszynie określono na podstawie zależności podanej w wytycznych ATV-131 [15]:

$$X_I = A \cdot X_{\text{ChZT}}, \text{ [mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}] \quad (7)$$

gdzie:

X_{ChZT} -całkowite stężenie substancji organicznych w zawieszynie $X_{\text{ChZT}} = X_s + X_I$

A – współczynnik zmieniający się w zakresie od 0,2 do 0,35 w zależności od rodzaju ścieków, względnie czasu zatrzymania ścieków w osadniku wstępnym, dla badanych ścieków przyjęto $A = 0,25$, dlatego:

$$X_I = 0,25 \cdot X_{\text{ChZT}} \text{ [mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}] \quad (8)$$

Podstawiając do równania powyższe zależności stężenie substancji organicznych w zawieszynie obliczono na podstawie:

$$X_{\text{ChZT}} = X_s / 0,75 \text{ [mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}] \quad (9)$$

Frację biologicznie nierozkładalną w zawieszynie X_I określono z różnicy uzyskanych wartości X_{ChZT} i X_s :

$$X_I = X_{\text{ChZT}} - X_s \text{ [mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}] \quad (10)$$

5. WYNIKI BADAŃ

Ścieki dopływające do oczyszczalni w Hajnówce charakteryzują się wysokimi wartościami wskaźników zanieczyszczeń oraz nierównomiernym składem jakościowym. Wpływa na to znaczny udział ścieków przemysłowych. Wartości statystyki opisowej parametrów oraz sprawność oczyszczania ścieków w Hajnówce podano w tabeli 1.

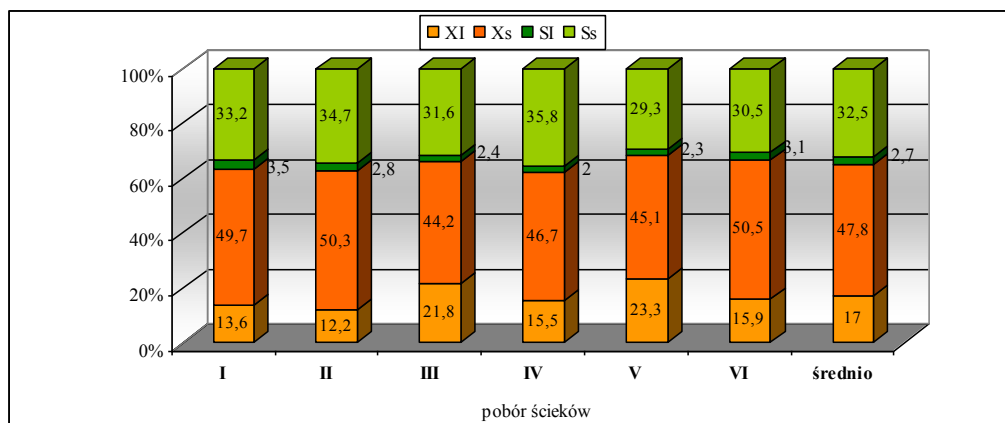
Tabela 1. Wartości statystyki opisowej parametrów oraz sprawności oczyszczania ścieków w Hajnówce

Statystyki	Analizowane parametry									
	BZT ₅		ChZT		Zog		Nog		Pog	
	mgO ₂ ·dm ⁻³		mgO ₂ ·dm ⁻³		mg·dm ⁻³		mgN·dm ⁻³		mgP·dm ⁻³	
	ścieki		ścieki		ścieki		ścieki		ścieki	
	wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot
Średnio	378,3	3,2	863,7	34,2	376,7	5,0	79,7	5,7	15,4	0,7
Min.	250,0	2,0	685,0	30,0	270,0	2,5	65,5	2,9	11,0	0,3
Max.	500,0	5,0	981,0	44,0	490,0	7,2	98,0	9,9	20,1	1,6
Mediana	390,0	3,0	911,0	31,5	350,0	5,4	77,1	5,4	15,0	0,6
Odch. stan.	108,5	1,0	127,4	5,7	89,1	1,8	14,7	2,3	3,6	0,5
Statystyki	Sprawność usunięcia									
	%									
	BZT ₅		ChZT		Zog		Nog		Pog	
Średnio	99,2		95,9		98,6		92,8		94,5	
Min.	98,8		93,6		97,9		89,5		86,9	
Max.	99,4		96,9		99,5		97,0		98,1	
Mediana	99,2		96,4		98,6		92,5		97,0	
Odch. stan.	0,2		1,2		0,7		2,5		4,8	

Wartość BZT₅ ścieków dopływających do oczyszczalni w Hajnówce w analizowanym okresie wahała się od 250 do 500 mgO₂·dm⁻³. Sprawność usunięcia zanieczyszczeń, charakteryzowanych tym parametrem, w cyklach badawczych prowadzonych w 2013 roku, mieściła się w zakresie od 98,8 do 99,4% (średnio 99,2%) i była wyższa od odnotowanej przez Białomyzy i Struk-Sokołowską 2013 [2] w cyklach badawczych z 2012 roku. W ściekach oczyszczonych średnia wartość BZT₅ wynosiła 3,2 mgO₂·dm⁻³. Średnia wartość ChZT ścieków surowych była zbliżona do 860 mgO₂·dm⁻³, natomiast ścieków oczyszczonych do 34 mgO₂·dm⁻³, co oznacza, że zanieczyszczenia charakteryzowane tym wskaźnikiem były usuwane ze ścieków ze sprawnością bliską 96%. Stężenie zawiesin ogólnych w ściekach surowych wahało się od 270 do 490 mg·dm⁻³. W ściekach oczyszczonych ich średnie stężenie to 5 mg·dm⁻³. Maksymalna odnotowana sprawność usuwania zawiesin ogólnych ze ścieków w oczyszczalni w Hajnówce wynosiła 99,5%. Azot ogólny usuwany był z efektywnością od 89,5 do 97%. Jego maksymalne stężenie wynosiło blisko 80 mgN·dm⁻³, nato-

miast minimalne było równe $65,5 \text{ mgN} \cdot \text{dm}^{-3}$. W ściekach oczyszczonych stężenie azotu ogólnego wahało się od $2,9$ do $9,9 \text{ mgN} \cdot \text{dm}^{-3}$. Średnia sprawność usuwania fosforu ogólnego ze ścieków w oczyszczalni w Hajnówce wynosiła ponad $94,5\%$ i była niższa od odnotowanej przez Białomyzy i Struk-Sokołowską 2013 [2] w 2012 roku. Maksymalne stężenie P_{og} w ściekach surowych przekraczało $20 \text{ mgP} \cdot \text{dm}^{-3}$, natomiast w ściekach oczyszczonych $1,6 \text{ mgP} \cdot \text{dm}^{-3}$.

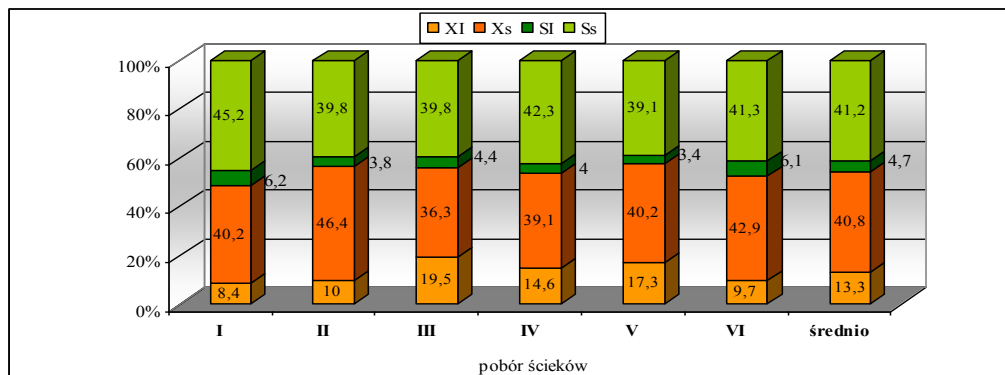
Na rysunku 3 przedstawiono procentowe udziały frakcji ChZT w ściekach surowych pobranych w sześciu cyklach badawczych. Średnia wartość ChZT ścieków surowych kształtowała się na poziomie $863,7 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$, z czego około 80% tj. blisko $700 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ stanowiły substancje biodegradowalne, natomiast około $170 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ związki niebiodegradowalne. Biorąc pod uwagę zanieczyszczenia ulegające biologicznemu rozkładowi $32,5\%$ tj. około $280 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ stanowiły substancje rozpuszczone, łatwo biodegradowalne, natomiast aż $420 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ zanieczyszczenia wolno ulegające biologicznemu rozkładowi. Średnia wartość frakcji inertych (S_i i X_i) w ściekach surowych, stanowiła łącznie około 20% i wynosiła odpowiednio $23,3 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ i $146,8 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$.



Rys. 3. Udziały frakcji ChZT [%] w ściekach surowych w kolejnych cyklach badawczych oraz ich wartości średnie

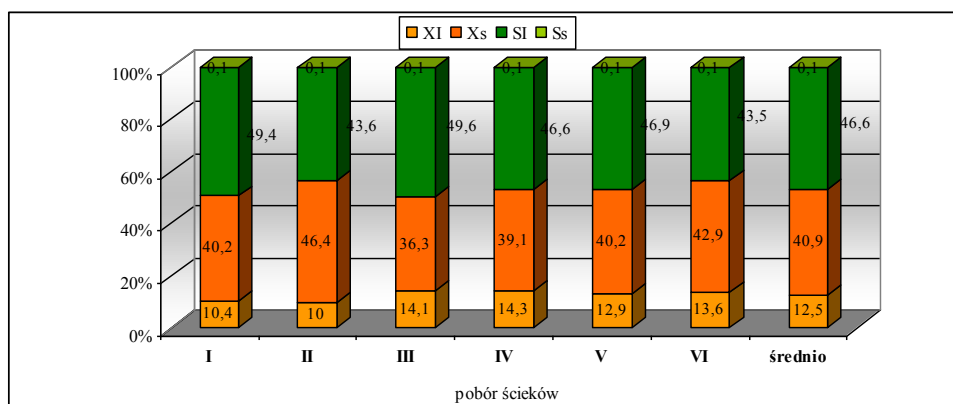
Na rysunku 4 przedstawiono udziały frakcji ChZT w ściekach po oczyszczeniu mechanicznym. Proces spowodował wzrost udziału frakcji rozpuszczonej łatwo biodegradowalnej S_s . Jej udział w sześciu cyklach badawczych wahał się od $39,8$ do $45,2\%$, stanowiąc średnio $41,2\%$. Mechaniczne oczyszczanie ścieków spowodowało również spadek udziału frakcji w zawiesinie X_s i X_i odpowiednio o 7 i $3,7\%$. Frakcja związków wolno biodegradowalnych X_s zmieniała swój udział w zakresie $36,3$ - $46,4\%$ i stanowiła średnio $40,8\%$ całkowitego ChZT ścieków, natomiast frakcja zanieczyszczeń w zawiesinie nie ulegających biologicznemu rozkładowi w zakresie $8,4$ - $19,5\%$, przy średnim udziale wynoszącym $13,3\%$. Związki, wchodzące w skład frakcji roz-

puszczonej niebiodegradowalnej S_1 w ściekach oczyszczonych mechanicznie zmieniały swój udział w zakresie od 3,4 do 6,2%. Ich średni udział kształtował się na poziomie 4,7%.



Rys. 4. Udziały frakcji ChZT [%] w ściekach po oczyszczeniu mechanicznym w kolejnych cyklach badawczych oraz ich wartości średnie

Na rysunku 5 przedstawiono procentowe udziały frakcji ChZT w ściekach oczyszczonych. Średnia wartość ChZT wynosiła $34,2 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$, z czego blisko 47%, czyli około $16 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ stanowiły związki wchodzące w skład frakcji rozpuszczonej niebiodegradowalnej S_1 . Stosunkowo dużym udziałem, na poziomie 40,9% (około $14 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$) charakteryzowały się zanieczyszczenia w zawieszinie wolno biodegradowalne X_s , natomiast zanieczyszczenia zawieszinowe nie ulegające biologicznemu rozkładowi X_1 stanowiły średnio jedynie 12,5%, co w odniesieniu do ChZT ścieków oczyszczonych daje wartość bliską $4,3 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$.



Rys. 5. Udziały frakcji ChZT [%] w ściekach po oczyszczeniu mechaniczno-biologicznym w kolejnych cyklach badawczych oraz ich wartości średnie

W tabeli 2 porównano średnie procentowe udziały frakcji ChZT w ściekach dopływających do oczyszczalni w Hajnówce z danymi literaturowymi. Stwierdzono, że obliczone wartości frakcji ChZT w ściekach surowych mieszczą się w zakresach podawanych przez innych badaczy. Średni udział frakcji zanieczyszczeń rozpuszczonych łatwo biodegradowalnych S_s mieści się w zakresie podanym przez Dymaczewskiego 2008 [4], Biernackiego i Liwarską-Bizukojć 2011 [3] i Zawilskiego i Brzezińską 2009 [16], natomiast jest wyższy od prezentowanego przez Myszograj 2005 [6], Myszograj 2005 [7], Płuciennik-Koropczuk 2009 [11] oraz Zdebika i Głodnioka 2010 [17]. Może mieć to związek z udziałem ścieków mleczarskich dopływających do oczyszczalni w Hajnówce, charakteryzowanych jako łatwo biodegradowalne. Średni udział frakcji zanieczyszczeń rozpuszczonych, które nie podlegają biologicznemu rozkładowi S_l w ściekach surowych jest zbliżony do podanego przez Myszograj 2005 [6], Myszograj 2005 [7], Dymaczewskiego [4], Struk-Sokołowską 2011 [13], Biernackiego i Liwarską-Bizukojć 2011 [3], natomiast jest niższy od prezentowanego przez Zawilskiego i Brzezińską 2009 [16] oraz Zdebika i Głodnioka 2010 [17]. Średni udział frakcji zanieczyszczeń wolno biodegradowalnych X_s w ściekach surowych mieści się w zakresie podanym przez Zawilskiego i Brzezińską 2009 [16]. Zanieczyszczenia niebiodegradowalne w zawieszynie X_l w ściekach z oczyszczalni w Hajnówce miały średni udział bardzo zbliżony do prezentowanych w literaturze [3, 7, 6, 11, 16, 17].

Tabela 2. Porównanie procentowych udziałów frakcji ChZT w ściekach surowych

Oczyszczalnia ścieków			Frakcja ChZT				Źródło
Położenie	Qdśr [m ³ ·d ⁻¹]	RLM [tys.]	S_s [%]	S_l [%]	X_s [%]	X_l [%]	
Sulechów	2822	26,3	25,9	2,6	53,6	17,9	[7]
	2654	25,3	22,0-27,0	1,0-3,0	54,0-56,0	18,0-19,0	[6]
Gdańsk	180000	870,0	13,0-16,0	5,4-6,8	23,1-27,6	11,5-13,1	[4]
Poznań	100260	1026,0	30,2-46,9	6,5-8,0	37,1-40,9	4,0-12,0	[4]
Zielona Góra	51225	195,0	24,6	5,7	52,3	17,4	[11]
Gdynia	60000	420,0	17,2-28,0	2,3-2,7	19,3-21,2	13,3-14,4	[4]
Olecko	3000	31,8	48,9	2,2	36,7	12,2	[13]
Zgierz	11500	100,0	24,1-36,3	2,4-5,2	28,6-42,5	19,8-29,4	[3]
Łódź	180000	820,0	6,0-45,0	4,0-9,0	20,0-70,0	4,0-69,0	[16]
Rybnik	27500	150,0	21,0	6,0	55,0	18,0	[17]
Hajnówka	4800	38,8	32,5	2,7	47,8	17,0	badania własne

W tabeli 3 porównano średnie procentowe udziały frakcji ChZT obliczone w ściekach po oczyszczeniu mechanicznym z udziałami określonymi przez innych badaczy. Udziały wszystkich frakcji S_s , S_l , X_s , X_l obliczonych w ściekach z oczyszczalni w Hajnówce były bardzo zbliżone do prezentowanych przez Myszograj 2005 [6], która prowadziła analizy w ściekach z oczyszczalni w Sulechowie. Różniły się nato-

miast nieznacznie od podanych przez Zdebika i Głodnioka 2010 [17] oraz Struk-Sokołowską 2011 [13].

Tabela 3. Porównanie udziałów frakcji ChZT w ściekach oczyszczonych mechanicznie

Oczyszczalnia ścieków			Fracja ChZT				Źródło
Położenie	Qdśr [m ³ ·d ⁻¹]	RLM [tys.]	S _s [%]	S ₁ [%]	X _s [%]	X ₁ [%]	
Sulechów	2822	26,3	37,0-44,0	3,0-13,0	37,0-45,0	12,0-15,0	[6]
Olecko	3000	31,8	47,4	2,1	37,8	12,6	[13]
Rybnik	27500	150,0	35,5	8,6	41,9	14,0	[17]
Hajnówka	4800	38,8	41,2	4,7	40,8	13,3	badania własne

W tabeli 4 podano średnie procentowe udziały frakcji ChZT w ściekach oczyszczonych i porównano je z wynikami prezentowanymi w literaturze. Średni udział frakcji S_s w ściekach z oczyszczalni w Hajnówce jest taki sam, jak obliczony przez Myszograj 2005 [6] oraz Struk-Sokołowską 2011 [13], natomiast niższy od podanego przez Zdebika i Głodnioka 2010 [17] w oczyszczalni w Zgierzu. Udział zanieczyszczeń rozpuszczonych wolno biodegradowalnych S₁ mieści się w zakresie podanym przez Myszograj 2005 [6], jest bardzo zbliżony do prezentowanego przez Struk-Sokołowską 2011 [13], natomiast zdecydowanie odbiega od uzyskanego przez Zdebika i Głodnioka 2010 [17]. Udziały zanieczyszczeń w zawiesinie: wolno biodegradowalnych X_s i niebiodegradowalnych X₁, obliczone na podstawie badań wykonanych w ściekach z Hajnówki mieszczą się w zakresie podanym przez Myszograj 2005 [6], są zbliżone do uzyskanych przez Struk-Sokołowską 2011 [13] w ściekach z oczyszczalni w Olecku, natomiast są wyższe od prezentowanych przez Zdebika i Głodnioka 2010 [17].

Tabela 4. Porównanie udziałów frakcji ChZT w ściekach mechanicznie i biologicznie oczyszczonych

Oczyszczalnia ścieków			Fracja ChZT				źródło
położenie	Qdśr [m ³ ·d ⁻¹]	RLM [tys.]	S _s [%]	S ₁ [%]	X _s [%]	X ₁ [%]	
Sulechów	2822	26,3	<1,0	39,0-59,0	31,0-46,0	10,0-15,0	[6]
Olecko	3000	31,8	<1,0	50,6	37,0	12,4	[13]
Rybnik	27500	150,0	7,0	87,0	5,0	1,0	[17]
Hajnówka	4800	38,8	<1,0	46,6	40,9	12,5	badania własne

6. PODSUMOWANIE

Analiza wyników badań przeprowadzonych w ściekach surowych dopływających do oczyszczalni w Hajnówce oraz w ściekach oczyszczonych pozwoliła na sformułowanie następujących wniosków:

1. Udział procentowy poszczególnych frakcji ChZT w ściekach w sześciu cyklach badawczych był zbliżony.
2. W ściekach surowych dominujący udział miały frakcje zanieczyszczeń biodegradowalnych (S_S i X_S) i stanowiły około 80% całkowitego ChZT ścieków.
3. Frakcje S_S i X_S , które w sposób decydujący wpływają na przebieg procesów biologicznego oczyszczania ścieków stanowiły łącznie w ściekach mechanicznie oczyszczonych 82%, tj. odpowiednio 41,2 i 40,8%.
4. Proces mechanicznego oczyszczania ścieków powodował wzrost udziału frakcji zanieczyszczeń rozpuszczonych łatwo biodegradowalnych S_S oraz spadek udziału zanieczyszczeń w zawieszynie wolno biodegradowalnych X_S .
5. Wskutek procesu biologicznego oczyszczania ścieków nastąpiło gwałtowne obniżenie frakcji zanieczyszczeń rozpuszczonych łatwo biodegradowalnych S_S , a dominujący udział w ściekach oczyszczonych miała frakcja zanieczyszczeń rozpuszczonych niebiodegradowalnych S_I , co potwierdza wysoką prawność obiektu.
6. Wyznaczone w badaniach wartości i udziały procentowe frakcji ChZT są zbliżone do prezentowanych w literaturze.

Artykuł jest wynikiem realizacji pracy statutowej KTwiIOŚ Politechniki Białostockiej.

Pragnę podziękować pracownikom Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji w Hajnówce, a w szczególności Panu Januszowi Bilkiewicz za pomoc w badaniach.

LITERATURA

- [1] BARTKOWSKA I., DZIENIS L., WAWRENTOWICZ D.: *Efektywność pracy oczyszczalni ścieków w Hajnówce i propozycja jej modernizacji*, Inżynieria Ekologiczna, 24, 226-235, 2011.
- [2] BIAŁOMYZY I., STRUK-SOKOŁOWSKA J.: *Efficiency in pollution in SBR wastewater treatment plants*. Environmental engineering – trough a young eye, 3, 70-79, 2013.
- [3] BIERNACKI R., LIWARSKA-BIZUKOJĆ E.: *Wyznaczanie frakcji ChZT ścieków dopływających do oczyszczalni ścieków w Zgierzu pod kątem ich zastosowania w modelu ASM2d*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 11.2011, 438-441, 2011.
- [4] DYMACZEWSKI Z.: *Charakterystyka frakcji organicznych ścieków miejskich pod kątem modelu osadu czynnego ASM2d*. Przemysł Chemiczny, 87/5, 440-442, 2008.

- [5] ŁOMOTOWSKI J., SZPINDOR A.: *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*, Arkady, Warszawa, 1999.
- [6] MYSZOGRAJ S.: *Charakterystyka frakcji ChZT w procesach mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków*. Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, 32, 873-879, 2005.
- [7] MYSZOGRAJ S.: *Kolektor ściekowy jako bioreaktor*. II Kongres Inżynierii Środowiska, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, I, 32, 865-872, 2005.
- [8] MYSZOGRAJ S.: *Badania podatności na rozkład biologiczny ścieków bytowo-gospodarczych w warunkach testów laboratoryjnych*, Przemysł Chemiczny, 87, 5, 527-530, 2008.
- [9] MYSZOGRAJ S., SADECKA Z.: *Frakcje ChZT w procesach mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków na przykładzie oczyszczalni ścieków w Sulechowie*. Rocznik Ochrony Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 6, 233-244, 2004.
- [10] OSTROWSKA K., JANCZUKOWICZ W., RODZIEWICZ J., MIELCAREK A.: *Wpływ procesu filtracji na relację między ilością substancji organicznych i związków biogennych w ściekach mleczarskich*. Rocznik Ochrony Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 1411-1425, 2013.
- [11] PLUCIENNIK-KOROPCZUK E.: *Frakcje ChZT miarą skuteczności oczyszczania ścieków*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, VII-VIII.2009, 11-13, 2009.
- [12] SADECKA Z.: *Frakcje azotu w ciągu technologicznym oczyszczalni ścieków*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, VII-VIII.2006, 6-9, 2006.
- [13] STRUK-SOKOŁOWSKA J.: *Zmiany udziału frakcji ChZT podczas oczyszczania ścieków komunalnych z dużym udziałem ścieków mleczarskich*, Rocznik Ochrony Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13, 2015-2032, 2011.
- [14] STRUK-SOKOŁOWSKA J., IGNATOWICZ K.: *Współoczyszczanie ścieków komunalnych i mleczarskich w oczyszczalniach typu SBR*. Rocznik Ochrony Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 1881-1898, 2013.
- [15] Wytyczne ATV-A131: *Wymiarowanie jednostopniowych oczyszczalni ścieków z osadem czynnym*. Załącznik Bilans ChZT, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, 2000.
- [16] ZAWILSKI M., BRZEZIŃSKA A.: *Variability of COD and TKN fractions of combined wastewater*. Polish Journal of Environmental Studies, 18, 3, 501-505, 2009.
- [17] ZDEBIK D., GŁODNIOK M.: *Wyniki badań podatności ścieków na rozkład biologiczny – frakcje ChZT na przykładzie oczyszczalni ścieków w Rybniku*. Prace naukowe GIG, Górnictwo i Środowisko, 4/2010, 97-114, 2010.

SPECIATION OF ORGANIC MATTER BY COD IN WASTEWATER ON THE CHOSEN EXAMPLE

The article describes a method for characterization of organic pollutants in wastewater, taking into account their division into biodegradable compounds and not susceptible to biological degradation. In addition, the article presents the process of mechanical-biological treatment of wastewater in the Municipal Wastewater Treatment Plant in Hajnówka. It is located in north-eastern Poland. Wastewater flows into the municipal wastewater, which include industrial wastewater: dairy and wood charcoal production. The paper presents an analysis of the results of qualitative studies of raw and treated wastewater. On the basis of calculated pollutant removal efficiency: total suspended solids, nitrogen and phosphorus, and organic pollutants characterized by indicators BOD₅ and COD. The characteristics of the wastewater expanded to COD fractions, calculated on the basis of the author's own research. Speciation of organic matter were made in samples of raw wastewater, after mechanical treatment wastewater and after mechanical-biological treatment. The obtained fraction of COD and their percentages were compared with the results presented in the literature.

Adam SULICH*, Klemens JAKUBOWSKI

FLORA TORFOWISKA W REZERWACIE TORFOWISKO BORÓWKI W GMINIE GROMADKA

Warunki panujące na torfowiskach (silnie kwaśne podłoże i wysoka wilgotność) spowodowały ewolucję specyficznych gatunków roślin, które z powodu zanikania siedlisk są obecnie zagrożone wyginięciem i objęte ochroną. W pracy dokonano przeglądu i opisu flory torfowiska przejściowego (mieszanego) na terenie rezerwatu przyrody Torfowisko Borówki w Przemkowskim Parku

Krajobrazowym. Oznaczenia roślin wymienionych w niniejszej pracy zostały potwierdzone przez prof. dr hab. Jadwigę Anioł-Kwiatkowską. Opisane torfowisko charakteryzuje się strefowym układem zbiorowisk roślinnych w zależności od wilgotności podłoża. Dominującymi gatunkami roślin są mchy torfowce (*Sphagnum spp.*), przygielka biała (*Rhynchospora alba*) i wełnianka pochwowata (*Eriophorum vaginatum*). Na terenie obszaru chronionego znajdują się torfowiska, na których występują rzadkie gatunki roślin np. rosiczka pośrednia (*Drosera intermedia*). Opisane Torfowisko Borówki otoczone jest borem bagiennym, w którym można spotkać unikatowe gatunki roślin: borówkę bagienną (*Vaccinium uliginosum*) i bagno zwyczajne (*Ledum palustre*).

1. ZNACZENIE I POŁOŻENIE REZERWATU TORFOWISKO BORÓWKI

Rezerwat florystyczny Torfowisko Borówki położony jest na bagnach leżących pomiędzy miejscowościami Borówki (stąd nazwa rezerwatu) i Wierzbowa, w gminie Gromadka, w powiecie bolesławieckim, w województwie dolnośląskim. Rezerwat został utworzony 26 stycznia 1994 roku decyzją Ministra Ochrony Środowiska Zasobów Naturalnych i Leśnictwa [4]. Obszar rezerwatu w całości znajduje się na terenie Przemkowskiego Parku Krajobrazowego [5]. Całość powierzchni rezerwatu wynosi 37,42 ha [5], w tym 2,98 ha obejmują stawy po wyrobiskach torfowych tzw. torfianki. Torfowiska zajmujące powierzchnię 14,40 ha, otoczone są lasami mieszanymi z przewagą sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris*) [1].

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, adam.sulich@pwr.edu.pl

W okresie przedwojennym aktualny teren rezerwatu był eksploatowany przez pozyskiwanie ręczne torfu. Powstały w ten sposób stawy potorfowe (zbiorniki dystroficzne), które w wyniku sukcesji ekologicznej powoli przekształcają się w torfowiska. Teren obecnego rezerwatu w latach 1945–1991 służył celom wojskowym [1]. Również w tych latach tereny te zostały poddane pracom melioracyjnym.

Torfowisko Borówki jest to teren o stałym, bardzo silnym uwilgotnieniu porośnięty przez zbiorowiska roślinne, których obumarłe szczątki ulegają przekształceniu w torf sedymentujący na dnie zbiornika. Torfowisko Borówki otoczone jest borem bagiennym, w którym można spotkać unikatowe gatunki roślin: borówkę bagienną (*Vaccinium uliginosum*) i bagno zwyczajne (*Ledum palustre*) [2]. W bliskim sąsiedztwie rezerwatu znalazły swoje siedliska zwierzęta podlegające ścisłej ochronie: żuraw (*Grus grus*), bocian czarny (*Ciconia nigra*) i bóbr europejski (*Castor fiber*), który jest objęty ochroną częściową.

Przez rezerwat przebiegają szlaki turystyczne pieszy i rowerowy, które umożliwiają eksplorację całego Przemkowskiego Parku Krajobrazowego [10]. Rezerwat Torfowisko Borówki to obszar atrakcyjny turystycznie, a w jego sąsiedztwie rozwijają się inicjatywy społeczne mające na celu popularyzację rezerwatu oraz podniesienie świadomości społecznej mieszkańców. Torfowiska położone na terenie rezerwatu nie były dotąd tematem żadnej monografii, która mogłaby pomóc w poznaniu walorów przyrodniczych tego obiektu.

Zmiany zachodzące w środowisku przyrodniczym wywołane działalnością człowieka są nieodwracalne, dlatego warto zachować tereny, na których ingerencja człowieka jest znikoma. Melioracja i okresowe wahania ilości wód opadowych negatywnie wpływają na stan torfowisk przejściowych, powodując ich niszczenie, a co za tym idzie, giniecie coraz rzadszych gatunków roślin torfowiskowych. Torfowisko Borówki, ze względu na specyficzne warunki siedliskowe, jest ekosystemem charakteryzującym się unikatowym i cennym składem gatunkowym flory. Celem podjętych badań było zinventaryzowanie szaty roślinnej wybranego torfowiska.

2. METODYKA BADAŃ

Do badań wybrano torfowisko mieszane wchodzące w skład rezerwatu Torfowisko Borówki, o powierzchni 1,47 ha, oznaczone jako działka *h* (rys.1a) [1]. Obserwacje i badania prowadzono w okresie wegetacyjnym od 26.06.2013 do 25.09.2013 o różnych porach dnia i w różnych warunkach pogodowych.

W celu dokładnego opisu flory torfowiska przygotowano drewnianą ramę ograniczającą powierzchnię do 1m². Do oznaczenia pH użyto papierka uniwersalnego. Opisane w niniejszej pracy rośliny oznaczono za pomocą kluczy [7, 9, 11, 12].



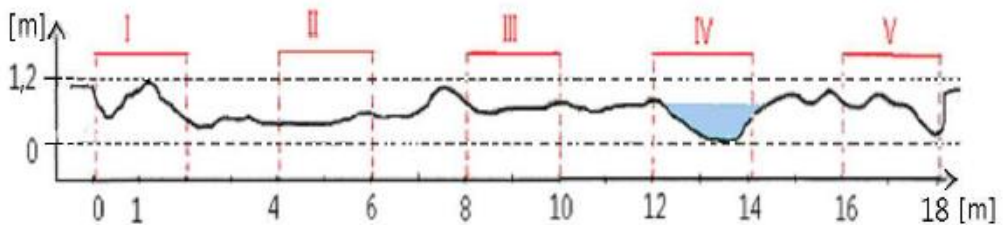
a) położenie rezerwatu Torfowisko Borówki



b) lokalizacja stanowisk badawczych

Rys. 1. Badany obszar w rezerwacie Torfowisko Borówki nie zachowano skali. Wykonał A. Sulich

Wyznaczono pięć stanowisk badawczych (oznaczonych kolejnymi cyframi rzymskimi) w kształcie kwadratów o boku 2 m, oddalonych od siebie o 2 m, które utworzyły transekt przez badane torfowisko (rys. 1b). Przy wyborze stanowisk kierowano się różnorodnością siedlisk wynikającą z ukształtowania powierzchni oraz zmieniającej się wilgotności podłoża wraz z oddalaniem się od lustra wody (rys. 2). Stanowisko I znajdowało się przy brzegu torfowiska od strony drogi. Między drogą a torfowiskiem rósł rząd drzew. Stanowisko III stanowiło podtopiony obszar torfowiska natomiast stanowisko IV stanowił obszar na którym znajdowało się odkryte lustro wody z nasuwającym się nań płem mszysto-turzycowym.



Rys. 2. Przekrój przez badane torfowisko z zaznaczonymi stanowiskami badawczymi (I, II...).

Wykonał A. Sulich

3. WYNIKI

Oznaczone pH torfowiska było zmienne w przebiegu transektu (rys. 2) od 6,0 na stanowisku I do 4,0 na stanowisku IV (por. tab. 1). Woda występująca na torfowisku była zabarwiona na kolor brunatny związkami humusowymi.

Wyniki przeprowadzonych obserwacji zebrano w tabeli 1. Nazewnictwo przyjęto za *Krytyczną listą roślin naczyniowych Polski* [8].

W trakcie badań zidentyfikowano 21 gatunków roślin, z czego 17 naczyniowych (tab. 1). Rozmieszczenie poszczególnych gatunków roślin stanowiło odzwierciedlenie zmienności parametrów siedlisk: pH i wilgotności podłoża. Zaobserwowano, na przykład, że stanowiska zlokalizowane bliżej lustra wody miały większy udział gatunków wilgociolubnych np. *Phragmites australis*.

Analiza wymagań ekologicznych występujących na badanym torfowisku roślin (w oparciu o liczby ekologiczne Ellenberga [2]), wykazała wysoką wilgotność podłoża przy bardzo niskiej zawartości azotu. Potwierdziło to oligotroficzny charakter opisywanego siedliska.

Obecność *Ledum palustre* (rys. 3a) oraz *Juncus effusus* na stanowisku I wskazują na jego lokalnie suchszy charakter (lub okresowe przesuszanie) oraz nieco wyższą zawartość azotu, z powodu swojego skrajnego położenia, daleko od lustra wody (por. rys.2). W miarę zbliżania się do stanowiska IV, pojawia się coraz więcej gatunków higrofilnych. Na stanowisku IV, odnotowano obecność szuwaru trzcinowo turzycowego (*Carex rostrata*) oraz pła mszysto-turzycowego charakterystycznych dla wód stojących. Najwięcej gatunków odnotowano na stanowisku V, co związane jest z jego wysoką wilgotnością (relatywnie blisko wody stojącej) oraz stosunkowo wysokim odczynem podłoża.

Na podstawie występujących gatunków stwierdzono występowanie następujących syntaksonów [6]:

Cl: *Scheuchzerio* – *Caricetea nigrae* (Nordh. 1937) R.Tx. 1937

O: *Scheuchzerietalia palustris* Nordh. 1937

/*Sphagnum fallax*, *Carex limosa*, *Rhynchospora alba*, *Drosera intermedia*/

Cl: *Oxycocco* – *Sphagnetea* Br.-Bl. et R.Tx. 1943

O: *Sphagnetalia magellanici* (Pawł. 1928) Moore (1964)1968

/*Eriophorum vaginatum*, *Oxycoccus palustris*, *Andromeda polifolia*, *Drosera rotundifolia*/

Tabela 1. Wyniki inwentaryzacji gatunków flory badanego torfowiska w przebiegu transektu. Gatunki chronione oznaczono kolorem czerwonym oraz wskazano ich kategorie zagrożenia wg Czerwonej listy roślin naczyniowych Dolnego Śląska [3].

Gatunki występujące na poszczególnych stanowiskach	Kategoria zagrożenia	I	II	III	IV	V
		pH 6.0	pH 5.0	pH 4.0	pH 4.0	pH 6.0
<i>Sphagnum fallax</i> (Klinggr.) Klinggr.		+	+			+
<i>Sphagnum magellanicum</i> Brid.		+	+	+	+	+
<i>Sphagnum cuspidatum</i> Ehrh. ex Hoffm.		+	+	+	+	+
<i>Polytrichum commune</i> Hedw.					+	+
<i>Juncus effusus</i> L.		+				+
<i>Carex heleonastes</i> Ehrh. in L. f.			+	+		+
<i>Carex limosa</i> L.	VU	+	+			
<i>Carex rostrata</i> Stokes				+	+	+
<i>Glyceria aquatica</i> (Hartm.) Holmb.			+	+		
<i>Molinia coerulea</i> (L.) Moench						+
<i>Phragmites australis</i> (Cav.) Trin. ex Steud.				+	+	
<i>Andromeda polifolia</i> L.	VU					+
<i>Drosera intermedia</i> Hayne	EN				+	
<i>Drosera rotundifolia</i> L.	VU				+	
<i>Eriophorum angustifolium</i> Honck.					+	
<i>Eriophorum vaginatum</i> L.	NT		+	+		+
<i>Ledum palustre</i> L.	VU	+				
<i>Oxycoccus microcarpus</i> Turcz. ex Rupr.	EN	+	+	+		+
<i>Oxycoccus palustris</i> Pers.	NT	+				+
<i>Pinus sylvestris</i> L.						+
<i>Rhynchospora alba</i> (L.) Vahl	VU		+	+		+
Razem:		8	9	9	8	14

Kategorie zagrożenia gatunków w tabeli 1: VU (*vulnerable*) - gatunki narażone, EN (*endangered*) – zagrożone, NT (*near threatened*)- bliskie zagrożenia [3].

Na obszarze terenu badań, stwierdzono obecność 7 gatunków chronionych, co stanowi $\frac{1}{3}$ wszystkich odnotowanych gatunków. Odnotowano jeden gatunek – *Carex limosa* – zawarty w *Polskiej Czerwonej Księdze Roślin* [4], objęty niską kategorią zagrożenia – LR, zagrożony lokalnie [4].

W *Czerwonej liście roślin naczyniowych Dolnego Śląska* [3] znajduje się 9 z odnotowanych gatunków, w tym 7 z wysokimi kategoriami zagrożenia: 5 gatunków z kategorią VU – narażony na wymarcie oraz 2 gatunki z kategorią EN – wymierające. Ponadto to dwóm gatunkom przypisano niską kategorię zagrożenia: NT – bliskie zagrożeniu [4]. Łącznie na czerwonej liście znajduje się 43% taksonów rozpoznanych w terenie.



a) bagno zwyczajne



b) mchy torfowce



c) rosziczka pośrednia



d) wełninka pochwowata

Rys. 3. Gatunki chronione na terenie torfowiska w rezerwacie Torfowisko Borówki.
Zdjęcia wykonał A. Sulich

4. PODSUMOWANIE

W wyniku badań z Torfowiska Borówki opisano ponad 20 gatunków roślin przy czym największą powierzchnię stanowią mchy torfowce (*Sphagnum*) (rys.3b), turzyce (*Carex*), żurawina drobnolistkowa (*Oxycoccus microcarpus*), wełnianka pochwowata (*Eriophorum vaginatum*) i przygielka biała (*Rhynchospora alba*). W wyniku inwentaryzacji stanowisk ujętej w tabeli 1, wykazano duży udział gatunków chronionych oraz ujętych w *Czerwonej liście roślin naczyniowych Dolnego Śląska*, co świadczy o istotnej roli jaką Torfowisko Borówki pełni dla zachowania lokalnej bioróżnorodności.

Powierzchnie położone dalej od otwartej tafli wody miały charakter torfowiska wysokiego, zaś silnie uwilgotniona powierzchnia pła mszysto-turzycowego – torfowiska przejściowego. Zaobserwowano złożoność ekosystemu obserwowanego torfowiska, które reguluje stosunki wodne otaczającego je lasu, magazynując wodę opadową i utrzymując w ten sposób stały stopień uwilgotnienia podłoża. Opisane w niniejszej pracy torfowisko jest torfowiskiem przejściowym (soligeniczne) z charakterystyczną dla niego roślinnością o zróżnicowanej strukturze siedlisk (tabela 1, rys.2). Występowanie rosiczki pośredniej (*Drosera intermedia*) (rys. 3c) może świadczyć o bardzo niskim zanieczyszczeniu środowiska i występowaniu specyficznych warunków dla wzrostu tej rośliny.

LITERATURA

- [1] BOBROWICZ G., *Przemkowski Park Krajobrazowy*, Wyd. Studio „Mirwal-art.”, Wałbrzych 1999, 6
- [2] ELLENBERG, H., WEBER, H.E., DÜLL, R., WIRTH, V., WERNER, W., PAULIBEN, D., *Zeigerwerte von Pflanzen in Mitteleuropa*, Scripta Geobotanica 1992, 18, 2.
- [3] KĄCKI Z. *Czerwona lista roślin naczyniowych Dolnego Śląska* [w:] KĄCKI Z., red. Zagrożone Gatunki Flory naczyniowej Dolnego Śląska, Wrocław 2003, PTPP „Pro Natura”
- [4] KĄCKI Z., ZARZYCKI K., pod. red., *Polska Czerwona Księga Roślin, Paprotniki i rośliny kwiatowe*, Wyd. Polska Akademia Nauk, Instytut Botaniki im. Szafera, Kraków 2001
- [5] MONITOR POLSKI 1994 nr 16 poz. 114, <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WMP19940160115> (dostęp 15.01.2014)
- [6] MATUSZKIEWICZ W., *Przewodnik do oznaczania zbiorowisk roślinnych Polski*, PWN, Warszawa 1984.
- [7] MICKIEWICZ J., SOBOTKA D., *Zarys Bryologii*, PWN, Warszawa 1973.
- [8] MIREK Z. et al., 1995, *Vascular plants of Poland a checklist. Krytyczna lista roślin naczyniowych Polski*. Polish Botanical Studies. Guidebook Series 15. Kraków
- [9] RUTKOWSKI L., *Klucz do oznaczania roślin naczyniowych Polski niżowej*, PWN, Warszawa 2004
- [10] SERWIS TURYSTYCZNY DOLNEGO ŚLĄSKA <http://dolnyslask.org/parkikrajobrazowe/obiekty/przemkowski/> (dostęp 27.01.2014).
- [11] SZAFER W., ZARZYCKI K., *Szata roślinna Polski, Tom 1 i 2*, PWN, Warszawa 1972.

- [12] SZAFER W., KULCZYŃSKI S., PAWŁOWSKI B., *Rośliny polskie : opisy i klucze do oznaczania wszystkich gatunków roślin naczyniowych rosnących w Polsce bądź dziko, bądź też zdziczałych lub częścię hodowanych*, PWN, Warszawa 1986.

THE FLORA OF PEAT BOG IN RESERVE BORÓWKI PEAT BOG IN GROMADKA COMMUNE

In the paper, Torfowisko Borówki (Peat bog Borówki) described the flora of peat bog in a floristic reserve. Peat bog ecosystems are very important because of their biodiversity. Conditions in peat bog are very difficult (low content of nitrogen) for many of plants, but some of them evolved in this environment of high humidity and acidic peat. In this specific ecosystem many plants are unique and endangered with extinction. In this paper all species of peat bog's plant were described and listed with the method of transect (pic. 2). Results and photos of the undertaken inventory are shown in table 1. One third of described species are protected and are listed in the Polish red book of plants. Unique species of plants which are growing in reserve area like common sundew (*Drosera intermedia*) and round-leaf sundew (*Drosera rotundifolia*) may show that the area is very clean with a soligenic habitat.

Adam SULICH*, Małgorzata KABSCCH–KORBUTOWICZ*

WYKORZYSTANIE SKROBI ZIEMNIACZANEJ JAKO NATURALNEGO FLOKULANTU W PROCESACH OCZYSZCZANIA WÓD POWIERZCHNIOWYCH

W pracy dokonano analizy aktualnego stanu wiedzy na temat wykorzystania naturalnych koagulantów/flokulantów do oczyszczania wody. Spośród różnych typów naturalnych substancji organicznych wykorzystywanych do uzdatniania wody zwrócono uwagę na możliwość użycia do tych celów skrobi ziemniaczanej. Przedstawiono znaczenie skrobi i nowe możliwości jej użycia, jak również metody jej modyfikacji chemicznej. Omówiono przykłady usuwania wybranych zanieczyszczeń z wody przy użyciu skrobi kationowej i anionowej.

1. NATURALNE KOAGULANTY/FLOKULANTY WYKORZYSTYWANE DO OCZYSZCZANIA WODY

Wody powierzchniowe zawierają różnego rodzaju zanieczyszczenia, które pogarszają ich właściwości organoleptyczne, nadając im m.in. niepożądany kolor oraz wywołując mętność.

W literaturze rozpatruje się dwa procesy fizyczno-chemiczne umożliwiające usunięcie zanieczyszczeń o charakterze koloidalnym oraz drobno zdyspergowanych zawiesin: koagulację, a następnie flokulację [1, 11]. Wykorzystywane powszechnie w zakładach uzdatniania koagulanty/flokulanty można podzielić na 2 grupy związków: nieorganiczne (sole Al i Fe) oraz organiczne (polimerowe). Stosowanie obydwu grup koagulantów może wiązać się jednak z wtórnym zanieczyszczeniem wody przez użyte związki. Uważa się, że pozostały w wodzie glin jest jednym z czynników powodujących chorobę Alzheimera, zaś pozostałości soli żelaza mogą powodować wytrącanie się w sieci wodociągowej osadów. W przypadku polimerów syntetycz-

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, adam.sulich@pwr.edu.pl

nych, wtórne zanieczyszczenie wody związane może być z obecnością w uzdatnionej wodzie monomerów, z których część ma właściwości kancerogenne. Stąd też ciągle trwają poszukiwania nowych związków, których użycie pozwalałoby uzyskać porównywalną skuteczność eliminacji frakcji zanieczyszczeń odpowiedzialnych za mętność i barwę wody, a równocześnie nie skutkowałoby jej wtórnym zanieczyszczeniem.

Taką alternatywą wydają się być naturalne polimery, pozyskiwane w wyniku ekstrakcji z komórek roślinnych lub zwierzęcych. Związki te są biodegradowalne oraz nieszkodliwe dla ludzi i zwierząt. Nie powodują też zmiany składu chemicznego wody. Już ponad 4 tys. lat temu naturalne polielektrolity, uzyskiwane z ziaren roślin, zastosowano do oczyszczania wody [15].

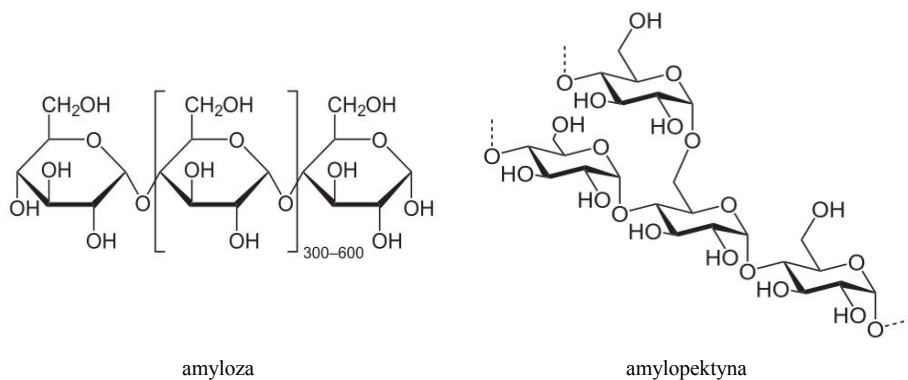
Naturalne koagulanty polimerowe, którymi są najczęściej polisacharydy lub białka, mogą mieć charakter kationowy, anionowy lub niejonowy. Ich użycie w procesie koagulacji związane jest z wykorzystaniem mechanizmu eliminacji zanieczyszczeń w wyniku adsorpcji z neutralizacją ładunku lub adsorpcji powodującej mostkowanie.

Do najczęściej wykorzystywanych naturalnych koagulantów zaliczyć można polielektrolity o charakterze anionowym pozyskiwane z ziaren drzewa *Strychnos potatorum* (*nirmali*) [21], białka o charakterze kationowym uzyskiwane z ziaren moringi olejodajnej (*Moringa oleifera*) [10], polielektrolity anionowe uzyskiwane z opuncji [22] lub taniny, mające charakter anionowy [18]. Alternatywą dla tych związków może być skrobia, będąca naturalnym biopolimerem.

2. SKROBIA

Skrobia to biopolimer (polisacharyd), który jest biodegradowalny. To materiał zapasowy roślin, który jest magazynowany w komórkach roślinnych w postaci ziaren (gałeczek) [5]. Zawartość procentowa skrobi w surowcu użytym do jej wytworzenia waha się w zależności od jej botanicznego pochodzenia, np. ziemniaki zawierają jej 10–30%, natomiast zboża do 70% [9]. W zależności od gatunku, rośliny skrobiowe różnią się między sobą również wielkością, kształtem i budową ziaren [12]. W skład makrocząsteczki skrobi wchodzi struktury o budowie liniowej – amylozy, oraz rozgałęzionej – amylopektyny (rys.1) [9]. Obie formy zorganizowania przestrzennego merów glukozy wpływają na właściwości fizyczno-chemiczne (rozpuszczalność w wodzie, tworzenie koloidów) skrobi. Również sama wielkość ziaren skrobi odpowiada za jej właściwości, przez co wpływa bezpośrednio na jej przydatność, m.in. w przemyśle [5].

Skrobia jako polielektrolit może mieć setki, a nawet tysiące grup dysocjujących lub chelatujących, gdyż posiada różne formy zorganizowania podjednostek w przestrzeni (rys. 1) [20].



Rys. 1. Struktura cząsteczek amylozy i amylopektyny

Skrobia wytwarzana jest z roślin występujących na wszystkich kontynentach, a jej światowa roczna produkcja przekracza 74 mln t [25]. W roku 2003 ok. 75% skrobi wytwarzane było z kukurydzy (głównie w Ameryce), 5% z ziemniaków (głównie w Europie), 8 % z pszenicy i 12% z tapioki [4]. W Polsce wytwarza się ok. 145 tys. ton skrobi ziemniaczanej rocznie (co wynika z limitów produkcji ustalonych po przystąpieniu Polski do UE) [6], zaś możliwości produkcyjne są znacznie większe. W Europie zużywane jest rocznie ok. 8,9 mln ton tego związku, z czego ok. 62% na cele spożywcze, 1% jako pasza dla zwierząt i 37% na cele niespożywcze, głównie w przemyśle papierniczym [8].

Przemysł krochmalniczy, gorzelniczy i farmaceutyczny preferują skrobię o dużych ziarnach, które w procesie technologicznym są oczyszczane i wykorzystywane najefektywniej. Przemysł spożywczy, papierniczy i włókienniczy wykorzystują skrobię o małych ziarnach. Mimo, że wciąż powstają nowe technologie, część najmniejszych ziaren skrobiowych jest nadal tracona z wodami sokowymi, powstającymi na etapie jej produkcji, lub trafia do osadów [9].

Obok rozwoju technologii rozdziału ziaren skrobi i oceny ich wielkości, rozważa się zastosowanie tego polimeru do zupełnie nowych procesów. Ze względu na swoje właściwości fizyczno-chemiczne zaczęto wykorzystywać skrobię do produkcji opakowań [2]. Do przedłużania trwałości niektórych produktów stosuje się jadalne powłoki skrobiowe [2]. Uważa się, że obecność skrobi np. w ziarnach zbóż odpowiada za ich pojemność biosorpcyjną wykorzystywaną do produkcji nawozów i żywności biofortyfikowanej [5].

Skrobia, która została tak dobrze poznana, otwiera dziś nowe rozdziały nauki, zaskakując nas swoimi możliwościami. Powstają nowatorskie projekty wykorzystujące skrobię jako nawóz, karmę dla zwierząt, surowiec do produkcji biogazu [20]. Rozważa się użycie skrobi jako flokulantu lub koagulantu.

3. SKROBIA ZIEMNIACZANA JAKO NATURALNY FLOKULANT

Celem badań nad stosowaniem skrobi ziemniaczanej jako substancji wspomagających proces flokulacji jest zmniejszenie dawki koagulantu podstawowego, przyspieszenie procesu łączkowania oraz utworzenie łączków o dobrych właściwościach sedymentacyjnych. Mechanizm działania naturalnych koagulantów/flokulantów, takich jak skrobia ziemniaczana, nie jest do końca poznany. Uważa się, że polielektrolyty powodują destabilizację usuwanych zanieczyszczeń w wyniku neutralizacji ładunku oraz, działając jako czynnik mostkujący i sieciujący, powodują aglomerację mikrołączków [24]. Dlatego też obiecujące wydaje się użycie skrobi w technologii oczyszczania wody powierzchniowej. Otrzymany w ten sposób flokulant pochodzenia naturalnego, charakteryzowałby się niższą ceną surowca, dostępnością, a przede wszystkim biodegradowalnością [1, 16]. Właściwości flokulujące skrobi zależą jednak bezpośrednio od jej botanicznego pochodzenia i stopnia podstawienia. Ziemiaki są również ważnym składnikiem diety oraz surowcem dla przemysłu, co może implikować pewien sprzeciw społeczny, co do marnotrawstwa żywności. Należy wziąć również pod uwagę problem hydrolizy skrobi na składniki dostępne dla mikroorganizmów występujących naturalnie w wodach powierzchniowych, co może przyczynić się do wtórnego zanieczyszczenia wody przez substancje organiczne.

Skrobia ziemniaczana w formie natywnej była wykorzystywana do procesów selektywnej flokulacji, podczas rozdziału minerałów w przemyśle metalurgicznym. Przeprowadzone badania nad rozdziałem chromitów (tlenek żelaza i chromu) od serpentynitów (hydrokrzemiany magnezu, żelaza, glinu i niklu) z wykorzystaniem skrobi ziemniaczanej pokazały [3], że skrobię charakteryzuje specyficzne powinowactwo do minerałów zawierających chrom i żelazo (chromit), które dzięki temu mogą ulec selektywnej flokulacji.

Skrobię jako naturalny flokulant/koagulant użyto także do oczyszczania wody zanieczyszczonej pozostałościami po produkcji bioetanolu [17]. Badania przeprowadzono w zakresie pH 6–9. Woda, po wstępnym etapie koagulacji z zastosowaniem naturalnego polielektrolitu, poddawana była mikrofiltracji. Wykazano, że najlepszą skuteczność oczyszczania można uzyskać przy pH=9 i dawce skrobi ziemniaczanej 10 mg/l. Stwierdzono także, że użycie naturalnego polimeru pozwoliło zwiększyć wydajność hydrauliczną procesu mikrofiltracji oraz usunąć znaczną ilość zanieczyszczeń organicznych [17].

Skrobia ziemniaczana jest surowcem do produkcji skrobi kationowej i anionowej, środków pomocniczych w wielu procesach przemysłowych [1]. W celu wytworzenia odpowiedniego ładunku na powierzchni skrobi ziemniaczanej, traktuje się ją słabym kwasem organicznym, np. cytrynowym, tak aby stworzyć addukt. W przypadku produkcji skrobi anionowej wynikiem reakcji w środowisku alkalicznym jest pochodna kwasu cytrynowego – kwas 2-hydroksy-3-propylocytrynowy [14]. W podobny sposób można uzyskać skrobię kationową używając związków zasadowych (zasady organicz-

ne). Zaletą modyfikacji chemicznej skrobi jest lepsza rozpuszczalność w wodzie użytych modyfikatorów (niż formy niezmodyfikowanej) i prostota zachodzących reakcji. Metody pozyskiwania skrobi kationowej są objęte kilkoma patentami zarejestrowanymi w 2013 roku, co wskazuje na wciąż nowe obszary zastosowań skrobi ziemniaczanej [7].

Skrobia anionowa używana jest do eliminowania z wody jonów metali ciężkich, np. Hg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} [1, 14]. Stwierdzono, że procesy flokulacji zachodzą najwydajniej dla $\text{pH}=6$ i $\text{pH}=8$ dla skrobi anionowej, natomiast w $\text{pH}=7$ dla skrobi kationowej [16]. Na procesy flokulacji ma wpływ sposób modyfikacji skrobi, tj. czy jest to sól octanowa, chlorkowa czy też siarczanowa [16]. Innym sposobem zmiany właściwości flokulantu jest dodanie do niego grup karboksylowych [1], które również wchodzi w interakcje z jonami metali ciężkich (mostkowanie) [1]. Skrobia ma właściwości flokulujące oraz neutralizujące wobec nadchloranów, ponieważ jej podjednostki zawierają duże ilości grup hydroksylowych [11]. Stwierdzono, że najlepiej flokulują sole octanowe (skrobia anionowa) i chlorkowe (skrobia kationowa). Wykazano również, że skrobia anionowa ma właściwości chelatujące, a szereg powinowactwa zmienia się w następującej kolejności: $\text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ [1]. Inną metodą usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych jest tworzenie ich soli z nasyconymi kwasami organicznymi, które, za wyjątkiem laurynianem kobaltu, są bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie [19]. Powstałe sole metali mogą być usuwane z roztworu przez dodanie skrobi anionowej [1].

Przeprowadzone badania pokazują, że skrobia kationowa wykazuje działanie flokulacyjne już w małych stężeniach [25]. Stwierdzono też, że podczas klarowania wód i ścieków dawkowanie naturalnego flokulantu powinno być poprzedzone użyciem koagulantu nieorganicznego. Najczęściej są to sole żelaza (PIX) lub glinu (PAX) [14].

LITERATURA

- [1] AMAL A. A., *Preparation, characterization and evaluation of anionic starch derivatives as flocculants and for metal removal*, Starch Journal, 2006, No. 56, 391-400.
- [2] BASIAK E., LENART A., *Powłoki skrobiowe stosowane w opakownictwie żywności*, Żywność. Nauka, Technologia, Jakość, 2013, Vol. 1 No. 86, 21-31.
- [3] BEKLIOGLU B., AROL A. I., *Selective flocculation behavior of chromite and serpentine*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 2004, Vol. 38, 103-112.
- [4] BeMILLER J. N., ROY L., *Starch: Chemistry and Technology*. 3rd Edition, pod red. BeMILLER J. N., ROY L. Whistler, Elsevier, 2009.
- [5] CHOJNACKA K., MIKULEWICZ M., CIEPLIK J., *Biofortification of food with microelements*, American Journal of Agricultural and Biological Science, 2011, Vol. 6 No. 4, 544-548.
- [6] DZWONKOWSKI W., *Rynek Skrobi ziemniaczanej w Polsce i w Unii Europejskiej – argumenty za zwiększeniem kwoty produkcyjnej na skrobię ziemniaczaną dla Polski*, Instytut Ekonomiki Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej, Państwowy Instytut Badawczy, <http://www.minrol.gov.pl/pol/Informacje-branzowe/Informacje-branzowe-aktualnosci/Rynek-skrobi-ziemniaczanej-w-Polsce-i-w-Unii-Europejskiej> (dostęp 13.01.2014)

- [7] EUROPEAN PATENT OFFICE, LT5926 (B), 2013-04-25, http://worldwide.espacenet.com/searchResults?compact=false&ST=singleline&query=LT5926&locale=en_EP&DB=worldwide.espacenet.com
- [8] EUROPEAN STARCH INDUSTRY ASSOCIATION, <http://www.aaf-eu.org/european-starch-industry/>
- [9] LESZCZYŃSKI W., GOLACHOWSKI A., *Właściwości skrobi ziemniaczanej rozsortowanej według wielkości galeczek*, Zesz. Nauk. AR Wrocław, Technologia. Żywn., 1995, Vol. 9, 19-29.
- [10] MOHAMMAD T.A. i in., *Coagulation activity of spray dried salt extracted Moringa oleifera*, Desalination and Water Treatment, 2013, Vol. 51, 1941–1946.
- [11] OKEKE C.B, FRANKENBERGER W.T., *Use of starch and potato peel waste for perchlorate bioreduction in water*, Science of the Total Environment, 2005, Vol. 345, 35-45.
- [12] RATUSZNIK E., KUBAS A., *Wykorzystanie metody mikroskopowej do badania wielkości ziaren skrobi u różnych gatunków roślin*, Słupskie Prace Biologiczne, 2007, No.4, 94.
- [13] SABLEVICIENE D., KLIMAVICIUTE R., BENDORATIENE J., ZEMAITAITIS A., *Kaolin dispersion destabilization with microparticles of cationic starches*, Desalination Water Treatment, 2010, No. 20, 243.
- [14] SANG Y.Z., McQUAID M., ENGLEZOS P., *Pre-flocculation of precipitated calcium carbonate filler by cationic starch*, Bioresources, 2012, Vol.7 No.1, 354-372.
- [15] SANGHI R, BHATTACHARYA B, SINGH V., *Cassia angustifolia seed gum as an effective natural coagulant for decolourisation of dye solutions*. Green Chem, 2002, Vol. 4, 252–4.
- [16] SHAHRIARI T., NABI BIDHENDI G., *Starch efficiency in water turbidity removal*, Asian Journal of Natural and Applied Sciences, 2012, Vol. 1, No. 2, 34-37.
- [17] VESNA M. i in.. *Application of membrane and natural coagulants for stillage purification*, Desalination Water Treatment, 2012, 1-5.
- [18] VIJAYARAGHAVAN G. i in., *Application of plant based coagulants for waste water treatment*, International Journal of Advanced Engineering Research and Studies, 2011, Vol. I, No. 1, 88-92.
- [19] WAHID U. M., SINGH B. P., JAIN A. K., *Solubility of cobalt laurate in water and non-aqueous solvents*, Cellular and Molecular Life Sciences, 1967, Vol. 23(5), 346-347.
- [20] [<http://www.starch.dk/isi/energy/juice.asp>]
- [21] YIN C.-Y., *Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment*, Process Biochemistry, 2010, Vol. 45, 1437–1444.
- [22] YIN C.-Y. i in., *Turbidity removal from surface water and landfill leachate using cactus opuntia*, Journal - The Institution of Engineers, Malaysia, 2007, Vol. 68, No. 1, 61-64.
- [23] ZIÓLKOWSKA D., SHYICHUK A., ORGAŚCINIĄK A., *Przemysłowa skrobia kationowa jako flokulant w technologii oczyszczania wody*, Przem. Chem., 2013, 92, 10, 1914.
- [24] ZIÓLKOWSKA D., SHYICHUK A., *Flocculation abilities of industrial cationic starches*, Polimery, 2011, 56, 244-246.
- [25] ZUCKER FORSCHUNG TULL www.zuckerforschung.at/inhalt_en.php?titel=STARCH%20TECHNOLOGY&nav=nstaerk_en&con=cist_en

THE USE OF POTATO STARCH AS A NATURAL FLOCCULANT IN SURFACE WATER TREATMENT PROCESSES

In the paper, the use of starch in coagulation and flocculation processes of water treatment has been discussed. Starch – as one the most abundant polysaccharides in nature – has been widely applied in both the food and non-food industries. Starch has very important application as a coagulant aid in water turbidity and colour removal. According literature, starch can be modified into cationic or anionic form using

weak organic acids or bases. Salts of starch solves better in water, than non modified starch. Starch non modified has chelating possibilities to have metal ions.

Łukasz SZALAŁATA*, Barbara ŻÓŁKIEWSKA

EKOROZWÓJ WROCŁAWIA I DOLNEGO ŚLĄSKA W ZAKRESIE IMPLEMENTACJI ODNAWIALNYCH ŹRÓDEŁ ENERGII

Przedmiotowy artykuł charakteryzuje aktualne w ostatnim okresie zagadnienie ekorozwoju Wrocławia i Dolnego Śląska uwzględniając implementację dobrych praktyk i rozwiązań z wybranych miast europejskich. Koncepcyjne modelowe rozwiązania prośrodowiskowe zostały opracowane na podstawie analizy dostępnych materiałów i rozwiązań w wybranych, wiodących w przedmiotowym zakresie, miastach. Jest to praca koncepcyjna, w której sposób prowadzenia badań, obserwacja, analiza zagadnienia, diagnoza stanu środowiska stanowiły istotny składnik w celu wskazania optymalnych prośrodowiskowych rozwiązań. Głównym wynikiem pracy jest przedstawienie pakietu rozwiązań prośrodowiskowych, ze szczególnym uwzględnieniem implementacji odnawialnych źródeł energii oraz założeń zrównoważonego rozwoju i ochrony zasobów środowiska Wrocławia i Dolnego Śląska, w celu zwiększenia produkcji energii, ciepła i chłodu z OZE łącznie o ok. 6,5% w funkcji czasu do roku 2020 r. zgodnie z wymogami Strategii Unii Europejskiej 2020.

1. WPROWADZENIE

Rozwój gospodarczy XX w. wpłynął znacząco na stan środowiska naturalnego. W jego drugiej połowie można było dostrzec konsekwencje niezrównoważonego rozwoju w krajach Europy, szczególnie podlegających pod blok komunistyczny. Był to rozwój zasobochłonny, generował on proces stopniowej degradacji środowiska naturalnego, hamował również możliwości rozwoju gospodarki narodowej [3].

Termin ekorozwoj po raz pierwszy został wprowadzony na konferencji ONZ w Sztokholmie w 1972r. Tam przyjęto podstawowe założenie mówiące, że [3]: „Człowiek ma podstawowe prawo do wolności, równości, odpowiednich warunków życia w środowisku. Dobra jakość tego środowiska pozwala na życie w godności i dobrobycie. Zatem człowiek ponosi wielką odpowiedzialność za ochronę i polepszenie środowiska tak dla obecnych, jak i dla przyszłych pokoleń”.

* Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wrocławska, pl. Grunwaldzki 9, 50-377 Wrocław, lukasz.szalata@pwr.edu.pl

Przyjęto wtedy, iż społeczeństwo realizujące ideę ekorozwoju: uznaje nadrzędność wymogów ekologicznych, których nie należy zakłócać przez wzrost cywilizacji oraz rozwój kulturalny i gospodarczy, respektuje oszczędną produkcję i konsumpcję oraz wykorzystywanie odpadów, dba o przyszłościowe konsekwencje podejmowanych działań, a więc także o potrzeby i zdrowie przyszłych pokoleń. W konsekwencji ekorozwój możemy zdefiniować jako optymalne wykorzystanie zasobów i walorów środowiska przyrodniczego, ale zgodnie z zasadami jego naturalnego funkcjonowania [3].

Koncepcja zrównoważonego rozwoju narodziła się w latach siedemdziesiątych, a dokładnie określona została w roku 1987 w tzw. Raporcie Brundtland, jako podstawa niezakłóconego bytowania społecznego. Przyjęto wtedy, że trwały zrównoważony rozwój oznacza: trwałość ekologiczną, rozwój ekonomiczny, sprawiedliwość społeczną między pokoleniami i w obrębie każdego pokolenia.

Do realizacji powyższych celów wymagany jest bilans energetyczny danego regionu lub całego kraju, który pozwala ocenić, czy dany region (lub kraj) jest sumarycznie konsumentem czy producentem energii. W konsekwencji prowadzi to do kolejnego powiązanego zagadnienia → inżynierii finansowej. Jest to dziedzina nauki bazująca na danych z zakresu matematyki finansowej. Jej celem jest analiza instrumentów pochodnych rynku finansowego, metodami ich wyceny oraz sposobami ich wykorzystywania w zarządzaniu ryzykiem finansowym.

Aktualne w ostatnim czasie zagadnienie ekorozwoju Wrocławia i Dolnego Śląska, uwzględniające implementację dobrych praktyk i rozwiązań z wybranych miast europejskich, stanowiło podstawę do opracowania koncepcji modelowych rozwiązań środowiskowych, opracowanych na podstawie analizy dostępnych materiałów i analizy własnej przedmiotowego zagadnienia, heurystycznych technik analitycznych i oceny dobrych praktyk stosowanych w wybranych miastach europejskich. Sposób prowadzenia badań własnych, w którym obserwacja, analiza zagadnienia, diagnoza stanu środowiska stanowiły istotny składnik w celu wskazania optymalnych środowiskowych rozwiązań dla Wrocławia i Dolnego Śląska.

Głównym celem pracy jest przedstawienie pakietu rozwiązań środowiskowych dla Wrocławia i Dolnego Śląska w celu zwiększenia produkcji energii, ciepła i chłodu z odnawialnych źródeł energii łącznie o ok 6,5% w funkcji czasu do roku 2020 r. zgodnie z wymogami Strategii Unii Europejskiej 2020.

2. ZRÓWNOWAŻONY EKOROZWÓJ WROCŁAWIA JAKO STOLICY DOLNEGO ŚLĄSKA NA TLE WYBRANYCH MIAST EUROPEJSKICH

Aby sprostać założonym celom oparto się na doświadczeniach i dobrych praktykach miast europejskich, które z powodzeniem realizują politykę inteligentnych miast,

tzn. miast prośrodowiskowych nastawionych na człowieka, jego potrzeby, zapewnienie komfortu życia mieszkańcom aglomeracji miejskich w granicach tolerancji natury. Zgodnie z trójkątem celów zrównoważonego ekorozwoju (rys. 1) zaprezentowano rozwiązania i dobre praktyki, które można zaimplementować do koncepcyjnych modelowych rozwiązań ekorozwoju Wrocławia i Dolnego Śląska.



Rys. 1. Trójkąt celów zrównoważonego rozwoju (opracowanie własne)

Nижe wymienione przykłady przedstawiają rozwiązania, które są pomocne w procesie tworzeniu Modelu M ekorozwoju Wrocławia i Dolnego Śląska.

Pierwszy przykład rozwiązań zrównoważonych to stolica Austrii – Wiedeń. Jest to miasto zaprojektowane w układzie przestrzennym koncentrycznym, tzn. wszystkie tereny miejskie rozwijają się wokół ośrodka miejskiego. Żyje tam ok. 1,6 miliona osób. Jest głównym centrum administracyjnym kraju, gdzie znajdują się m.in. duże międzynarodowe koncerny i organizacje oraz stanowi miasto uniwersyteckie, gdzie tematyka zarządzania miastem i jego zasobami w ujęciu środowiskowym, a także systemy zaopatrzenia oraz systemu usuwania odpadów są bardzo istotnym elementem [14].

Wiedeń został nazwany miastem o najwyższej jakości życia. Na jego przykładzie pokazano przemysłowe rozwiązania gospodarowania przestrzenią miejską. Jednym z wielu przykładów jest Zakład termicznego przekształcania odpadów komunalnych w centrum miasta – Spittelau. To nie tylko jedno z ważniejszych zakładów w sieci (jest największą „spalnią” i dużym producentem ciepła), ale również jest ważną jednostką kultury miasta i zwiększania świadomości ekologicznej mieszkańców. Spittelau składa się z dwóch zakładów, tj.: zakładu termicznego przekształcania odpadów komunalnych i elektrociepłowni – łącznie może produkować 460 MW energii. Podczas spalania odpady dostarczają 60 MW ciepła i dodatkowo wystarczającą ilość energii dla potrzeb funkcjonowania zaopatrzyć zakładu. W elektrociepłowni można,

przy wykorzystaniu gazu ziemnego oraz olejów grzewczych, uzyskać 400 MW ciepła [14].

Omawiany Zakład spełnia nie tylko najwyższe standardy środowiskowe, ale także wizualne wkomponowując się w przestrzeń miejską. Wykonanie atrakcyjnej elewacji zlecono malarzowi Friedensreichowi Hundertwasserowi, który z nieciekawego obiektu stworzył symbol Wiednia i dzieło na skalę światową. Hundertwasser był zaangażowanym zwolennikiem obrony natury, przekonany o sensie spalania odpadów komunalnych stworzył elewację, która przedstawia jego rozumienie zależności między techniką i naturą: regularna, geometryczna krata przepleciona naturalnymi, nieregularnymi formami. Obiekt jest niejako ukoronowany złotą kulą zawierającą urządzenia do kontroli i pomiaru emisji zanieczyszczeń. Pomiarami objęte są: pył, ditlenek siarki, tlenek węgla, tlenek azotu, chlorowodór, węglowodory oraz metale ciężkie. Elektrociepłownia pracuje dużo poniżej przewidzianych dopuszczalnych norm – od 1994 każdy mieszkaniec zna wielkość emisji dzięki tablicy kontrolnej umieszczonej przy Lichtenwerder-Platz [14].

Kolejnym przykładem ekorozwoju miasta jest Sztokholm – stolica Szwecji. Miasto położone jest w środkowej części kraju na czternastu wyspach, które połączone są ze sobą mostami. Część miasta położona jest na lądzie stałym nad zatoką Morza Bałtyckiego. Całkowita powierzchnia miasta wynosi 188 km², z czego jedna trzecia stanowi teren zabudowany, pozostały obszar zajmują: woda, lasy i parki. Miasto zamieszkuje 1,25 mln ludzi. Układ miasta można określić jako sieciowy, tzn. równomiernie rozłożone są elementy przyciągające ruch i wiele lokalnych centrów [15].

Na przykładzie tego miasta przedstawiono rozwiązanie sieci komunikacji zbiorowej – metra. Sieć sztokholmskiego metra ma 110 km długości. Pierwsza linia została otwarta w 1950 roku, obecnie sieć składa się z 3 linii i 100 stacji, z których połowa znajduje się pod powierzchnią ziemi [15].

Specyfiką sztokholmskiego metra jest architektura stacji. Wydrążone w skałach ściany ozdobione są kolorowymi malowidłami, a na peronach można podziwiać liczne rzeźby, fontanny i mozaiki. Modernistyczny wystrój metra powoduje, iż jest ono uważane za drugie najpiękniejsze metro na świecie, zaraz po metrze moskiewskim [15].

Trzecim i ostatnim przykładem miasta jest Berlin - 3,5 milionowa stolica Niemiec. Obejmuje swoim obszarem powierzchnię 89185 ha. Obszar zabudowany stanowi 40% całości, do czego należy jeszcze dołączyć 15,2% zajmowane przez komunikację miejską. Na potrzeby przemysłu zagospodarowane jest tylko 0,9%, podczas gdy rolniczo wykorzystuje się 4,9% terytorium Berlina. Pozostałe tereny pełnią inne funkcje, w tym rekreacyjne i rozrywkowe. Uzupełnieniem krajobrazu miasta i regionu jest zieleń miejska wypełniająca prawie 20% powierzchni [15].

Wprowadzono tam rozwiązanie mające na celu zmniejszenie ruchu pojazdów, o zbyt wysokiej emisji spalin, w centrum miasta. W strefie ekologicznej (Umweltzone), określanej jako obszar znajdujący się w obrębie obwodnicy kolejowej, kursuje kolej miejska „S-Bahn”. W tak wydzielonej strefie poruszać się mogą wyłącznie po-

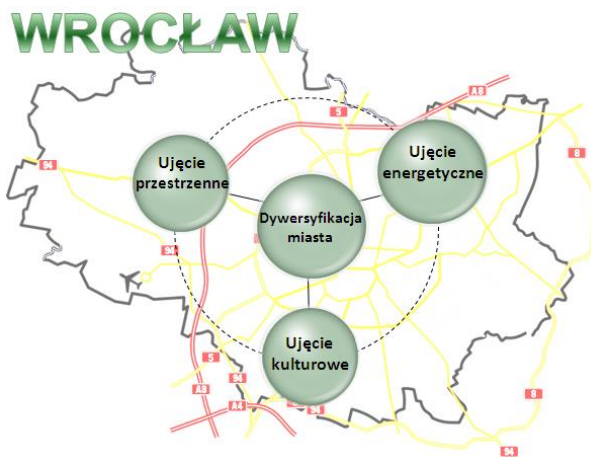
jazdy spełniające restrykcyjne standardy emisji gazów spalinowych. Zakwalifikowanie pojazdu dokonuje się na podstawie tzw. klucza emisji, uwidocznionego w dowodzie rejestracyjnym. Istnieje jednak możliwość zaliczenia pojazdu do korzystniejszej grupy emisji, po uprzednim zamontowaniu filtra cząstek stałych [15].

W wyniku wykorzystania odnawialnych źródeł energii w Berlinie rocznie wytwarzane jest 25000 kWh prądu, przede wszystkim za pomocą systemu ogniw fotowoltaicznych zlokalizowanych na budynkach mieszkalnych [15].

Zaprezentowane przykłady miast europejskich stanowią punkty odniesienia pod względem sprawdzonych rozwiązań i dobrych praktyk dla innych miast europejskich, w tym dla potrzeb opracowania koncepcji modelowych rozwiązań ekorozwoju Wrocławia i Dolnego Śląska w ujęciu środowiskowym, ze szczególnym zwróceniem uwagi na możliwości znacznego zwiększenia udziału odnawialnych źródeł energii w procesie produkcji czystej energii.

3. EKOROZWÓJ WROCŁAWIA I DOLNEGO ŚLĄSKA W ZAKRESIE IMPLEMENTACJI ODNAWIALNYCH ŹRÓDEŁ ENERGII

Zrównoważony trwały ekorozwój miast polega na spójności celów rozwoju gospodarczego oraz społecznego przy uwzględnieniu wymogów środowiskowych. Rozwój miast oparty jest o długookresowe plany strategiczne oraz modele zawierające nowe rozwiązania. Implementacja innowacyjnych rozwiązań prośrodowiskowych w dużych aglomeracjach miejskich pozwoli znacząco ograniczyć emisję zanieczyszczeń gazowych, w tym m.in. CO₂ do atmosfery w perspektywie czasu, a w konsekwencji na poprawę komfortu jakości życia mieszkańców miast i regionów. Konsekwencją tego toku myślowego jest pojęcie miast niskowęglowych (niskoemisyjnych), które jest stosunkowo nowym zagadnieniem, obejmującym w swoim zakresie skoordynowane działania mające na celu zmniejszenie emisji ditlenku węgla. Inwestycje w odnawialne źródła energii (OZE), racjonalne rozplanowanie pod względem urbanistycznym, wykorzystanie atutów krajobrazowych, to podstawowe założenia uwzględniane w czasie planowania strategii zrównoważonego rozwoju. Opracowanie zatem wielowymiarowego dynamicznego Modelu M ekorozwoju jako miasta niskowęglowego (niskoemisyjnego) jest procesem złożonym, cechującym się indywidualnym podejściem. Działania uwzględniają między innymi bilans energetyczny miasta i regionu, bilans zasobów naturalnych i społecznych, dywersyfikację energetyczną, kulturową, przestrzenną oraz wykorzystanie walorów krajobrazowych terenu (rys. 2).



Rys. 2. Plan rozwoju Wrocławia (opracowanie własne)

Analizując rys. 2 dotyczący dywersyfikacji miasta Wrocławia rozróżniono trzy kluczowe ujęcia:

- przestrzenne, które polega na zaproponowaniu nowego układu urbanistycznego/przestrzennego miasta obejmującego badania mikroklimatu, zabudowy miejskiej, nowych ciągów i arterii komunikacyjnych uwzględniających rozbudowę małej i dużej obwodnicy Wrocławia oraz projekty pasów zieleni;

- kulturowe, wykorzystujące w większym zakresie lokalne centra kultury, budowę małych ryneczków obsługowych dla poszczególnych dzielnic miasta oraz zapewnienie, na możliwie wysokim poziomie, form aktywnej rekreacji oraz spędzania wolnego czasu w obrębie miasta;

- energetyczne, czyli zróżnicowanie i wykorzystanie w większym zakresie odnawialnych źródeł generujących energię oraz zastosowanie nowoczesnych energooszczędnych rozwiązań w budownictwie.

Działania podejmowane w kierunku poprawy jakości powietrza atmosferycznego oraz redukcji emisji ditlenku węgla wiążą się bezpośrednio z implementacją Strategii Unii Europejskiej 2020, wpisują się także w Dolnośląską Strategię Innowacji, jak również w Strategię Rozwoju Województwa Dolnośląskiego oraz stanowią odpowiedź na wzrost wymagań społecznych dotyczących poprawy poziomu warunków życia mieszkańców dużych aglomeracji miejskich.

Stolica Dolnego Śląska jest jednym z pierwszych polskich miast i regionów podejmującym działania związane z ograniczeniem emisji zanieczyszczeń gazowych, w tym m.in. ditlenku węgla. Innowacyjne podejście do działań urbanizacyjnych, wprowadzających nowy plan zagospodarowania miasta jest pozytywnym kierunkiem nadchodzących zmian w infrastrukturze, gospodarce komunalnej oraz energetyce. Działania oparte o wiedzę uwzględniać będą bilans energetyczny, wykorzystanie zasobów ludzkich oraz naturalnych, strukturę oraz zagospodarowanie terenu, a także

Głównym założeniem propozycji modelowych rozwiązań w zakresie ekorozwoju Wrocławia jest decentralizacja Wrocławia, co w konsekwencji umożliwi ograniczenie emisji ditlenku węgla oraz innych produktów spalania paliw do atmosfery, a emitowanych przez pojazdy. Utworzy się zespół wzajemnie powiązanych jednostek, którego cechą będzie brak jednego ośrodka centralnego. Obecna sytuacja, która powoli ulega zmianie, jest nagromadzeniem ośrodków kulturalnych i rekreacyjnych w jednym obszarze Wrocławia. Skutkuje to wzrostem transportu publicznego i samochodów osobowych w obrębie śródmieścia [11].

Kolejną propozycją w dążeniu do niskoemisyjności Wrocławia i regionu jest stworzenie stref miejskich, w których poruszać się będą mogły pojazdy spełniające restrykcyjne standardy emisji gazów spalinyowych. Zakwalifikowanie pojazdu może dokonywać się na podstawie klucza emisji, uwidocznionego w dowodzie rejestracyjnym, jak i również zastosowania filtrów cząstek stałych. Ważnym elementem jest polityka proekologiczna, zachęcająca mieszkańców do kupna pojazdów elektrycznych oraz ułatwienia parkowania dla proekologicznych pojazdów, przez rozbudowę infrastruktury miejskiej pod punkty ładowania.

Odciążenie miasta z transportu ciężkiego nastąpi przez rozbudowę obwodnic, jak również przez wprowadzenie stref z dopuszczalnymi normami hałasu i emisji spalin. Ważnym krokiem jest również postawienie na ruch rowerowy i pieszy. Wrocław znacząco się rozwija pod tym względem wprowadzając, tzw. „rowery miejskie” i rozbudowując trasy rowerowe, które powinny być jednak oddzielone od transportu samochodowego, co zwiększa jednocześnie bezpieczeństwo i przepustowość ulic.

Kolejną propozycją w dążeniu do ekorozwoju Wrocławia jest odciążenie miasta z transportu indywidualnego i stworzenie konkurencyjnego systemu komunikacji miejskiej, polegającego na zastąpieniu komunikacji autobusowej trolejbusową, wykorzystaniu potencjału wodnego, np. tramwajów wodnych, a w odległej przyszłości przewiduje się budowę linii metra. Zaproponowane rozwiązania usprawnią korzystanie z komunikacji indywidualnej, przez obniżenie kosztów przejazdów.

Ważnym źródłem wytwarzania energii stają się ogniwa fotowoltaiczne, z uwagi na dużą efektywność wytwarzania prądu. Mogą znaleźć zastosowanie w wielu samodzielnych urządzeniach infrastruktury, takich jak na przykład sygnalizacja świetlna, parkomaty lub latarnie uliczne. Największymi zaletami tego typu urządzeń są duża żywotność, szacowana na około 30 lat oraz bezobsługowość, dzięki którym rozwiązania te staną się konkurencyjne, także w budownictwie mieszkaniowym i przemysłowym [8].

Wracając do definicji zawartej w artykule 3 punkcie 20 Prawa energetycznego „odnawialne źródło energii stanowi, że jest to źródło wykorzystujące w procesie przetwarzania energię promieniowania słonecznego, wiatru, geotermalną, fal, prądów i pływów morskich, spadku rzek oraz energię pozyskiwaną z biogazu wysypiskowego, biomasy, a także biogazu powstającego w procesach odprowadzania, oczyszczania ścieków lub rozkładu składowych szczątek roślinnych i zwierzęcych”.

Na badanym obszarze miasta Wrocławia, rozszerzonego o teren Dolnego Śląska, wyraźnie zauważyć można duży potencjał dla rozwoju czystej energetyki w zakresie zwiększenia wykorzystania i produkcji energii, ciepła i chłodu z promieniowania słonecznego, siły wiatru, energii wodnej i wykorzystania potencjału energetycznego rzek. Należy również stale zwiększać i racjonalnie gospodarować regionalnymi instalacjami przetwarzania odpadami komunalnymi i składowiskami na terenie Województwa Dolnośląskiego, które dostarczają znaczące ilości czystej energii, a mogą docelowo dostarczać je w zwiększonej dawce.

W tym momencie znaczenie dywersyfikacji źródeł energii, w tym m.in. istotne zwiększenie udziału odnawialnych źródeł energii w strukturze miksu energetycznego nabiera dużego znaczenia. Ważność tych źródeł powiązana jest z realną redukcją emisji gazów, w tym m.in. CO₂ do atmosfery, ograniczeniem uzależnienia od importu surowców energetycznych, wykorzystaniem w racjonalny sposób potencjału środowiskowego. Działania te stanowią istotny element rozwoju środowiskowego w ujęciu lokalnym i regionalnym.

Pojęcie miast niskowęglowych stosowane w niniejszym opracowaniu oznacza ograniczenie w obrębie aglomeracji miejskich tradycyjnych procesów spalania węgla mających na celu wytworzenie m.in. energii elektrycznej oraz produkcji ciepła. Natomiast miasta niskoemisyjne definiowane są jako miasta, w których podejmuje się szereg działań zmierzających do ograniczania emisji ubocznych produktów spalania paliw konwencjonalnych oraz poszukiwania alternatywnych sposobów produkcji energii z odnawialnych źródeł. Oba pojęcia stanowią nowe i innowacyjne zagadnienia w Polsce, które w swoim zakresie obejmują skoordynowane wielowymiarowe działania mające na celu zmniejszenie emisji ditlenku węgla. Inwestycje w odnawialne źródła energii, racjonalne rozplanowanie pod względem urbanistycznym, wykorzystanie atutów krajobrazowych, to podstawowe założenia uwzględniane w czasie planowania strategii zrównoważonego rozwoju. Strategia miast niskowęglowych/niskoemisyjnych wiąże się z dywersyfikacją obszarów koncentracji zanieczyszczeń środowiska, dywersyfikacją energetyczną, odpowiednim planowaniem przestrzennym, optymalizacją zużycia surowców i wykorzystania odnawialnych źródeł energii oraz rozproszeniem ośrodków kulturowych. Poprzez rozproszenie kulturowe rozumie się wykorzystanie w większym zakresie lokalnych centrów kultury oraz budowę małych rynków usługowych dla poszczególnych dzielnic miasta.

Bazując na powyższych założeniach opracowano autorski Model Ekorozwoju Wrocławia i Dolnego Śląska – zwany Modelem M (*autorem koncepcji jest Łukasz Szalałata z Zakładu Ekologii PW. Prace nad modelem trwają ponad 2 lat i są częścią pracy badawczej Ł. Szalałaty wykonywanej w ramach stażu 2K kumulacja kompetencji pt. Innowacyjny dynamiczny model ekorozwoju Wrocławia jako miasta niskowęglowego w zakresie m.in. Implementacji odnawialnych źródeł energii*). Celem modelu jest docelowe ograniczenie emisji gazów cieplarnianych do atmosfery na terenie miasta do roku 2020, poprzez zwiększenie o ok. 6,5 % produkcji energii, ciepła

i chłodu z odnawialnych źródeł energii, ograniczenie niskiej emisji i znaczące zwiększenie wdrażania technologii domów niskoenergetycznych i pasywnych oraz plusenergetycznych, których nowoczesne rozwiązania technologiczne pozwalają na samowystarczalność budynku m.in. pod względem energetycznym. Plusenergetyczność budynku oznacza, że wytwarza on więcej energii, niż jest sam w stanie wykorzystać m.in. na ogrzewanie, oświetlenie i funkcjonowanie urządzeń domowych. Kluczowy jest odpowiedni wybór działań w zakresie redukcji emisji gazów cieplarnianych przy uwzględnieniu efektywności kosztowej, czynnika społecznego, środowiskowego i wymiaru regionalnego. W proponowanym modelu wykazane zostanie, w jaki sposób poprzez realizację wyznaczonych celów, będzie on oddziaływać pozytywnie na Województwo Dolnośląskie. Należy zatem wykorzystywać niskoemisyjne źródła energii, dążyć do ich dywersyfikacji i zmiany struktury wytwarzania energii elektrycznej, ciepła i chłodu. Należy wskazać źródła wytwarzania energii uwzględniając uwarunkowania gospodarcze, społeczne i przy uwzględnieniu zachowania bezpieczeństwa energetycznego, korzyści ekonomicznych i możliwości przyłączenia do sieci energetycznych. Szczególnie ważny jest rozwój omawianej energetyki odnawialnej, zapewniający wykorzystanie istniejącego potencjału przy użyciu modelu operacyjnego, wskazującego działania w zakresie m.in. OZE na najbliższe 7 lat. Ponadto kolejnym ważnym elementem jest poprawa efektywności energetycznej budynków użyteczności publicznej oraz gospodarstw domowych. Podejmowane obecnie działania termomodernizacyjne w zakresie istniejącej infrastruktury przebiegają prawidłowo, duży potencjał rozwojowy występuje też w zakresie rozwoju budownictwa pasywnego i niskoenergetycznego. Należy także w ogólnym bilansie zamierzeń uwzględnić poprawę efektywności gospodarowania surowcami i materiałami, wykorzystywać efektywnie rozwój technologii niskoemisyjnych i promować nowe kierunki konsumpcji proekologicznej energii.

Wychodząc naprzeciw oczekiwaniom społecznym, w wielu silnie uprzemysłowionych regionach podjęto działania zmierzające do implementacji wielowymiarowych modeli, uwzględniających między innymi bilans energetyczny, bilans zasobów naturalnych i ludzkich, strukturę terenu czy klimat. Modele te opracowywane były przy uwzględnieniu specyficznych cech badanych obszarów. Różnorodność wprowadzonych rozwiązań wskazuje, że nie istnieje jeden sprawdzony sposób na obniżenie emisji ditlenku węgla a poprawienie warunków środowiskowych jest wypadkową wszystkich działań prowadzonych na danym obszarze. Wymienione elementy, są inspiracją dla modelu wrocławskiego, który może wpłynąć bardzo pozytywnie na osiągnięcie wymaganego celu w skali miasta i całego Województwa.

Dane wsadowe do Modelu M (*autorem koncepcji jest Łukasz Szalata z Zakładu Ekologii PWr.*) są następnie poddawane analizie wielowymiarowej przy uwzględnieniu wniosków z wcześniej przeprowadzonej analizy SWOT dla przedmiotowego zagadnienia i stanowią podstawę do określenia drogi postępowania dla poszczególnych źródeł produkcji energii i ciepła, tak aby w funkcji czasu do roku 2020 osiągnąć

cel strategiczny 15%, poprzez wzrost produkcji na obszarze Wrocławia i Województwa Dolnośląskiego energii wodnej i wiatru o 1,5%, energii słonecznej o 1,75%, energii z biomasy i biogazu o 1,25% i uwzględnienie wzrostu wykorzystania potencjału zasobów geotermii płytkiej o 0,5%.

4. WNIOSKI

Poprawa jakości standardu życia mieszkańców aglomeracji miejskiej Wrocławia stanowi kluczowe wyzwanie zarządzających miastem w perspektywie kolejnych lat. Wdrażanie zaproponowanych rozwiązań należy monitorować zarówno pod względem oczekiwanego rezultatu środowiskowego (efektu ekologicznego), jak i wpływu na stan zdrowia mieszkańców.

Implementacja odnawialnych źródeł energii, technologii niskowęglowych, niskoemisyjnych i nisko energochłonnych skutkuje obniżeniem kosztów funkcjonowania infrastruktury miejskiej, w zakresie ciepłownictwa, oświetlenia czy komunikacji miejskiej, co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia podatków dla mieszkańców.

Pozytywnym aspektem zrównoważonego ekorozwoju będzie identyfikowanie się i przywiązanie mieszkańców ze strukturą miasta. Przytoczone rozwiązania w konsekwencji dążą do założeń inteligentnego miasta, tzn. poprawy jakości i standardu życia mieszkańców. Miasto takie na pierwszym miejscu stawia człowieka, jego zdrowie, a zmiany dokonują się w zgodzie z środowiskiem naturalnym. Zwiększenie zadowolenia społecznego oraz utożsamiania się z obszarem miasta będzie także skutkiem wprowadzania w życie idei miast niskowęglowych.

Przy procesie tworzenia zrównoważonego, dynamicznego i silnego gospodarczo miasta, jakim jest Wrocław i całego Województwa należy podkreślić kluczowe znaczenie urbanistów i architektów krajobrazu, których zadaniem jest planowanie, budowanie i dbanie o miejskie struktury. Istotne jest stworzenie wizji Wrocławia jako miasta przyszłości oraz obszaru całego Województwa Dolnośląskiego. Umiejętnie będzie ona integrować grupy społeczne, tworząc odpowiednie warunki, sprzyjające dalszemu środowiskowemu rozwojowi, uwzględniającemu stały wzrost produkcji energii, ciepła i chłodu z odnawialnych źródeł energii.

Reasumując, miasto i region, które dbają i będą dbały o zrównoważony ekorozwój w sposób kreatywny a zarządzane będzie inteligentnie, poprzez odpowiednie mechanizmy wsparcia podejmowania decyzji, ma szansę na sukces i wyznaczanie nowych ponadnormatywnych standardów środowiskowych na terenie Rzeczypospolitej Polskiej oraz Unii Europejskiej. Kierunek działań wskazany został w opracowanym koncepcyjnym pakiecie innowacyjnym działań środowiskowych, uwzględniających założenia dynamicznego Model M ekorozwoju Wrocławia i Dolnego Śląska.

LITERATURA

- [1] CICHOCKI Z - praca zbiorowa, *Środowisko Wrocławia – Informator 2006*, instytut Ochrony Środowiska, Wrocław 2006, 11-32.
- [2] DUDKIEWICZ R., *Strategia „Wrocław w perspektywie 2020 plus*, Prezydent Wrocławia Rafał Dudkiewicz, 2012, 7-10.
- [3] KOZŁOWSKI S., *Ekorozwój – WYZWANIE XXI WIEKU*, PWN, WARSZAWA, 2002, 5-30.
- [4] MACIEJEWSKA B., SZWED D., *Zielone miasto nowej generacji*, Fundacja Zielonej Polityki, Toruń, 2010.
- [5] OLSZAŃCY K. – zespół autorów, *Podsumowanie przebiegu strategicznej oceny oddziaływania na środowisko dla Programu ochrony środowiska dla miasta Wrocławia na lata 2012-2015*, Atmos S.A., Wrocław 2012.
- [6] SZALAŁATA Ł., *Odnawialne źródła energii drogą do trwałego ekorozwoju oraz zwiększenia efektywności energetycznej Dolnego Śląska*, Wrocław 2013, Opracowanie w ramach realizacji Projektu GRACE 0524R2 miniprogramu EnercitEE w ramach programu INTERREG IVC
- [7] SZALAŁATA Ł., ZWOŹDZIAK J., FORTUNA M., „*Promowanie idei zrównoważonego ekorozwoju miast niskowęglowych na wybranych przykładach*”, *Marketing przyszłości – trendy, strategie i instrumenty*, Szczecin, 9-11.10.2011.
- [8] SZALAŁATA Ł., KWIECIŃSKA K., FORTUNA M, *Koncepcje zrównoważonego rozwoju aglomeracji miejskich w ujęciu klimatycznym*, *Marketing przyszłości. Trendy, strategie, instrumenty.*” 7-9 października 2012.
- [9] SZALAŁATA Ł., ZWOŹDZIAK J., KWIECIŃSKA K., *Model ekorozwoju Wrocławia i Dolnego Śląska w aspekcie odnawialnych źródeł energii i elementów budownictwa energooszczędneho*, *DDE i OZE*, Wrocław, 8-9.11.2013
- [10] SZTANDO A., *Modele struktury przestrzennej miast*, *Ekonomika Miasta* (wykład nr 1)
- [11] URZĄD MIEJSKI WROCŁAWIA, *Program ochrony środowiska dla miasta Wrocławia na lata 2012-2015*, Atmos S.A., Wrocław 2012.
- [12] TAUSZYŃSKI K., *Wstęp do projektowania architektonicznego: podręcznik do technikum Część 3*, WSiP S.A., Warszawa, 1985, 30-70.
- [13] <http://geoportal.wroclaw.pl>
- [14] <http://kngo.wis.pk.edu.pl/?spalarnia-odpadow-spittelau,33>
- [15] <http://miasta.org>

ECOSUSTAINABILITY WROCLAW AND LOWER SILESIA IN ASPECT OF RENEWABLE ENERGY SOURCES IMPLEMENTATION

The article presents The City of Wrocław and Lower Silesia Region sustainable urban development concept, with particular emphasis on best practices implementation and examples of best solutions, introduced by some European cities. Proposed pro-environmental solutions, have been developed on the basis of available materials analysis as well as examples of such solutions, implemented in European cities that serve as a role model in the field of sustainable development. A specific research methodology, observations, analysis of selected issues, the state of the environment described in this article are important elements in the search of optimal pro-environmental solutions.

This work resulted in a presentation of a pro-environmental solutions package, with particular emphasis on renewable energy sources implementation and the City of Wrocław and Lower Silesia Region natural resources protection, aimed at increasing production of electricity, heat and cooling from RES by 6.5% to the year of 2020, in accordance with the EU Strategy 2020.

Sylwia SZCZEŚNIAK, Edward PRZYDRÓŻNY, Aleksander PEŁECH,
Juliusz WALASZCZYK*

ROZKŁAD TEMPERATURY POWIETRZA W NIEWENTYLOWANEJ HALI TECHNOLOGICZNEJ

W artykule zwrócono szczególną uwagę na rozkład temperatury powietrza w pomieszczeniu wysokim, w którym odbywa się proces technologiczny ze znacznym wydzielaniem ciepła. Scharakteryzowano wyniki pomiarów i obliczeń rozkładu temperatury na różnych wysokościach dla wybranych dni w październiku i grudniu. W sposób graficzny przedstawiono obciążenia cieplne pomieszczenia dla charakterystycznych okresów w cyklu rocznym. Dla zobrazowania zmiany temperatury na różnych wysokościach przedstawiono wykresy z rozkładem dobowym oraz z rozkładem wielodniowym. Artykuł powstał w ramach grantu nr N N523 748040 „Gradient temperatury powietrza w pomieszczeniach wentylowanych mechanicznie w systemach wentylacji mieszającej”

1. WSTĘP

W pracy podjęty został temat kształtowania się temperatury powietrza w pomieszczeniu wysokim. Powszechnie znane jest zjawisko gradacji temperatury powietrza w pomieszczeniu. Jednak nie jest ono opisane w sposób wystarczający, szczególnie w odniesieniu do rozkładu temperatury ponad strefą pracy. Właściwe określanie przyrostu temperatury ponad strefą przebywania ludzi ma znaczący wpływ na obliczanie strumienia powietrza wentylującego. Od lat temat ten pozostaje na dalszym planie. Podstawowym celem wentylacji jest zapewnienie właściwych warunków powietrza w pomieszczeniu dla ludzi lub procesów technologicznych. Wszelkiego rodzaju badania, obliczenia i symulacje ukierunkowane są jedynie na strefę pracy. Powoduje to często wymiarowanie instalacji wentylacyjnych i klimatyzacyjnych z „zapasem bezpieczeństwa”, a to zwiększa koszty eksploatacyjne i inwestycyjne.

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, ul. K. Norwida 4/6, 50-373 Wrocław, sylwia.szczesniak@pwr.edu.pl

Strumień powietrza wentylującego (V w m^3/s) pomieszczenia o dominującym obciążeniu cieplnym oblicza się ze wzoru:

$$V = \frac{Q_{z\text{bj}}^{\text{max}}}{\rho \cdot c_p \cdot \Delta t} \quad (1)$$

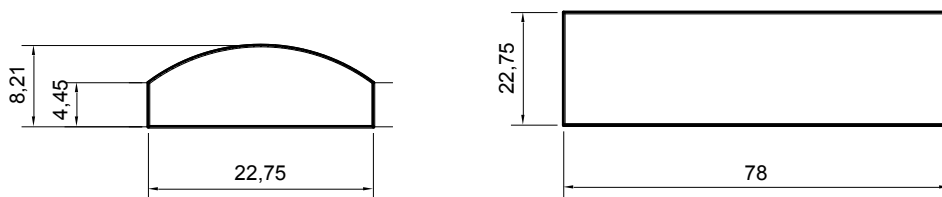
gdzie: $Q_{z\text{bj}}^{\text{max}}$ - maksymalna wartość bilansu ciepła jawnego w pomieszczeniu, w kW; ρ - gęstość powietrza, w kg/m^3 ; c_p - ciepło właściwe powietrza, w kJ/kgK ; Δt - przyrost temperatury powietrza pomiędzy strefą nawiewu i wywiewu powietrza z pomieszczenia, w K.

Problem prawidłowego przyjęcia przyrostu temperatury powietrza - często przyjmowanego na zaniżonym poziomie - skutkuje zwiększonym strumieniem powietrza wentylującego. Poznanie zjawiska, szczególnie od strony pionowego rozkładu temperatury powietrza w pomieszczeniu oraz wpływu poszczególnych źródeł zysków i strat ciepła ma znaczenie w procesie właściwego określania przyrostu temperatury powietrza w pomieszczeniu.

1.1. CHARAKTERYSTYKA OBIEKTU BADAŃ

Hala technologiczna zlokalizowana jest w północnej części Wrocławia. Ściany zewnętrzne hali produkcyjnej wykonane są z bloczków gazobetonowych bez dodatkowej warstwy ocieplenia i mają grubość 55 cm. Dach hali, zaprojektowany w formie fragmentu pobocznic walca obrotowego, wykonano w konstrukcji stalowej. Hala posiada tylko dwie przegrody zewnętrzne: dach oraz jedną ścianę - od strony wschodniej. W dachu zamontowano 4 świetliki łukowe o wymiarach 3×10 m, wykonanych z materiałów o ograniczonej przepuszczalności promieniowania słonecznego. W ścianie zewnętrznej (w części bocznej hali) zlokalizowana jest dodatkowo brama podnoszona o wymiarach $2,6 \times 3,3$ m. Podłoga w hali jest położona na gruncie. W omawianej hali nie ma żadnej wentylacji mechanicznej.

W miejscach styku dachu i ścian zamontowano 26 lamp jarzeniowych. Ponadto, nad ciągami komunikacyjnymi w przestrzeni podstropowej zamontowane 24 lampy halogenowe. W pomieszczeniu pracują 54 wtryskarki o wymiarach $4,3 \times 1,2 \times 2,0$ m. W hali pracuje maksymalnie 18 osób obsługujących wtryskarki. Charakterystykę geometryczną hali przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Podstawowe wymiary geometryczne hali (w metrach)

1.2. CHARAKTERYSTYKA CIEPLNA HALI

Dla rozpatrywanej hali wykonano obliczenia obciążenia ciepłem jawnym w okresie ciepłym i zimowym. Obliczenia dla lata wykonano dla miesięcy reprezentatywnych tego okresu (lipiec i wrzesień). Dla okresu zimowego obliczono obciążenie cieplne pomieszczenia dla różnych temperatur powietrza zewnętrznego. Do obliczeń wykorzystano metodę opisaną w [3]. Wyznaczenie obciążenia pomieszczenia ciepłem jawnym w skrajnych porach roku pozwala na wstępną ocenę rozwarstwiania temperatury powietrza na wysokości hali.

Na bilans cieplny pomieszczenia składają się zyski i straty ciepła od poszczególnych źródeł. Zgodnie z podaną w literaturze metodą obliczeniową w bilansie okresu letniego nie uwzględniano strat ciepła przez ściany i stropodach. Źródłami wpływającymi na obciążenie cieplne pomieszczenia są zyski ciepła przez przegrody nieprzezroczyste Q_{pn} (ściany i dach), zyski ciepła przez przegrody przezroczyste Q_{pp} , zyski ciepła od oświetlenia elektrycznego $Q_{ośw}$, zyski ciepła jawnego od technologii Q_{jT} , oraz zyski ciepła jawnego od ludzi Q_{jL} . W okresie zimowym nie uwzględnia się zysków ciepła przez przegrody zewnętrzne, ale uwzględnia się statyczne straty ciepła Q_{str} - wynikające z różnicy temperatury pomiędzy powietrzem w pomieszczeniu a powietrzem zewnętrznym.

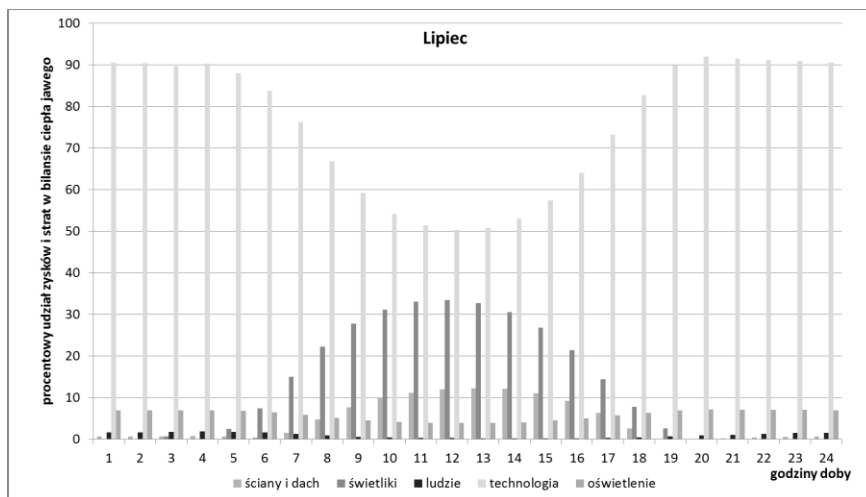
Bilans ciepła jawnego pomieszczenia dla okresu letniego, obliczono na podstawie wzoru:

$$Q_{zbj(oc)} = Q_{pn(oc)} + Q_{pp(oc)} + Q_{ośś(oc)} + Q_{jT(oc)} + Q_{jL(oc)} \quad (2)$$

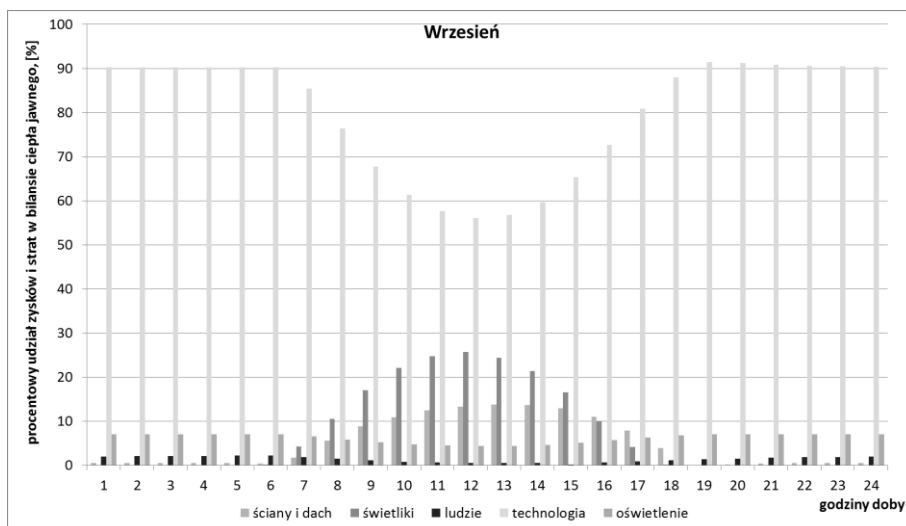
Bilans ciepła jawnego pomieszczenia dla okresu zimowego, obliczono korzystając z zależności:

$$Q_{zbj(oz)} = Q_{ośś(oz)} + Q_{jT(oz)} + Q_{jL(oz)} - Q_{str} \quad (3)$$

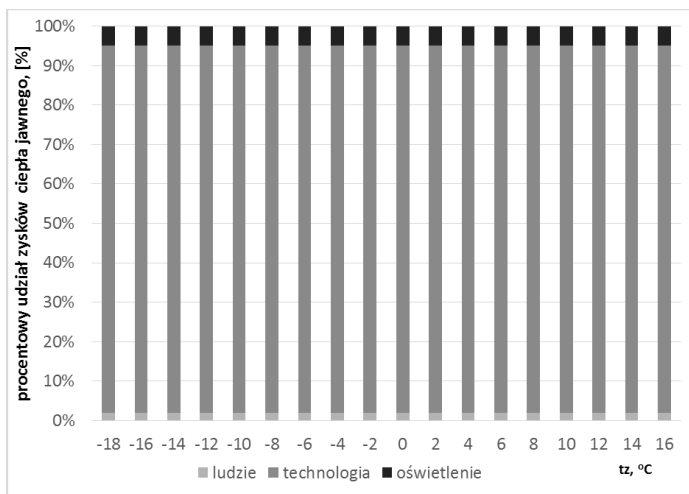
Na zamieszczonych wykresach (rys. 2-5) przedstawiono udział poszczególnych składników w bilansie ciepła pomieszczeń zarówno w odniesieniu do okresu letniego jak i zimowego.



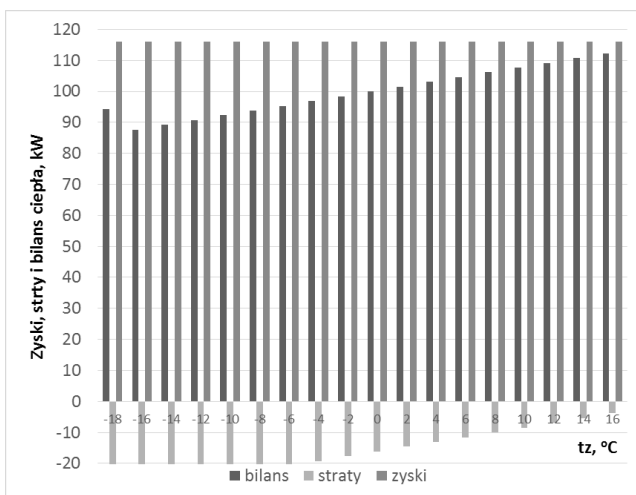
Rys. 2. Udział poszczególnych źródeł ciepła w bilansie ciepła jawnego okresu ciepłego - w lipcu



Rys. 3. Udział poszczególnych źródeł ciepła w bilansie ciepła jawnego okresu ciepłego - we wrześniu



Rys. 4. Udział poszczególnych źródeł ciepła dla pomieszczenia w funkcji temperatury powietrza zewnętrznego



Rys. 5. Udział poszczególnych źródeł zysków i strat ciepła dla pomieszczenia w funkcji temperatury powietrza zewnętrznego

Z wykresów wyraźnie wynika, że w każdej porze roku zyski ciepła od technologii są zyskami dominującymi, mającymi decydujący wpływ na całkowite obciążenia cieplne pomieszczenia. Pozostałe źródła, w tym zyski ciepła przez świetliki, mają nieznaczny wpływ na bilans ciepła. Przy pracy wszystkich maszyn zyski ciepła od

technologii przekraczają 80-90%. Tylko w czasie występowania największego natężenia promieniowania słonecznego (wrzesień i lipiec w godzinach południowych) wpływ ciepła od technologii na całkowity bilans jest mniejszy, jednak nie spada poniżej 50%. Ponadto zwrócić uwagę należy na to, że świetliki zlokalizowane są w górnej części pomieszczenia, zatem w przypadku, kiedy hala nie jest wentylowana, a co za tym idzie nie ma w niej zorganizowanego przepływu powietrza, znaczne natężenie słoneczne powinno wpływać głównie na zmianę temperatury w najwyższej części hali.

2. ROZKŁAD I GRADIENT TEMPRATURY POWIETRZA W POMIESZCZENIU PONAD STREFĄ PRACY

Rozkład temperatury powietrza w pomieszczeniu określano mierząc temperaturę powietrza na różnych wysokościach ponad strefą pracy. W hali maszyn, zamontowano dwa słupy pomiarowe z 8 sondami pomiarowymi, montowanymi w rozstawie co 60 cm. Na każdym słupie pomiarowym jedna z sond zawsze pozostawała w strefie pracy. Do pomiarów rozkładu temperatury na wysokości w hali używano sondy Pt1000. Najwyższa sonda pomiarowa zamontowana była na wysokości $h_7 = 7$ m nad podłogą hali natomiast sonda w strefie pracy zamontowana była na wysokości $h_{2,2} = 2,2$ m.

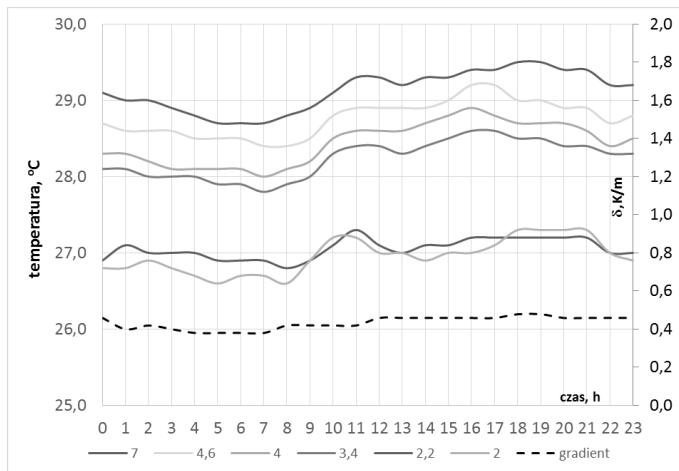
Gradient temperatury powietrza w pomieszczeniu zwykle wyraża się w K/m i można go obliczyć ze wzoru:

$$\delta = \frac{t_7 - t_{2,2}}{h_7 - h_{2,2}} \quad (4)$$

gdzie: t_7 i $t_{2,2}$ - temperatury powietrza na wysokości $h_7 = 7$ m i $h_{2,2} = 2,2$ m.

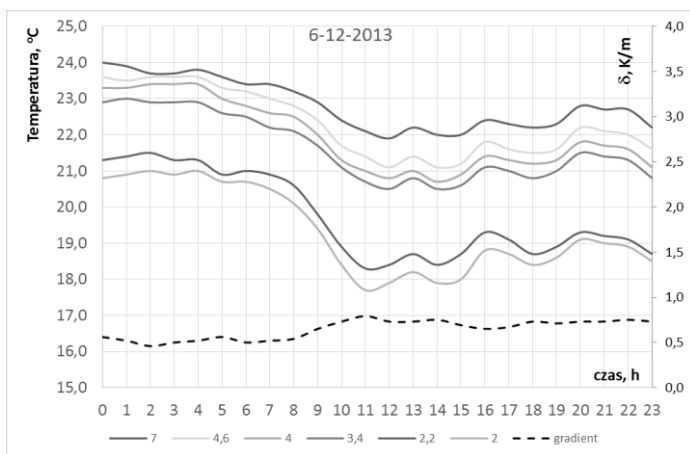
Na rysunkach 6-9 przedstawiono wykresy obrazujące dobowy rozkład temperatury powietrza na różnych wysokościach oraz obliczony gradient temperatury powietrza ponad strefą pracy. Dla zobrazowania zmienności temperatury na wysokości hali oraz gradientu temperatury od strefy pracy do wysokości 7 m wybrano typowy dzień (17.10.2013 r.), reprezentujący przeciętną zmienność temperatury i gradientu oraz dni graniczne, tj. dni, w których obserwowano maksymalny oraz minimalny gradient temperatury powietrza w pomieszczeniu.

W wyniku analizy przeprowadzonych pomiarów zauważono, że średni gradient temperatury powietrza w pomieszczeniu wynosi ok. 0,5 K/m. Odnosi się to do dni, w których nie ma ograniczenia liczby pracujących na hali maszyn.



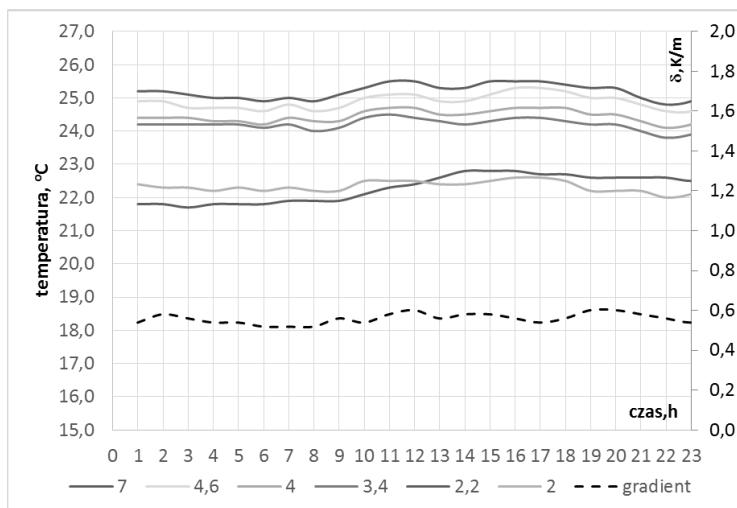
Rys. 6. Rozkład temperatury powietrza w pomieszczeniu w dniu 17.10.2013 r. dla 6 różnych wysokości oraz gradient temperatury powietrza w pomieszczeniu w funkcji czasu

Na rysunku 7 przedstawiono rozkład temperatury powietrza w dniu, w którym widać wyraźny spadek temperatury powietrza w strefie pracy. Ma to wpływ na rozkład temperatury powietrza w pomieszczeniu oraz na wzrost gradientu. Na wykresie widać, że spadek temperatury w strefie pracy pociąga za sobą również obniżenie temperatury ponad tą strefą bez wyraźnego przesunięcia czasowego, co świadczy o niewielkim wpływie akumulacji ciepła na rozkład temperatury. Obniżenie temperatury w strefie pracy związane było z ograniczeniem liczby działających maszyn na hali.



Rys. 7. Rozkład temperatury powietrza w pomieszczeniu w dniu 6.12.2013 r. dla 6 różnych wysokości oraz gradient temperatury powietrza w pomieszczeniu w ciągu doby

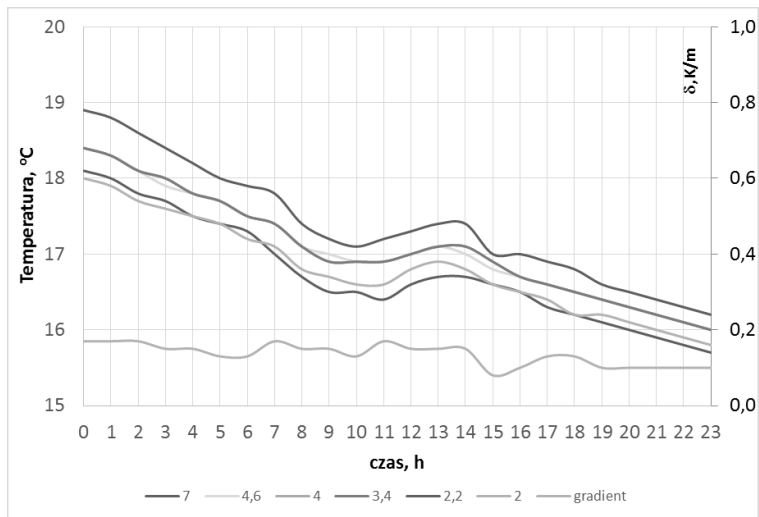
Na rysunku 8 przedstawiono rozkład temperatury powietrza w dniu, w którym ponownie występuje ukształtowany gradient temperatury powietrza w pomieszczeniu na średnim poziomie 0,5 K/m. Warto zwrócić uwagę na fakt, iż temperatura w strefie pracy jest praktycznie stała i wynosi ok. 21÷22 °C. Obniżenie temperatury powietrza w stosunku do temperatury z dnia 17.10.2013 jest efektem wpływu strat ciepła, wynikających z niskich wartości temperatury powietrza zewnętrznego.



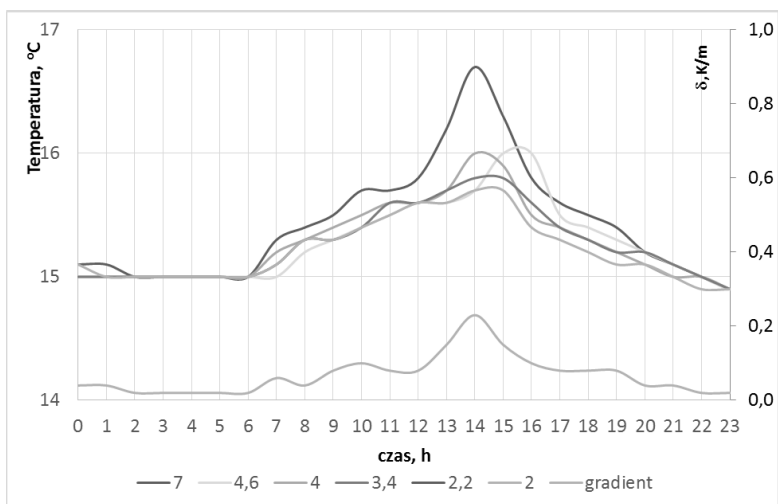
Rys. 8. Rozkład temperatury powietrza w pomieszczeniu w dniu 12.12.2013 r. dla 6 różnych wysokości oraz gradient temperatury powietrza w pomieszczeniu w ciągu doby

Na rysunku 9 przedstawiono rozkład temperatury powietrza w dniu, w którym gradient temperatury powietrza w pomieszczeniu osiąga wartości minimalne i jest na poziomie bliskim zera. Jest to spowodowane ograniczoną do minimum produkcją. W związku z ograniczeniem zysków ciepła od technologii poniżej 25% zdecydowany wpływ na bilans ciepła zaczynają odgrywać straty ciepła pomieszczenia. Warto zwrócić uwagę na fakt, iż temperatura w strefie pracy spada z 18°C do 15,5 °C. Świadczy to o przerwie w produkcji.

Na rysunku 10 przedstawiono rozkład temperatury powietrza w dniu, w którym gradient temperatury powietrza w pomieszczeniu oraz temperatura w strefie pracy skokowo zmieniają swoją wartość. Wynikało to z chwilowego uruchomienia maszyn na hali po ich serwisowaniu. Zwiększenie zysków ciepła od technologii powodowało gwałtowny wzrost temperatury powietrza w pomieszczeniu, co przeniosło się również na rozwarstwienie się temperatury powietrza ponad strefą pracy. Widać zarysowanie się tu bark wpływu akumulacji ciepła i chłodu w pomieszczeniu.



Rys. 9. Rozkład temperatury powietrza w pomieszczeniu w dniu 21.12.2013 r. dla 6 różnych wysokości oraz gradient temperatury powietrza w pomieszczeniu w ciągu doby



Rys. 10. Rozkład temperatury powietrza w pomieszczeniu w dniu 23.12.2013 r. dla 6 różnych wysokości oraz gradient temperatury powietrza w pomieszczeniu w ciągu doby

3. WNIOSKI

Stratyfikacja temperatury powietrza w pomieszczeniu związana jest bezpośrednio z emisją ciepła od poszczególnych źródeł. W zależności od lokalizacji tych źródeł oraz ich udziału w sumarycznym bilansie ciepła gradacja temperatury może mieć różną charakterystykę. W niniejszej pracy uwagę skupiono na pionowym rozkładzie temperatury powietrza w hali przemysłowej, w której dominują, prawie stałe w czasie, zyski ciepła od technologii. Kiedy zyski te stanowią ok. 80÷90% ogólnego bilansu cieplnego hali, gradient temperatury powietrza w okresie przejściowym i zimowym jest w granicach 0,5 K/m. Zmienność temperatury powietrza zewnętrznego wpływać może jedynie na obniżenie lub zwiększenie poziomu wartości temperatury, ale nie wpływa na zmianę wartości gradientu. Jednak wraz ze zmniejszającym się obciążeniem cieplnym, wynikającym z technologii, zmienia się także wartość gradientu temperatury. W omawianej hali w okresie przejściowym i zimowym zauważono wahania gradientu w grudniu, kiedy zmieniano moc produkcyjną. Spowodowało to m.in. gwałtowny spadek temperatury powietrza w strefie pracy oraz stopniowy spadek temperatury w strefie podstropowej, co miało zdecydowany wpływ na wzrost chwilowego gradientu temperatury powietrza w hali. Z chwilą ograniczenia zysków ciepła od technologii do poziomu poniżej 40% w skali całkowitego bilansu zaczyna wyraźnie zarysowywać się wpływ innych źródeł ciepła na rozkład temperatury powietrza w hali. Szczególnie istotnym staje się wówczas wpływ zysków ciepła od nasłonecznienia, co szczególnie uwidacznia się w obszarze podstropowym.

LITERATURA

- [1] FERENCOWICZ J., *Wentylacja i klimatyzacja*. Arkady, 1962.
- [2] PRZYDRÓŻNY S., *Klimatyzacja*. Wrocław, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, 1988.
- [3] PELECH A., *Wentylacja i klimatyzacja. Podstawy*. Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2009.
- [4] ASHRAE HANDBOOK 2001 HVAC *FUNDAMENTALS, SI EDITION*, CHAPTER 32, SPACE AIR DIFFUSION
- [5] SZCZEŚNIAK S., i.in. *Wybrane problemy podwyższania efektywności systemów inżynierskich - „Gradient temperatury powietrza w pomieszczeniach wentylowanych mechanicznie”* Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2010.
- [6] PRZYDRÓŻNY E., SZCZEŚNIAK S., *Wyznaczanie gradientu temperatury powietrza w pomieszczeniach wysokich*. Rynek Instalacyjny, 2013, R. 21, nr 3, s. 22-25.
- [7] PRZYDRÓŻNY E., SZCZEŚNIAK S., *Wpływ gradientu temperatury powietrza na zapotrzebowanie energii do uzdatniania i transportu powietrza wentylującego*. W: Nowoczesne rozwiązania w inżynierii i ochronie środowiska. T. 2 (pod red. S. Anisimova). Politechnika Wroclawska, 2011, s. 165-170.

TEMPERATURE DISTRIBUTION IN HIGH FACTORY HALL WITHOUT VENTILATION

Paper focuses on temperature value distribution in high factory hall where active with heat release processes. Paper includes characteristics of research and calculation results at different elevations for selected calendar days in October and December. Graphical seasonal heat load of the room in annual mode are included. Figures with daily and multidaily distribution are presented for better visualisation of temperature change in the function of the elevation.

Sławomir SZERZYNA*

WPLYW KOREKTY ODCZYNU NA EFEKTY ZAGĘSZCZANIA OSADÓW POWSTAJĄCYCH W RÓŻNYCH UKŁADACH OCZYSZCZANIA WODY

Wprowadzenie nowych, bardziej wymagających, przepisów dotyczących jakości wody kierowanej do odbiorców wymusiło zwiększenie skuteczności usuwania zanieczyszczeń z wody, a w konsekwencji spowodowało powstawanie większej ilości osadów przypadających na jednostkę objętości oczyszczonej wody. Zwiększenie skuteczności usuwania najdrobniejszych zawiesin, mikroorganizmów oraz związków organicznych spowodowało zmniejszenie podatności osadów na zagęszczanie i odwadnianie. Ich przeróbka stanowi więc jeden z istotniejszych problemów w zakładach wodociągowych. Od skuteczności odwadniania osadów zależą między innymi koszty transportu do miejsca zagospodarowania lub utylizacji.

1. WSTĘP

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. 2010 nr 72 poz. 466), określa wymaganą jakość wody dostarczanej do odbiorców [7]. Aby spełnić te wymagania woda poddawana jest oczyszczaniu w Zakładach Oczyszczania Wody, podczas którego, w prawie wszystkich procesach jednostkowych powstają ścieki i osady. Osady powstające podczas oczyszczania wody stanowią mieszaninę wody osadowej i cząstek stałych. Podczas oczyszczania wody, w zależności od jej rodzaju i sposobu oczyszczania, mogą powstawać następujące osady: pokoagulacyjne, wodorotlenku żelaza (III) po procesie napowietrzania wody podziemnej, powstające podczas strąceniowych metod oczyszczania wody np. zmiękczenia, wydzielone podczas sedymentacji wstępnej realizowanej w układach oczyszczania wody powierzchniowej oraz wydzielone ze ścieków [4]. Do ścieków zalicza się popłuczyny powstające podczas płukania złożeń

* Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wroclawska, pl. Grunwaldzki 9, 50-377 Wrocław, slawomir.szerzyzna@pwr.edu.pl.

filtracyjnych, adsorpcyjnych i jonitowych, membran oraz mikrosit, roztwory poregeneracyjne i koncentraty powstające w procesach membranowych oraz powstające podczas płukania urządzeń stosowanych w układach oczyszczania wody.

Dokładna ilość osadów i popłuczyn powstających w zakładach oczyszczania wody (ZOW) nie jest znana, a szacuje się ją na około 5% objętości oczyszczanej wody. Wg Krocza [5] ilość popłuczyn powstająca w większości zakładów oczyszczających wody w Polsce stanowi od 0,03 do 18,33% wydajności ZOW, ale w większości przypadków nie przekracza 5%.

Zazwyczaj pierwszym procesem przeróbki i unieszkodliwiania osadów jest ich zagęszczanie. Wskutek oddzielenia wody wolnej od fazy stałej osad zmniejsza swoją objętość, ale nie traci właściwości płynnych, co umożliwia łatwy transport zagęszczonego osadu do dalszych procesów odwadniania. Ze względu na rodzaj siły działającej na cząstki osadu wyróżnia się zagęszczanie grawitacyjne realizowane w sposób ciągły lub okresowy (porcjowy), flotacyjne i mechaniczne.

O przebiegu i efektach procesu decyduje wiele czynników:

- początkowe uwodnienie osadów,
- rodzaj osadu,
- skład fizyczno-chemiczny zagęszczanych mediów, głównie zawartość substancji organicznych,
- czas zagęszczania,
- podatność cząstek osadu do sedymentacji i zagęszczania,
- sposób zagęszczania i rodzaj urządzeń zagęszczających,
- obciążenie zagęszczacza ładunkiem suchej masy,
- sposób kondycjonowania, rodzaj i dawka substancji kondycjonujących [1].

Głównymi wskaźnikami skuteczności zagęszczania są stopień zagęszczenia osadu (η_z) wyrażony jako iloraz suchej masy osadu zagęszczonego do suchej masy osadu przed zagęszczaniem oraz stopień zmniejszenia objętości (η_v) będący ilorazem objętości wydzielonej wody osadowej do objętości osadu przed zagęszczaniem [1].

Kondycjonowanie osadów jest procesem mającym na celu zmianę ich struktury i właściwości w takim stopniu, aby zwiększyć efektywność ich zagęszczania/odwadniania. Zmiana struktury osadów doprowadza między innymi do znacznego osłabienia sił wiążących wodę z powierzchnią cząstek stałych i łatwiejszego usunięcia wody w procesach odwadniania [3]. Kondycjonowanie realizuje się metodami fizycznymi lub chemicznymi.

Kondycjonowanie chemiczne polega na dawkowaniu do osadu reagentów nieorganicznych lub organicznych, które mają zapewnić zmianę struktury osadów. Modyfikacja struktury osadów polega głównie na destabilizacji koloidów, zmniejszeniu powierzchni właściwej i stopnia rozproszenia fazy stałej oraz zmniejszeniu sił powierzchniowych wiążących wodę. W konsekwencji kondycjonowania chemicznego powstają duże aglomeraty, które charakteryzują się większą wodoprzepuszczalnością i odpornością na ściskanie i ścinanie oraz zwiększa się ilość wody wolnej w osadzie

[4]. Wapno stosuje się głównie do kondycjonowania osadów przed procesem odwadniania za pomocą pras filtracyjnych i filtrów próżniowych. Jego dawki są większe niż w przypadku stosowania do kondycjonowania polielektrolitów i wynoszą zazwyczaj od 20 do 30% suchej masy osadu [2]. Poprawę skuteczności odwadniania osadów przy pomocy wapna można częściowo przypisywać zwiększeniu średnich rozmiarów cząstek osadu [8].

2. CZĘŚĆ EKSPERYMETNALNA

2.1. PRZEDMIOT, ZAKRES ORAZ SPOSÓB PROWADZENIA BADAŃ

Przedmiotem badań były osady powstające w trzech rzeczywistych układach oczyszczania wody:

1. Osad pokoagulacyjny (osad MD) powstający w wyniku koagulacji zanieczyszczeń wody realizowanej przy użyciu koagulantów glinowych i sedymentacji zawiesin pokoagulacyjnych w osadnikach o przepływie poziomym.

2. Osad powstający podczas oczyszczania wody podziemnej (osad L) w układzie: napowietrzanie otwarte, sedymentacja, filtracja przez złożę piaskowe, dezynfekcja. W wyniku płukania złóż filtracyjnych powstają popłuczyny. Złoża płukane są jednocześnie powietrzem i wodą przez około 30 minut. Próbkę osadów przeznaczoną do badań wydzielano z popłuczyn w wyniku ich wstępnego 24h zagęszczania i odzielenia osadu od wody nadosadowej.

3. Osady powstające w wyniku jednoczesnej dekarbonizacji i koagulacji zanieczyszczeń wody pobranej z rzeki Odry (osad K). Proces ten realizowany jest w osadniku o przepływie pionowym zespolonym z wirową komorą reakcji. Wapno dawkowane jest w postaci mleka wapiennego o stężeniu $2,5 \div 3,0\%$ CaO. Dawka wapna regulowana jest w sposób ciągły tak, aby zapewnić spełnienie następujących warunków: $zasF = 0,3 \div 0,5 \text{ val/m}^3$, $zasM = 0,6 \div 1,0 \text{ val/m}^3$ oraz $2zasF = zasM$. Dawka koagulantu, którym jest siarczan żelaza (II), jest stała. Nadmiar osadu z reaktorów odprowadzany jest do odstożników.

Zakres badań obejmował określenie:

- składu fizyczno-chemicznego badanych osadów,
- przebiegu i skuteczności porcjowego zagęszczania grawitacyjnego osadów,
- wpływu alkalizacji lub zakwaszenia na przebieg i skuteczność zagęszczania osadów oraz jakość wydzielonych wód nadosadowych.

Korekta pH osadów polegała na zmniejszaniu wartości tego parametru poprzez dodanie roztworu kwasu siarkowego VI lub alkalizacji przez dawkowanie mleka wapiennego przed zagęszczaniem. Zastosowanie stężonych reagentów pozwoliło uniknąć zmian uwodnienia początkowego próbek osadów, do których je dawkowano.

Wartości wybranych wskaźników składu fizyczno-chemicznego badanych osadów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wartości wybranych wskaźników jakości próbek osadów

Wskaźnik	Jednostka	próbka osadu								
		MDII	MDIV	MDVII	MDXI	LI	LIV	LV	KI	KIII
pH		7,18	7,18	7,6	7,05	7	8,12	7,55	10,3	9,9
zas M	val/m ³	3,65	3,3	3,24	3,15	3,27	5,45	3,56	0,71	0,47
Sucha pozostałość	g/m ³	7766	8324	4276	10799	6076	4950	5382	4656	6278
Pozostałość po prażeniu	g/m ³	5476	5488	2662	7038	4234	4078	4286	3278	4712
	% smo	70,51	65,93	62,25	65,17	69,68	82,38	79,64	70,40	75,06
Strata prażenia	g/m ³	2290	2836	1614	3761	1842	872	1096	1378	1566
	% smo	29,49	34,07	37,75	34,83	30,32	17,62	20,36	29,60	24,94
Zawiesiny ogólne	g/m ³	7366	7880	3790	10357	5626	4292	4750	4200	5886
	% smo	94,85	94,67	88,63	95,91	92,59	86,71	88,26	90,40	93,44
Zawiesiny mineralne	g/m ³	5226	5230	2340	6734	3926	3626	3826	2942	4414
Zawiesiny lotne	g/m ³	2140	2650	1450	3623	1700	666	924	1258	1472
Substancje rozpuszczone	g/m ³	400	444	486	442	450	658	632	456	392
Subst. rozp. mineralne	g/m ³	250	258	322	304	308	452	460	336	298
Subst. rozp. lotne	g/m ³	150	186	164	138	142	206	172	120	94
Uwodnienie	%	99,2	99,2	99,57	98,92	99,39	99,5	99,46	99,53	99,37
CSK ₀	s	22,6	25,1	23	64,7	23,3	25,4	22,8	24,1	32,1
Wapń	gCa/kg smo	78,4	59,6	115,8	65,8	55,99	62,84	61,74	342,1	298,5
	gCa/m ³	608,9	496,1	495,2	710,6	340,20	311,06	332,28	1592,8	1874,0
Magnez	gMg/kg smo	38,4	34,4	6,1	8,3	9,78	19,56	10,28	42,2	21,3
	gMg/m ³	298,2	286,3	26,1	89,6	59,42	96,82	55,33	196,5	133,7
Glin	gAl/kg smo	57,6	27,6	91,6	86,7	-	-	-	7,84	18,41
	gAl/m ³	447,3	229,7	391,7	936,3	-	-	-	36,50	115,58
Żelazo ogólne	gFe/kg smo	9,6	7,4	128,4	172,4	381,2	538,8	452,1	38,4	25,7
	gFe/m ³	76,6	61,6	549,0	1861,7	2316,2	2667,1	2433,2	178,8	161,3
Mangan	g/kg smo	-	-	-	-	121,4	47,9	153,7	-	-
	g/m ³	-	-	-	-	737,6	237,1	827,2	-	-

Przed rozpoczęciem badań zagęszczania, próbki osadów dokładnie mieszano w celu zapewnienia równomiernego stężenia cząstek stałych w całej objętości badanej próbki. Zagęszczanie grawitacyjne osadów o znanym składzie i uwodnieniu początkowym (W_0) realizowano w szklanych cylindrach o pojemności 1 dm³ i jednakowej wysokości. Określenie przebiegu zagęszczania osadów polegało na obserwacji i rejestracji w czasie położenia płaszczyzny rozdziału między strefą osadu i wody nadosadowej. Po określonym czasie zagęszczania $t_{zag} = t_z + 30$ min zlewarowywano ciecz nadosadową, w której oznaczano wybrane wskaźniki jakości wód nadosadowych, oraz objętość (V_k), uwodnienie (W_k), czas ssania kapilarnego (CSK_k) osadu po zagęszczeniu i obliczano stopień jego zagęszczenia (η_z) i zmniejszenia objętości (η_v), zdolność

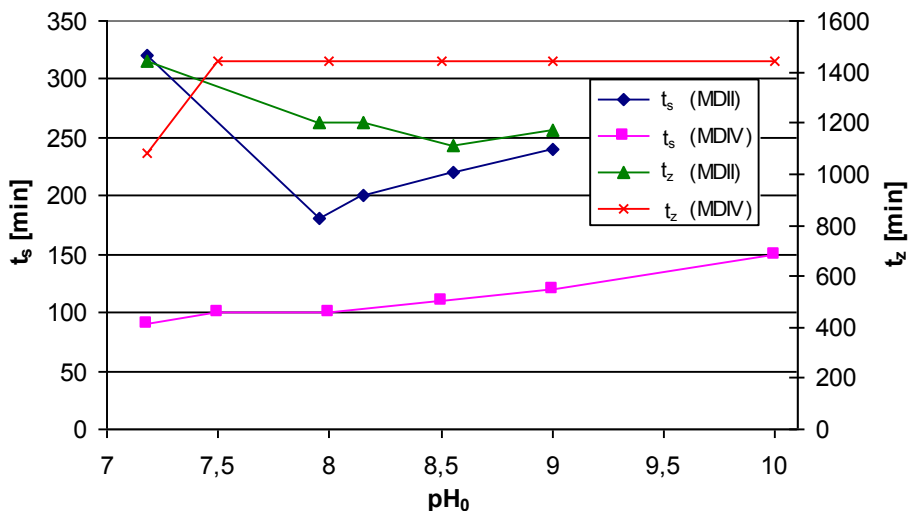
osadu do zagęszczania w fazie komprymacji (Z) oraz prędkość sedymentacji zawiesin (v_s).

2.2. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Alkaliczacja dwóch próbek osadu pokoagulacyjnego (MDII i MDIV) niekorzystnie wpłynęła na stopień ich zagęszczenia i zmniejszenia objętości, a także na jakość wydzielonych wód nadosadowych. Wpływ wzrostu stężenia jonów OH^- na czas sedymentacji cząstek stałych (t_s), czas komprymacji osadu (t_k) i wymagany czas zagęszczania (t_z) badanych próbek osadu był odmienny. Skrócenie czasu trwania faz procesu odwadniania stwierdzono dla gorzej zagęszczającego się osadu MDII, a wydłużenie tych parametrów procesu dla osadu MDIV (tab. 2, rys. 1).

Tabela 2. Wpływ korekty pH_0 na badane parametry procesu oraz osadów i jakość wydzielonych wód nadosadowych

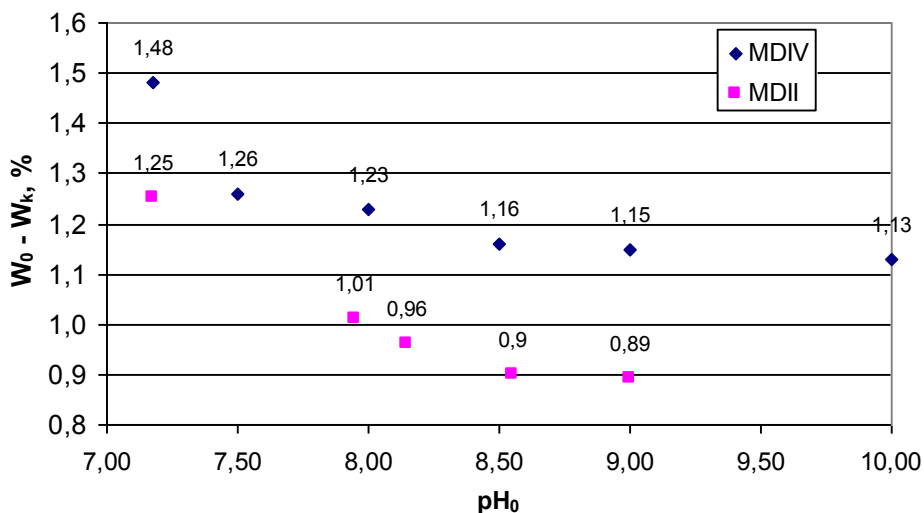
próbka os.		MDII					MDIV					
pH_0		7,18	7,95	8,15	8,55	9,00	7,18	7,50	8,00	8,50	9,00	10,00
osad												
V_k	cm^3	380	420	425	435	435	330	370	375	380	380	380
W_k	%	97,97	98,21	98,26	98,32	98,33	97,69	97,91	97,94	98,01	98,02	98,04
CSK_k	s	51,3	44,1	42,7	35,1	35,5	77,1	59,1	56,5	52,8	52,2	41,1
η_z		2,6	2,29	2,23	2,15	2,14	2,78	2,52	2,48	2,4	2,39	2,36
η_v	%	62	58	57,5	56,5	56,5	67	63	62,5	62	62	62
t_s	min	320	180	200	220	240	90	100	100	110	120	150
t_k	min	1120	1020	1000	890	930	990	1340	1340	1330	1320	1290
t_z	min	1440	1200	1200	1110	1170	1080	1440	1440	1440	1440	1440
Z		0,6	0,57	0,63	0,61	0,61	0,6	0,56	0,56	0,58	0,6	0,59
v_s	cm/min	0,038	0,051	0,055	0,045	0,041	0,166	0,111	0,114	0,105	0,104	0,08
woda nadosadowa												
pH_k		7,18	7,67	7,78	8,05	8,25	7,18	7,46	7,95	8,13	8,43	9,4
zas M	val/m^3	3,65	2,9	2,8	2,35	1,65	3,3	3,55	2,73	2,3	1,63	3,6
M	NTU	2,14	3,49	5,24	7,78	9,18	0,86	2,26	3,06	3,75	4,38	5,6
B	gPt/m^3	19,05	22,41	25,51	35,67	52	12,67	14,78	17,72	19,52	20,13	21,24
Utl	gO_2/m^3	8,4	12,1	13,3	15,1	20,3	5,74	7,78	7,98	8,74	9,18	9,62
Al	gAl/m^3	0,024	0,38	0,82	1,14	1,51	0,037	0,19	0,3	1,05	1,58	11,26
$t_{w_{og}}$	$^{\circ}\text{tw}$	15,1	13,4	13,1	8,1	7,3	18,4	17,1	14,8	12	11	14,1
Ca	gCa/m^3	77,1	67,9	67,2	45,0	40,7	95,7	104,3	82,1	75,7	68,6	82,9
	$^{\circ}\text{tw}$	10,8	9,5	9,4	6,3	5,7	13,4	14,6	11,5	10,6	9,6	11,6
Mg	gMg/m^3	18,4	16,7	15,9	7,7	6,9	21,4	10,7	14,1	6,0	6,0	10,7
	$^{\circ}\text{tw}$	4,3	3,9	3,7	1,8	1,6	5,0	2,5	3,3	1,4	1,4	2,5
Zaw _{og}	g/m^2	4	4	6	6	8	2	4	4	6	6	8



Rys. 1. Wpływ pH₀ na czas fazy sedymentacji (t_s) i wymagany czas zagęszczania (t_z) osadów

Przyspieszenie rozdziału faz osadu MDII mogło być spowodowane z jednej strony mniejszą zawartością substancji organicznych, a z drugiej większym udziałem w jego suchej masie połączeń wapnia i żelaza, których rozpuszczalność zmniejszała się ze wzrostem stopnia alkalizacji – do pH₀ = 9,0. Natomiast trudny jest do wyjaśnienia fakt, iż nie stwierdzono niekorzystnego wpływu związków glinu, których dwukrotnie więcej stwierdzono w próbce MDII. Wraz ze zwiększającą się wartością pH₀ zmniejszały się wartości η_z i η_v (tab. 2.) osadów MDII i MDIV, a zmniejszenie uwodnienia (W₀ – W_k) było nieznacznie większe dla osadu MDIV (rys. 2) charakteryzującego się mniejszą zawartością glinu.

Wzrost stężenia jonów OH⁻ zwiększający rozpuszczalność wodorotlenku glinu (Al(OH)₃ + OH⁻ → Al(OH)₄⁻) powodował niszczenie struktur cząstek osadu i uwalnianie komponentów zawiesin pokoagulacyjnych do wody. Wynikiem zachodzących zjawisk było zwiększenie poziomu zanieczyszczenia wód nadosadowych, wzrost mętności, intensywności barwy, utleniałości oraz stężenia glinu i zawiesin ogólnych. Wraz z postępującą alkalizacją wartości wymienionych wskaźników jakości wody zwiększały się, natomiast zas. M, twardość ogólna oraz stężenie wapnia i magnezu malały, co było efektem procesu dekarbonizacji wapnem. W wodzie wydzielonej z próbki osadu MDIV o pH₀ = 10,0 stwierdzono stężenie glinu = 11,26 gAl/m³ oraz pH_k = 9,4, a więc wartości większe niż dopuszczalne w ściekach odprowadzanych do wód lub do ziemi.



Rys. 2. Wpływ alkalizacji próbek osadu na zmniejszenie uwodnienia

Zakwaszenie próbek osadu pokoagulacyjnego, tak jak ich alkalizacja, spowodowało zmniejszenie skuteczności procesu zagęszczania (tab. 3). Stwierdzono jednak pozytywny wpływ zakwaszenia na wymagany czas zagęszczania, który skracał się wraz ze wzrostem stężenia jonów H^+ . Czas trwania fazy sedymentacji cząstek osadu MDVII po zakwaszeniu był dłuższy niż dla osadu surowego, natomiast odwrotną zależność stwierdzono w przypadku osadu o mniejszym uwodnieniu początkowym i mniejszym udziale związków organicznych w suchej masie (MDXI) (tab. 3).

O wydłużeniu czasu sedymentacji cząstek osadu MDVII współdecydowała prawdopodobnie prawie dwukrotnie większa zawartość związków wapnia i zwiększająca się ich rozpuszczalność wraz ze wzrostem stężenia jonów wodorowych. Wpływ zakwaszenia na jakość wód nadosadowych był różny; korzystny w odniesieniu do utlenialności, barwy i mętności, natomiast niekorzystny ze względu na stężenie żelaza ogólnego, wapnia i magnezu (tab. 3). Powyższe spowodowane było zmniejszającą rozpuszczalnością substancji organicznych w środowisku kwaśnym, natomiast wzrostem rozpuszczalności związków żelaza, wapnia i magnezu. Nie stwierdzono wpływu kondycjonowania osadu kwasem siarkowym na stężenie jonów glinu, a różnice w ich zawartości były bardzo małe i praktycznie mieszczące się w granicach błędów analizy. Negatywnym skutkiem korekty pH próbek osadu jest również niebezpieczeństwo nadmiernego zakwaszenia wód nadosadowych do $pH < 6,5$.

Tabela 3. Wpływ korekty pH₀ na badane parametry procesu oraz osadów i jakość wydzielonych wód nadosadowych

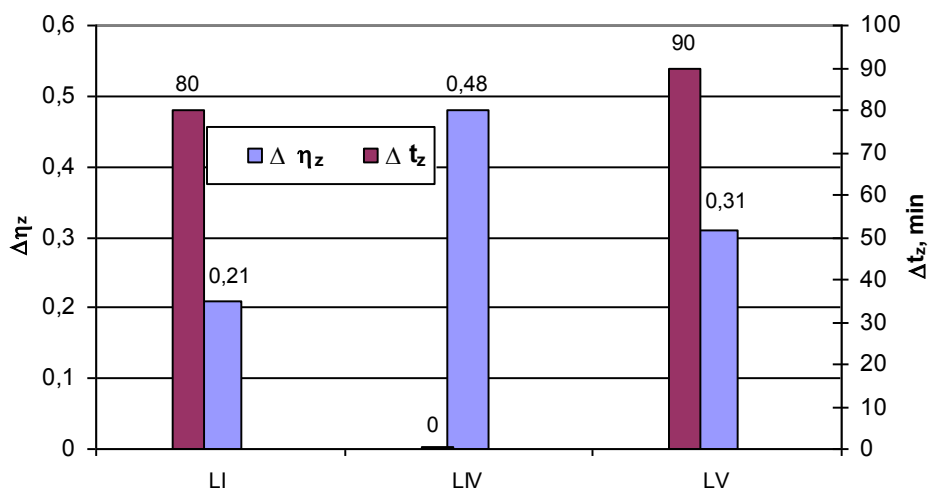
próbka os.		MDVII						MDXI				
pH ₀		7,60	7,00	6,50	6,00	5,50	5,00	7,05	6,50	6,00	5,50	5,00
osad												
V _k	cm ³	260	260	275	275	275	280	340	345	355	355	360
W _k	%	98,55	98,57	98,67	98,69	98,72	98,77	97,12	97,17	97,26	97,28	97,33
CSK _k	s	84,3	81,6	75,9	70,7	68,5	59,7	144,8	145,1	139	128,7	118,4
η _z		3,37	3,33	3,09	3,05	2,98	2,86	2,67	2,62	2,54	2,52	2,47
η _v	%	74	74	72,5	72,5	72,5	72	66	65,5	64,5	64,5	64
t _s	min	50	80	140	170	170	130	80	50	40	40	40
t _k	min	600	430	360	320	300	320	660	590	580	560	500
t _z	min	650	510	500	490	470	450	740	640	620	600	540
v _s	cm/min	0,262	0,134	0,091	0,088	0,094	0,115	0,135	0,256	0,248	0,218	0,218
woda nadosadowa												
pH _k		7,6	7,32	6,88	6,55	6,12	5,7	7,05	6,84	6,5	5,99	5,44
zas M	val/m ³	3,24	3,16	2,7	1,96	1,28	0,7	3,15	2,5	1,73	1,00	0,55
M	NTU	0,92	0,72	0,64	0,65	0,69	1,05	20,1	12,1	8,77	7,08	5,53
B	gPt/m ³	8,2	6,05	5,1	4,55	3,97	4,83	24,69	17,86	15,64	12,9	14,57
Utl	gO ₂ /m ³	4,6	4,25	3,85	3,44	3,16	3,56	13,6	12,38	10,06	8,14	7,98
Al	gAl/m ³	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,019	0,014	0,018	0,017	0,017	0,016
Fe	gFe/m ³	0,037	0,124	0,327	0,54	0,738	1,74	0,365	0,465	0,554	0,922	2,034
tw _{og}	°tw	18	20,2	20,4	21,2	22,8	24,4	15,1	17,6	20,5	24,1	28,3
Ca	gCa/m ³	101,4	104,3	112,9	124,3	135,7	145,7	79,3	92,9	109,2	133,6	156,4
	°tw	14,2	14,6	15,8	17,4	19,0	20,4	11,1	13,0	15,3	18,7	21,9
Mg	gMg/m ³	16,3	24,0	19,7	16,3	16,3	17,1	17,1	19,7	22,3	23,1	27,4
	°tw	3,8	5,6	4,6	3,8	3,8	4,0	4,0	4,6	5,2	5,4	6,4
Zaw _{og}	g/m ³	2	2	2	2	2	4	26	10	8	6	6

Alkalizacja próbek osadu wydzielonego z wody podziemnej (LI, LIV, LV), tak jak w przypadku próbek osadu pokoagulacyjnego z spowodowała, chociaż mniejsze (4,2÷5,9 %), zmniejszenie stopnia ich zagęszczenia i zmniejszenia objętości oraz zwiększyła poziom zanieczyszczenia wód nadosadowych. Ten niekorzystny wpływ alkalizacji zwiększał się wraz ze wzrostem pH i skuteczności zagęszczenia (η_z i η_v) próbek osadu niekondycjonowanego, a także ze stężeniem jonów OH⁻ w osadach kondycjonowanych wapnem (tab. 4) i był największy w przypadku próbki LIV (rys. 3).

Tabela 4. Wpływ alkalizacji na badane parametry procesu oraz osadów i jakość wydzielonych wód nadosadowych

próbka os.		LI					LIV				LV				
pH ₀		7,00	7,60	8,02	8,51	9,00	8,12	8,50	9,00	9,50	7,55	8,00	8,50	9,00	9,50
osad															
V _k	cm ³	180	185	185	190	190	100	110	115	120	110	115	120	120	125
W _k	%	96,95	96,99	97,01	97,07	97,08	95,93	96,06	96,17	96,31	96,02	96,1	96,17	96,19	96,32
CSK _k	s	81,7	79,6	77,3	72,8	72,2	48,8	39,6	37,3	32,8	44,9	43,7	42,2	41,6	39,5
η _z		5	4,93	4,9	4,8	4,79	8,14	7,88	7,66	7,38	7,37	7,22	7,09	7,06	6,81
η _v	%	82	81,5	81,5	81	81	90	89	88,5	88	89	88,5	88	88	87,5
t _z	min	16	16	14	14	14	26	26	26	26	24	24	24	24	24
t _k	min	464	444	436	396	386	424	424	424	414	436	366	336	346	356
t _z	min	480	460	450	410	400	450	450	450	440	460	390	360	370	380
v _s	cm/min	0,988	0,969	0,993	0,957	0,921	0,742	0,738	0,738	0,738	0,7	0,696	0,696	0,688	0,679
woda nadosadowa															
pH _k		7	7,69	7,97	8,32	8,6	8,12	8,41	8,87	9,22	7,55	7,89	8,37	8,82	9,14
zas _M	val/m ³	3,27	3,14	2,92	2,61	2,31	5,45	4,75	3,3	2,45	3,56	3,32	3,03	2,66	2,14
M	NTU	5,97	6,96	7,5	7,7	8,36	4,6	7,44	8,91	10,4	4,73	6,75	7,93	8,79	15,54
B	gPt/m ³	15,73	20,7	23,7	26,33	28,99	13,25	15,73	18,69	22,32	9,62	18,48	24,69	28,26	30,36
Utl	gO ₂ /m ³	10,3	11,22	12,3	12,78	13,46	1,86	8,64	9,31	11,04	1,74	10,13	13,05	15,57	17,22
Mn	gMn/m ³	0,097	0,125	0,149	0,193	0,556	0,058	0,093	0,114	0,126	0,068	0,114	0,14	0,212	0,589
Fe _{og}	gFe/m ³	0,19	0,187	0,185	0,198	0,207	2,84	2,92	3,15	3,21	1,25	1,231	1,22	1,186	1,174
tw _{og}	tw	17,5	17,1	16,4	15,2	13,5	21,6	19,5	17,1	13,8	19,1	16,8	15,3	13,5	12,5
Ca	gCa/m ²	95,7	97,1	94,3	88,6	80,0	99,3	90,7	82,6	70,7	95,0	86,4	80,7	74,3	68,6
	tw	13,4	13,6	13,2	12,4	11,2	13,9	12,7	11,5	9,9	13,3	12,1	11,3	10,4	9,6
Mg	gMg/m ²	17,5	15,0	13,7	12,0	9,8	33,0	29,1	24,0	16,7	24,8	20,1	17,1	13,3	12,4
	tw	4,1	3,5	3,2	2,8	2,3	7,7	6,8	5,6	3,9	5,8	4,7	4,0	3,1	2,9
Zaw _{og}	g/m ³	8	8	8	8	10	6	8	10	12	6	8	8	10	16

Wpływ kondycjonowania wapnem na dynamikę rozdziału faz badanych próbek był różny. Alkalizacja nie zmieniła czasu sedymentacji zawieszin obecnych w próbkach LIV i LV i tylko nieznacznie (o 2 minuty) skróciła go w przypadku próbki LI. Porównanie skrócenia wymaganego czasu zagęszczania próbek o pH₀ = 9,0 (rys. 3) również świadczy o niejednoznacznym wpływie kondycjonowania próbek osadu na wartość tego parametru. Z uwagi na brak pełnej analizy składu fizyczno-chemicznego zagęszczanych próbek wyjaśnienie różnego wpływu alkalizacji na przebieg i skuteczność badanego procesu jest trudne. Przyczyną największego zmniejszenia stopnia zagęszczenia osadu LIV mogła być najmniejsza zawartość manganu, a tym samym drobno-kryształicznego o dużej gęstości MnO₂ [6]. Ponadto, ta próbka osadu zawierała około dwukrotnie więcej magnezu niż pozostałe (tab. 1), a twardość magnezowa w zakresie pH do 10,5 utrudnia wytrącanie CaCO₃ charakteryzującego się dużą podatnością na zagęszczanie grawitacyjne.



Rys. 3. Porównanie zmniejszenia stopnia zagęszczenia i skrócenia wymaganego czasu zagęszczania próbek osadu; dla $pH_0 = 9,0$

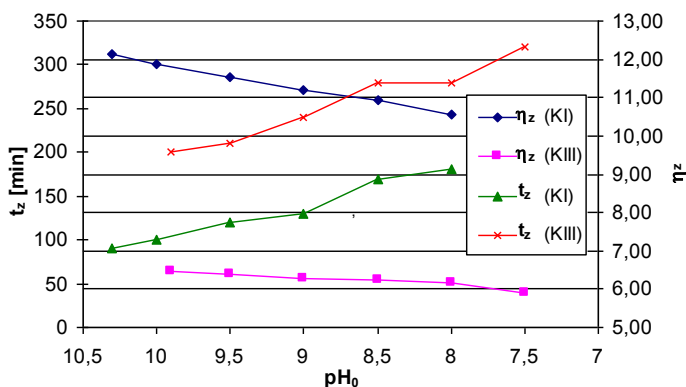
Jakość wód nadosadowych wydzielonych ze wszystkich kondycjonowanych próbek, ze względu na mętność, barwę, utlenialność i stężenie manganu i w mniejszym stopniu również zawiesin ogólnych, była gorsza niż wód wydzielonych z osadów surowych (tab. 1 i 4). Najmniejszy wzrost stwierdzono w przypadku żelaza ogólnego, którego stężenie w wodzie wydzielonej z próbki LV było nawet nieznacznie mniejsze niż z osadu surowego. Efektem zastosowania do kondycjonowania próbek osadu wapna było zmniejszenie zas. M wód nadosadowych oraz zawartości w nich wapnia, a także magnezu, który do wartości $pH_0 = 9,5$ współstrącał się z węglanem wapnia [4]. Wadą kondycjonowania osadów alkalicznie jest również niebezpieczeństwo wzrostu pH wody nadosadowej do wartości większej niż dopuszczalna w ściekach odprowadzanych do wód lub do ziemi.

Zakwaszenie próbek osadu (KI i KIII) przed ich zagęszczaniem było niekorzystne. Wraz ze wzrostem stężenia jonów H^+ zmniejszały się wartości stopnia zagęszczenia i zmniejszenia objętości osadów, wydłużał się wymagany czas ich zagęszczania (tab. 5, rys. 4).

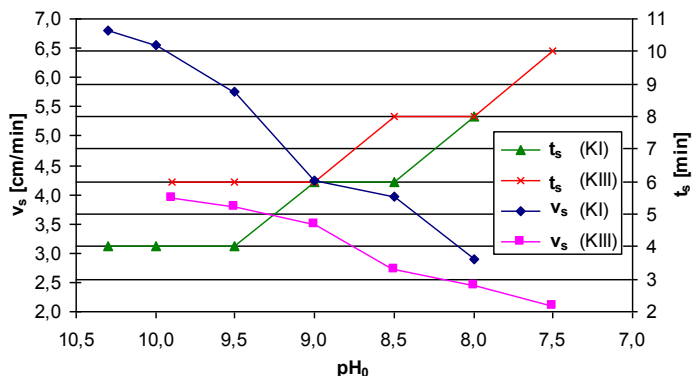
Zakwaszenie spowodowało wzrost rozpuszczalności nieorganicznych komponentów zawiesin (głównie $CaCO_3$ i $Fe(OH)_3$) i ich deaglomerację, czego odzwierciedleniem było zmniejszenie prędkości opadania zawiesin oraz wydłużenie czasu ich sedimentacji (rys. 5), a także wzrost poziomu zanieczyszczenia wód nadosadowych (tab. 5).

Tabela 5. Wpływ zakwaszenia próbek osadów na badane parametry procesu oraz osadów i jakość wydzielonych wód nadosadowych

próbka os.		KI						KIII					
pH ₀		10,3	10	9,5	9	8,5	8	9,9	9,5	9	8,5	8	7,5
osad													
V _k	cm ³	35	40	45	50	55	60	100	100	105	105	105	110
W _k	%	94,29	94,42	94,58	94,73	94,86	95,04	95,93	95,97	96,04	96,07	96,11	96,28
CSK _k	s	144,3	142,8	141,1	139,7	136,6	133,2	108,3	106,8	103,4	102,8	102,1	99,4
η _z		12,15	11,87	11,53	11,21	10,94	10,55	6,46	6,4	6,29	6,24	6,17	5,9
η _v	%	96,5	96	95,5	95	94,5	94	90	90	89,5	89,5	89,5	89
t _s	min	4	4	4	6	6	8	6	6	6	8	8	10
t _k	min	86	96	116	124	164	172	194	204	234	272	272	310
t _z	min	90	100	120	130	170	180	200	210	240	280	280	320
v _s	cm/min	6,8	6,55	5,75	4,23	3,97	2,90	3,95	3,78	3,50	2,73	2,45	2,10
woda nadosadowa													
pH _k		10,3	10,1	9,7	9,3	8,7	8,3	9,9	9,6	9,2	8,7	8,3	7,8
zas F	val/m ³	0,25	0,22	0,19	0,14	0,11	0,04	0,27	0,25	0,19	0,13	0,03	0
zasM	val/m ³	0,65	0,7	0,77	0,82	0,9	1,1	0,5	0,54	0,61	0,69	0,8	0,87
M	NTU	26,3	27,4	29,1	31,7	32,8	33,7	3,06	3,94	4,81	6,22	7,69	9,82
B	gPt/m ³	32,7	33,8	34,1	34,9	35,5	35,9	5	5,08	5,24	5,47	5,73	6,21
Fe _{og}	gFe/m ³	1,87	1,92	2,04	2,19	2,53	3,11	0,02	0,07	0,19	0,32	0,83	1,61
Utl	gO ₂ /m ³	13,68	14,03	14,62	14,87	15,11	15,45	3,26	3,42	3,6	3,77	3,95	4,1
tw _{og}	°tw	9,2	9,3	9,6	10	10,3	10,6	7,6	7,9	8,3	8,6	9,1	9,7
Ca	gCa/m ³	42,1	42,8	44,3	46,4	47,8	49,2	46,4	47,8	50,0	51,4	53,6	56,4
	°tw	5,9	6,0	6,2	6,5	6,7	6,9	6,5	6,7	7,0	7,2	7,5	7,9
Mg	gMg/m ³	14,1	14,1	14,5	15,0	15,4	15,8	4,7	5,1	5,6	6,0	6,8	7,7
	°tw	3,3	3,3	3,4	3,5	3,6	3,7	1,1	1,2	1,3	1,4	1,6	1,8
Zaw _{og}	g/m ³	22	24	26	30	32	34	6	6	8	10	12	16



Rys. 4. Wpływ zakwaszenia osadu na stopień zagęszczenia i wymagany czas zagęszczania osadów



Rys. 5. Wpływ zakwaszenia próbek osadu na prędkość sedymentacji zawiesin i czas ich opadania

Negatywny wpływ wzrostu stężenia jonów wodorowych (zgodnie z oczekiwaniami), był większy w przypadku próbki osadu KI (tab. 6), która przed zakwaszeniem była bardziej podatna na zagęszczanie grawitacyjne.

Tabela 6. Porównanie zmniejszenia wartości η_z , η_v oraz odwodnienia próbek KI i KIII (%) w wyniku zakwaszenia do $pH_0 = 8,0$

Próbka osadu	Zmniejszenie, %		
	η_z	η_v	$W_0 - W_k$
KI	13,17	2,59	14,31
KIII	4,49	0,55	5,23

Wartości badanych wskaźników jakości wody nadosadowej (poza zas. F) zwiększały się wraz ze stopniem zakwaszenia próbek osadu (tab. 5). Zaletą obniżenia pH próbek osadu przed ich zagęszczaniem do $pH_0 = 8,5$ było zmniejszenie wartości pH wody nadosadowej do maksymalnej dopuszczalnej w ściekach odprowadzanych do wód lub do ziemi.

3. PODSUMOWANIE

Chemiczne kondycjonowanie próbek osadów powstających w różnych układach oczyszczania wody zmieniło przebieg i efekty ich porcjowego zagęszczania grawitacyjnego, jakość wydzielonych z nich wód nadosadowych oraz podatność osadów po zagęszczaniu na ich dalsze odwadnianie.

Analiza wyników badań wykazała, że bez względu na rodzaj osadu zmiany wartości pH (zakwaszenie/alkalizacja) próbek tych osadów zmniejszyły stopień ich zagęsz-

czenia oraz zmniejszenia objętości. Ten niekorzystny wpływ korekty pH osadów był większy w przypadku tych próbek, które (przed kondycjonowaniem) charakteryzowały się większą podatnością na uwalnianie wody wolnej (z wyjątkiem alkalizacji osadów pokoagulacyjnych MD). Wpływ zwiększenia lub zmniejszenia wartości pH w zagęszczanych mediach na dynamikę rozdziału faz był różny, a współdecydował o tym ich skład fizyczno-chemiczny. Omawiany sposób kondycjonowania chemicznego w większości próbek wód nadosadowych spowodował wzrost wartości badanych wskaźników zanieczyszczenia, a jedynie alkalizacja wapnem zapewniła zmniejszenie stężeń wapnia i magnezu.

LITERATURA

- [1] BARTOSZEWSKI K., KEMPA E., SZPADT R., *Systemy oczyszczania ścieków. Podstawy technologiczne i projektowe*, Wyd. PWR., Wrocław 1981.
- [2] BARTOSZEWSKI K., *Zagospodarowanie ścieków i odpadów z odnowy wód, Odnowa wody. Podstawy teoretyczne procesów, Wyd. II*, red. A. L. Kowal, Ofic. Wyd. PWR., Wrocław 1996.
- [3] BIEŃ J., STĘPNIAK L., WOLNY L., *Ultradźwięki w dezynfekcji wody i preparowaniu osadów ściekowych przed ich odwadnianiem*, Monografie nr 37, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1995.
- [4] KOWAL A. L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009.
- [5] KROCZAK T., *Gospodarka ściekowo-osadowa w zakładach oczyszczania wody podziemnej w Polsce, materiały konferencyjne I Konferencji Naukowej Doktorantów Zagadnienia Interdyscyplinarne w Inżynierii Ochrony Środowiska*, Oficyna Wydawnicza PWR., Wrocław 2005, s. 163.
- [6] MINCZEWSKI J., MARCZENKO Z., *Chemia analityczna I. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
- [7] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. 2010 nr 72 poz. 466).
- [8] THOMPSON P. L., PAULSEN W. L., *Dewaterability of alum and ferric coagulation sludges*, JAWWA, 1998/4, s. 164.

EFFECT OF pH VALUE CORRECTION ON THE DEWATERING EFFICACY OF SLUDGE FROM VARIOUS WATER TREATMENT PLANTS

The implementation of a new, restricting rules on the quality of water distributed to consumers forced to increase the removal efficiency of impurities from water, and consequently resulted in the generation of large amounts of sediment per unit volume of purified water. Increasing the removal efficiency of extremely fine particles, micro-organisms and organic compounds caused a decrease in susceptibility to compaction of sediments and drainage water. Their processing is therefore one of the major problems with the waterworks. The dewatering efficiency influences (inter alia) the costs of transport to the place of sludge and sediment management or disposal.

Daniel SZYMAŃSKI*, Julita DUNALSKA, Renata BRZozowska,
Justyna SIENSKA, Rafał ZIELIŃSKI

OCENA STANU TROFICZNEGO JEZIOR MIEJSKICH OLSZTYNA NA PODSTAWIE INDEKSU CARLSONA

Jednym z najpopularniejszych wskaźników, które służą ocenie stanu troficznego jest Indeks Stanu Troficznego Carlsona. Składa się on z trzech parametrów określających wartości liczbowe dla zawartości chlorofilu "a", fosforu całkowitego oraz widzialności krążka Secchiego. Celem pracy było określenie stanu troficznego jezior miejskich Olsztyna oraz analiza warunków biotycznych i abiotycznych panujących w tych zbiornikach. Badaniami objęto 5 jezior miejskich Olsztyna: Tyrsko, Redykajny, Sukiel, Track oraz Podkówka. W badanej wodzie określono widzialność krążka Secchiego oraz zawartość fosforu i chlorofilu "a". Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono iż badane jeziora na podstawie indeksu opartego na zawartości fosforu całkowitego można zaliczyć do jezior eutroficznych oraz hypertroficznych, natomiast w przypadku indeksu opartego na zawartości chlorofilu "a" badane jeziora wykazywały stan od mezotrofii do hypertrofii. Natomiast wartość TSI oparta na widzialności krążka Secchiego wskazywała na dobrą przejrzystość wody, charakterystyczną dla jezior mezotroficznych.

1. WSTĘP

Jeziora są zaliczane do jednych z najważniejszych w przyrodzie ekosystemów słodkowodnych i są one stosunkowo nietrwałym elementem krajobrazu, przez co uważa się je za wskaźnik młodości krajobrazów polodowcowych. Szybkość zanikania jezior wiąże się z czynnikami takimi jak typ jezior, budowa geologiczna czy też działalność człowieka [7]. Zajmując obniżenia terenu w sposób naturalny kumulują substancję spływającą ze zlewni, zarówno w postaci zawiesin jak i w formie rozpuszczonej [2]. Dopływ zanieczyszczeń ze zlewni wraz z warunkami morfometrycznymi jeziora oraz hydrologią będą wpływały na jego stan troficzny. Urbanizacja, uprzemy-

* Katedra Inżynierii Ochrony Wód, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. M. Oczapowskiego 2, 10-957 Olsztyn, daniel.szymanski@uwm.edu.pl

słownienie czy też intensyfikacja rolnictwa spowodowały zwiększenie ładunku zanieczyszczeń, który przedostaje się do jezior, co w konsekwencji prowadzi do wzrostu ich stanu troficznego [3].

Jednymi z podstawowych wskaźników, które służą do oceny stanu troficznego są zawartość fosforu całkowitego, fosforanów, form azotu, warunki tlenowe czy też zawartość chlorofilu „a”. Oprócz wyżej wymienionych wskaźników do oceny stanu troficznego wykorzystuje się również wskaźniki integralne, składające się z kilku parametrów, zarówno biotycznych jak i abiotycznych [4]. Jednym z najpopularniejszych indeksów jest Indeks Stanu Troficznego Carlssona (TSI). Wskaźnik ten składa się z trzech parametrów określających wartości liczbowe dla zawartości chlorofilu „a”, fosforu całkowitego oraz widzialności krążka Secchiego. Wartości indeksu mieszczą się w przedziale od 0 do 100. Im wyższa jego wartość, tym jezioro osiąga wyższy stopień eutrofizacji.

Celem pracy było określenie poziomu trofii jezior miejskich Olsztyna na podstawie uzyskanych parametrów jakościowych ich wód oraz analiza warunków biotycznych i abiotycznych panujących w tych zbiornikach.

2. METODYKA

Badaniami objęto 5 jezior miejskich: Tyrsko, Redykajny, Sukiel, Track oraz Podkówka usytuowanych na Pojezierzu Olsztyńskim, w granicach administracyjnych miasta Olsztyn. Analizę parametrów fizykochemicznych wody przeprowadzono czterokrotnie: w marcu, kwietniu, sierpniu oraz grudniu. Wodę do analiz pobierano w najgłębszych miejscach badanych jezior w warstwie powierzchniowej. W badanej wodzie określono widzialność krążka Secchiego oraz zawartość fosforu i chlorofilu „a”.

Zawartość fosforu oznaczono metoda spektrofotometryczną z molibdenianem amonu i chlorkiem cyny. Chlorofil „a” oznaczono metodą ekstrakcyjno-spektrofotometryczną z poprawką na feopigmenty (PN-86/C-05560/02). Stan troficzny badanych jezior został wyliczony na podstawie wskaźników trofii zaproponowanych przez Carlsona [1]:

$$TSI_{SD} = 60 - 14,41 \ln (SD)$$

$$TSI_{TP} = 14,42 \ln (TP) + 4,15$$

$$TSI_{Chl} = 9,81 \ln (Chl) + 30,6$$

3. OBIEKT BADAŃ

Jeziro Redykajny jest najdalej wysuniętym na północ jeziorem Olsztyna oraz najniższym położonym (101,9 m n.p.m.). Jezioro jest hydrologicznie zamknięte, nie ma dopływów oraz odpływów powierzchniowych. Dno jest zróżnicowane, z dwoma wyraźnymi głęboczkami. Powierzchnia jeziora wynosi 29,9 ha, a głębokość maksymalna 20,6 m.

Jeziro Tyrsko położone jest w północno-zachodniej części Olsztyna na wysokości 105 m n.p.m. Ma kształt romboidalny. Dno misy jeziorowej opada dość równomiernie do położonego niemal centralnie głęboczka. Jezioro jest zbiornikiem zamkniętym. Powierzchnia zwierciadła wody wynosi 18,6 ha. Głębokość maksymalna tego zbiornika wynosi 30,4 m.

Jeziro Sukiel jest położone w zachodniej części Olsztyna, na wysokości 109 m n.p.m. Jest obiektem prywatnym, wykorzystywanym do celów rybackich oraz rekreacyjnych. Jezioro jest akwenem bezodpływowym o powierzchni 20,8 ha i głębokości maksymalnej wynoszącej 25 m.

Jeziro Track położone jest w północno-wschodnich obrzeżach Olsztyna, na wysokości 123,9 m n.p.m. Obecnie jezioro jest zbiornikiem bezodpływowym o maksymalnej głębokości wynoszącej 4 m oraz powierzchni 52,8 ha.

Jeziro Podkówka znajduje się w północno-zachodniej części Olsztyna. Jest to zbiornik niewielki (ok. 7 ha) oraz dość płytki (6 m).



Rys. 1. Położenie badanych jezior na mapie Olsztyna

Tabela 1. Wybrane cechy morfometryczne badanych jezior [5]

Parametr	Jednostka	Redykajny	Tyrsko	Sukiel	Track	Podkówka
Powierzchnia zwierciadła wody	ha	29,9	18,6	20,8	52,8	6,9
Głębokość maksymalna (H_{\max})	m	20,6	30,4 m	25	3,8	6,0
Głębokość średnia (H_{sr})	m	8,0	9,6 m	6,6	2,1	2,85
Głębokość względna (H_{wzgl})	-	0,038	0,07	0,055	0,005 2	0,023
Wskaźnik głębokościowy (W_g)	-	0,39	0,32	0,257	0,56	0,475
Objętość (V)	tys. m ³	2393,8	1 786,1	1365,8	1123	19,7
Długość maksymalna (D_{\max})	m	915	630 m	725	1500	365
Szerokość maksymalna (S_{\max})	m	550	455 m	400	575	280
Wskaźnik wydłużenia (λ)	-	1,66	1,38	1,8	2,6	1,3
Długość linii brzegowej (L)	m	2725	1620	2100	4650	1380
Wskaźnik rozwinięcia linii brzegowej (K)	-	1,41	1,1	1,3	1,86	1,48

3.1. CHARAKTERYSTYKA ZLEWNI BADANYCH JEZIOR

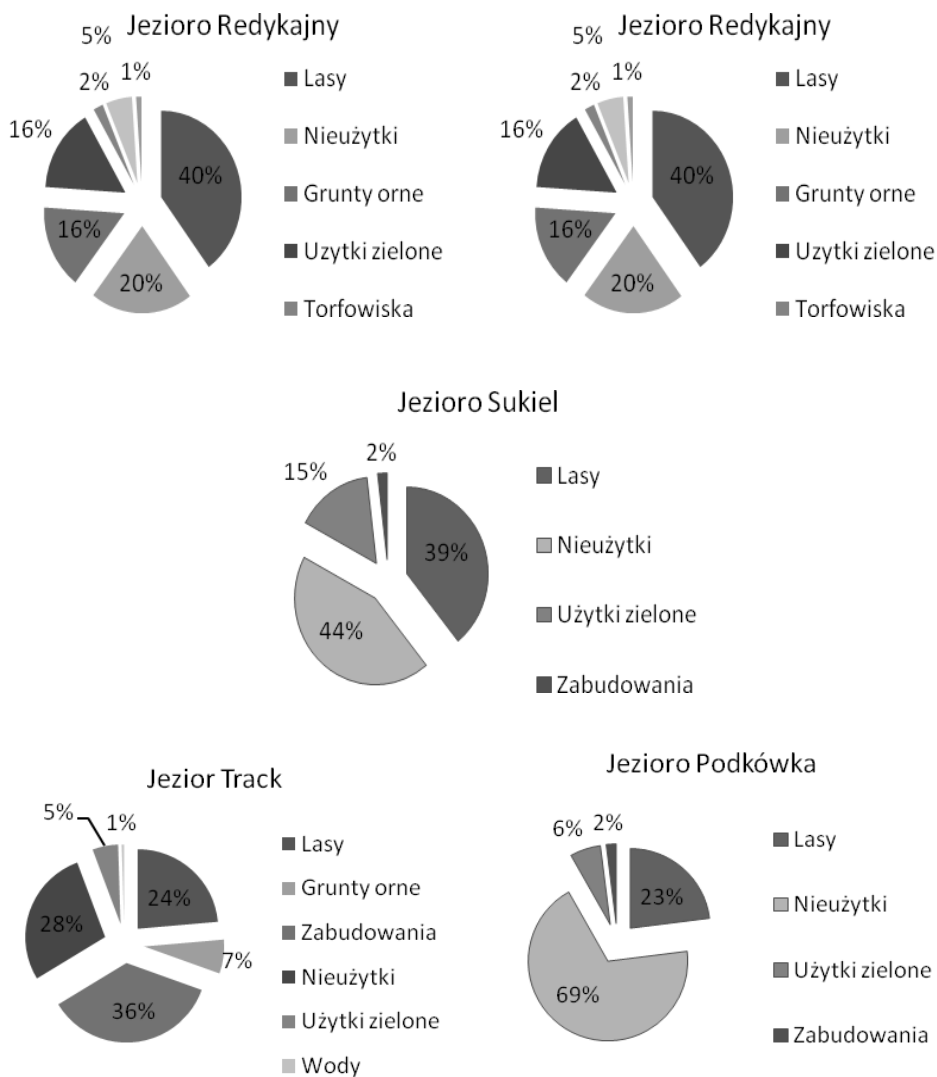
Zlewnia jeziora Redykajny ma powierzchnię ok. 187,4 ha. W zagospodarowaniu zlewni największy udział mają lasy oraz nieużytki. Zlewnia jeziora jest znacznie zróżnicowana fizjograficznie, a obrzeża wyniesione. Duży pokrycie zlewni przez las stanowi dobrą otulinę chroniącą jezioro.

Zlewnia jeziora Tyrsko jest niewielka i ma powierzchnię ok. 68 ha. Największy udział w niej mają nieużytki oraz lasy. Obrzeża jeziora są wyniesione. Teren wokół jeziora w ostatnich dziesięcioleciach został przekształcony z terenów rolniczo-leśnych w nieużytki oraz częściowo tereny zurbanizowane.

Jezioro Sukiel posiada niewielką zlewnię o powierzchni 26,1 ha. Brzegi jeziora są nieznacznie wzniesione. Od strony północnej oraz północno-wschodniej brzeg jeziora jest otoczony przez zabudowania osiedla Likusy. W zlewni dominują nieużytki oraz lasy.

Zlewnia jeziora Track na powierzchnię ok. 387 ha. W jej zagospodarowaniu dominują tereny zabudowane oraz nieużytki. Otoczenie jeziora jest na ogół płaskie oraz trudno dostępne.

Jeziro Podkówka posiada niewielką powierzchnię i zajmuje obszar ok. 25,6 ha. Dominującą formą w zagospodarowaniu zlewni są nieużytki oraz lasy. W ostatnich latach zauważalna jest tendencja do urbanizacji zlewni tego zbiornika.



Rys. 2. Sposób zagospodarowania zlewni badanych jezior [5]

4. WYNIKI

4.1. WIDZIALNOŚĆ KRAŻKA SECCHIEGO

Przezroczystość wody w badanych jeziorach wahała się z zakresie od 2,2 m do 5,6 m. Wartość minimalną stwierdzono na jeziorze Sukiel w okresie letnim, natomiast maksymalną na jeziorach Sukiel oraz Tyrsko w okresie jesiennym.

4.2. FOSFOR OGÓLNY

Zawartość fosforu w badanych jeziorach mieściła się w zakresie od 0,077 mg P/dm³ w jeziorze Tyrsko w okresie jesiennym do 0,96 mg P/dm³ w jeziorze Redykajny również w okresie wiosennym.

Tabela 2. Sezonowa zmienność parametrów fizyko - chemicznych badanych jezior

Jezioro	Sezon	Parametr		
		TP [mg/dm ³]	Chla „a” [mg/m ³]	SD [m]
Sukiel	zima	0,208	1,6	X
	wiosna	0,033	2,67	4
	lato	0,252	9,62	2,2
	jesień	0,069	3,74	5,6
Redykajny	zima	0,077	1,07	X
	wiosna	0,082	1,34	2,8
	lato	0,253	5,35	3
	jesień	0,085	0,80	4,7
Tyrsko	zima	0,095	0,18	X
	wiosna	0,093	5,35	4
	lato	0,224	6,15	3,5
	jesień	0,120	2,67	5,6
Track	zima	0,100	35,46	X
	wiosna	0,106	14,17	2,5
	lato	0,193	48,38	1,4
	jesień	0,87	15,42	0,9
Podkówka	zima	0,106	29,76	X
	wiosna	0,102	10,96	2,7
	lato	0,46	15,27	2,5
	jesień	0,96	12,45	2,7

4.3. CHLOROFIL "A"

Zawartość chlorofilu „a” w badanych jeziorach zmieniała się w zakresie od 0,18 mg/m³ do 48,38 mg/m³. Wartość minimalną odnotowano zimą w jeziorze Tyrsko, zaś maksymalną latem w jeziorze Track.

4.4. TSI

Analizując wartości wskaźnika TSI w badanych jeziorach stwierdzono, iż najniższe jego wartości odnotowano w przypadku wskaźnika opartego na widzialności krążka Secchiego. Według niego badane jeziora, za wyjątkiem jeziora Track, można zaliczyć do jezior mezotroficznych, natomiast jezioro Track do jezior eutroficznych. W przypadku wskaźnika TSI opartego na zawartości fosforu jezior Tyrsko można zaliczyć do typu eutroficznego, natomiast pozostałe do jezior hypertroficznych. Analizując wskaźnik TSI(Chla) można stwierdzić iż jeziora Sukiel oraz Tyrsko to zbiorniki mezotroficzne, natomiast Redykajny i Podkówka to jeziora eutroficzne, a jezioro Track należy zaliczyć do typu hypertroficznego.

Tabela 3. Stan troficzny badanych jezior wg indeksu TSI

	Sukiel	Redykajny	Tyrsko	Track	Podkówka
TSI(SD)	49	44	42	62	46
TSI(Chla)	42	56	46	78	66
TSI(TP)	84	82	65	80	93

5. DYSKUSJA WYNIKÓW

Niezwykle istotnym wskaźnikiem zależności biotycznych i abiotycznych panujących w zbiornikach wodnych jest znajomość ich stanu troficznego. W przedziale troficznym możemy wyróżnić jeziora oligo-, mezo-, eu- oraz hypertroficzne. Jeziora oligotroficzne wskazują na bardzo dobrą jakość wód jeziorowych, a kolejne typy wiążą się z postępującą eutrofizacją jeziora i wzrostem jego żyzności. Na podstawie oceny wskaźników trofii opartych na indeksie Carlsona badane jeziora można zaliczyć do jezior hypertroficznych, za wyjątkiem jeziora Tyrsko, które wykazuje cechy jeziora eutroficznego.

Największe zróżnicowanie troficzne było obserwowane w przypadku TSI(Chla). Wartości TSI(Chla) mieściły się w zakresie od 42 do 78 tj. od mezotrofii - jezioro Sukiel do hypertrofii - jezioro Track. Natomiast wartość TSI(SD) wskazywała na dobrą przejrzystość wody, charakterystyczną dla jezior mezotroficznych. Wyjątek stanowiło jezioro Track, gdzie indeks TSI(SD) był charakterystyczny dla eutrofii.

Najwyższe wartości wskaźnika TSI stwierdzono w przypadku indeksu opartego na zawartości fosforu całkowitego (od 65 do 93). Może to świadczyć o postępującej eutrofizacji badanych zbiorników w wyniku dużego dopływu fosforu ze zlewni lub uwalniania go z osadów dennych.

Pomimo, że pomiędzy poszczególnymi elementami indeksu Carlsona występowały tak istotne różnice, to ich wspólna interpretacja może stanowić cenne źródło informacji o funkcjonowaniu ekosystemów, zależnościach w sieci troficznej oraz czynnikach ograniczających produkcję pierwotną w tego typu zbiornikach [6]. W sytuacji, gdy:

- $TSI(Chla)=TSI(TP)=TSI(SD)$ – wówczas fitoplankton odpowiada za pochłanianie i rozpraszanie światła w wodzie,

- $TSI(Chla)>TSI(SD)$ - fitoplankton jest zdominowany przez trychomalne lub cecobialne sinice,

- $TSI(TP)=TSI(SD)>TSI(Chla)$ – warunki optyczne w wodzie są uzależnione od barwy własnej wody lub tryptonu,

- $TSI(SD)=TSI(Chla)>TSI(TP)$ – fosfor jest czynnikiem limitującym rozwój producentów pierwotnych w toni wodnej,

- $TSI(TP)>TSI(Chla)=TSI(SD)$ – fitoplankton istotnie wpływa na atenuację światła w wodzie, choć równocześnie szereg czynników, jak np. limitacja przez azot, wyżeranie przez zooplankton, związki toksyczne może ograniczać biomasę fitoplanktonu.

Opierając się na podanych zależnościach można stwierdzić, że fosfor nie jest czynnikiem ograniczającym produktywność badanych ekosystemów jeziorowych. Wysoki stosunek między wskaźnikami opartymi na fosforze i widzialności w jeziorach Sukiel, Redykajny oraz Tyrsko wskazuje, iż fosfor w tych zbiornikach występuje w formie niedostępnej dla autotrofów i nie jest on w pełni przez nie wykorzystywany. Różnice w wartościach $TSI(SD)$ oraz $TSI(Chla)$ w tych jeziorach były niewielkie (max. 8), podczas gdy w przypadku różnic pomiędzy $TSI(TP)$ oraz indeksami $TSI(SD)$ oraz $TSI(Chla)$ różnice te dochodziły do 42. W badanych jeziorach wskaźnik oparty na zawartości chlorofilu „a” jest wyższy niż ten oparty na widzialności krążka Secchiego. Taka sytuacja jest charakterystyczna dla zbiorników, w których fitoplankton jest zdominowany przez sinice. Wyjątek stanowi jezioro Sukiel, gdzie $TSI(SD)>TSI(Chla)$ co wskazuje, że warunki optyczne panujące w tym jeziorze są uzależnione od barwy własnej wody i zawartości rozpuszczonej materii organicznej. Dominacja sinic w strukturze fitoplanktonu jest bardzo niekorzystnym zjawiskiem, ponieważ sinice mogą produkować toksyczne związki. Pojawienie się toksyn sinicowych w wodzie może prowadzić do wyłączenia takiego zbiornika z rekreacyjnego wykorzystania. Jest to niezwykle ważne, szczególnie w jeziorach miejskich, które często pełnią właśnie funkcję kąpieliska dla mieszkańców.

Stan troficzny badanych jezior jest ściśle uzależniony od procesów zachodzących w ich najbliższym otoczeniu. Postępująca urbanizacja oraz przekształcenia zlewni prowadzą do zamian w spływie powierzchniowym, w wyniku czego ładunek zanieczyszczeń przedostających się do jezior ulega zwiększeniu przyczyniając się do inten-

syfikacji procesów degradacyjnych. Dla zachowania lub poprawy aktualnego stanu troficznego jezior Olsztyna niezbędne jest podjęcie działań mających na celu ograniczenie obciążenia zanieczyszczeniami ze zlewni oraz odpowiednie, racjonalne ich użytkowanie, gdyż pełnią one bardzo ważną funkcję nie tylko rekreacyjną ale również krajobrazową. Należy zatem zwrócić szczególną uwagę na postępującą w tych akwenach eutrofizację, aby mogły one służyć nie tylko nam, ale również przyszłym pokoleniom.

Przedstawione prace zostały wykonane w ramach realizacji grantu finansowanego przez NCN DEC-2011/01/B/ST10/06569

LITERATURA

- [1] CARLSON R.E., A trophic state index for lakes. *Limnology and Oceanography* 22, 1977.
- [2] GALICKA W., DROŻDŻYK A., KORCZYŃSKA A., *Bilansy składników zanieczyszczeń w zbiornikach zaporowych i jezior*. [w]: Zintegrowana strategia ochrony i zagrożenia ekosystemów wodnych. Red. M. Zalewski. Bibl. Monit. Środ. PIOŚ Łódź, 1994.
- [3] GAWROŃSKA H., K.LOSSOW, J. GROCHOWSKA., *Rekultywacja Jeziora Długiego w Olsztynie*. Monografia. Olsztyn, 2005.
- [4] KOWALEWSKI Z., *Metody oceny stanu troficznego wód powierzchniowych*, [w]: Konferencja Młodych Uczonych, Kraków, 2009.
- [5] LOSSOW K., GAWROŃSKA H., MIENTKI CZ., ŁOPATA M., WIŚNIEWSKI G., *Jeziora Olsztyna stan troficzny, zagrożenia*, Olsztyn, 2005.
- [6] MATTHEWS R., HILLES M., PELLETIER G., *Determining trophic state in Lake Whatcom, Washington (USA), a soft water lake exhibiting seasonal nitrogen limitation*, *Hydrobiologia* 468: 107-121, 2002.
- [7] MIKOŁAJSKI J., *Geografia województwa szczecińskiego*, STN TOM XI, Szczecin 1996.

ASSESSMENT OF THE TROPHIC STATUS OF URBAN LAKES LOCATED IN OLSZTYN ON THE BASIS OF THE CARLSON'S INDEX

One of the most popular indicators that are used to assess the trophic status in lakes is Carlson's Trophic State Index. It consists of three parameters defining the numerical values for the content of chlorophyll a, total phosphorus, and Secchi disk visibility. The aim of the study was to determine the trophic status of lakes in the city of Olsztyn and analysis of biotic and abiotic conditions prevailing in these lakes. The study included five urban lakes in Olsztyn: Tyrsko, Redykajny, Sukiel, Track and Podkówka. The test water was determined depth Secchi disk visibility and content of phosphorus and chlorophyll a.

Based on the obtained results it was found that the investigated lakes on the basis of an index based on the total phosphorus content can be classified as eutrophic and hypertrophic lakes, while in the case of index based on the content of chlorophyll a studied lakes showed the state of mesotrophy to hypertrophy. In contrast, the value of the TSI based on Secchi disk visibility indicated a good water clarity characteristic of mesotrophic lakes. The exception was lake Track, where the index TSI (SD) was characteristic of eutrophic.

Paula SZYMCZYK, Urszula FILIPKOWSKA, Tomasz JÓŹWIAK,
Izabella KŁODOWSKA*

WYKORZYSTANIE BIOMASY GLONÓW DO USUWANIA BARWY Z ROZTWORÓW WODNYCH

W pracy zbadano skuteczność adsorpcji barwników reaktywnych Reactive Black 5 i Reactive Yellow 84 na martwej biomase glonów. Sorbentem była mieszana kultura składająca się w 90% z *Chlorella sp.* i w 10% z *Scenedesmus sp.*, z której wcześniej próbowano pozyskać olej. Hodowlę prowadzono w warunkach kontrolowanych w Katedrze Inżynierii Środowiska, Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie. Zakres pracy obejmował: określenie optymalnego odczynu w procesie adsorpcji barwników na biomase glonów, wyznaczenie czasu równowagi adsorpcji barwników na biosorbencie oraz określenie maksymalnej pojemności adsorpcyjnej. Stężenie sorbentu w roztworze wynosiło 5g s.m./dm³. Stężenie barwnika pozostałego w roztworze oznaczono metodą spektrofotometryczną za pomocą spektrofotometru UV-VIS SP 2000. Optymalny odczyn dla adsorpcji barwników reaktywnych ustalono na poziomie pH=3. Czas równowagi adsorpcji barwników na biomase glonów wyniósł 180 minut. Maksymalną pojemność adsorpcyjną określono po ustaleniu optymalnego odczynu adsorpcji. Otrzymane wyniki opisano za pomocą trzech modeli: podwójnego równania Langmuira, Langmuira oraz Freundlicha. Dwa modele - heterogeniczny model Langmuira i Langmuira charakteryzowały się najlepszym dopasowaniem danych eksperymentalnych ($R^2 > 0,99$). Z tego względu, że powierzchnia biomasy glonów jest naładowana ujemnie konieczne było zastosowanie niskiego pH. Ustalona wartość pH=3 spowodowała protonowanie niektórych grup funkcyjnych biosorbentu, w wyniku czego dochodziło do adsorpcji barwników reaktywnych. Maksymalna pojemność adsorpcyjna glonów dla barwnika RY84 wyniosła 73,49 mg/g s.m. natomiast dla barwnika RB 5 -5,12 mg/g s.m. Znacznie lepszą skuteczność sorbowania barwnika RY84 na biomase glonów jest spowodowana prawdopodobnie większym powinowactwem grup funkcyjnych barwnika w stosunku do sorbentu oraz wyższą masą cząsteczkową barwnika.

* Katedra Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Warmińsko – Mazurski w Olsztynie ul. M. Oczapowskiego 2, 10-719 Olsztyn

1. WSTĘP

Coraz więcej gałęzi przemysłu odprowadza do środowiska zanieczyszczenia w postaci barwnych ścieków [27]. Barwniki są stosowane w przemyśle włókienniczym, tekstylnym, garbarskim skórzanym, papierniczym, gumowym, tworzyw sztucznych, kosmetycznym, farmaceutycznym oraz spożywczym. Obecnie na rynku istnieje ponad 10000 barwników, z których rocznie na świecie przemysł wytwarza około 700000 ton [25]. Barwniki te można podzielić na trzy podstawowe grupy: barwniki anionowe (bezpośrednie, kwasowe, reaktywne), kationowe (zasadowe) i niejonowe (zawieszinowe). Największy, bo około 30% udział w rynku mają barwniki reaktywne, ponieważ charakteryzują się wysoką intensywnością koloru oraz łatwością aplikacji [8, 34]. Niedoskonałość procesu barwienia oraz wysoka rozpuszczalność szczególnie barwników reaktywnych powodują, że znaczna ilość związków barwnych (od 2 do 50%) przedostaje się do ścieków, a w konsekwencji trafia do środowiska naturalnego [4, 7, 22].

Barwniki, które nie zostały usunięte podczas procesów technologicznych, przedostają się do środowiska i w wodach naturalnych bywają widoczne nawet przy stężeniach rzędu $0,005 \text{ mg/dm}^3$ [8]. Barwniki wpływają na walory estetyczne środowiska wodnego oraz ograniczają dostęp światła dla autotrofów przez co hamują proces fotosyntezy. Poza tym, niektóre barwniki zawierają metale ciężkie, takie jak: miedź, nikiel, rtęć, chrom, kobalt i mają właściwości kancerogenne oraz mutagenne [32]. Z danych literaturowych wynika, że typowe metody oczyszczania ścieków oparte na osadzie czynnym charakteryzują się niską skutecznością usuwania barwników [28]. W związku z tym celowym wydaje się poszukiwanie nowych metod usuwania zanieczyszczeń barwnych z roztworów wodnych.

Do oczyszczania ścieków barwnych mogą być wykorzystywane zarówno metody chemiczne jak i fizyczne. Wśród metod chemicznych wyróżnia się: koagulację [22], flokulację, elektroflotację, naświetlanie i utlenianie ozonem [10, 25, 33]. Natomiast do metod fizycznych zalicza się procesy membranowe – nanofiltrację, elektrodializę, odwróconą osmozę, oraz proces adsorpcji.

Alternatywą dla tradycyjnych sorbentów mogą być biosorbenty, które obficie występują w naturze, są proste i skuteczne w użyciu. Do tej pory najczęściej stosowanym sorbentem był węgiel aktywny, który skutecznie usuwa barwniki z roztworów wodnych [26]. Wykorzystywanie tego sorbentu jest jednak nie zawsze opłacalne ze względu na wysokie koszty jego produkcji oraz regeneracji. Od niedawna, coraz większym zainteresowaniem cieszy się chitozan, jednak jego wadą jest fakt, iż w kwasowych roztworach ulega on rozpuszczaniu i traci zdolność wiązania sorbatów [18]. Innymi biosorbentami mogą być produkty odpadowe pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, m.in. bakterie, glony [1], grzyby [2] oraz różne części roślin [12].

Alternatywnym biosorbentem mogą być również glony. W ostatnim czasie biomasę glonów wykorzystywano głównie do usuwania metali ciężkich z roztworów wod-

nych. Stosowanie glonów w procesie sorpcji jest obecnie przedmiotem licznych prac badawczych, ponieważ jest to tani, szybko zwiększający biomasę surowiec odnawialny, występujący w dużych ilościach w morzach i oceanach [15, 29]. Szacuje się, że z ponad 25000 poznanych gatunków alg tylko około 70 wykorzystuje się do produkcji żywności, paszy, kosmetyków i biochemikaliów [29]. W związku z tym wykorzystywanie glonów do podczyszczania ścieków przemysłowych mogłoby rozwiązać problem wielu państw nadmorskich związany z ich usuwaniem z plaż i utylizacją.

Wiązanie zanieczyszczeń przez algi może zachodzić zgodnie z mechanizmem adsorpcji fizycznej lub chemicznej (wymiana jonowa, kompleksowanie, mikrostrącanie, chelatowanie, chemisorpcja) [29]. Podstawowym czynnikiem, mającym wpływ na występowanie i wydajność zjawiska biosorpcji jest specyficzna budowa chemiczna ściany komórkowej organizmów wchodzących w skład biomasy. Powierzchnię alg tworzą głównie polisacharydy, lipidy i białka. Związki te umożliwiają wiązanie zanieczyszczeń, ponieważ zawierają różnego rodzaju grupy funkcyjne - aminowe, siarczynowe, fosforanowe, karboksylowe i hydroksylowe [17].

W niniejszej pracy zbadano skuteczność adsorpcji popularnych w przemyśle tekstylnym barwników reaktywnych (Reactive Black 5 [RB 5] i Reactive Yellow 84 [RY 84]) przez martwą biomasę glonów. Celem badań wstępnych było określenie optymalnych warunków procesu adsorpcji, takich jak odczyn. Po zrealizowaniu badań wstępnych, wyznaczona została maksymalna pojemność adsorpcyjna sorbentu względem badanych barwników.

2. METODYKA BADAŃ

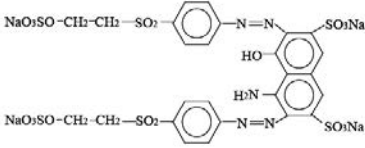
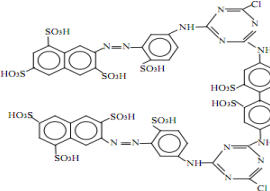
2.1. CHARAKTERYSTYKA SORBENTU

Sorbentem była biomasa glonów, która pochodziła z hodowli prowadzonej w warunkach kontrolowanych w Katedrze Inżynierii Środowiska Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie. Jako sorbent wykorzystano martwą biomasę glonów, z której wcześniej próbowano pozyskać olej w sposób fizyczny na czterowarstwowym filtrze, w którym siła nacisku tłoka na biomasę glonów wynosiła 2 kN. Do doświadczeń wytypowano grupy taksonomiczne najczęściej występujące w wodach Zalewu Wiślanego, a mianowicie mieszaną kulturę składającą się w 90% z *Chlorella sp.* i w 10% z *Scenedesmus sp.*

2.2. CHARAKTERYSTYKA I SPOSÓB PRZYGOTOWANIA BARWNIKÓW

Do badań wykorzystano barwniki anionowe Reactive Black 5 i Reactive Yellow 84. Budowę i właściwości barwników pokazano w tabeli 1.

Tabela 1. Zastosowane barwniki reaktywne

	Reactive Black 5 - [RB5]	Reactive Yellow 84 - [RY84]
Wzór strukturalny		
Masa molowa	991 g/mol	1701 g/mol
Rodzaj grupy chromoforowej	azowa	azowa
Rodzaj grup aktywnych	winylosulfonowe	chlorotriazynowe

W celu otrzymania roztworu roboczego odważano 1 g czystego barwnika RB 5 lub RY 84 w postaci sproszkowanej, który następnie przenoszono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 1 dm³, po czym uzupełniano wodą destylowaną. Stężenie barwników w otrzymanym roztworze wynosiło 1000 mg/dm³.

2.3. WYZNACZENIE OPTYMALNEGO ODCZYNU ADSORPCJI

W celu określenia optymalnego odczynu adsorpcji zostały przygotowane roztwory wodne o stężeniu barwników 100 mg/dm³ i odczynach: pH 1, pH 3, pH 5, pH 7, pH 9 i pH 11. Do zlewek o pojemności 150 cm³ dodano adsorbent w postaci martwej biomasy glonów w ilości 5 g s.m./dm³ oraz 100 cm³ roztworów barwników o odpowiednim pH. Korekty odczynu odbywały się za pomocą wodnych roztworów HCl oraz NaOH. Proces adsorpcji barwników zachodził w zlewkach umieszczonych na mieszadłach magnetycznych. Po 2 godzinach adsorpcji oznaczone zostało stężenie adsorbentu w roztworze.

2.4. WYZNACZENIE CZASU RÓWNOWAGI PROCESU

Do zlewek o pojemności 500 cm³ odmierzone 5g s.m./dm³ martwej biomasy glonów oraz roztwory barwników o stężeniu 100 mg/dm³. W określonych odstępach czasu pobierano próbki (5 cm³) w celu oznaczenia stężenia pozostałego w roztworze barwnika.

2.5. WYZNACZENIE MAKSYMALNEJ POJEMNOŚCI ADSORPCYJNEJ

Do zlewek o pojemności 250 cm³ odmierzone adsorbent w ilości 5g s.m./dm³ oraz roztwór badanego adsorbentu o stężeniu 10, 50, 100, 200, 300, 400, 500 mg/dm³ i od-

powiednim odczynie. Następnie zlewki te umieszczono na wytrząsarce laboratoryjnej. Po upływie czasu określonego na podstawie badań wstępnych, oznaczone zostało stężenie barwników pozostałych w roztworze. Na podstawie uzyskanych wyników ustalona została maksymalna pojemność adsorpcyjna biomasy glonów.

2.6. METODY OBLICZENIOWE

Ilość zaadsorbowanego barwnika została obliczona z zależności (1):

$$Q_s = \frac{C_o - C_s}{m} \quad (1)$$

gdzie:

Q_s – masa zaadsorbowanego barwnika (mg/g s.m.),

C_o – początkowe stężenie barwnika (mg/dm³),

C_s – stężenie barwnika po adsorpcji (mg/dm³),

m – masa sorbentu (g s.m.).

Do opisu danych zostały użyte modele: Freundlicha, model Langmuira i podwójny model Langmuira.

Model Freundlicha (2) jest stosowany do opisu adsorpcji na powierzchniach niejednorodnych energetycznie. Według tej teorii, ilość zaadsorbowanych cząsteczek nie może być większa od liczby miejsc aktywnych, a powstała warstwa umożliwia powstawanie następnych warstw [9].

$$Q = C^n \cdot k \quad (2)$$

gdzie:

Q – masa adsorbowanego związku (mg/g s.m.),

k – stała adsorpcji,

C – stężenie adsorbowanej substancji w stanie równowagi (mg/dm³),

n – współczynnik rozdziału określający stosunek ilości zaadsorbowanej do ilości pozostałej w roztworze, w stanie równowagi (dm³/g s.m.).

Według modelu Langmuira (3) wiązanie cząsteczek adsorbentu może mieć charakter chemiczny lub fizyczny. Między zaadsorbowanymi cząsteczkami nie występuje żadne oddziaływanie i tworzą one warstwę monomolekularną. Ilość zaadsorbowanej substancji zależy głównie od pojemności adsorpcyjnej monowarstwy (q_{max}) oraz powinowactwa adsorpcyjnego adsorbentu do adsorbentu (K_c).

$$Q = \frac{q_{max} \cdot K_c \cdot C}{1 + K_c \cdot C} \quad (3)$$

gdzie:

Q – masa adsorbowanego związku (mg/g s.m.),

K_c – stała w równaniu Langmuira ($\text{dm}^3/\text{g s.m.}$),

q_{max} – maksymalna pojemność sorpcyjna monowarstwy adsorbentu (mg/g s.m.),

C – stężenie adsorbowanej substancji w stanie równowagi (mg/dm^3).

Maksymalna pojemność adsorpcyjna wyznaczona została również za pomocą podwójnego modelu Langmuira (4). Model ten zakłada, że powierzchnia adsorbentu jest energetycznie niejednorodna i posiada centra aktywne o różnej energii wiązania cząsteczek adsorbentu. Miejsca aktywne charakteryzują stałe: b_1, K_1 i b_2, K_2 , natomiast pojemność adsorpcyjna jest równa sumie maksymalnej pojemności adsorpcyjnej miejsc aktywnych I i II rodzaju (b_1+b_2) [19,31].

$$Q = \frac{b_1 \cdot K_1 \cdot C}{1 + K_1 \cdot C} + \frac{b_2 \cdot K_2 \cdot C}{1 + K_2 \cdot C} \quad (4)$$

gdzie :

Q – adsorpcja rzeczywista sorbatu na sorbencie (mg/g.s.m)

b_1 – maksymalna pojemność adsorpcyjna sorbentu (miejsca aktywne I typu) (mg/g s.m)

b_2 - maksymalna pojemność adsorpcyjna sorbentu (miejsca aktywne II typu) (mg/g s.m)

K_1, K_2 – stałe w równaniu Langmuira (dm^3/mg)

C – stężenie adsorbowanej substancji w stanie równowagi (mg/dm^3).

2.7. METODY ANALITYCZNE

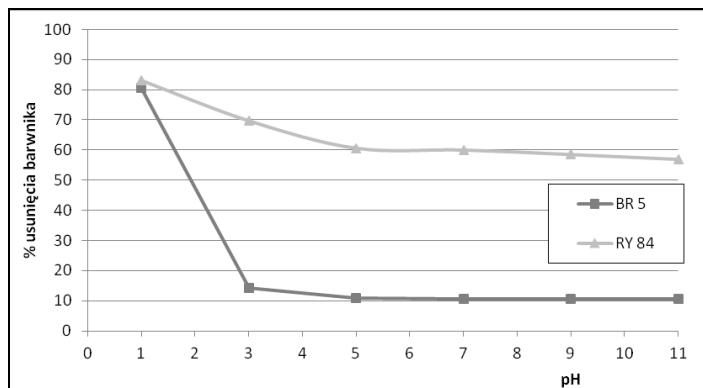
Pomiar stężenia barwników w roztworze został określony metodą spektrofotometryczną na spektrofotometrze UV-VIS SP 2000.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Na rysunku 1 przedstawiona została zdolność adsorpcyjna biomasy glonów w stosunku do barwników RB 5 i RY 84, w zależności od odczynu adsorpcji.

Najlepszą efektywność adsorpcji dla obu barwników uzyskano przy pH 1. W obu przypadkach z roztworu zostało usunięte ponad 80% barwników. Dla barwnika Reactive Yellow 84 wysoką efektywność (wynoszącą około 70%) uzyskano również dla pH równego 3, natomiast dla Reactive Black 5 efektywność wynosiła już tylko 14%. Dla barwnika RY 84 skuteczność adsorpcji w zakresie od 3 do 11 pH malała wraz ze wzrostem odczynu, natomiast dla barwnika RB 5 skuteczność adsorpcji zmieniała się

nieznacznie w przedziale 5–11 pH. Na podstawie badań wstępnych można zauważyć, że barwnik RY 84 jest lepiej usuwany przez biomasę glonów z roztworu wodnego.

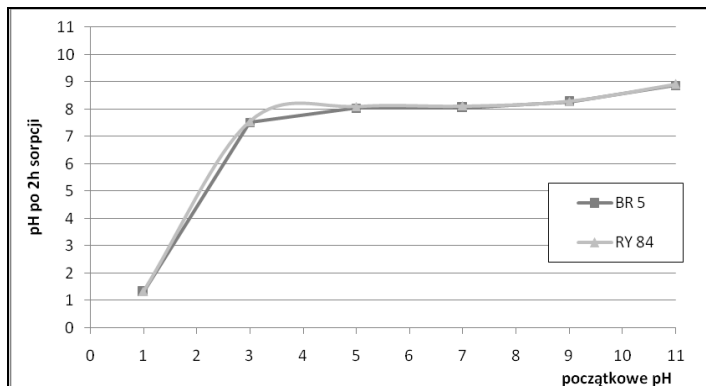


Rys. 1. Wpływ odczynu na skuteczność adsorpcji barwników

Na rysunku 2 przedstawiono zmianę pH roztworu zawierającego barwniki RB 5 i RY 84 po 2 godzinach adsorpcji.

Początkowe pH adsorpcji w większości przypadków ulegało zmianie i dla początkowych wartości z przedziału 3–11 pH osiągało pod koniec procesu zbliżoną wartość, w granicach 7,5–8,9 pH dla obu barwników. Jedynie dla 1 pH wartość ta praktycznie nie uległa zmianie i dla barwnika RB 5 oraz barwnika RY 84 po upływie 2 godzin wynosiła 1,3 pH.

Na podstawie wyników badań (rys.1) można stwierdzić, że biomasa glonów wykazywała największą zdolność adsorpcji barwnika RY 84 w zakresie pH 1–3. Dla barwnika RB 5 największą efektywność uzyskano dla pH 1. Ponieważ odczyn ścieków przemysłowych zawierających barwniki reaktywne waha się zazwyczaj w granicach 3–4 pH, optymalny odczyn adsorpcji przy którym kontynuowano dalsze badania, ustalony został na 3 pH. Odczyn równy 1 pH został pominięty, ponieważ w takim przypadku konieczne byłoby zneutralizowanie ścieków przed ich wprowadzeniem do odbiornika, a to byłoby nieekonomiczne. Warto zaznaczyć, że przy wartości pH 3 biomasa glonów jest w stanie sama doprowadzić odczyn ścieków oczyszczonych do neutralnego (rys. 2).



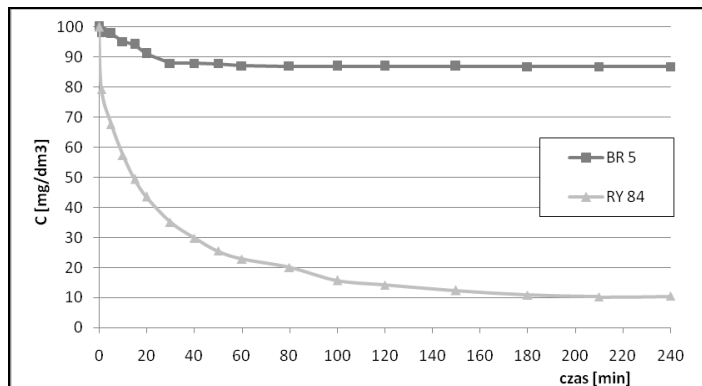
Rys. 2. Zmiana odczynu po 2 godzinach adsorpcji

Odczyn 1 pH, podczas adsorpcji barwnika reaktywnego RB 5 na biomase glonów został uznany za najbardziej korzystny również przez Vijayaraghavan K. i wsp. [31]. Natomiast większość autorów publikacji, którzy stosowali biomasę glonów, jako najlepsze wartości pH dla adsorpcji barwników reaktywnych podaje zakres pH od 1 do 3 [1, 5, 11, 16].

Barwniki reaktywne są nazywane barwnikami anionowymi z powodu ujemnego ładunku grup funkcyjnych [24]. Powierzchnia glonów jest naładowana ujemnie, a przy wysokim pH dodatkowo jeszcze wzrasta ilość anionów na ich powierzchni, co nie sprzyja adsorpcji barwników anionowych [21]. Natomiast znaczny wzrost efektywności adsorpcyjnej zauważalny jest przy silnie kwasowym pH. Jest to związane z obecnością azotu w grupach funkcyjnych biomasy glonów, który ulega protonowaniu w niskim pH. W wyniku tego procesu powierzchnia biosorbentu zmienia swój ładunek na dodatni i wzrasta oddziaływanie elektrostatyczne między cząstkami biomasy i barwnikiem [6, 20, 23].

Na rysunku 3 wyznaczono czas równowagi reakcji adsorpcji barwników przy wcześniej ustalonej, optymalnej wartości pH 3. Z przedstawionych danych wynika, iż czas równowagi dla obu barwników został osiągnięty po upływie około 180 minut. Taki czas adsorpcji zastosowany został we wszystkich przeprowadzonych seriach badawczych. Jest to czas, po jakim osiągnana jest równowaga adsorpcyjna na wielu innych adsorbentach.

Z danych przedstawionych na rysunku 3 można również wywnioskować, że na biomase glonów dużo lepiej sorbuje się barwnik Reactive Yellow 84. Wciążu 180 minut usunięto około 90% tego barwnika, natomiast barwnik Reactive Black 5 został usunięty tylko w 14%.

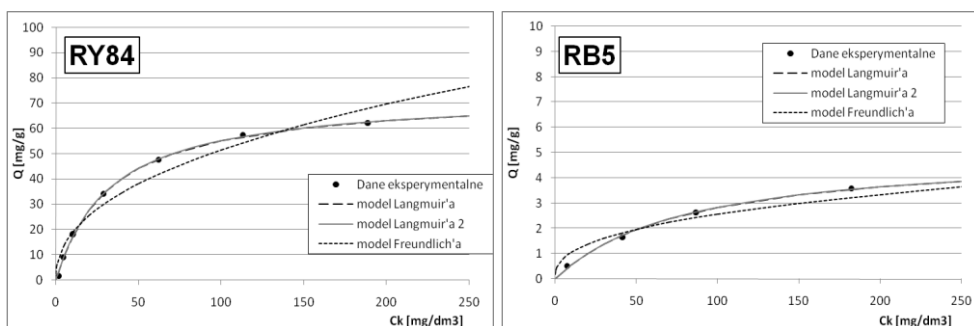


Rys. 3. Wyznaczenie czasu równowagi reakcji adsorpcji barwników RB 5 i RY 84 na sorbencie z biomasy glonów

Na podstawie badań wstępnych przeprowadzono badania pozwalające na ustalenie maksymalnej pojemności adsorpcyjnej dla obu barwników.

Efektywność adsorpcji barwnika RB 5 oraz barwnika RY 84 z roztworów wodnych na biomase glonów analizowano na podstawie zależności pomiędzy ilością barwnika adsorbowanego, a jego stężeniem równowagowym. Do analizy uzyskanych wyników wykorzystano trzy izotermy adsorpcji: Freundlicha, Langmuira i podwójnego równania Langmuira.

Dla wszystkich modeli: Freundlicha, Langmuira i podwójnego modelu Langmuira wyznaczono stałe metodą regresji nieliniowej. Współczynnik R^2 został przyjęty jako miara dopasowania krzywej do danych eksperymentalnych. Rysunek 4 przedstawia dane eksperymentalne zaprezentowane za pomoc trzech modeli.



Rys. 4. Porównanie dopasowania modeli Freundlicha, Langmuira i podwójnego modelu Langmuira dla barwników RY84 i RB5

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że adsorpcja barwników na biomacie glonów jest dobrze opisana przez dwa spośród trzech testowanych modeli – model Langmuira i podwójny model Langmuira. Potwierdzają to bardzo wysokie wartości współczynnika R^2 , które zbliżone są do wartości 1. Natomiast znacznie gorsze dopasowanie danych doświadczalnych uzyskano w przypadku modelu Freundlicha. Wartości współczynnika dopasowania dla trzech modeli przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Stałe i współczynniki dopasowania wyznaczone z równania Langmuira, podwójnego równania Langmuira i równania Freundlicha.

Barwnik	Stałe w równaniu Langmuira	R^2	Stałe w podwójnym równaniu Langmuira				R^2	Stałe w równaniu Freundlicha		R^2
	K_c		K_1	b_1	K_2	b_2		k	n	
RY 84	0,0302	0,9985	0,0302	51,053	0,0302	22,443	0,9985	6,9746	0,4341	0,9515
RB 5	0,0123	0,9975	0,0123	2,613	0,0123	2,5066	0,9975	0,4402	0,3824	0,9547

Do dalszej analizy procesu adsorpcji barwników RB 5 i RY 84 na biomacie glonów wykorzystano stałe wyznaczone z modelu Langmuira i podwójnego modelu Langmuira, ponieważ ich wartości były analogiczne.

Badania wykazały, że spośród dwóch testowanych barwników wyższą pojemność adsorpcyjną biomasy glonów uzyskano dla barwnika reaktywnego RY 84. Maksymalna pojemność adsorpcyjna glonów dla barwnika Reactive Yellow 84 wyniosła 73,49 mg/g s.m. a w przypadku barwnika Reactive Black 5-5,12 mg/g s.m.

Różnice w pojemnościach adsorpcyjnych dla dwóch barwników reaktywnych mogą wynikać z ich budowy – różnych grup funkcyjnych i masy cząsteczkowej. Prawdopodobnie biomasa glonów, zawierająca wiele grup funkcyjnych (aminowa, siarczynowa, fosforanowa, karboksylowa i hydroksylowa) wykazuje większe powinowactwo do grup chlorotriazynowych, z których zbudowany jest barwnik RY 84, niż do grup winylosulfonowych barwnika RB 5. Poza tym, masa molowa barwnika RY 84 jest prawie dwukrotnie wyższa niż barwnika RB 5, co miało wpływ na uzyskaną efektywność adsorpcji RY 84. Może to być spowodowane zwiększonym powinowactwem cząsteczek o większej masie do powierzchni adsorbentu.

Z badań własnych przedstawionych w pracy i danych literaturowych wynika, że wyższą pojemność adsorpcyjną dla barwnika RB 5 można osiągnąć przy pH 1 i temperaturze 40°C - w takiej sytuacji pojemność ta może wynosić nawet 100 mg/g [30]. Jednak przy takich parametrach procesowych koszty oczyszczania ścieków wzrastają. W związku z tym w niniejszym badaniu zaproponowano odczyn, który może zostać zneutralizowany przez biomasę glonów oraz temperaturę pokojową.

Warto dodać, że RY 84 jest barwnikiem, który sorbuje się także na innych sorbentach pochodzenia naturalnego, ale z mniejszą skutecznością. Barka i wsp. podjęli próby adsorpcji tego barwnika na hydroksyapatycie. Maksymalna pojemność adsorpcyjna minerału dla barwnika RY 84 wyniosła 24,31 i 26,45 mg/g, odpowiednio w temperaturze 20 i 50°C [3]. Haddad i wsp. badali zdolność adsorpcyjną mączki z kości zwierzęcych w stosunku do RY 84. Maksymalna pojemność adsorpcyjna jaką uzyskali wyniosła 57,15 mg/g [13].

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały, że biosorbent jakim była biomasa glonów może być dobrym adsorbentem stosowanym do usuwania barwników ze ścieków przemysłowych.

Efektywność usuwania barwników na martwej biomacie glonów w znacznym stopniu zależała od odczynu w jakim przeprowadzany był proces. W niskim odczynie (1-3 pH) część grup funkcyjnych biosorbentu ulegała protonowaniu, co pozytywnie wpływało na adsorpcję barwników anionowych RB 5 oraz RY 84. W związku z tym, optymalny odczyn adsorpcji dla barwników został ustalony na 3 pH.

Biomasa glonów wykazywała szczególną skuteczność przy usuwaniu barwnika Reactive Yellow 84. Maksymalna pojemność adsorpcyjna glonów dla barwnika RY 84 wyniosła 73,49 mg/g s.m. natomiast dla barwnika RB 5–5,12 mg/g s.m. Znacznie lepsza skuteczność sorbowania barwnika RY 84 jest spowodowana prawdopodobnie większym powinowactwem grup funkcyjnych barwnika w stosunku do sorbentu oraz wyższą masą cząsteczkową.

W porównaniu z maksymalnymi pojemnościami adsorpcyjnymi innych biosorbentów przedstawionymi w literaturze można stwierdzić, że biomasa glonów wykazuje dobre właściwości adsorpcyjne, szczególnie w stosunku do barwnika Reactive Yellow 84.

Biomasa glonów w roztworach wodnych, ze względu na obecność aminowych, siarczynowych, fosforanowych, karboksylowych i hydroksylowych grup funkcyjnych, charakteryzuje się ujemnie naładowaną powierzchnią. Z tego powodu adsorpcja związków posiadających ładunek ujemny możliwa jest wyłącznie w odczynie kwasowym, przy którym zachodzi protonowanie części grup funkcyjnych biosorbentu.

LITERATURA

- [1] AKSU Z., TEZER S., *Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris**, Process Biochemistry, 2005, Vol. 40, 1347–1361.

- [2] AKSU Z., BALIBEK E., *Effect of salinity on metal-complex dye biosorption by Rhizopus arrhizus*, Journal Environmental Management, 2010, Vol. 91, 1546–1555.
- [3] BARKA N., QOURZAL S., ASSABBANE A., NOUNAH A., AIT-ICHOU Y., *Removal of Reactive Yellow 84 from aqueous solutions by adsorption onto hydroxyapatite*. Journal of Saudi Chemical Society, 2011, Vol. 15, 263–267.
- [4] BURKINSHAW S.M., KABAMBE O., *Attempts to reduce water and chemical usage in the removal of bifunctional reactive dyes from cotton: Part 2 bis(vinyl sulfone), aminochlorotriazine/vinyl sulfone and bis(aminochlorotriazine/vinyl sulfone) dyes*, Dyes and Pigments, 2011, Vol. 88, 220-229.
- [5] ÇELEKLI A., YAVUZATMACA M., BOZKURT H., *Binary Adsorption of Reactive Red 120 and Yellow 81 on Spirogyra majuscula. Middle-East.*, Journal of Scientific Research, 2013, Vol. 13, 740-748.
- [6] DAVIS T.A., VOLESKY B, MUCCI A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. Water Research 2003, Vol. 37, 4311-4330.
- [7] FILIPKOWSKA U., JANCZUKOWICZ W., RODZIEWICZ J., SZMIT R., *Adsorpcja barwników z roztworów wodnych na popiołach*, Annual Set The Environment Protection, 2011, Tom 13, 1173-1184.
- [8] FILIPKOWSKA U., JÓŹWIAK T., *Application of chemically-cross-linked chitosan for the removal of Reactive Black 5 and Reactive Yellow 84 dyes from aqueous solutions*, Journal of Polymer Engineering, 2013, Vol. 33, 735–747.
- [9] FILIPKOWSKA U., JÓŹWIAK T., RODZIEWICZ J., KUCIEJEWSKA J., *Zastosowanie kiszonki z kukurydzy Zea Mays L. do usuwania barwników z roztworów wodnych*. Annual Set The Environment Protection, 2013, Tom 15, 2324-2338.
- [10] FILIPKOWSKA U., RODZIEWICZ J., *Effect of electric current on adsorption effectiveness on chitin and chitozan*, Environmental Technology, 2012, Vol. 33(7), 821–827.
- [11] GUEZGUEZ I., DRIDI-DHAOUADI S., MHENNI F., *Sorption of Yellow 59 on Posidonia oceanica, a non-conventional biosorbent: Comparison with activated carbons. Industrial crops and products*, 2009, Vol. 29, 197–204.
- [12] HAMEED B.H., MAHMOUD D.K., AHMAD A.L., *Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste*, Journal of Hazardous Materials, 2008, Vol. 158, 65–72.
- [13] HADDAD M., MAMOUNI R., SLIMANI R., SAFFAJ N., RIDAOUI M., ELANTRI S., LAZAR S., *Adsorptive removal of Reactive Yellow 84 dye from aqueous solutions onto animal bone meal* Journal of Materials and Environmental Science, 2012, Vol. 3, 1019-1026.
- [14] HE Z.Q., SONG S., QIU J.P., YAO J., CAO X.Y., HU Y.Q., CHEN J.M., *Decolorization of C.I. Reactive Yellow 84 in Aqueous Solution by Electrocoagulation Enhanced with Ozone*, Influence of Operating Conditions Environmental Technology, 2007, Vol. 28, 1257-1263.
- [15] KARADEDE-AKIN H., ÜNLÜ E., *Heavy metal concentrations in water, sediment, fish and some benthic organisms from Tigris River*, Environmental Monitoring and Assessment, 2007, Vol. 131, 323-337.
- [16] KHALAF M. A., *Biosorption of reactive dye from textile wastewater by non-viable biomass of Aspergillus niger and Spirogyra sp.*, Bioresource Technology, 2008, Vol. 99, 6631–6634.
- [17] KLIMMEK S., STAN H. J., WILKE A., BUNKE G., BUCHHOLZ R., *Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel, and zinc by algae*, Environmental Science & Technology, 2001, Vol. 35, 4283-4288.
- [18] LAUSA R., COSTAA T., SZPOGANICZA B., FÁVERE V.T., *Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent*, Journal of Hazardous Materials, 2010, Vol. 183, 233-241.

- [19] MACHIDA M, KIKUCHI Y., AIKAWA M., TATSUMOTO H., *Kinetics of adsorption and desorption of Pb(II) in aqueous solutions on activated carbon by two-site adsorption model*. *Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, Vol. 240, 179-186.
- [20] MOHARAMI S., JALALI M., *Removal of phosphorus from aqueous solution by Iranian natural adsorbents*, *Chemical Engineering Journal*, 2013, Vol. 223, 328-339.
- [21] NAMASIVAYAM C., KAVITHA D., *Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste*. *Dyes Pigments*, 2002, 54, 47-58.
- [22] NETPRADITA S., THIRAVETYANB P., TOWPRAYOONA S., *Evaluation of metal hydroxide sludge for reactive dye adsorption in a fixed-bed column system*, *Water Research*, 2004, Vol.38, 71-78.
- [23] O'MAHONY T., GUIBAL E., TOBIN J.M., *Reactive dye biosorption by Rhizopus arrhizus biomass*, *Enzyme and Microbial Technology*, 2002, Vol. 31, 456-463.
- [24] OZER A., AKKAYA G., TURABIK M., *Biosorption of acid red 274 (AR274) on Enteromorpha prolifera in a batch system*, *Journal of Hazardous Materials*, 2005, Vol. 126, 119-127.
- [25] PAPIĆ S., KOPRIVANAC N., BOZIC A. L., METES A., *Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al.(III) coagulation/carbon adsorption process*, *Dyes and Pigments*, 2004, Vol. 62, 291-298.
- [26] RAHMAN A., URABE T., KISHIMOTO N., *Color removal of reactive procion dyes by clay adsorbents*, *Procedia Environmental Sciences*, 2013, Vol. 17, 270-278.
- [27] RENMIN G., LI M., YANG Ch., SUN Y., CHEN J., *Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull*, *Journal of Hazardous Materials*, 2005, Vol. 121, 247-250.
- [28] ROBINSON T., MCMULLAN G., MARCHANT R., NIGAM P., *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*, *Bioresource Technology*, 2001, Vol. 77, 247-255.
- [29] URBAŃSKA M., KŁOSOWSKI G., *Algi jako materiał biosorpcyjny – usuwanie i odzysk metali ciężkich ze ścieków przemysłowych*, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2012, Nr 51, 62-77.
- [30] VIJAYARAGHAVAN K., YUN Y. S., *Biosorption of C.I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed Laminaria sp.* *Dyes and Pigments*, 2008, Vol. 76, 726-732.
- [31] WANG S., ZHU Z.H., *Sonochemical treatment of fly ash for dye removal from wastewater*. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, Vol. 126, 91-95.
- [32] WIJANNARONG S., AROONSRIMORAKOT S., THAVIPOKE P., KUMSOPA A., SANGJAN S., *Removal of Reactive Dyes from Textile Dyeing Industrial Effluent by Ozonation Process*, *Biological & Environmental Engineering Society*, 2013, Vol. 5, 279 – 282.
- [33] WYSOCKA I., GIZA M.N., *Comparison of the results of removing orthophosphates from sewage using the electrocoagulation method and the metal digestion method*. *Annual Set The Environment Protection*, 2011, Vol. 13, 1915-1925.
- [34] YANG X.Y., BUSHRA A.D., *Application of branched pore diffusion model in the adsorption of reactive dyes on activated carbon*, *Chemical Engineering Journal*, 2001, Vol. 83, 15-23.

ALGAE BIOMASS APPLICATION TO REMOVAL OF COLOUR FROM AQUEOUS SOLUTIONS

The aim of this study was to determine the effectiveness of synthetic dyes removal from aqueous solutions with the use of dead algal biomass as a biosorbent. Two dyes were used as adsorbates: Reactive Black 5 (RB5) and Reactive Yellow (RY84).

The scope of the study included: determination of the optimal pH value of dyes adsorption onto biomass of algae, determination of equilibrium time of dyes sorption onto biomass of algae, determination of the maximum adsorption capacity of the analyzed dyes on algae. Removal efficiency of dyes on dead algal biomass depend on the pH. Adsorption of the anionic reactive dyes RY84 and RB5 was the most effective at pH = 3. Sorbents functional groups have been proposing in pH 1-3, so better overlap adsorption of anionic dyes RB5 and RY84.

The equilibrium time of dyes adsorption on biomass of algae accounted for 180 min. Results obtained were described with the use of three adsorption models: a heterogenous Langmuir 2 model (double Langmuir equation), Langmuir and Freundlich model. The Langmuir 2 model showed the best fit to experimental data ($R^2 > 0,99$). The maximum adsorption capacity of biomass in the case of RY84 reached 73,49 mg/g d.m. and in the case of RB5 - it reached 5,12 mg/g d.m. Better effectiveness adsorption of RY84 on the algae biomass was probably due to the higher affinity of the functional groups of the dye with respect to the sorbent and a higher molecular weight of the dye.

Katarzyna TARASEWICZ *

ADAPTACJA INWAZYJNYCH GATUNKÓW ICHTIOFAUNY W WODACH ZATOKI GDAŃSKIEJ NA PRZYKŁADZIE *NEOGOBIUS MELANOSTOMUS*

Babka bycza *Neogobius melanostomus* (Pallas, 1811) jest rybą pochodzącą z rejonów Morza Czarnego, Morza Kaspijskiego i Morza Azowskiego [23]. Jednak od kilkunastu lat zasiedla nowe rejony geograficzne m.in. Zatokę Gdańską, w której w strefie przybrzeżnej stała się rybą dominującą. Sprzyjające dla babki byczej warunki środowiska w polskich wodach t.j.: brak naturalnych wrogów i dostatek pokarmu sprawiły, że gatunek ten zaczął się szybko rozprzestrzeniać i dominować w strefie litoralu. Jednakże nie tylko warunki środowiskowe ale również cechy biologii gatunku miały znaczący wpływ na kolejne etapy inwazji. Jedną z tych cech jest wysoka efektywność rozrodu. Stosunek ilości samców do samic u babki byczej ma istotny wpływ na efektywność opieki nad potomstwem i liczebność kolejnych pokoleń. Mała liczba samców prowadzi do powstawania dużych gniazd, których samiec nie jest w stanie upilnować, tym samym część rozwijającej się ikry jest wyjadana przez drapieżniki. Od początku inwazji w Zatoce Gdańskiej stwierdzano wyraźną przewagę liczby samców nad liczbą samic.

1. WSTĘP

Obecny rozwój komunikacji i transportu pozwala pokonywać ludziom i towarom w krótkim czasie ogromne odległości. Często przy okazji takich podróży zabierani są „pasażerowie na gapę” - organizmy przenoszone z rodzimego miejsca występowania, w którym zajmują określoną pozycję w ekosystemie, tzw. gatunki zawleczone. Część z nich nie jest w stanie przystosować się do nowych warunków, ale niektóre dzięki swoim zdolnościom adaptacyjnym zasiedlają nowe ekosystemy, (szczególnie jeśli natrafiają na sprzyjające warunki rozwoju), stając się zagrożeniem dla gatunków rodzimych - autochtonicznych. Człowiek od setek lat w sposób zamierzony przywoził

* Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12 80-233 Gdańsk, kataras@pg.gda.pl

z innych geograficznie regionów przydatne dla siebie rośliny i zwierzęta, wprowadzając do nowego środowiska obce gatunki. Introdukcja nowych gatunków coraz częściej jest także skutkiem działania niezamierzonego.

Według Europejskiej Agencji Środowiska (EEA) w Europie zadomowiło się 10 tysięcy obcych gatunków. Roczne koszty zwalczania gatunków inwazyjnych i naprawiania szkód, które wyrządziły w UE to 12 mld euro [3].

W środowisku wodnym na introdukcję gatunków obcych istotny wpływ ma budowa kanałów i transport morski. Ikra i narybek nowych gatunków ryb przenoszone są głównie w zbiornikach balastowych statków.

Należy sądzić, iż w ten sposób został wprowadzony gatunek ryby - *Neogobius melanostomus*, który zasiedlił nowe dla siebie obszary takie jak: Zatoka Gdańska, Zalew Wiślany [2], rzeka St. Clair oraz Wielkie Jeziora Amerykańskie [5, 9].

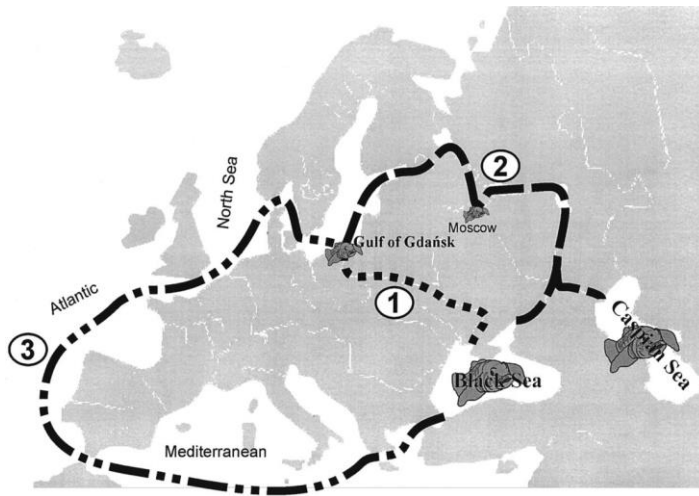
Ocenia się, że aż 90% introdukcji, z różnych powodów, kończy się niepowodzeniem, a jedynie w 10% przypadków dochodzi do utworzenia trwałych populacji.

Celem pracy było przeanalizowanie przyczyn sukcesu introdukowanego gatunku ryby *Neogobius melanostomus* na nowym obszarze, jakim jest Zatoka Gdańska. W opracowaniu zaprezentowano czynniki, które miały istotny wpływ na zajęcie nowej niszy ekologicznej przez ten gatunek.

2. POTENCJALNE DROGI INTRODUKCJI

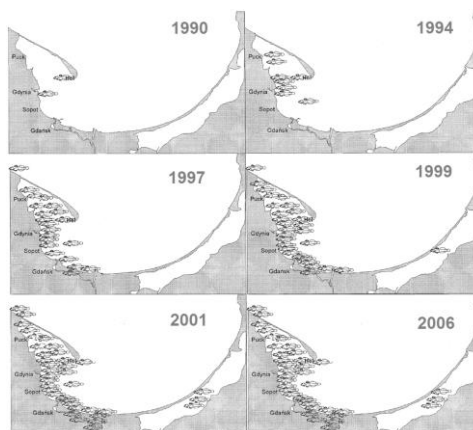
Pierwotnym rejonem występowania *N. melanostomus* jest obszar mórz: Czarnego, Azowskiego, Marmara oraz Morza Kaspijskiego [27]. Po raz pierwszy występowanie tego gatunku w Bałtyku zaobserwowano w 1990 roku w Zatoce Puckiej, w pobliżu portu w Helu [23]. W 1995 r. babka bycza pojawiła się w sprzedaży na stoisku Hali Rybnej w Gdyni [13]. W maju 1995 znaleziono dwa osobniki poza Zatoką Gdańską, bardzo blisko jej granicy, na plaży w Dębках [8, 13, 21]. Jesienią 2009 roku zaobserwowano pierwsze osobniki w połowach rybackich prowadzonych w jeziorze Dąbie [4].

Istnieją trzy hipotetyczne drogi zawleczenia babki byczej z Morza Czarnego lub Morza Kaspijskiego do Bałtyku. Pierwszą z nich jest szlak śródlądowy prowadzący z Morza Kaspijskiego przez rzeki Wołgę i rzekę Moskwę oraz jezioro Onega [23]. Za tą hipotezą przemawia fakt, iż w połowie lat osiemdziesiątych zaobserwowano występowanie tych ryb w rzece Moskwa [25]. Drugi szlak prowadzi z Morza Czarnego przez rzeki: Dniepr, Prypeć, Pinię, Kanał Królewski, oraz rzeki Bug i Wisłę [6]. Trzeci wariant zakłada drogę z Morza Marmara przez Morze Śródziemne, Atlantyk i Morze Północne [21] (rys. 1).



Rys. 1. Teoretyczne drogi introdukcji babki byczej do Zatoki Gdańskiej [21]

W Zatoce Gdańskiej początkowo (w roku 1990) powierzchnia zajmowana przez *N. melanostomus* stanowiła nie więcej niż 4 km² i w ciągu czterech lat wzrosła do 122 km², osiągając maksimum 410 km² w 2001 roku (rys.2). Prawdopodobnie gatunek opanował obszar akwenu dogodny dla rozwoju, ponieważ od tego czasu nie obserwuje się dalszego rozszerzania zasięgu występowania w Zatoce. Zasiedlane są natomiast nowe obszary m.in. Zalew Szczeciński i Zalew Kamieński, w 2009 roku liczebność populacji tego gatunku w w/w zbiornikach znacznie wzrosła w porównaniu z poprzednimi latami. W tym samym roku zaobserwowano również pierwsze osobniki babki byczej w wodach jeziora Dąbie [4].



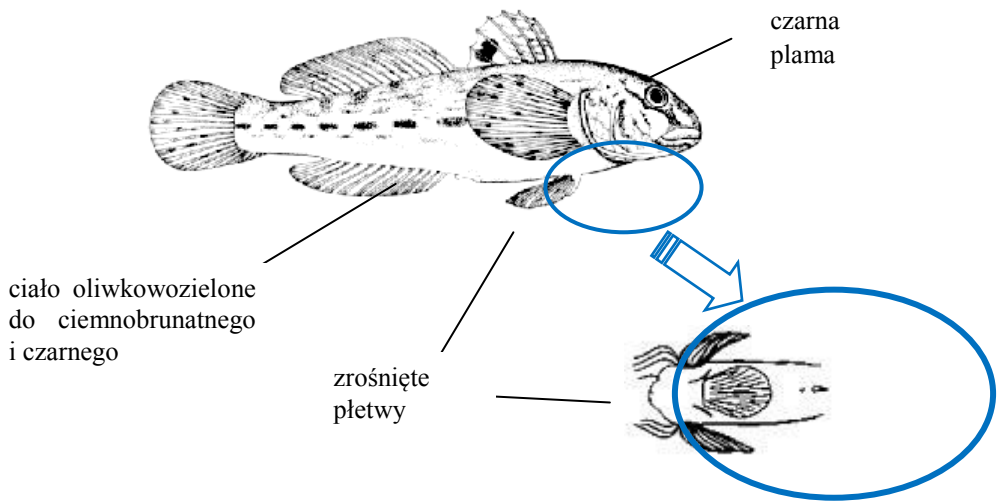
Rys. 2. Etapy inwazji babki byczej w Zatoce Gdańskiej

3. CHARAKTERYSTYKA GATUNKU

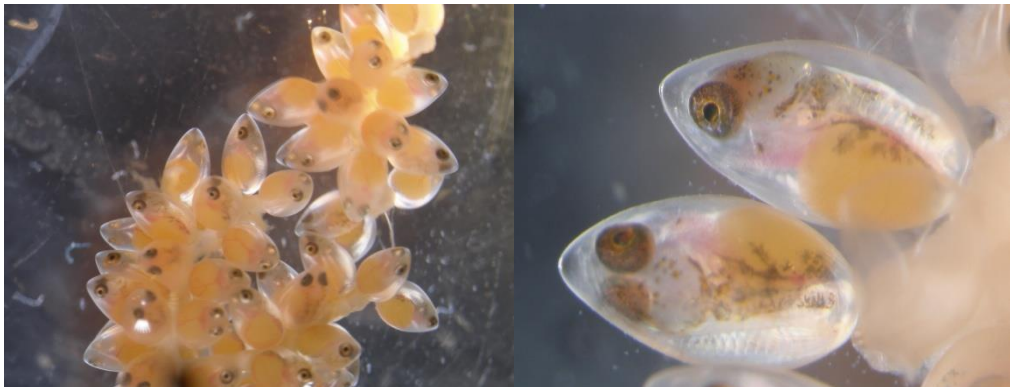
Babka bycza (rys.3) zaliczana jest do rzędu okoniowatych (*Perciformes*) i podrzędu babkowców (*Gobioidei*) [15]. Maksymalna jej długość wynosi 25 cm. Gatunek prowadzi przydenny tryb życia, bytując najczęściej w wodach przybrzeżnych na głębokości od kilku do kilkunastu metrów. Jest to gatunek eurytermiczny. Występuje na obszarach gdzie temperatura może wahać się pomiędzy -1 a +30 °C [17]. W sprzyjających warunkach atmosferycznych *N. melanostomus* może rozmnażać się przez cały rok. Zimą przemieszcza się na głębokość nawet kilkadziesiątu metrów [17]. Wiosną podchodzi do brzegów, gdzie w temperaturze wody 9-26 °C, na głębokości: 0,2-1,5 m odbywa się tarło [12, 17, 21, 28, 30].

W Morzu Bałtyckim rozród babki byczej trwa od kwietnia do września. Podczas tarła samce przybierają szatę godową i stają się prawie czarne. Samca od samicy można rozróżnić także na podstawie kształtu brodawki moczowo-płciowej [5, 14, 21]. Płodność wynosi 800-6177 ziaren ikry [18] (fot. 1). Podczas jednego sezonu samice składają do sześciu porcji ikry, która przyklejona zostaje do przedmiotów leżących na dnie [5]. Samiec opiekuje się gniazdem, natleniając je i chroniąc przed drapieżnikami [6]. W środowisku naturalnym ilość jaj, które przeżyją do wylęgu uzależniona jest od wielkości gniazda. W przypadku małych gniazd, w których liczba jaj nie przekracza 2000-3000 straty są niewielkie. Natomiast w dużych gniazdach liczących 8000-10000 straty mogą sięgnąć nawet 50–70 %. Usunięcie samca z gniazda powoduje szybkie pokrycie jaj grzybami, które w ciągu dwóch, trzech dni doprowadzają do obumarcia całego gniazda [12]. Przewaga samców w populacji powoduje zwiększenie liczby mniejszych gniazd co korzystnie wpływa na przeżywalność ikry.

W Zatoce Gdańskiej od początku inwazji stwierdzono, korzystną dla rozrodu, wyraźną przewagę liczby samców nad liczbą samic. W początkowych latach pojawienia się babki byczej stosunek liczbowy samców do samic był wysoki i wynosił około 4:1, a w kolejnych latach sukcesywnie malał nadal oscylując pomiędzy 3:1 a 2:1 [21]. Znacząca przewaga samców w populacji stwarzała możliwość tworzenia większej liczby niewielkich gniazd, w których przeżywalność ikry jest większa, niż w dużych gniazdach. W żadnym innym rejonie występowania tego gatunku ryb nie stwierdzono tak znaczącej dominacji samców w populacji, jak w Zatoce Gdańskiej.



Rys. 3. Babka bycza *Neogobius melanostomus* (Pallas, 1811)



Fot.1. Ikra *N. melanostomus*

4. BABKA BYCZA KONKURENCJĄ DLA RODZIMYCH GATUNKÓW

Stosunkowo niskie zasolenie wód Zatoki Gdańskiej stwarza możliwość bytowania w nich organizmów morskich, słonawo-wodnych i słodkowodnych. Według różnych źródeł lista gatunków ryb występujących w wodach zatoki wynosi od 60 do 75. Prawie połowa z nich występuje w wodach zatoki przez cały czas. Reszta należy do gatunków rzadkich. Jednakże dla większości z nich strefa przybrzeżna jest miejscem szczególnym. Bytują w niej tylko niektóre gatunki, ale również jest to obszar rozrodu

i siedlisko form larwalnych i narybkowych. W płytkim litoralu występują ryby młodociane (larwy, narybek) wielu gatunków, także tych których osobniki dorosłe można spotkać jedynie na otwartym morzu. Brak siedlisk dla ryb młodocianych danego gatunku skutkuje spadkiem liczebności ryb starszych roczników. Obecnie ryby ciernikowate i babki bycze stanowią w strefie brzegowej ponad 99% biomasy ichtiofauny. Ich liczebność i równomierne rozmieszczenie, uniemożliwiają rozwój młodocianych stadiów drapieżników, dla których później same mogłyby stanowić pokarm. Ponadto babka bycza konkuruje o kamieniste siedliska z dorosłymi osobnikami węgorzycy, węgorza i babki czarnej. Dieta pokarmowa dorosłych osobników tego gatunku ryb jest zbieżna nie tylko z wymienioną już węgorzycą, ale i młodzieżą storni. Można się spodziewać też, że stadia juvenilne są konkurentem siedliskowym i pokarmowym dla innych ryb demersalnych i dennych w tym babek: małej i piaskowej objętych w Polsce ochroną prawną.

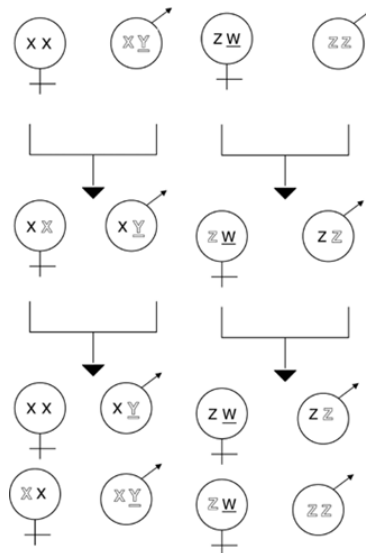
5. GENETYCZNE MECHANIZMY RÓŻNICOWANIA PŁCI U RYB

U ssaków chromosomy płci otrzymane w momencie zapłodnienia decydują o typie rozwijających się narządów płciowych. Jednak płeć wielu gatunków niższych kręgowców zależy już od temperatury, w której inkubowane są zarodki. Termiczna zasada determinacji płci zachodzi zgodnie z zasadą „wszystko albo nic”. Zwierzęta obojnacze przyjmują behawior męski lub żeński zwykle pod wpływem środowiska socjalnego. Systemy różnicowania płci pomiędzy blisko spokrewnionymi gatunkami mogą się różnić. Badania molekularne wskazują, że mechanizm, który wydaje się być taki sam może różnić się na poziomie genetycznym [22].

U większości gatunków ryb nie można wyróżnić chromosomów płci [19]. Mimo to u ryb rozdzielнопłciowych istnieją systemy genetycznego różnicowania płci. Molekularny mechanizm działania tych systemów pozostaje jednak nieznan. U ryb poznano wiele genetycznych systemów zróżnicowania płci [19], dwa z nich są najczęstsze: samcze heterogamety XY (np. *Salmoniformes*, *Cypriniformes*, *Cyprinodontiformes*) i samicze heterogamety (WZ) (np. *Cypriniformes*, *Anguilliformes*, *Perciformes*) [26]. Odpowiednio determinujący samca czynnik Y dominuje nad czynnikiem X i determinujący samicę czynnik W dominuje nad czynnikiem Z [20, 26] (rys. 3). Dwa przeciwstawne systemy XY i WZ mogą występować u blisko spokrewnionych gatunków ryb kostnoszkieletowych, jak u tilapii *Orochromis niloticus* i *O. aureus* [29] lub zębacza *Hypostomus* sp. [1].

U niższych kręgowców spośród czynników środowiskowych na determinację płci wpływać mogą trzy zasadnicze: temperatura, zasolenie i pH. W wodach Zatoki Gdańskiej zasolenie i pH utrzymują się na stałym poziomie, a czynnikiem mogącym decydować o różnicach w stosunku płci babki byczej mogłaby być temperatura.

Jednakże na podstawie badań własnych stwierdzono, że temperatura nie ma wpływu na stosunek płci u babki byczej. Podczas eksperymentów przeprowadzanych w temperaturach: 10, 15, 20, 25 °C stosunek samców do samic wynosił 1:1.



Rys. 4. Główne systemy różnicowania płci u ryb

Wiele gatunków morskich babkowatych zostało scharakteryzowanych, jako protogenetyczne obojnaki, posiadające możliwość wielokrotnych zmian płci w obu kierunkach [10]. *Trimma okinawae* może z samca zmienić się w samicę, a następnie z powrotem zostać samcem, w zależności od pozycji zajmowanej w stadzie [11].

Pomimo, iż babkowate stanowią bardzo dużą i różnorodną grupę, brak jest informacji na temat mechanizmów różnicowania u nich płci. Moiseyeva [16] opisała tworzenie pierwotnych komórek płciowych (PGC) u babki byczej w czasie rozwoju embrionalnego i u świeżo wyklutej larwy (długości 5,8 mm). W tym stadium gonady mają 73-85 komórek i są nieodróżnicowane. Również w początkowym okresie rozwoju ssaków tkanka jest nieodróżnicowana. Sygnały genetyczne decydują czy rozwinię się ona w gonady męskie czy żeńskie [7].

6. PODSUMOWANIE

Na szybki rozwój populacji babki byczej w Zatoce Gdańskiej złożyło się kilka czynników. Po pierwsze jest to gatunek euryhalinowy i eurytermiczny, który łatwo

przystosował się do zasolenia i temperatury akwenu. Po drugie ryba nie natrafiła na naturalnych wrogów, natomiast znalazła duże ilości pokarmu w postaci mały [24]. W końcu najważniejszym czynnikiem była wysoka efektywność rozrodu związana z tarłem porcyjnym i z opieką nad potomstwem sprawowaną przez samce, które w początkowym okresie inwazji znacząco przeważały liczebnie nad samicami.

LITERATURA

- [1] ARTONI R.F., VENERE P.C., BERTOLLO L.A.C., *A heteromorphic ZZ/ZW sex chromosome system in fish, genus Hypostomus (Loricariidae)*, Cytologia, 1998, Vol. 63, No. 4, 421-425.
- [2] BOROWSKI W., *Babka bycza w Zalewie Wiślanym*, Mag. Przem. Ryb., 1999, No. 4(12), 39.
- [3] Broszura informacyjna Europejskiej Agencji Środowiska (EEA), *Inwazyjne gatunki obce*, UE 2010,
- [4] CZUGAŁA A., WOŹNICZKA A., *The River Odra estuary – another Baltic Sea area colonized by the round goby Neogobius melanostomus Pallas, 1811*, 2010, Aquatic Invasion, No. 5, suppl. 1, 61-65.
- [5] CHARLEBOIS P. M., MARSDEN J. E. , GOETTEL R. G., WOLFE R. K., JUDE D. J., RUDNICKA S., *The round goby, Neogobius melanostomus (Pallas), a review of European and North American literature*, Sea Grant Program and Illinois Natural History Survey, Illinois-Indiana 1997, INHS Special Publication 20: 1–76.
- [6] CORCUM L.D., SAPOTA M. R., SKÓRA K.E., *The round goby, Neogobius melanostomus, a fish invader on both sides of the Atlantic Ocean*, Biol. Invasions, 2004, Vol.6, 173-181.
- [7] CREWS D., *Animal sexuality*. Scientific American, 1994, No. 270, 108-114.
- [8] GRYGIEL W., *Występowanie nowego gatunku babki Neogobius melanostomus (Pallas 1811) w polskich obszarach morskich*, Notatka w Zakładzie Biologii i Ochrony Zasobów MIR, Gdynia 1995.
- [9] JUDE D.J., REIDER R.H., SMITH G.R., *Establishment of Gobiidae in the Great Lakes basin* Canadian Journal Fish Aquatic Science, 199, Vol. 249, 416-421.
- [10] KOBAYASHI Y., KOBAYASHI T., NAKAMURA M., NAGAHAMA Y., SUNOBE T., *Gonadal structure and P450scc and 3_β-HSD immunoreactivity in the gobiid fish Trimma okinawae during bidirectional sex change*, Ichthyological Research, 2005, Vol. 52, Issue 1, 27–32.
- [11] KOBAYASHI Y., NAKAMURA M., SUNOBE T., USAMI T., KOBAYASHI T., MANABE H., PAUL-PRASANTH B., SUZUKI N., NAGAHAMA Y., *Sex Change in the Gobiid Fish Is Mediated through Rapid Switching of Gonadotropin Receptors from Ovarian to Testicular Portion or Vice Versa*. Endocrinology, 2009, Vol. 150, No. 3, 1503-1511.
- [12] KOVTUN, I. F., *Significance of the sex ratio in the spawning population of the round goby in relation to year-class strength in the Sea of Azov*, Ichthyol. 1979, Vol. 19, 161–163.
- [13] KUCZYŃSKI J., *Babka kragla N.melanostomus (Pallas 1811) - emigrant z Basenu Pontokaspijskiego w Zatoce Gdańskiej*, Bulletin Sea Fish Institut, 1995, 2 (135), 68-71.
- [14] MILLER, P. J., *The toksykology of goboid fishes. In Fish reproduction: strategies and tactics*, Academic Press pod red. R.J., Wootton, Londyn 1984, 119-153.
- [15] MILLER, P. J., *Gobiidae. In Fishes of the northeast Atlantic and Mediterranean*, pod red. P. J. P. Witehead, M. L. Bauchot, J. C. Hureau, J. Nielsen & E. Tortonese, UNESCO, Paryż 1986, 1019–1095.
- [16] MOISEYEVA Y. B., *The development of the gonads of the round goby, Neogobius melanostomus (Gobiidae) during the embryonic period*, J. Ichthyol., 1983, Vol. 23, 64-74.

- [17] MOSKALKOVA K. I., *Ecological and morphophysiological prerequisites to range extension in the round goby Neogobius melanostomus under conditions of anthropogenic pollution*, J. Ichthyol., 1996, Vol. 36, 584–590.
- [18] NIKOLSKI G., *Ichtiologia szczegółowa*, PWRiL, Warszawa 1956, 487.
- [19] PANDIAN T.J., KOTEESWARAN R., *Ploidy induction and sex control in fish*. Hydrobiologia, 1998, Vol. 384, 167–243.
- [20] RICE W.R., *Evolution of the Y sex chromosome in animals*. Bioscience, 1996, Vol. 46, 331–343.
- [21] SAPOTA M.R., *Biologia i ekologia babki byczej Neogobius melanostomus (Pallas 1811) gatunku inwazyjnego w Zatoce Gdańskiej*, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, 2005, 117.
- [22] SCHARTL M., *A comparative view on sex determination in medaka*, Mech Dev, 2004, Vol. 121, 639–45.
- [23] SKÓRA K.E., STOLARSKI J., *New fish species in the Gulf of Gdańsk. Neogobius sp [cf. Neogobius melanostomus (Pallas 1811)]*, Bulletin of the SFI, Gdynia 1993, Vol. 1(128), 83.
- [24] SKÓRA K. E., Rzeźnik J., *Observations on food composition of Neogobius melanostomus Pallas 1811 (Gobiidae, Pisces) within the area of the Gulf of Gdańsk (Baltic Sea)*, J. Great Lakes Res., 2001, Vol. 27, 290–299.
- [25] SOKOLOV, L.I., SOKOLOVA, E.L., GOLOVIATOK G.Yu., *New inhabitants of the River Moscow* (in Russian). Priroda 1989, Vol. 9, 80–81.
- [26] SOLARI A. J., *Sex chromosomes and sex determination in vertebrates*. CRC Press, Boca Raton, Florida 1994, USA
- [27] SVETOVIDOV A.N., *Ryby Cernogo Moria*, Nauka Moskwa, 1964, 337–440.
- [28] TOMCZAK T.M., SAPOTA M.R., *The fecundity and gonad development cycle of the round goby (Neogobius melanostomus Pallas 1811) from the Gulf of Gdańsk*, Oceanological and Hydrobiological, 2006, Vol. 35, No. 4, 353–367.
- [29] TROMBK A. D., AVTALION R., *Sex determination in tilapia – a review*. Isr. J. Aquac.-Bamidgeh, 1993, Vol. 45 (1), 26–37.
- [30] WANDZEL T., *Babka okrągła Neogobius melanostomus (Pallas, 1811) – nowy komponent ichtiocenozy południowego Bałtyku*, Morski instytut Rybacki 2003.

ADAPTATION OF NON-NATIVE ICHTHYOFAUNA SPECIES TO THE GULF OF GDANSK WATERS ON THE EXAMPLE OF *NEOGOBIUS MELANOSTOMUS*

Round goby *Neogobius melanostomus* (Pallas, 1811) is a bottom-dwelling fish that originating from the areas of the Black Sea, the Caspian Sea and the Sea of Azov. However, for several years has been occurring in new geographical regions such as Gulf of Gdansk. It has become dominant fish species in the coastal zone. Polish marine ecosystem conditions are environmentally friendly to *N. melanostomus* - there are no natural enemies and food sources are easily available. Due to this fact species has rapidly spread and dominated the demersal ichthyofauna. Not only environmental conditions but also biological characteristics affected the increasing colonisation. One of these features is high reproductive efficiency. Moreover sex ratio influenced on parental care and abundance of successive generations. Males are responsible for guarding nest sites. Therefore if the number of males is not enough, then the egg clutches are too large and not sufficiently protected against predators. Since the beginning of its appearance in the Gulf of Gdansk, strong male-biased sex ratio of the round goby has been observed.

Agnieszka TRUSZ-ZDYBEK*, Dominik DOBROWOLSKI*,
Anna SZYMCZYCHA-MADEJA**

ROLA NITKOWATYCH BAKTERII ŻELAZOWYCH I MANGANOWYCH ORAZ GRZYBÓW W FORMOWANIU BIOFILMU W SYSTEMACH DYSTRYBUCJI WODY

W sieci dystrybucji wody przeznaczonej do spożycia może występować grupa charakterystycznych mikroorganizmów takich jak: organizmy nitkowate i grzyby niestrzępkowe. Obecność ich w tym środowisku może być jednym z czynników umożliwiających tworzenie się biofilmu, który może stanowić rezerwar mikroorganizmów chorobotwórczych i jest jedną z głównych przyczyn wtórnego zanieczyszczenia wody w sieci wodociągowej. Drobnoustroje te tworzą struktury do których mogą przyczepiać się inne mikroorganizmy. Mogą umiejscawiać się na powierzchni materiałów z których konstruowane są sieci wodociągowe, zarówno w miejscach stagnacji wody, jak i jej przepływu szybkiego, a nawet turbulentnego, ułatwiając zasiedlenie tych miejsc przez inne mikroorganizmy. W związku z tym istotne jest jak najlepsze poznanie ich morfologii i fizjologii oraz warunków bytowania.

1. WSTĘP

Naturalną tendencją mikroorganizmów jest adhezja do powierzchni i formowanie się biofilmów. Jest to proces wieloetapowy polegający na przyłączeniu się mikroorganizmów do mokrych powierzchni, namnażaniu i osadzaniu się ich w matrycy składającej się z zewnątrzkomórkowych substancji EPS (extracellular polymeric substance), którą same wytwarzają [1, 2].

Biofilm powstający na powierzchni materiałów tworzących sieć dystrybucji wody jest ze względu na swoje właściwości odżywcze i ochronne rezerwuarem wirusów, bakterii, głównie heterotroficznych, grzybów i pierwotniaków oportunistycznie patogennych i cho-

* Zakład Biologii Sanitarnej i Ekotechniki, Wydział Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej, pl Grunwaldzki 9, Wrocław, agnieszka.trusz-zdybek@pwr.edu.pl.

** Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej

robotwórczych, które wraz z odrywającym się fragmentem biofilmu obniżają higieniczną jakość wody i mogą stanowić poważne zagrożenie zdrowia, a nawet życia konsumentów [3-6]. Zarówno bakterie jak i grzyby nitkowate oraz grzyby drożdżoidalne odgrywają kluczową rolę w tworzeniu obrostów biologicznych w systemie dystrybucji wody.

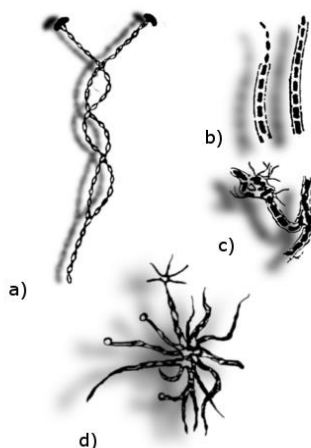
Pomimo wielu badań organizmy nitkowate, szczególnie bakterie, nie do końca zostały poznane. Wiele rodzajów nadal nie jest zidentyfikowanych, co spowodowane jest przede wszystkim tym, iż większość z nich nie daje się wyizolować z zbiorowisk innych mikroorganizmów, wyhodować na podłożach laboratoryjnych oraz ciężko jest określić ich przynależność taksonomiczną, stąd też nie są udokumentowane w standardowych podręcznikach mikrobiologicznych. Jest to związane między innymi z tym, że wiele z nich może zmienić swoją morfologię w odpowiedzi na zmiany warunków środowiskowych [7]. Produkty metabolizmu grzybów mikroskopowych obecnych w sieci dystrybucji wody – miktotoksyny, których do tej pory zidentyfikowano więcej niż 400 rodzajów, a ich liczba stale rośnie, są przyczyną wielu chorób człowieka [8]. Można do nich zaliczyć: martwice, uszkodzenia ośrodkowego układu nerwowego, nowotwory żołądka, uszkodzenia nerek i wątroby. Są również czynnikami wywołującymi alergię, zapalenie spojówek i błon śluzowych nosa oraz mogą być przyczyną astmy. Wywoływane przez nie grzybice dotyczą w większości zewnętrznych powierzchni organizmu (włosów, skóry i paznokci) [9].

2. ŻELAZOWE I MANGANOWE ORGANIZMY NITKOWATE ORAZ GRZYBY W SIECI DYSTRYBUCJI WODY

Bakterie żelazowe i manganowe to grupa mikroorganizmów różniąca się między sobą zarówno pod względem morfologicznym jak i fizjologicznym. Część z nich to mikroorganizmy nitkowate, głównie oddychające tlenowo, używające tlenu jako ostatecznego akceptora elektronów w metabolizmie oddechowym oraz względne tlenowce [7, 10]. Ze względu na wymagania pokarmowe bakterie nitkowate obecne w sieci wodociągowej dzielimy na: chemolitotroficzne, chemoorganotroficzne i miksotroficzne. Te ostatnie jako pierwsze rozpoczynają proces zasiedlania sieci wodociągowych [11-13]. Większość bakterii żelazowych potrafi jednocześnie utleniać żelazo i mangan. Jednak występują również gatunki zdolne do utleniania tylko jednego z tych metali. Grupy nitkowatych bakterii *Sphaerotilus* i *Leptothrix* różnią się między sobą tolerancją na duże stężenie związków organicznych, niedostatek tlenu i umiejętnością utleniania zarówno żelaza jak i manganu. Bakterie nitkowate utleniające tylko żelazo to np. *Sphaerotilus natans*, które rozwijają się w środowisku bogatym w substancje organiczne i ubogim w tlen. Gatunki z rodzaju *Leptothrix* mają zdolność do utleniania zarówno żelaza jak i manganu. Bytują w biotopach dobrze natlenionych, ubogich w substancje organiczne. Natomiast zdolność do utleniania tylko związków manganu

mają bakterie z rodzaju *Metallogenium*. Grupa bakterii *Sphaerotilus–Leptothrix* jako źródło węgla może wykorzystywać węgiel w postaci dwutlenku węgla lub węgla w połączeniach organicznych [12, 14].

Bakterie mogą akumulować produkty utleniania żelaza i/lub manganu na zewnątrz komórek (w wyrostach cytoplazmatycznych, stylkach i pochwawkach) lub w organelach wewnątrzkomórkowych (endosporach i magnetosomach).



Rys. 1. Grupy bakterii utleniających żelazo i mangan z uwzględnieniem charakterystycznych cech morfologicznych. Nienitkowate bakterie stylkowe (a - *Gallionella ferruginea*), bakterie nitkowate (b - *Leptothrix sp.*, c - *Sphaerotilus sp.*), bakterie z wyrostkami (d- *Metallogenium*) [rysunek własny]

Dużą rolę podczas procesów adhezji odgrywa budowa komórek kolonizujących. Kluczowe znaczenie ma obecność zewnętrznych struktur komórkowych, takich jak: fimbrie i rzęski. Bakterie nitkowate z grupy *Sphaerotilus–Leptothrix* w zależności od gatunku mogą być urzęsione lofotrichalnie bądź monotrichalnie i przy pomocy chwytników przyczepiać się do podłoża. *Sphaerotilus natas* wytwarzają chwytniki tylko w środowisku ubogim w substancje organiczne, z kolei *Leptothrix lopholea* są jedynymi przedstawicielami rodzaju *Leptothrix*, który wytwarza chwytniki [12]. Bakterie z rodzaju *Leptothrix* charakteryzują się tym, że pojedyncze komórki mogą opuszczać pochwętki. Rozmnażają się one za pomocą ruchliwych, cylindrycznych zoospor. A po opuszczeniu nici przyczepiają się do podłoża tworząc nową nić. *Metallogenium*, które mają postać kulistych komórek Gram-ujemnych, nie wytwarzających sztywnej ściany komórkowej. Przy podziale komórkowym bądź przy pączkowaniu tworzą spiczasto zakończone nici. Są rozgałęzione, wypełnione tlenkami manganu i układają się w kształt rozety. Na powierzchni nici powstają depozyty silnie załamujące światło. Ich wzrost jest stymulowany obecnością bakterii np.: *Pseudomonas sp.*, czy *Corynebacterium sp.* oraz grzybów [12, 16].

Grzyby mikroskopowe w sieci wodociągowej najczęściej rozwijają się w miejscach wżerów korozyjnych (wytwarzają kwasy organiczne wzmagające proces korozji [15]), w naroślach wewnątrz rurowych oraz w biofilmach. Do grzybów nitkowatych transportowanych wraz z wodą należą pleśnie z rodzaju: *Aspergillus* (*Aspergillus fumigatus*), *Penicillium*, *Alternaria*, *Cladosporium*, *Fusarium*, *Mucor*, *Rhizopus*, *Botrytis* oraz *Sporocybe*, *Acremonium* i *Paecilomyces* [18, 32]. W sieci wodociągowej można zaobserwować również chorobotwórcze gatunki grzybów drożdżopodobnych. Dominują w nich takie gatunki jak: *Candida albicans*, *C. glabrata*, *C. tropicalis*, *Rhodotorula glutinis* oraz *Trichosporon beigelli* [15].

Z obecnością organizmów nitkowatych w sieciach dystrybucji wody związane są problemy techniczne takie jak m. in. zatykanie rur [5].

3. ORGANIZMY NITKOWATE I GRZYBY A BIOFILM TWORZĄCY SIĘ W SIECI WODOCIĄGOWEJ

3.1. CO TO JEST BIOFILM

Biofilm składa się z zespołu mikroorganizmów funkcjonalnie zorganizowanych i osadzonych w galaretowatym matrix składającym się z EPS, który jest mieszaniną białek, polisacharydów, kwasów nukleinowych, kwasów uronowych i humusowych, substancji lipidowych i innych wydzielonych przez te mikroorganizmy [19-22]. Biofilm w swojej strukturze gromadzi również zewnątrzkomórkowe enzymy i produkty metabolizmu, jak również sprzyja transferowi horyzontalnemu genów (m. in. oporności na leki) i czynników stabilizujących strukturę biofilmu [19, 23]. W jego skład mogą również wchodzić osady pochodzące z wody oraz produkty korozji. Dojrzały biofilm tworzący sieć mikrokolonii i kanałów [2] stanowi środowisko życia dla organizmów o różnych preferencjach pokarmowych i tlenowych [24]. Złożoność tej struktury wpływa na integralność biofilmu, na jego właściwości fizyko–chemiczne i biologiczne [25] oraz zapewnia ochronę komórkom przed stosowanymi środkami dezynfekcyjnymi [19, 20].

Obecność i rozwój organizmów w biofilmie uzależniona jest od wielu czynników m.in: rodzaju materiału z jakiego wykonana jest sieć wodociągowa, dostępności składników pokarmowych, obecności osadów korozyjnych, warunków hydrodynamicznych panujących w sieci, wieku biofilmu oraz stosowanych metod dezynfekcji, jak również stężenia środka dezynfekcyjnego w wodzie [1, 2, 24, 26]. Natomiast organizmy wchodzące w skład błony biologicznej są bardziej chronione przed niekorzystnymi czynnikami zewnętrznymi, takimi jak: zmiany hydrauliczne w sieci, szczególnie te gwałtowne, oddziaływanie antybiotyków, środków dezynfekcyjnych i promieniowania UV. Mają więc znacznie większe szanse na przetrwanie niekorzystnych warunków niż drobnoustroje występujące w formie planktonowej [19, 27].

3.2. ROLA ORGANIZMÓW NITKOWATYCH W BŁONIE BIOLOGICZNEJ

Mikroorganizmy nitkowate odgrywają znaczącą rolę w obrotach biologicznych. Posiadają one organelle ruchowe, które w istotny sposób wpływają na ich adhezję do powierzchni i możliwość zasiedlania kolejnych odcinków przewodów. Na przykład bakterie z rodziny *Leptothrix* dzięki wytwarzaniu mobilnych zoospor są zdolne szybciej rozpocząć kolonizację powierzchni niż inne mikroorganizmy. Niskie wymagania pokarmowe i oporność na czynniki zewnętrzne warunkują to, że jako pierwsze zasiedlają nowe biotopy zwiększając powierzchnię możliwą do zasiedlenia oraz są źródłem substancji pokarmowych dla innych drobnoustrojów, a produkty ich przemiany materii zmieniają właściwości organoleptyczne transportowanej wody. Jako źródło węgla wykorzystują one również znajdujące się w sieciach osady bogate w węglany. Mikroorganizmy te mają wpływ na korozję przewodów wodociągowych wykonanych z żelaza i żeliwa [12, 16].

Obecność organizmów nitkowatych ma związek m. in. ze strukturą tworzącego się biofilmu, na co może mieć wpływ wiele czynników, w tym dostępność składników pokarmowych i prędkość przepływu wody [2]. W badaniach prowadzonych przez Percival i in. [28] stwierdzono, że prędkość przepływu wody współdecyduje o rodzaju bakterii żyjących w biofilmie. Przy prędkości przepływu wody 0,03 m/s w biofilmie ilościowo dominowały bakterie nie tworzące nitek z rodzajów: *Acinetobacter*, *Corynebacterium* i *Arthrobacter*, natomiast przy prędkościach większych niż 0,96 m/s obecne były przede wszystkim bakterie nitkowate oraz nienitkowate bakterie z rodzaju *Pseudomonas* [26, 28]. Potwierdzenie, iż w biofilmie przy większych prędkościach przepływu wody w sieci wodociągowej dominują organizmy nitkowate znaleziono również w publikacji Kerstin Garnya i in. [5], w której wykazano dominację organizmów nitkowatych w biofilmie w warunkach przepływu turbulენტnego wody. Przetrwanie w niesprzyjających warunkach (są zdolne do przetrwania zmian w prędkości przepływu wody oraz w ilości substancji pokarmowych w wodzie) jest związane ze zdolnością do wytwarzania przez niektóre bakterie z rodzajów *Leptothrix* i *Crenothrix* stylików i chwytników. Z kolei bakterie utleniające mangan - *Metallogenium* podczas pączkowania tworzą nici układające się w kształt rozepty. Zajmują one przez to większą powierzchnię niż inne bakterie nitkowate. Biofilm w którym one bytują ma bardziej zwartą budowę, co również zapewnia mu oporność na czynniki fizyczne. Organizmy nitkowate są również grupą dominującą w biofilmie w warunkach niskiej podaży składników odżywczych [5].

3.3. ROLA GRZYBÓW W BŁONIE BIOLOGICZNEJ

Cechą charakterystyczną grzybów kolonizujących systemy wodociągowe jest wytwarzanie pigmentów melaninowych oraz konidii otoczonych warstwą śluzu [17]. Grzyby drożdżopodobne występują w sieciach wodociągowych rzadziej i w mniejszych ilościach niż grzyby strzępkowe. Badania prowadzone przez Doggetta [29] po-

twierdzą występowanie takiej zależności w biofilmach. Liczba grzybów strzępkowych w błonie biologicznej była w zakresie 4,0-25,2 jtk/cm², a grzybów drożdżopodobnych 0-8,9 jtk/cm² [29]. Wymagania środowiskowe poszczególnych grup mikroskopowych grzybów warunkują różnorodność zasiedlania sieci wodociągowych. Środowisko bogate w substancje pokarmowe sprzyja rozwojowi drożdży i grzybów drożdżopodobnych, z kolei środowisko oligotroficzne - grzybom strzępkowym. Konidia tych grzybów wykazują większą oporność na działanie chloru [15].

Obserwacje prowadzone Doggett [29] sugerują, iż najczęstszą formą występowania grzybów w biofilmie są spory, dlatego to głównie grzyby nitkowate wykazują intensywny wzrost w miejscach oderwania się fragmentów biofilmu, szczególnie w warunkach ograniczenia dopływu substancji pokarmowych i znacznego natężenia przepływu wody [5, 23]. Środowiska oligotroficzne sprzyjają również grzybom strzępkowym. Dodatkowo konidia tych grzybów wykazują większą oporność na działanie chloru [15]. Badania przeprowadzone przez Doggett S. M. [29] wykazały bardzo wysoką zdolność grzybów nitkowatych w tworzeniu obrostów biologicznych. Również w biokorozji, poza bakteriami, udział biorą grzyby nitkowate. W osadach korozyjnych zidentyfikowano grzyby redukujące żelazo, które mogą przyspieszać także proces korozji [13]. Według Oleńczuk-Nejman [30] oraz LeChevallier i in. [31] w biofilmach oprócz bakterii redukujących żelazo(III) również grzyby nitkowate takie jak: *Actinomucor*, *Alternaria* i *Fusarium* powodują rozpuszczanie tlenków żelaza (III), niszcząc tym samym powłoki ochronne materiałów z których zbudowana jest sieć wodociągowa [4].

4. PODSUMOWANIE

Organizmy nitkowate, w tym grzyby, są powszechnie występującymi mikroorganizmami na kuli ziemskiej. Bakterie nitkowate mimo, że nie są potencjalnie chorobotwórcze czy chorobotwórcze dla człowieka, tak jak większość grzybów, odgrywają rolę negatywną. Zarówno jedna jak i druga grupa organizmów gra kluczową rolę w tworzeniu się biofilmu na wewnętrznych powierzchniach materiałów z których zbudowana jest sieć dystrybucji wody. Błona biologiczna jest rezerwuarem organizmów oportunistycznych, nie mających negatywnego wpływu na organizmy posiadające właściwie działający układ immunologiczny i chorobotwórczych, które w momencie uwolnienia do wody zagrażają zdrowiu, a nawet życiu nie tylko ludzi, ale również i innych organizmów. Na strukturę błony biologicznej i jej rozwój mają również wpływ organizmy nitkowate i grzyby. To one sprzyjają powstawaniu błony biologicznej nie tylko w miejscach stagnacji czy wolniejszego przepływu wody, ale głównie dominują w tzw. trudnych warunkach, czyli w sytuacjach, gdy przepływ wody jest szybszy, a wręcz nawet turbulentny i ma miejsce niedostateczna ilość składników pokarmowych. Dodatkowo biorą również udział w korozji materiałów z których zbudowana jest sieć wodociągowa.

LITERATURA

- [1] ŁEBKOWSKA M., PAJOR E., RUTKOWSKA-NAROŻNIAK A., KWIETNIEWSKI M., WĄSOWSKI J., KOWALSKI D., *Badania nad rozwojem mikroorganizmów w przewodach wodociągowych z żeliwa sferoidalnego z wykładziną cementową*, Ochrona Środowiska, 2011, Vol. 33, Nr 3.
- [2] AHMAD S., ASHRAF M., SIDDIQUE M., MEHMOOD F., ARSHAD M., KHAN H. A., *Biofilm Formation and Drinking Water Quality in Relation to Escherichia coli at Commercial Poultry Farms*, JOURNAL OF AGRICULTURE & SOCIAL SCIENCES, 2008, ISSN Print: 1813–2235; ISSN Online: 1814–960X 07 262/ZIP/2008/04–2–77–80.
- [3] WINGENDER J., FLEMMING H., *Biofilms in drinking water and their role as reservoir for pathogens*, International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2011, Vol. 214, 417–423.
- [4] ŚWIDERSKA-BRÓŻ M., *Skutki braku stabilności biologicznej wody wodociągowej*, Ochrona Środowiska, 2003, vol. 25, nr 4.
- [5] GARNYA K., NEUB T. R., HORN H., *Sloughing and limited substrate conditions trigger filamentous growth in heterotrophic biofilms—Measurements in flow-through tube reactor*, Chemical Engineering Science, 2009, 64, 2723–2732.
- [6] BOE-HANSEN R., MARTINY A.C., ARVIN E., ALBRECHTSEN H.-J., *Monitoring biofilm formation and activity in drinking water distribution networks under oligotrophic conditions*, Water Science and Technology, IWA Publishing, 2003, Vol. 47, No 5, 91–97.
- [7] MARTINS AM, PAGILLA K, HEIJNEN JJ, VAN LOOSDRECHT MC., *Filamentous bulking sludge—a critical review*. Water Research, 2004, 38, 793–817.
- [8] *Desulfiovibrio vulgaris*, <http://www.flowcontrolnetwork.com/articles/microbiologically-induced-corrosion>.
- [9] PIERŚCIENIAK M., TRZECIŃSKA N., SŁOMCZYŃSKI T., WĄSOWSKI J., *Problemy wtórnego zanieczyszczenia wody wodociągowej*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 2009, Nr 39, 28–39.
- [10] EIKELBOOM D. H., VAN BUIJSEN H. J. J., *Podręcznik mikroskopowego badania osadu czynnego*, przekł. na język polski Gliniecka M., Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Szczecin 1999.
- [11] SAŁEK A., *Biokorozja w przemysłowych systemach wodnych Cz. 2. Biokorozja tlenowa i beztlenowa*, 2010.
- [12] GRABIŃSKA-ŁONIEWSKA A., *Biologiczne przemiany żelaza i manganu w środowisku oraz w urządzeniach wodociągowych i ciepłowniczych*. PZLiTS, Warszawa 2000.
- [13] NAWROCKI J., ŚWIETLIK J., *Analiza zjawiska korozji w sieciach wodociągowych*, Ochrona Środowiska 33, 2011, Nr 4, 27–40.
- [14] GINIGE M. P., WYLIE J., PLUMB J., *Influence of biofilms on iron and manganese deposition in drinking water distribution systems*, Biofouling, 2011, Vol. 27, No. 2, 151–163.
- [15] GRABIŃSKA-ŁONIEWSKA A., SIŃSKI E., *Mikroorganizmy chorobotwórcze i potencjalnie chorobotwórcze w ekosystemach wodnych i sieciach wodociągowych*, Wydawnictwo Seidel-Przywecki Sp. z o.o., Warszawa 2010.
- [16] STEIN L. Y., NEALSON K. H., *Manganese, metallogenium, and martian microfossils*, 1999.
- [17] GÖTTLICH E., LUBBE W., LANGE B., FIEDLER S., MELCHERT I., REIFENRATH M., FLEMMING H. C., HOOG S., *Fungal flora in groundwater-derived public drinking water*, International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2002, 205, 269–279.
- [18] SIQUEIRA V. M., LIMA N., *Biofilm Formation by Filamentous Fungi Recovered from a Water System*, Hindawi Publishing Corporation, Journal of Mycology, Volume 2013, Article ID 152941,
- [19] MANUEL C., NUNES O., MELO L., *Unsteady state flow and stagnation in distribution systems affect the biological stability of drinking water*, Biofouling, 2010, Vol. 26, 129–139.

- [20] FLEMMING H., *Biofouling in water systems – cases, causes and countermeasures*, Applied Microbiology and Biotechnology, 2002, Vol. 59, 629-640.
- [21] PAL A., INDIAN P., *Microbial extracellular polymeric substances: central elements in heavy metal bioremediation*, J. Microbiol., 2008, 48, 49–64.
- [22] YING W., YANG F., BICK A., ORON G., HERZBERG M., *Extracellular Polymeric Substances (EPS) in a Hybrid Growth Membrane Bioreactor (HG-MBR): Viscoelastic and Adherence Characteristics*, Environ. Sci. Technol., 2010, Vol. 44, 8636–8643.
- [23] LEBKOWSKA M., *Występowanie bakterii antybiotykoopornych w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi*, OCHRONA ŚRODOWISKA, 2009, Vol. 31, Nr 2.
- [24] BIEDROŃ, I. TRUSZ-ZDYBEK, A. TRACZEWSKA T. PIEKARSKA, K., *Zastosowanie pomiaru impedancji do oceny rozwoju biofilmu w systemach wodociągowych*, Instal, 2013, Nr 5, 37-42.
- [25] AGUILERA A., SOUZA-EGIPSY V., SAN MARTÍN-ÚRIZ P., AMILS R., *Extracellular matrix assembly in extreme acidic eukaryotic biofilms and their possible implications in heavy metal adsorption*, Aquatic Toxicology, 2008, Vol. 88, 257–266.
- [26] ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Czynniki współdecydujące o potencjale powstawania i rozwoju biofilmu w systemach dystrybucji wody*, 2010, Vol. 32, Nr 3.
- [27] MANUEL SIMOˆES A, LUˆCIA C. SIMOˆES B, MARIA J. VIEIRA B., *A review of current and emergent biofilm control strategies*, LWT - Food Science and Technology, 2010, 43, 573–583.
- [28] PERCIVAL S. L., KNAPP J. S., EDYVEAN R. G.J., WALES D.S., *Biofilms, mains water and stainless steel*, Wat. Res., 1998, Vol. 32, No. 7, 2187-2201.
- [29] DOGGETT S. M., *Characterization of fungal biofilms within a municipal water distribution system*, Applied and environmental microbiology, 2000, Vol. 66, No. 3, 1249–1251.
- [30] OLEŃCZUK–NEJMAN I.K., *Mikroorganizmy w kształtowaniu jakości i uzdatnianiu wód podziemnych.*, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, vol. 1, Wyd. Polit. Gdańskiej, 2001.
- [31] LECHEVALLIER M. W., LOWRY C.D., LEE R. G., GIBBON D.L., *Examining the relationship between iron corrosion and the disinfection of biofilm bacteria*, Journal AWWA, 1993, No. 7, 111-123.
- [32] MELETIADIS J., MEIS J. F.G.M., MOUTON J. W., VERWEIJ P.E., *Analysis of Growth Characteristics of Filamentous Fungi in Different Nutrient Media.*, Journal Clinical Microbiol, 2001 Vol. 39 No. 2, 478-484.

THE ROLE OF FILAMENTOUS BACTERIA OF FERRUGINOUS, MANGANESE AND FUNGI IN FORMATION OF BIOFILM IN WATER DISTRIBUTION SYSTEMS

The group of characteristic organisms - the filamentous microorganisms and non-filamentous fungi are in the water distribution network. The presence of their in water distribution systems is one of the factors which enable the formation of a biofilm. It is a reservoir of pathogenic microorganisms and is a major cause of secondary pollutants in the water supply. In view of their structure and properties of the formed structure, to which can adhere other microorganisms. They may be located on the surface of the materials used in their construction in a rapid flow and even turbulent water, making these areas easier to the colonization of other microorganisms. Therefore, it is important to know their morphology and physiology as well as the conditions in which they are present.

*utlenienie, H₂O₂, GC-MS, ścieki koksownicze,
katalizator platynowy, katalizator kobaltowy,
wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne*

Agnieszka TUREK, Maria WŁODARCZYK-MAKUŁA*

USUWANIE 3-PIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH ZE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH W PROCESIE KATALITYCZNEGO UTLENIANIA

Celem badań było określenie skuteczności usuwania wybranych WWA (acenaftylenu - Acyl, acenaftenu - Ac, fluorenu - Flu, fenantrenu - Fen, antracenu - Antr, fluorantenu - Fl) ze ścieków koksowniczych z wykorzystaniem ditlenku diwodoru w obecności katalizatorów kobaltowego i platynowego. Ponadto podczas procesu utleniania kontrolowano zmiany wartości ogólnych wskaźników zanieczyszczeń organicznych takich jak ChZT, OWO i azotu ogólnego. Badania technologiczne polegały na wprowadzeniu do litra próbek ścieków koksowniczych 7,4 cm³ i 14,8 cm³ 30% roztworu ditlenku diwodoru oraz odpowiedniego katalizatora platynowego i kobaltowego. Zawartość WWA określono z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem masowym. Sumaryczne stężenie pięciu WWA w ściekach koksowniczych przed procesem utleniania wynosiło 14,8 µg/dm³. Największą 63%-ową skuteczność usuwania WWA (dla sumy stężeń) uzyskano przy zastosowaniu ditlenku diwodoru w ilości 14,8 cm³ na litr ścieków i w obecności katalizatora kobaltowego.

1. WSTĘP

Wykazano w badaniach i opisano w literaturze, że ścieki pochodzące z przeróbki paliw (koksownicze, petrochemiczne) są najbardziej obciążone zanieczyszczeniami organicznymi [1, 17]. Obecność WWA w ściekach koksowniczych potwierdzają doniesienia literaturowe i badania własne [11, 12, 13, 15]. Ścieki koksownicze nawet w wysokim stopniu oczyszczone nadal zawierają WWA. Proponuje się zaawansowane metody utleniania zanieczyszczeń organicznych - AOP (Advanced Oxidation Process), polegające na wytworzeniu rodnika hydroksylowego, który pozwala na utlenienie związków organicznych do CO₂ i H₂O. Najczęściej stosowanymi czynnikami

* Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Politechnika Częstochowska ul. Dąbrowskiego 69, 42-200 Częstochowa, e-mail: agnieszkaturek2@interia.pl, mwm@is.pcz.czyst.pl

sprzyjającymi tworzeniu rodników hydroksylovych są ditlenek diwodoru, mangan(VII)potasu, ozon, promieniowanie UV, ultradźwięki lub łącznym działaniu reagenta chemicznego z naświetlaniem lub nadźwiękawianiem. Procesy te często prowadzi się w obecności katalizatorów, np. tytanowego TiO_2 [2, 4, 14].

Konwencjonalne metody oczyszczania ścieków nie zawsze są skuteczne i efektywne, szczególnie w przypadku usuwania z nich związków trudno biodegradowalnych (wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, fenoli i ich pochodnych, pestycydów). Zaawansowane metody utleniania stosuje się w celu zwiększenia efektywności usuwania trudno rozkładalnych zanieczyszczeń organicznych. Znanych jest obecnie cały szereg utleniaczy stosowanych w procesach pogłębionego utlenienia, które generują rodniki hydroksylovowe. Wykazują one szereg zalet umożliwiając obniżenie dawki podstawowego utleniacza, ilość toksycznych produktów ubocznych, utlenienie związków organicznych i substancji zawartych w wodzie i ściekach, prowadząc do ich pełnej mineralizacji. Ważny jest dobór nie tylko odpowiedniego utleniacza, lecz także i katalizatora do zanieczyszczeń obecnych w ścieków.

Metody zaawansowanego utleniania wydają się obiecującą metodą pozwalającą na doczyszczanie ścieków po biologicznym oczyszczeniu. Zarówno w kraju, jak i na świecie prowadzone są eksperymenty zmierzające do poznania mechanizmów przemian i usuwania WWA ze ścieków przemysłowych [3, 8, 10]. Uważa się, że utlenianie tych związków obecnych w ściekach z wykorzystaniem ditlenku diwodoru w obecności katalizatora pozwoli na podniesienie efektywności i skrócenie czasu trwania procesu usunięcia WWA. Konieczny jest jednak dobór odpowiednich parametrów procesu.

Celem badań było określenie skuteczności usuwania wybranych WWA (acenaftylenu - Acyl, acenaftenu - Ac, fluorenu - Flu, fenantrenu - Fen, antracenu - Antr, fluorantenu - Fl) ze ścieków koksowniczych z wykorzystaniem ditlenku diwodoru w obecności katalizatorów kobaltowego lub platynowego. Ponadto podczas procesu utleniania kontrolowano zmiany wartości ogólnych wskaźników zanieczyszczeń organicznych takich jak ChZT, OWO i azotu ogólnego.

2. METODYKA BADAŃ

Odczynniki:

- mieszanina wzorcowa 16 WWA (wyprodukowany przez Ultra Scientific);
- 30% roztwór ditlenku diwodoru CZDA (POCH, Polska);
- tlenek kobaltu (II, III), czarny (POCH, Polska);
- katalizator platynowy (5/64 alumina Ball Schimadzu Corporation).

Rozpuszczalniki:

- metanol, czystości do HPLC, CH₃OH - czystość 99,9% (POCH, Polska);
- dichlorometan, czysty do HPLC, CH₂Cl₂ - czystości 99,8% (POCH, Polska);
- cykloheksan, czysty do HPLC, C₆H₁₂ - czystości 99,5% (POCH, Polska).

Kolumnach wypełnionych żelom krzemionkowym (J.T. Baker).

Badania prowadzono z wykorzystaniem ścieków koksowniczych, które odprowadzane są z zakładowej biologicznej oczyszczalni. W skład czyszczalni wchodzi następujące urządzenia: komora denitryfikacji, komora napowietrzania, oraz komora nitryfikacji. Próbkę ścieków pobrano jako chwilowe i wstępnie scharakteryzowano oznaczając podstawowe wskaźniki takie jak:

- ChZT metodą amerykańską-skróconą,
- OWO i N_{ogólny} - analizator Multi N/C 2100.

W ściekach pobranych z oczyszczalni zakładowej oznaczono stężenie wybranych WWA (acenaftylen, acenaftenu, fluorenu, antracenu, fenantrenu) uznając je jako początkowe. Związki te mają od 12 do 14 atomów węgla w cząsteczce. Wśród nich antraceni i fluoranteny są zbudowane z trzech pierścieni benzenowych, natomiast acenaftylen, antraceni i fluoreny posiadają dwa pierścienie benzenowe i jeden cyklopentanowy. W tabeli 1 przedstawiono wybrane właściwości tych węglowodorów.

Tabela 1. Charakterystyka badanych WWA

Nazwa	Skrót	Wzór sumaryczny	Masa cząsteczkowa [u]	Liczba			Rozpuszczalność w wodzie [mg/dm ³]
				pierścieni	pierścieni benzenowych	elektronów π	
Acenaftylen	Acyl	C ₁₂ H ₈	152,21	3	2	12	3,93
Acenaftenu	Ac	C ₁₂ H ₁₀	154,21	3	2	10	3,90
Fluorenu	Flu	C ₁₃ H ₁₀	166,21	3	2	12	1,98
Antracenu	Antr	C ₁₄ H ₁₀	178,22	3	3	14	0,073
Fenantrenu	Fen	C ₁₄ H ₁₀	178,22	3	3	14	1,29

Badania technologiczne polegały na wprowadzeniu do ścieków ditlenku diwodoru w postaci roztworu oraz odpowiedniej ilości katalizatora kobaltowego lub platynowego. Dawkę utleniacza obliczono na podstawie wartości ChZT w ściekach pobranych z oczyszczalni (odpływających z biologicznej oczyszczalni). W pierwszej serii badań do objętości 1 litra ścieków koksowniczych dodano 7,4 cm³ i 14,8 cm³ ditlenku diwodoru (30% roztwór) oraz katalizator kobaltowy w ilości 2 g. W drugiej serii badań proces prowadzono przy zachowaniu tych samych dawek utleniacza lecz z dodatkiem katalizatora platynowego. Ścieki mieszano 30 minut ze stałą amplitudą na mieszadle magnetycznym i odstawiono na 12 godzin. Następnie ponownie oznaczono WWA oraz powtórzono analizy wskaźników fizyczno-chemicznych w ściekach.

2.1. METODYKA ANALITYCZNA OZNACZANIA WWA

Analiza WWA obejmowała wstępne przygotowanie próbek oraz ilościowe oznaczenie chromatograficzne. Wstępnym etapem była ekstrakcja substancji organicznych ze ścieków. Do 500 cm³ ścieków dodawano rozpuszczalniki: metanol, cykloheksan, dichlorometan w stosunku objętościowym 20:5:1. Następnie wytrząsano przez 60 minut utrzymując stałą amplitudę. Ekstrakty oddzielono od ścieków poprzez odwirowanie. Następnie ekstrakty oczyszczano w warunkach próżniowych (SPE) na kolumnkach wypełnionych żelazem krzemionkowym (kondycjonowanie wypełnienia prowadzono mieszaniną dichlorometanu i cykloheksanu v/v 1:5 trzykrotnie w ilości 3 cm³). Otrzymane ekstrakty zatężono do objętości 1 ml w strumieniu azotu. Końcowym etapem było oznaczenie ilościowe i jakościowe, które prowadzono z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem masowym (GC-MS-QP2010 PLUS SHIMADZU). Analizę przeprowadzono na kolumnie ZB-5 ms o długości 30 m i średnicy 0,25 mm. Jako gazu nośnego używano helu, którego przepływ ustalono na 1,08 ml/min. Objętość zastrzyku wynosiła 1 μl, split 1:5. Początkowa temperatura pieca ustalona na poziomie 140°C utrzymywana była przez 1 min. Następnie wzrastała do 240 °C z szybkością 15 °C/min., po czym z prędkością 4 °C /min. do 275 °C i ostatecznie z przyrostem 10 °C /min. do 320 °C. Końcowa temperatura utrzymywana była przez 5 min. Uzyskane chromatogramy były analizowane za pomocą SIM. Oznaczenie jakościowe i ilościowe wykonano w oparciu o wzorzec zewnętrzny 16 WWA o stężeniu 200 ng/ml. Zmiany stężenia WWA określono na podstawie analizy ścieków przed i po procesie utlenienia. Oznaczenia prowadzono w dwóch powtórzeniach. Do określenia istotności zmian stężenia WWA wykorzystano test t-Studenta. Przyjęto przedział ufności wynoszący 0,95, stopień swobody 2. Dla wyników wykonywanych w dwóch powtórzeniach teoretyczna wartość t_d wynosi 4,303 [16].

3. WYNIKI BADAŃ I DYDKUSJA

3.1. ZMIANY WARTOŚCI WSKAŹNIKÓW FIZYKO-CHEMICZNYCH PODCZAS BADAŃ TECHNOLOGICZNYCH

W odniesieniu do wskaźników zanieczyszczeń organicznych takich jak ChZT i OWO przed i po procesie utleniania należy uwzględnić wpływ resztkowego ditlenku diwodoru. Doniesienia literaturowe [6, 7, 9] wskazują, że przy zastosowaniu ditlenku diwodoru do usuwania związków organicznych ze ścieków, odnotowuje się wahania wartości ChZT w tym także wzrost wartości tego wskaźnika. Dlatego wartość ChZT

została przeliczona ponownie z uwzględnieniem tej poprawki. Wyniki analiz wskaźników fizyczno-chemicznych przed i po procesie utleniania przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka ścieków koksowniczych przed i po procesie utleniania

Wskaźniki	Jednostka	przed utlenieniem	Wartości wskaźników			
			po utlenieniu w obecności katalizatora			
			kobaltowego		platynowego	
			Ilość 30% ditlenku diwodoru [cm ³]			
			7,4	14,8	7,4	14,8
OWO	mg C/dm ³	185	138	181	178	186
ChZT	mg O ₂ /dm ³	1242	902	1124	1039	1147
Azot ogólny	mg/dm ³	889	927	929	915	902
Azot amonowy	mg/dm ³	685	726	618	660	660
Azot azotynowy	mg/dm ³	0,038	0,04	0,052	0,041	0,054
Azot azotanowy	mg/dm ³	3,5	2,9	3,1	3,4	2,8

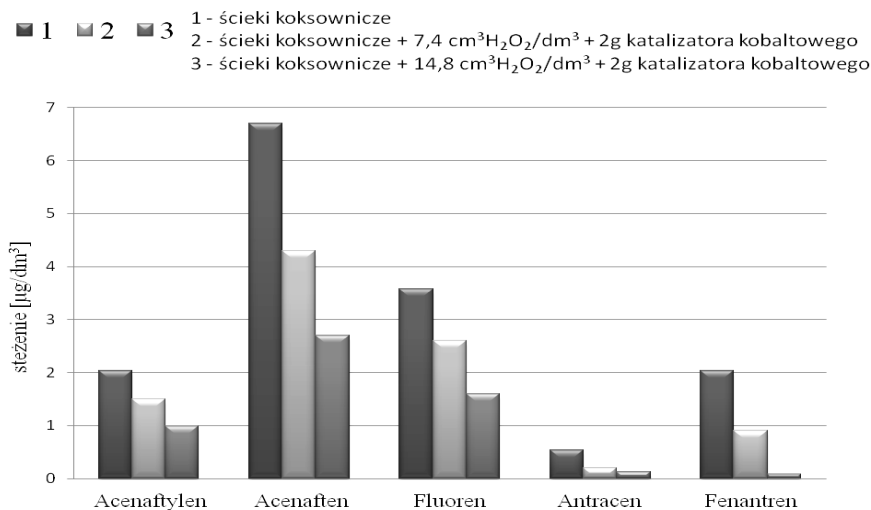
Badania wstępne ścieków koksowniczych wykazały, że zawartość zanieczyszczeń organicznych wyrażana wskaźnikiem ChZT wynosiła 1242 mg O₂/dm³. Zawartość ogólnego węgla organicznego była na poziomie 185 mg/dm³. Z badań tych wynika, że ścieki oczyszczone nie spełniały warunków określonych w prawodawstwie polskim i nie mogły być odprowadzane do odbiornika powierzchniowego [5]. W odniesieniu do wartości wskaźników zanieczyszczeń organicznych takich jak ChZT i OWO przed i po procesie utleniania, można stwierdzić, że uległy niewielkim zmianom. Po procesie utleniania wartość ChZT była mniejsza od 7,6% do 27%, w odniesieniu do początkowej. Natomiast wartość OWO ulegała niewielkim wahaniom na poziomie wartości oznaczonej jako początkowa w ściekach pobranych z odpływu oczyszczalni.

3.2. ZMIANY STĘŻENIA WYBRANYCH WWA

Początkowe stężenie pięciu badanych WWA w ściekach koksowniczych pobranych z oczyszczalni zakładowej (przed procesem utleniania) wynosiło 14,8 µg/dm³. Najwięcej było acenaftenu, który stanowił 45% sumarycznej zawartości, a najmniej antracenu (3%). Stężenie fluorenu przed procesem utleniania wynosiło 3,6 µg/dm³, stanowiąc 24% sumy pięciu węglowodorów. Zawartość acenaftyleny oraz fenantrenu przed procesem utleniania wynosiła 14% każdego z nich.

W pierwszym etapie badano wpływ katalizatora kobaltowego przy odpowiednio dobranych dawkach ditlenku diwodoru na stopień utlenienia wybranych węglowodorów aromatycznych. Na rysunku 1 przedstawiono zmiany stężeń WWA w ściekach koksowniczych podczas procesu utleniania z zastosowaniem katalizatora kobaltowego i dwóch dawek utleniacza. Początkowe stężenie acenaftyleny w ściekach koksowniczych wynosiło 2,0 µg/dm³. Przy użyciu 30% ditlenku diwodoru w ilości 7,4 cm³/dm³ ścieków stopień usunięcia wynosił 26% a końcowe stężenie - 1,5 µg/dm³. Przy zwiększeniu dawki utleniacza do 14,8 cm³/dm³ ścieków stopień usunięcia wynosił 45% a końcowe stężenie - 1,1 µg/dm³.

szonej dawce utleniacza dwukrotnie, uzyskano prawie 2-krotnie większy ubytek acenaftylenu, a końcowe stężenie nie przekraczało $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Stężenie acenaftenu w ściekach pobranych z zakładu (przed utlenieniem) wynosiło $6,7 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a zastosowanie utleniacza przy dawce $7,4 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ uzyskano 36% usunięcie. Zwiększenie dawki utleniacza spowodowało 60% redukcję acenaftenu, a końcowe stężenie było na poziomie $2,7 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Także w przypadku fluorenu korzystniejsze okazało się zastosowanie zwiększonej ilości ditlenku diwodoru, kiedy uzyskano 55% redukcję rozpatrywanego związku. Największą efektywność odnotowano dla antracenu (76%) uzyskując końcowe stężenie $0,13 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Stopień usunięcia fenantrenu wyniósł od 56% do 69%, a końcowe stężenia wynosiły odpowiednio: $0,9 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $0,08 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Rozpatrując sumę 5 WWA 63%-owy ubytek uzyskano dla większej dawki utleniacza. Dla poszczególnych węglowodorów najkorzystniejsza także okazała się zwiększona dawka ditlenku diwodoru wynosząca $14,8 \text{ cm}^3$ na liter analizowanych ścieków koksowniczych (od 51% do 76%).

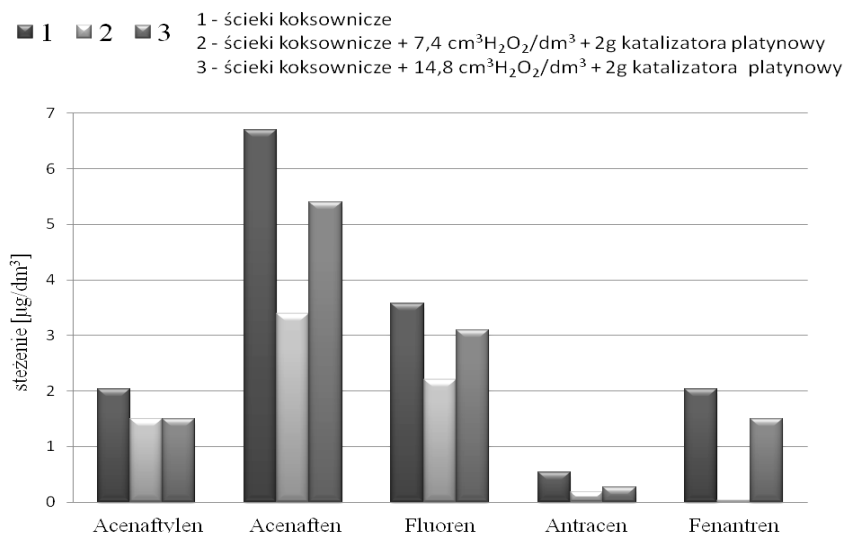


Rys. 1. Zmiany stężeń WWA w ściekach koksowniczych podczas procesu utleniania z zastosowaniem katalizatora kobaltowego

Reaktywność chemiczna zależy od budowy strukturalnej danego węglowodoru. Znaczącą reaktywność wykazał antraceni (76% usunięcie) oraz fenantren (69% usunięcie). W cząsteczce tych węglowodorów występują trzy pierścienie benzenowe mogące ulegać reakcji substytucji elektrofilowej. Wszystkie atomy węgla mają hybrydyzację sp^2 . W swej cząsteczce posiadają czternaście atomów węgla i dziesięć atomów wodoru. Posiadają 14 elektronów π , które tworzą zdelokalizowaną chmurę elektronową. Wiązania π są nietrwałe, dlatego szybko ulegają rozerwaniu. Cząsteczka fluorenu zbudowana jest z pierścienia cyklopentanowego i dwóch pierścieni ben-

zenowych. W swej strukturze posiada 13 atomów węgla, gdzie 11 wykazuje hybrydyzację sp^2 . Acenaftylen i acenaften to bardzo podobne związki pod względem budowy. Zawierają po dwa pierścienie benzenowe. Pierwszy z nich zawiera pierścień cyklopentenowy, a drugi cyklopentanowy. Różnica w nasyceniu wiązań w tych pierścieniach może wpływać na ich reaktywność chemiczną. Z przeprowadzonego badania nasuwa się stwierdzenie, że reaktywność rozpatrywanych węglowodorów przy zastosowaniu katalizatora kobaltowego maleje w szeregu: antracen > fenentren > acenaften > fluoren > acenaftylen.

Drugi etap badań dotyczył określenia wpływu katalizatora platynowego i ditlenku diwodoru na usunięcie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych ze ścieków. Rysunek 2 przedstawia zmiany stężenia węglowodorów w obecności katalizatora platynowego i ditlenku diwodoru w przyjętych dawkach.



Rys. 2. Zmiany stężeń WWA w ściekach koksowniczych podczas procesu utleniania z zastosowaniem katalizatora platynowego

Zastosowanie katalizatora platynowego okazało się skuteczne przy zmniejszonej ilości utleniacza wynoszącego 7,4 cm³ na liter analizowanych ścieków. Stopień usunięcia acenaftyleny wniósł 25% przy zastosowaniu dwóch dawek utleniacza, uzyskując końcowe stężenie 1,5 µg/dm³. Stężenie acenaftenu w próbkach ścieków po procesie utleniania osiągnęło wartość 3,4 µg/dm³ oraz 5,4 µg/dm³. Zwiększenie dawki ditlenku diwodoru nie wpłynęło na efektywność procesu. Zastosowanie utleniacza w dawce 7,4 cm³/dm³ ścieków skutkowało 49% usunięciem acenaftenu. W przypadku fluorenu osiągnięto 39% redukcję także przy mniejszej dawce utleniacza. Stężenie fluorenu oznaczono na poziomie 2,2 µg/dm³. W największym stopniu zostały usunięte węgło-

wodory zawierające w swej cząsteczce trzy pierścienie benzenowe – antraceni i fenantren. Stopień usunięcia antracenu wyniósł 67%, natomiast fenantrenu 98%. Rozpatrując sumę 5 WWA 51% redukcję uzyskano dla dawki 30% ditlenku diwodoru wynoszącego $7,4 \text{ cm}^3$, a końcowe stężenie wynosiło $7,3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Na podstawie wyników utleniania węglowodorów w obecności katalizatora platynowego również można uszeregować według malejącej reaktywności: fenantren > antraceni > acenaften > fluoreni > acenaftylen. Największą reaktywność wykazał fenantren i antraceni, czyli podobnie jak w przypadku zastosowania katalizatora kobaltowego. Wynika to jak już wcześniej opisano z budowy cząsteczki i obecności największej ilości elektronów zdelokalizowanych z pośród analizowanych związków. Aktywność pozostałych węglowodorów przy zastosowaniu katalizatora platynowego jest taka sama jak w przypadku zastosowania katalizatora kobaltowego.

W tabeli 3 przedstawiono wartości rozkładu t-Studenta dla analizowanych WWA.

Tabela 3. Wartości rozkładu t – Studenta ($t_d = 4,303$) dla WWA

WWA	Ilość utleniacza [cm^3]			
	7,4	14,8	7,4	14,8
	katalizator kobaltowy		katalizator platynowy	
Suma 5 WWA	7,5	7,3	12	1,9
Acenaftylen	2,6	5,3	1,6	1,9
Acenaften	4,2	7,5	67	4,6
Fluoreni	3,5	4,3	11	0,74
Antraceni	6,0	49	8,0	2,5
Fenantren	4,9	41	20	1,1

Obliczenia statystyczne wykazały, że zmiany sumarycznego stężenia 5 WWA były istotne przy zastosowaniu katalizatora platynowego tylko przy zmniejszonej ilości utleniacza. Zastosowanie katalizatora kobaltowego było istotne dla obu dawek ditlenku diwodoru. Porównując stężenia poszczególne węglowodory, obliczenia statystyczne wykazały, że zastosowanie katalizatora kobaltowego w zwiększonej dawce ditlenku diwodoru były istotne dla każdego ze związków.

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

- Stężenie sumaryczne pięciu 3-pierścieniowych WWA w ściekach koksowniczych wynosiło $14,8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.
- Skuteczność usuwania WWA (dla sumy stężeń) była największa i wynosiła 63% przy zastosowaniu ditlenku diwodoru w ilości $14,8 \text{ cm}^3$ na litr ścieków i w obecności katalizatora kobaltowego.

- Najkorzystniejszą dawką dla katalizatora kobaltowego jest 14,8 cm³ 30% ditlenku diwodoru na litr analizowanych ścieków.
- Reaktywność chemiczna rozpatrywanych węglowodorów maleje w szeregu: antracen > fenentren > acenaften > fluoren > acenaftylen.
- Najkorzystniejszą dawką dla katalizatora platynowego jest 7,4 cm³ 30% ditlenku diwodoru na litr analizowanych ścieków.
- Reaktywność chemiczna rozpatrywanych węglowodorów maleje w szeregu: fenentren > antracen > acenaften > fluoren > acenaftylen

Badania wykonano w ramach: BS/MN-402-303/12 oraz BS-PB- 402- 301/11.

LITERATURA

- [1] BARTULEWICZ E., BARTULEWICZ J., GAWŁOWSKI J., *Oznaczanie WWA w wodzie i ściekach*; Materiały Konferencyjne Problemy analityczne oznaczania substancji rakotwórczych w wodach, PZH, Warszawa 1997, 95-109.
- [2] BROWN S., BARTON L.L., THOMSON B.M., *Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons*, Waste Management, 2003, 23, 737-740.
- [3] CHAN P. Y., EL-DIN M., BOLTON J., *A solar-driven UV/Chlorine advanced oxidation process*, Water Research, 2012, 46, 5672-5682.
- [4] DUGAY A., HERRENKNECHT C., CZOK M., GUON F., PAGES N., *New procedure for selective extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in plants for gas chromatographic-mass spectrometric analysis*, Journal of Chromatography, 2002, 958, 1-7.
- [5] Dz. U 137, 984, 2006, Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.
- [6] GÖKHAN E.Ü., KUTLU S., AKAL SOLMAZ A., BIRGÜL A., *Regeneration of industrial district wastewater Using a combination of Fenton process and ion exchange- A case study*, Resources, Conservation and Recycling, 2007, 52, 425-440.
- [7] JANIGA M., MICHNIWEICZ M., *Zastosowanie nadtlenu wodoru w procesie podczyszczania wód technologicznych i ścieków z produkcji papieru*, IBWCh, sprawozdanie z I etapu pracy o symbolu P-22, Łódź 2007.
- [8] LIAO X., ZHAO D., YAN X., *Determination of potassium permanganate demand variation with depth for oxidation-remediation of soils from a PAHs-contaminated coking plant*, Journal of Hazardous Materials, 2011, 193, 164-170.
- [9] LOPEZ A., PAGANO M., VOLPE A., DI PINTO A.P., *Short Communication Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate*, Chemosphere, 2004, 54, 1005-1010.
- [10] MARTTINENS K., KETTUNEN R. H., RINTALA J. A., *Occurrence and removal of organic pollutants in sewage and landfill leachates*, The Science of the Total Environ, 2003, 301, 1-3.
- [11] MIELCZAREK K., BOHDZIEWICZ J., KWARCIAK-KOZŁOWSKA A., *Porównanie efektywności oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych z zastosowaniem procesów koagulacji oraz pogłębionego utleniania*, Inżynieria Ekologiczna, 2011, 4, 184-194.
- [12] TUREK A., WŁODARCZYK-MAKUŁA M., *Usuwanie WWA (C13-C16) ze ścieków przemysłowych z wykorzystaniem ditlenku diwodoru*; Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego, Seria: Inżynieria Środowiska, 2012, 145, 25, 56-65.

- [13] TUREK A., WŁODARCZYK-MAKUŁA M., *Removal of priority PAHs from coking wastewater*, Civil and Environmental Engineering Reports, 2013, 10, 139-147.
- [14] WĄSOWSKI J., PIOTROWSKA A., *Rozkład organicznych zanieczyszczeń wody w procesach pogłębionego utlenienia*, Ochrona Środowiska, 2002, 2, 85, 27-32.
- [15] WŁODARCZYK-MAKUŁA M., *Zmiany ilościowe WWA w ściekach oczyszczonych podczas utleniania*, Rocznik Ochrona Środowiska, Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, 2011, 13 cz.2, 1093-1104.
- [16] ZGIRSKI A., GONDKO R., *Obliczenia biochemiczne*, PWN, Warszawa, 1998.
- [17] ZHAO X., WANG Y., Ye Z., BORTHWICK A.G.L., NI J., *Oil field wastewater treatment in Biological Aerated Filter by immobilized microorganisms*, Process Biochemistry, 2006, 41, 1475-1483.

REMOVAL OF SOME 3-RING AROMATIC HYDROCARBONS FROM INDUSTRIAL WASTEWATER IN THE PROCESS OF CATALYTIC OXIDATION

The purpose study was to determine the effectiveness of the removal of selected PAHs (acenaphthylene - Acyl, acenaphthene - Ac, fluorene - Flu, phenanthrene - Fen, anthracene - Antr, fluoranthene - Fl) of coking wastewater using dihydrogen dioxide in the presence of cobalt and platinum catalysts. In addition, during the oxidation process was monitored changes in the general indicators of organic pollutants such as COD, TOC and total nitrogen. Technology research consisted in the introduction to the collected samples of wastewater accepted amount of 30% solution of hydrogen dioxide dihydrogen (7.4 cm³ and 14.8 cm³). Analysis of PAHs include sample preparation and quantitative and qualitative chromatographic determination, which was carried out using a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer. The total concentration of PAHs in the effluent five coke before oxidation was 14.8 µg/dm³. The highest 63 % relative efficiency of removing PAH (for sum of the concentrations) obtained using dihydrogen dioxide in an amount of 14.8 cm³ per liter of waste water and in the presence of a cobalt catalyst.

Magdalena TYGIELSKA, Beata TRYBA*

WPLYW DOMIESZKOWANIA WO₃ DO TiO₂ NA POPRAWĘ JEGO ZDOLNOŚCI FOTOKATALITYCZNYCH

Przeprowadzono modyfikację komercyjnego TiO₂ o strukturze anatazu za pomocą różnych związków wolframu w celu otrzymania fotokatalizatora TiO₂/WO₃. Stwierdzono, że domieszkowanie WO₃ do TiO₂ skutecznie poprawia aktywność fotokatalityczną TiO₂ poprzez zwiększenie separacji nośników ładunku powstających podczas fotowzbudzenia TiO₂. Efekt ten osiąga się poprzez pokrycie cząstek TiO₂ homogeniczną warstwą WO₃, która nadaje im charakter kwasowy. Powoduje to szybszą migrację dziur elektronowych do powierzchni TiO₂ i zapobiega ich rekombinacji z elektronami. Dzięki temu zwiększa się wydajność kwantowa reakcji fotokatalitycznych, prowadzących do powstania reaktywnych rodników i jednocześnie następuje szybsza degradacja związków organicznych obecnych w roztworach wodnych. Dowiedziono, że homogeniczną dystrybucję cząstek WO₃ na powierzchni TiO₂ można otrzymać w metodzie mokrej impregnacji, a najbardziej skutecznym prekursorem wolframowym, powodującym znaczną poprawę separacji nośników ładunku jest metawolframian amonu.

1. WPROWADZENIE

Fotodegradacja związków organicznych w wodzie może zostać znacznie przyspieszona w obecności fotokatalizatora. Najczęściej stosowanym fotokatalizatorem jest ditlenek tytanu, ze względu na swoje zalety, tj. obojętność chemiczną, nietoksyczność oraz stosunkowo niski koszt. Jednakże posiada on pewne wady, tj. aktywacja w zakresie światła UV, szybka rekombinacja nośników ładunku oraz słaba sedymentacja w roztworach wodnych.

Z punktu widzenia zachodzących reakcji powierzchniowych, duża powierzchnia właściwa BET ditlenku tytanu i stosunkowo mała wielkość krystalitów anatazu (około 30 nm) są pożądanymi parametrami dla osiągnięcia dużych wydajności kwantowych za-

* Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 17, 70-310 Szczecin, magdalena.tygielska@zut.edu.pl

chodzących reakcji fotokatalitycznych. Dla bardzo małych wielkości cząstek TiO_2 szybkość rekombinacji jest większa od powierzchniowych reakcji redoks.

Poprzez modyfikację TiO_2 za pomocą różnych związków, np. metali lub ich tlenków oraz niemetalu, można uzyskać materiał o zwiększonej aktywności fotokatalitycznej.

Ostatnio szczególnie dużym zainteresowaniem wśród naukowców stało się domieszkowanie TiO_2 za pomocą WO_3 . Dowiedziono, że domieszkowanie WO_3 do TiO_2 daje skuteczną separację nośników ładunku, prowadząc do zwiększenia wydajności reakcji utleniania dziur elektronowych do rodników OH, a jednocześnie zwiększa wydajność utleniania związków organicznych zaadsorbowanych na powierzchni fotokatalizatora [1, 11]. Zwiększenie absorpcji światła do zakresu widzialnego poprzez domieszkowanie WO_3 daje także możliwość szybkiej dekoloryzacji roztworów barwnych [2].

W zależności od zastosowania, stosuje się różne metody preparatyki TiO_2/WO_3 , bazując na różnych prekursorach wolframowych. Do otrzymywania TiO_2/WO_3 stosuje się m. in. następujące metody: zol-żel, mikroemulsję, impregnację, metodę hydrotermalną, mielenie w młynie kulowym, elektrochemiczną depozycję i inne [2-10]. Rodzaj użytego prekursora wolframowego ma niewątpliwie wpływ na właściwości otrzymanego TiO_2/WO_3 . Stosowane prekursory wolframowe to: $W(OC_2H_5)_6$, Na_2WO_4 , H_2WO_4 , WO_2 , WCl_6 , metawolframian amonu oraz $W(CO)_6$. Domieszkowanie WO_3 do TiO_2 powoduje zmianę ładunku powierzchniowego cząstek TiO_2 na bardziej ujemną, co daje korzystny efekt zwiększenia powinowactwa elektronowego do rodników $O_2^{\bullet-}$ i HO^{\bullet} . Kwon wraz ze współpracownikami [1] dowiedli, że powierzchnia cząstek WO_3 w roztworze wodnym jest około 15 razy bardziej kwasowa niż cząstek TiO_2 . Kwasowy charakter cząstek TiO_2/WO_3 zależy od stężenia frakcji WO_3 , rodzaju użytego prekursora wolframowego oraz rodzaju preparatyki. Badania dowiodły, że do całkowitego pokrycia powierzchni TiO_2 cząstkami WO_3 wystarczy około 3% molowych WO_3 w stosunku do TiO_2 . Oczywiście ilość WO_3 uwarunkowana jest powierzchnią właściwą TiO_2 , przykładowo dla komercyjnego TiO_2 o nazwie P25, produkowanego przez firmę Evonik, który posiada powierzchnię właściwą $47 \text{ m}^2/\text{g}$, teoretyczna ilość WO_3 potrzebna do całkowitego pokrycia powierzchni wynosi 3,2 % mol. Pokrycie cząstek TiO_2 ilością WO_3 większą niż monowarstwa nie powoduje dalszej zmiany charakteru kwasowego, ale za to drastycznie obniża zdolność fotokatalityczną TiO_2 .

W niniejszej pracy przedstawione są wyniki badań dotyczące poprawy aktywności fotokatalitycznej TiO_2 poprzez domieszkowanie WO_3 z użyciem różnych prekursorów wolframowych oraz wyjaśniony jest wpływ prekursora wolframowego na zwiększenie separacji nośników ładunku.

2. PREPARATYKA TiO_2/WO_3

Do preparatyki TiO_2/WO_3 zastosowano trzy różne prekursory wolframowe: H_2WO_4 , WO_2 , oraz metawolframian amonu (MWA). Jako TiO_2 użyto komercyjny produkt wytwarzany przez Zakłady Chemiczne Police S. A. Zastosowany TiO_2 posiadał głównie strukturę anatazu o średniej wielkości krystalitów około 7 nm oraz powierzchnię właściwą BET równą $275 \text{ m}^2/\text{g}$. W składzie TiO_2 obecna była również śladowa ilość rutylu oraz struktura amorficzna, którą tworzyły głównie okludowane cząsteczki wody.

Domieszkowanie prekursora wolframowego do TiO_2 przeprowadzono poprzez impregnację na mokro (w wyparce próżniowej lub w autoklawie) oraz poprzez mechaniczne wymieszanie składników w młynie kulowym. W przypadku mokrej impregnacji, H_2WO_4 oraz WO_2 rozpuszczono w 30% H_2O_2 , a metawolframian w wodzie. Otrzymane preparaty wysuszone w suszarce w temperaturze około 100°C , a następnie poddano kalcynacji w dwóch różnych temperaturach, 400 i 600°C . Impregnacja w autoklawie odbywała się w temperaturze 100°C pod zwiększonym ciśnieniem. Ilość domieszkowanego prekursora wolframowego wynosiła 3% wag. w przeliczeniu na WO_3 . Dla porównania przeprowadzono modyfikację TiO_2 w taki sam sposób jak preparatykę TiO_2/WO_3 , z udziałem H_2O_2 , ale bez prekursora wolframowego.

3. METODYKA BADAŃ

3.1. CHARAKTERYSTYKA FOTOKATALIZATORÓW

Otrzymane materiały poddano charakterystyce fizykochemicznej powierzchni. Do określenia składu fazowego zastosowano XRD, do zbadania właściwości optycznych, metodę UV-Vis/DR, do określenia wielkości powierzchni właściwej metodę BET, a potencjał elektrokinetyczny zbadano w aparacie Zetasizer firmy Malvern. Tworzenie rodników hydroksylovych podczas naświetlania fotokatalizatorów światłem z zakresu UV-Vis zmierzono metodą pośrednią monitorując techniką fluorescencyjną zajście reakcji kumaryny z rodnikami OH do 7-hydroksykumaryny. Szybkość rekombinacji nośników ładunku w fotokatalizatorach podczas wzbudzenia mierzono metodą fotoluminescencji.

3.2. AKTYWNOŚĆ FOTOKATALITYCZNA

Aktywność fotokatalityczna otrzymanych materiałów badana była poprzez testy rozkładu barwników: Pąsu Kwasowego (PK) i Błękitu Metylenowego (BM). Do badań fotokatalitycznych zastosowano promieniowanie UV-Vis ($68 \text{ W}/\text{m}^2$ UV

i $83 \text{ W/m}^2 \text{ Vis}$) i Vis (42 W/m^2). Przygotowano modelowe roztwory PK i BM, dla rozkładu z udziałem UV-Vis 30 mg/L , a dla rozkładu Vis 10 mg/L . Ilość użytego fotokatalizatora wynosiła $0,2 \text{ g/L}$, a objętość roztworu $0,5 \text{ L}$. Przed rozkładem fotokatalitycznym prowadzono proces wstępnej adsorpcji barwników na powierzchni fotokatalizatorów przez 3 godz. , a następnie roztwory naświetlano promieniowaniem z zakresu UV-Vis przez 5 godz. lub Vis przez 24 godz.

4. WYNIKI I DYSKUSJA

4.1. PARAMETRY FIZYKO-CHEMICZNE FOTOKATALIZATORÓW

Badania dyfrakcji rentgenowskiej wykazały, że w przypadku metody impregnacji, tworzenie się fazy WO_3 widoczne jest przy dużej ilości domieszkowanego prekursora WO_2 , około $50\% \text{ wag.}$, podczas gdy w wyniku mielenia składników w młynie kulowym faza WO_3 obserwowana jest już przy $3\% \text{ wag. } WO_3$ w stosunku do TiO_2 . Świadczy to o tym, że homogeniczna dystrybucja prekursora wolframowego na powierzchni TiO_2 w wyniku mokrej impregnacji opóźnia krystalizację WO_3 , podczas gdy nierównomierny rozkład sprzyja tej krystalizacji.

Badania spektroskopii UV-Vis/DR wykazały, że domieszkowanie WO_3 do TiO_2 powoduje wzrost absorpcji promieniowania z zakresu widzialnego.

W tabeli 1 przedstawiono wyniki z pomiarów potencjału elektrokinetycznego powierzchni cząstek.

Tabela 1. Potencjał elektrokinetyczny wyjściowego i modyfikowanego TiO_2

Metoda	TiO_2	TiO_2/WO_3		
		Prekursor wolframowy		
		H_2WO_4	WO_2	MWA
Niemodyfikowany	+12			
Impregnacja w wyparce	-	-15,3	-10,3	-43,0
Impregnacja w autoklawie	-12,5	-17	-	-43,1
Mielenie w młynie kulowym	+2,8	-4,7	+10,1	-36,7

W wyniku domieszkowania prekursora wolframowego do TiO_2 , potencjał elektrokinetyczny powierzchni cząstek uległ zmianie z dodatniego na ujemny, najbardziej widoczne to było w przypadku modyfikacji z metawolframianem amonu oraz w wyniku impregnacji w autoklawie. Świadczy to o tym, że najbardziej homogeniczną dystrybucję cząstek WO_3 na powierzchni TiO_2 osiąga się poprzez impregnację w autoklawie, natomiast spośród przebadanych prekursorów wolframowych, MWA powoduje największą zmianę potencjału elektrokinetycznego cząstek. Modyfikacja

TiO₂ w autoklawie także spowodowała zmianę potencjału elektrokinetycznego cząstek w wyniku obecności H₂O₂.

Zmierzono powierzchnię właściwą BET próbek TiO₂ oraz TiO₂/WO₃. W tabeli 2 dla porównania umieszczono wyniki dla TiO₂ i TiO₂/WO₃ otrzymanych z różnych prekursorów wolframowych w wyniku impregnacji w wyparce próżniowej i kalcynacji w 600 °C.

Tabela 2. Powierzchnia właściwa BET próbek TiO₂ i TiO₂/WO₃ otrzymanych z różnych prekursorów wolframowych w wyniku impregnacji w wyparce próżniowej i kalcynacji w 600 °C

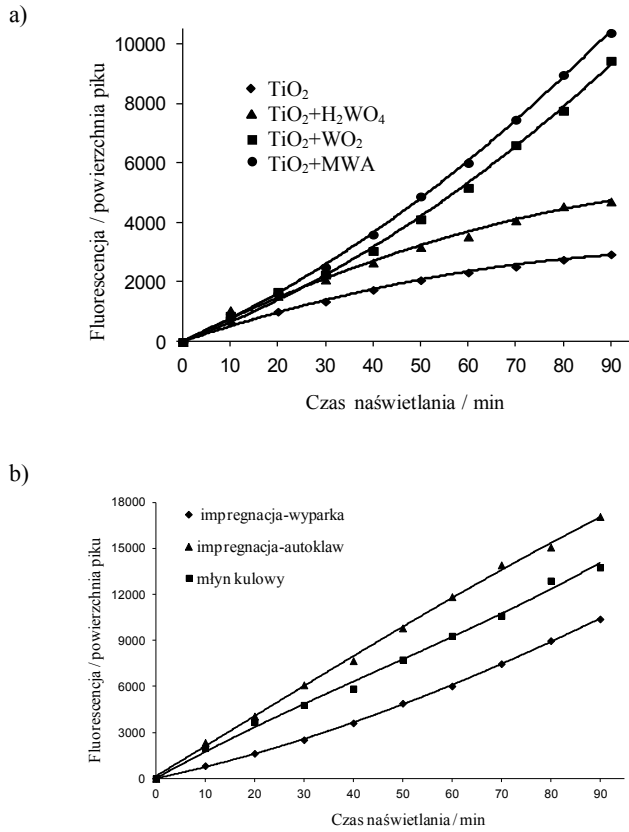
Temperatura kalcynacji (°C)	TiO ₂	TiO ₂ /WO ₃		
		Prekursor wolframowy		
		H ₂ WO ₄	WO ₂	MWA
-	275	253	212	110
600	51	54	66	96

Impregnacja TiO₂ prekursorem wolframowym spowodowała redukcję powierzchni właściwej BET, w największym stopniu było to widoczne w przypadku zastosowania MWA. Kalcynacja próbek w 600 °C skutkowała drastycznym zmniejszeniem powierzchni właściwej BET na skutek wzrostu krystalitów anatazu oraz spiekania cząstek. W przypadku TiO₂/WO₃ spreparowanego z MWA kalcynacja tylko w nieznacznym stopniu obniżyła jego powierzchnię właściwą w porównaniu do stanu przed kalcynacją. Świadczy to o tym, że MWA został homogenicznie rozprowadzony na powierzchnię TiO₂, prowadząc do znacznej redukcji jego powierzchni właściwej BET, ale jednocześnie zapobiegał wzrostowi krystalitów i spiekaniu cząstek podczas kalcynacji.

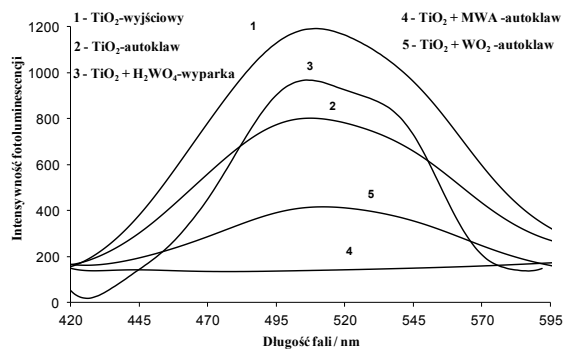
Na rys. 1 przedstawiono zdolność tworzenia rodników OH na powierzchni TiO₂ oraz TiO₂/WO₃ pod wpływem naświetlania promieniami z zakresu UV-Vis poprzez pomiar produktu hydroksylacji, 7-hydroksykumaryny. Metoda ta została szczegółowo opisana w innym artykule [11].

Modyfikacja TiO₂ za pomocą prekursora wolframowego spowodowała wzrost ilości i szybkości tworzenia rodników OH pod wpływem naświetlania promieniowaniem z zakresu UV-Vis. Największy wzrost ilości rodników zauważalny był w przypadku modyfikacji TiO₂ za pomocą MWA, a najlepszą metodą okazała się impregnacja w autoklawie.

Dla potwierdzenia zdolności separacji nośników ładunku w wyniku domieszkowania WO₃ do TiO₂ wykonano pomiary fotoluminescencji. Badania przeprowadzone były w temperaturze ciekłego azotu, fotokatalizatory wzbudzone były przy długości fali $\lambda = 330$ nm. Metoda ta została omówiona szerzej w poprzedniej pracy [11]. Zarejestrowane widma emisyjne przedstawiono na rys. 2.



Rys. 1. Tworzenie rodników OH w obecności fotokatalizatora i promieniowania UV-Vis, a) TiO_2 i TiO_2/WO_3 otrzymane z różnych prekursorów wolframowych w wyniku impregnacji w wyparce próżniowej; b) TiO_2/WO_3 otrzymany w wyniku modyfikacji TiO_2 za pomocą MWA w różnych metodach

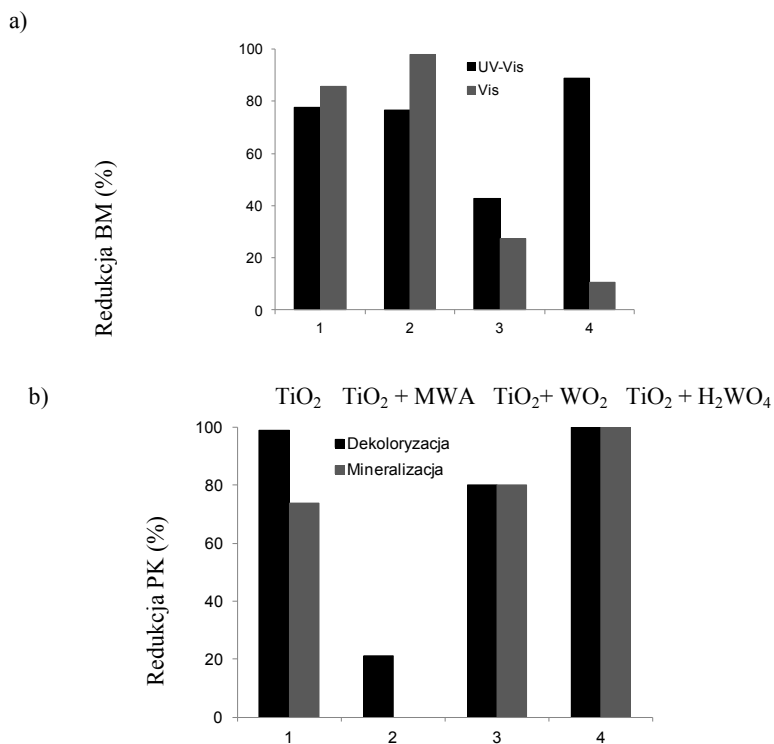


Rys. 2. Widma fotoluminescencji wzbudzonych fotokatalizatorów

Z przeprowadzonych badań wynika, że intensywność fotoluminescencji maleje dla TiO_2 domieszkowanego prekursorem wolframowym, co oznacza, że zmniejsza się zdolność do rekombinacji nośników ładunku. Sama modyfikacja TiO_2 za pomocą H_2O_2 w autoklawie poprawia jego zdolność do separacji nośników ładunku, jednakże efekt ten jest wyraźniejszy w przypadku domieszkowania MWA. Zatem, zarówno badania tworzenia rodników OH na powierzchni fotokatalizatorów jak i badania fotoluminescencji wzbudzonych fotokatalizatorów potwierdziły, że modyfikacja TiO_2 za pomocą MWA w autoklawie daje najlepsze efekty separacji nośników ładunku, a tym samym poprawia zdolności fotokatalityczne TiO_2 .

4.2. FOTOKATALITYCZNY ROZKŁAD BARWNIKÓW Z UDZIAŁEM TiO_2 I TiO_2/WO_3

Na rys. 3 przedstawiono wyniki z adsorpcji i rozkładu Błękitu Metylenowego oraz Pąsu Kwasowego z udziałem TiO_2 oraz TiO_2/WO_3 otrzymanych w wyniku impregnacji TiO_2 różnymi prekursorami wolframowymi w autoklawie.



Rys. 3. Rozkład fotokatalityczny barwników z udziałem TiO_2 i TiO_2/WO_3 otrzymanych w wyniku impregnacji w autoklawie, a) BM pod wpływem UV-Vis i Vis, b) PK pod wpływem Vis

Rozkład BM pod wpływem promieniowania UV-Vis przebiegał najskuteczniej z udziałem fotokatalizatora TiO_2/WO_3 modyfikowanego H_2WO_4 , natomiast pod wpływem promieniowania widzialnego z udziałem TiO_2/WO_3 modyfikowanego MWA. Warto zaznaczyć, że proces wstępnej adsorpcji BM na fotokatalizatorach wykazał, że BM adsorbował się w dużej ilości (około 34%) na powierzchni TiO_2/WO_3 modyfikowanego MWA, a na pozostałych fotokatalizatorach poniżej 1%. Odwrotnie było w przypadku adsorpcji PK, ponieważ PK adsorbował się w znacznej ilości na powierzchni TiO_2 (35%) oraz TiO_2 modyfikowanego H_2WO_4 (33%) podczas, gdy w przypadku modyfikacji TiO_2 za pomocą WO_2 oraz MWA adsorpcja ta zmalała odpowiednio do 16 i 0%. Wyniki rozkładu PK pod wpływem promieniowania widzialnego wykazały, że jakkolwiek TiO_2 oraz TiO_2 modyfikowany H_2WO_4 osiągnęły 100% redukcję PK w roztworze, to stopień mineralizacji PK był znacznie większy w przypadku modyfikowanego TiO_2 . Podsumowując można stwierdzić, że w wyniku modyfikacji TiO_2 za pomocą związków wolframu osiąga się poprawę aktywności fotokatalitycznej TiO_2 , w szczególności pod wpływem promieniowania widzialnego. Za proces ten odpowiedzialna jest poprawa separacji nośników ładunku, a także adsorpcja barwnika na powierzchni fotokatalizatora.

5. WNIOSKI

Przedstawione badania modyfikacji TiO_2 w kierunku otrzymania TiO_2/WO_3 wykazały, że następuje poprawa aktywności fotokatalitycznej TiO_2 w wyniku zwiększenia zdolności TiO_2 do separacji nośników ładunku. Największy efekt separacji nośników ładunku otrzymuje się w przypadku modyfikacji TiO_2 w metodzie impregnacji meta-wolframianem amonu w autoklawie. Zwiększona separacja nośników ładunku jest efektem zmiany potencjału elektrokinetycznego powierzchni cząstek. Kwasowy charakter powierzchni zmodyfikowanego TiO_2 powoduje szybszą migrację dziur elektronowych do powierzchni TiO_2 i zwiększa wydajność kwantową reakcji fotokatalitycznych zachodzących na jego powierzchni. Zatem dziury elektronowe mogą skuteczniej przereagować z zaadsorbowanymi cząsteczkami wody tworząc reaktywne rodniki hydroksylowe lub też mogą brać udział w reakcjach utleniania związków organicznych zaadsorbowanych na powierzchni fotokatalizatora. Dzięki zdolnościom WO_3 do absorpcji promieniowania widzialnego i mniejszej energii pasma wzbronionego w porównaniu z TiO_2 można otrzymać efekt zwiększonej aktywności fotokatalitycznej TiO_2/WO_3 pod wpływem promieniowania widzialnego. Jednakże w tym przypadku związki organiczne muszą adsorbować się na powierzchni fotokatalizatora. Adsorpcja związków organicznych na powierzchni TiO_2/WO_3 uwarunkowana jest powinowactwem elektronowym tych związków do powierzchni. Biorąc pod uwagę potencjał elektrokinetyczny powierzchni cząstek TiO_2/WO_3 można stwierdzić, że związki

o charakterze kationowym będą adsorbowały się lepiej niż związki anionowe. Zatem w wyniku modyfikacji TiO_2 za pomocą WO_3 można otrzymać efekt poprawy aktywności fotokatalitycznej TiO_2 pod wpływem promieniowania UV, natomiast pod wpływem promieniowania widzialnego dla wybranych związków organicznych o dużym powinowactwie elektronowym do powierzchni TiO_2/WO_3 .

LITERATURA

- [1] KWON Y.T., SONG K.Y., LEE W.I., CHOI G.J., DO Y.R., *Photocatalytic behavior of WO_3 -loaded TiO_2 in an oxidation reaction*, J. Catal., 2000, Vol. 191, No. 1, 192-199.
- [2] LI X. Z., LI F. B., YANG C. L., GE W. K., *Photocatalytic activity of WO_x - TiO_2 under visible light irradiation*, Photochem. Photobiol. A, 2001, Vol. 141, 209-217.
- [3] LIU K.-I., HSUEH Y.-C., SU C.-Y., PERNG T.-P., *Photoelectrochemical application of mesoporous TiO_2/WO_3 nanohoneycomb prepared by sol-gel method*, International Journal of Hydrogen Energy, 2013, Vol. 38, 7750-7755.
- [4] LV K., QING X., LI W., CHEN Q., *Synthesis and photo-degradation application of WO_3/TiO_2 hollow spheres*, J. Hazard. Mater., 2011, Vol. 189, No. 1-2, 329-335.
- [5] RIBONI F., BETTINI L. G., BAHNEMANN D. W., SELLI E., *WO_3 - TiO_2 vs. TiO_2 photocatalysts: effect of the W precursor and amount on the photocatalytic activity of mixed oxides*, Catal. Today, 2013, Vol. 209, 28-34.
- [6] SAEPURAHMAN; ABDULLAH, M.A.; CHONG, F.K. *Preparation and characterization of tungsten-loaded titanium dioxide photocatalyst for enhanced dye degradation*, J. Hazard. Mater. 2010, Vol. 176, No. 1-3, 451-458.
- [7] SAJJAD A. K. L., SHAMAILA S., TIAN B., CHEN F., ZHANG J., *Comparative studies of operational parameters of degradation of azo dyes in visible light by highly efficient WO_x/TiO_2 photocatalyst*, J. Hazard. Mater., 2010, Vol. 177, No. 1-3, 781-791.
- [8] SHIFU C., LEI C., SHEN G., GENGYU C., *The preparation of coupled WO_3/TiO_2 photocatalyst by ball milling*, Powd. Techn., 2005, Vol. 160, No. 3, 198-202.
- [9] SMITH W., WOLCOTT A., FITZMORIS R. C., ZHANG J. Z., ZHAO Y., *Quasi-core-shell TiO_2/WO_3 and WO_3/TiO_2 nanorod arrays fabricated by glancing angle deposition for solar water splitting*, J. Mater. Chem., 2011, Vol. 21, No. 29, 10792-10800.
- [10] SU D., WANG J., TANG Y., LIU C., LIU L., HAN X., *Constructing WO_3/TiO_2 composite structure towards sufficient use of solar energy*, Chem. Commun., 2011, Vol. 47, No. 14, 4231-4233.
- [11] TRYBA B., PISZCZ M., TSUMURA T., TOYODA M., MORAWSKI A. W., *Activity of TiO_2 photocatalyst modified with H_2WO_4 for degradation of organic compounds in water*, J. Adv. Oxid. Technol., 2012, Vol. 15, No. 1, 9-20.

DOPING WO_3 TO TiO_2 TOWARDS IMPROVEMENT OF ITS PHOTOCATALYTIC PROPERTIES

Commercial produced TiO_2 of anatase structure was modified by different tungsten compounds in order to obtain TiO_2/WO_3 photocatalyst. It was proved that doping WO_3 to TiO_2 causes enhancement of its photocatalytic activity through the improvement of charge separation of free carriers generated during photoexcitation of TiO_2 . This effect can be achieved by homogeneous covering of TiO_2 particles by fraction of WO_3 , which changes their electrokinetic potential from basic onto acid. As a result the migration of holes to the surface of TiO_2 goes faster and their recombination with electrons is inhibited. Thanks to

that the quantum yield of photocatalytic reactions to the reactive radicals is increased and degradation of organic compounds present in the aqueous solutions proceeds with higher rate. It was proved, that this homogeneous distribution of WO₃ particles on the surface of TiO₂ could be obtained by wet impregnation method, and the ammonium metatungstate was the most efficient precursor responsible for high improvement of charge separation.

Agnieszka URBANOWSKA*, Małgorzata KABSCH-KORBUTOWICZ*

WTÓRNE ZANIECZYSZCZENIE WODY W PROCESIE WYMIANY JONOWEJ STOSOWANEJ DO USUWANIA NATURALNYCH SUBSTANCJI ORGANICZNYCH

Proces wymiany jonowej, stosowany od wielu lat do usuwania z wody przede wszystkim składników mineralnych, znajduje obecnie także zastosowanie do usuwania makrocząsteczek organicznych z wody przeznaczonej do spożycia. Wynika to z faktu, że znaczna część naturalnych substancji organicznych ma charakter makroanionów, toteż mogą być one usuwane na żywicach anionowymiennych. Także frakcja związków organicznych pozbawiona ładunku elektrycznego może zostać usunięta z wody w wyniku adsorpcji na jonitach. W badaniach określono przydatność różnych żywic anionowymiennych do usuwania związków organicznych z wody oraz skuteczność sedymentacji testowanych żywic. Uzyskane wyniki badań pokazały, że proces wymiany jonowej może być skutecznie wykorzystywany do usuwania naturalnych substancji organicznych z roztworów wodnych. Najbardziej skuteczną spośród badanych żywic okazała się makroporowata żywica MIEX[®]. Stwierdzono również, że oczyszczanie wody w procesie wymiany jonowej powoduje przedostawanie się do oczyszczonej wody drobnych frakcji żywicy, które nie podlegają sedymentacji.

1. WSTĘP

Woda jest jednym z najcenniejszych związków chemicznych na Ziemi. Z uwagi na zmieniający się klimat oraz wzrost stopnia zanieczyszczenia tego komponentu środowiska, zasoby wody, zwłaszcza wody słodkiej, są cały czas szacowane i prognozowane. Woda warunkuje życie na Ziemi i jest powszechnie wykorzystywana we wszystkich gałęziach gospodarki. Aby można ją było bezpiecznie użytkować, ujmowana ze źródła woda powinna być poddawana oczyszczaniu tak, aby spełniała odpowiednie

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Zakład Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, agnieszka.urbanowska@pwr.edu.pl

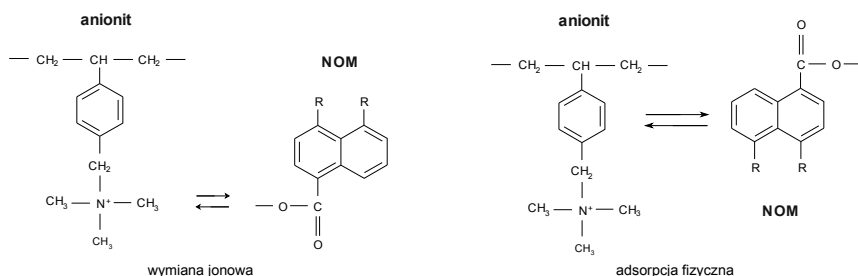
normy. W zależności od przeznaczenia wody (cele wodociągowe, spożywcze, chłodnicze, kotłowe itd.) oraz od stopnia jej zanieczyszczenia stosuje się odpowiednie procesy oczyszczania. Ich wybór uzależniony jest także od kosztów procesu.

Wody naturalne, będące źródłem wody surowej dla układów technologicznych zakładów oczyszczania wody, zawierają liczne zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne. Do zanieczyszczeń występujących najczęściej w wodach powierzchniowych można zaliczyć naturalne substancje organiczne (NOM), a wśród nich głównie substancje humusowe, fenole, tłuszcze, sterole, cukry, węglowodory, aminokwasy i in. Usuwanie naturalnych rozpuszczonych substancji organicznych jest bardzo ważne, m. in. ze względu na zmniejszenie ryzyka powstawania ubocznych produktów dezynfekcji podczas chlorowania wód naturalnych. Zawartość związków organicznych w wodach powoduje także wzrost kosztów oczyszczania wody w wyniku konieczności stosowania dużych dawek chemikaliów, w tym koagulantów i środków dezynfekujących [9]. Ponadto, NOM przyczyniają się do zmniejszenia efektywności niektórych procesów oczyszczania wody, poprzez blokowanie powierzchni membran oraz wymienniczy jonowych. Z kolei, w sieci dystrybucji wody substancje organiczne przyczyniają się do rozwoju mikroorganizmów [6]. Z uwagi na stale rosnące wymagania dotyczące jakości wody do spożycia, skuteczne usuwanie z wody naturalnych substancji organicznych wymaga udoskonalenia istniejących i opracowania nowych metod oczyszczania wody [1, 11, 15].

Do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody najczęściej stosuje się procesy koagulacji oraz adsorpcji i/lub utleniania chemicznego. Ze względu na zróżnicowane właściwości poszczególnych frakcji substancji organicznych, skuteczność ich usuwania przy użyciu tych procesów jest bardzo zróżnicowana [8, 10, 13]. Koagulacja pozwala na usunięcie związków o dużej masie cząsteczkowej, podczas gdy w procesie adsorpcji preferencyjnie usuwane są frakcje małocząsteczkowe. Zastosowanie utleniania chemicznego może zaś skutkować powstaniem ubocznych produktów, spośród których część charakteryzuje się silnymi właściwościami kancerogennymi. Alternatywą dla klasycznych procesów może być proces wymiany jonowej z użyciem syntetycznych żywic jonowymiennych.

Pierwsze prace nad zastosowaniem żywic anionowymiennych do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody podjęto pod koniec lat 70. XX wieku [2]. Możliwość zastosowania żywic jonowymiennych do tego celu wynika z faktu, iż znaczna grupa makrocząstek organicznych występujących w wodach ma charakter jonowy. W odczynie obojętnym związki humusowe zachowują się jak ujemnie naładowane koloidy lub anionowe polielektrolity [3]. Źródłem ujemnych ładunków tych związków są przede wszystkim grupy karboksylowe i fenolowe, z których jon wodorowy oddysocjowuje w miarę wzrostu wartości pH. Według danych literaturowych [4, 5], w procesie wymiany jonowej możliwe jest, skuteczniejsze niż ma to miejsce w przypadku konwencjonalnych procesów uzdatniania wody, usuwanie małocząsteczkowej frakcji NOM. Zastosowanie procesu wymiany jonowej pozwala wykorzy-

stać różne mechanizmy separacji związków organicznych. W warunkach, gdy makrocząsteczki organiczne są niezdysoncjowane lub w roztworach o dużej sile jonowej, o efekcie procesu oczyszczania decyduje fizyczna adsorpcja na żywicy, będąca rezultatem występowania sił van der Waalsa pomiędzy hydrofobowymi centrami makrocząsteczek organicznych i matrycą polimeru. Natomiast kiedy NOM występuje głównie w postaci makroanionów, o ich eliminacji decyduje zjawisko wymiany jonowej, wynikające z występowania oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy grupami jonowymi żywicy i grupami funkcyjnymi makrocząsteczek organicznych [14]. Oddziaływania te przedstawiono schematycznie na rysunku 1.



Rys. 1. Mechanizmy adsorpcji jonów organicznych na żywicach jonowymiennych [14]

Skuteczność usuwania naturalnych substancji organicznych z wody w procesie wymiany jonowej wynosi od 30 do 90% i zależy od wielu czynników związanych z parametrami oczyszczanej wody, właściwościami żywicy jonowymiennej oraz ze sposobem realizacji procesu [7].

Stosując proces wymiany jonowej w warunkach mieszania wody z żywicą należy mieć na uwadze niebezpieczeństwo wtórnego zanieczyszczenia wody przez żywice, których drobne frakcje, nawet po długich czasach sedymentacji, mogą pozostawać w wodzie. Jest to o tyle istotne, że żywice jonowymienne są wytwarzane z materiałów polimerowych, których ewentualny szkodliwy wpływ na zdrowie konsumentów nie został wykluczony.

W związku z powyższym przeprowadzono badania mające na celu określenie przydatności różnych żywic jonowymiennych do usuwania związków organicznych z wody oraz wyznaczenie skuteczności sedymentacji testowanych żywic.

2. MATERIAŁY I METODY BADAWCZE

Badania przeprowadzono dla wody z rzeki Odry, dla której intensywność barwy wynosiła 21,2 g Pt/m³, absorbancja UV 254 nm 0,131 cm⁻¹, a stężenie ogólnego węgla organicznego 4,8 g C/m³.

Proces wymiany jonowej prowadzono przy użyciu 4 żywic anionowymiennych, których charakterystykę przedstawiono w tabeli 1 i 2.

Tabela 1. Charakterystyka żywic anionowymiennych [12, 16, 17, 18]

Nazwa żywicy	Rodzaj żywicy	Struktura polimeru	Grupy funkcyjne	Pojemność jonowymien- na		Wielkość cząstek, mm
				Wg pro- ducenta	Wg badań własnych	
Purolite A100	słabo zasadowa	polistyrenowa makroporowata	$R-N(CH_3)_2$	1,3 val/dm ³	0,885 mol/dm ³	0,60 - 0,85
Purolite A200	silnie zasadowa typ II	polistyrenowa żelowa	$R(CH_3)_2(C_2H_4OH)N^+$	1,3 val/dm ³	1,040 mol/dm ³	0,60 - 0,85
Purolite A400	silnie zasadowa typ I	polistyrenowa żelowa	$R-N^+(CH_3)_3$	1,3 val/dm ³	1,040 mol/dm ³	0,60 - 0,85
MIEX®	silnie zasadowa typ I	poliakrylowa makroporowata	$R_4-N^+(CH_3)_3$	0,52 val/dm ³	0,400 mol/dm ³	0,15 - 0,18

Tabela 2. Właściwości żywic anionowymiennych [16, 17, 18]

Nazwa żywicy	Ciężar nasypowy, g/dm ³	Ciężar właściwy (forma wilgotna), g/cm ³	Zakres pH	Zawartość wody, %
Purolite A100	660	1,04	0 - 14 (trwałość) 0 - 9 (praca)	53 - 60
Purolite A200	680 - 700	1,08	0 - 14 (trwałość) 0 - 12 (praca)	45 - 54
Purolite A400	680 - 695	1,08	0 - 14 (trwałość) 0 - 12 (praca)	48 - 54

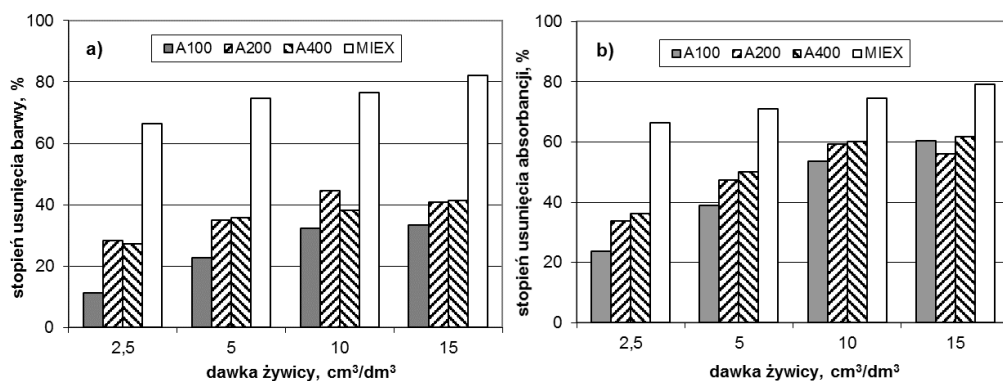
Ziarna żywic żelowych (A200, A400) są przezroczyste o barwie od jasno-żółtej do bursztynowej. Ziarna żywicy makroporowatej A100 są nieprzezroczyste i białe, natomiast żywicy makroporowatej MIEX® są białe.

Oczyszczanie wody w procesie wymiany jonowej prowadzono dawkując do 1 dm³ wody z rzeki Odry odpowiednią ilość żywicy anionowymiennej. Próbę mieszano przez określony czas z intensywnością 135 obrotów/min, co zapewniało utrzymywanie żywicy w stanie zawieszonym. Czas kontaktu żywicy z badaną wodą mieścił się w przedziale od 5 do 60 min. Następnie próbę poddawano 30 min sedymentacji. Badania prowadzono dla dawek żywicy z przedziału od 2,5 do 15 cm³/dm³.

W badaniach nad określeniem stopnia wtórnego zanieczyszczenia wody przez nieusunięte frakcje żywicy jonowymiennej, wyznaczano zawartość zawiesin w wodzie po czasie sedymentacji zmieniającym się w przedziale od 5 do 60 min. Badania te przeprowadzono dla wody redestylowanej i dla wody rzecznej.

3. WYNIKI BADAŃ

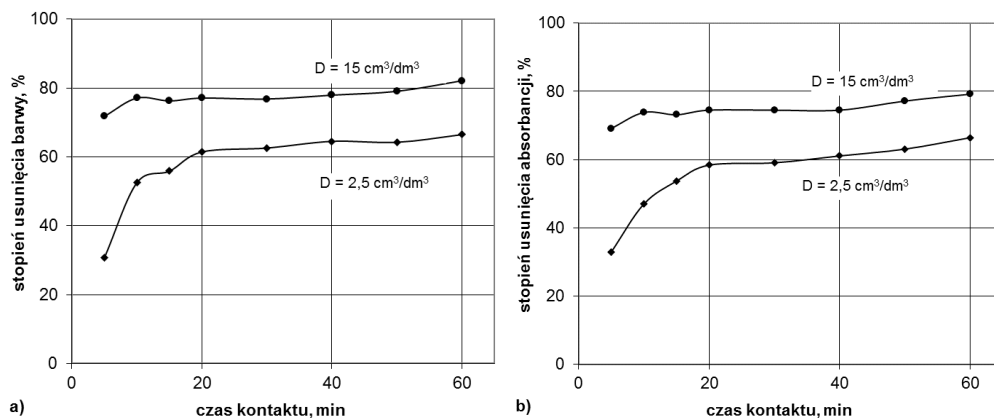
Przeprowadzone badania poświęcone ocenie przydatności procesu wymiany jonowej do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody pozwoliły określić wpływ dawki żywicy oraz czasu jej kontaktu z mikrozanieczyszczeniami na skuteczność oczyszczania wody. Analizując przedstawione na rysunku 2 wyniki badań można stwierdzić, że już zastosowanie najniższej z badanych dawek ($2,5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$) spowodowało zmniejszenie intensywności barwy o około 25–28%, w przypadku żywicy A200 i A400, oraz o 67% w przypadku żywicy MIEX[®]. Analogiczne rezultaty otrzymano dla absorbancji: dla żywicy A200 i A400 uzyskano ok. 34–40% usunięcie substancji organicznych zawierających w swojej strukturze pierścienie aromatyczne lub wiązania podwójne, zaś dla żywicy MIEX[®] - 66,5%. Zaobserwowano także, iż zwiększenie dawki żywicy dodawanej do oczyszczanej wody powodowało zwiększenie stopnia usunięcia makrocząsteczek organicznych, których stężenie określano poprzez pomiar barwy i absorbancji. Zastosowanie najwyższej z badanych dawek żywicy ($15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$) pozwoliło na uzyskanie najlepszych rezultatów usuwania naturalnych substancji organicznych z wody z rzeki Odry. Uzyskane wyniki badań pokazują, że najbardziej skuteczną spośród testowanych żywic okazała się żywica MIEX[®], która umożliwia, przy dawce $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, obniżenie intensywności barwy i absorbancji odpowiednio o 82% i 79%. Natomiast żywica A100 okazała się najmniej skuteczną spośród badanych żywic.



Rys. 2. Stopień zmniejszenia intensywności barwy (a) i absorbancji 254 nm (b) z wody w zależności od dawki i rodzaju żywicy przy czasie kontaktu $t = 60 \text{ min}$

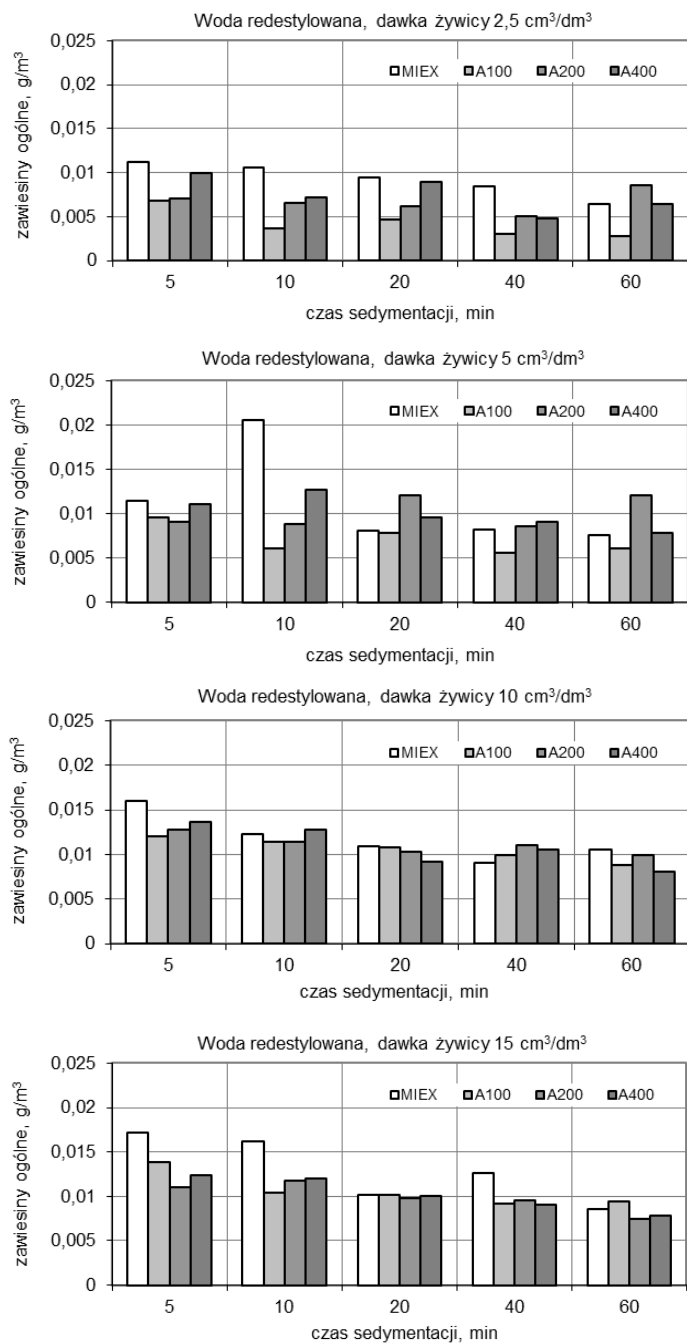
Wykazano także, że wzrost skuteczności oczyszczania wody następował przy wydłużaniu czasu kontaktu żywicy z makrozanieczyszczeniami organicznymi. Przykładowe wyniki dla żywicy MIEX[®] przedstawiono na rysunku 3. Zaobserwowano, że dla dawki żywicy $2,5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, po czasie kontaktu 5 min, stopień obniżenia intensywności

barwy wynosił 28%, zaś po czasie 60 min wzrósł do 66,5%. Analogicznie, stopień zmniejszenia wartości absorbancji wynosił 34% przy czasie kontaktu 5 min oraz 66,4% przy czasie 60 min. Stwierdzono, że optymalny czas mieszania żywicy z oczyszczaną wodą wynosił 20 min, zaś wydłużenie czasu kontaktu powodowało tylko nieznaczny wzrost skuteczności oczyszczania wody. Efekt ten zaobserwowano w przypadku wszystkich badanych żywic, w odniesieniu zarówno do intensywności barwy, jak i absorbancji UV 254 nm.

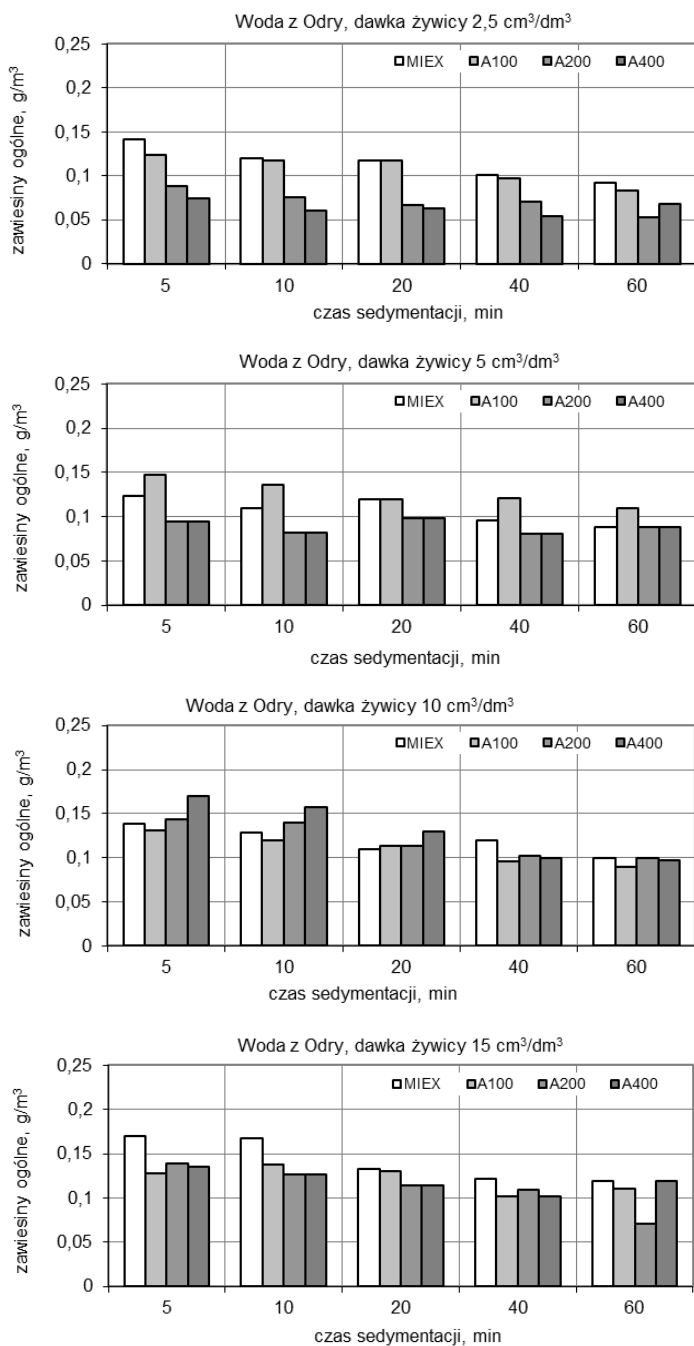


Rys. 3. Wpływ czasu kontaktu i dawki żywicy MIEX[®] na skuteczność obniżania intensywności barwy (a) i absorbancji 254 nm (b)

Przeprowadzone badania nad oceną skuteczności sedymentacji testowanych żywic wykazały, że oczyszczanie wody w procesie wymiany jonowej realizowanej w warunkach mieszania wody z żywicą, powoduje przedostawanie się do oczyszczonej wody drobnych frakcji żywicy, które nie podlegają sedymentacji (rysunek 4 i 5). Pewnym zaskoczeniem było to, że największą ilość pozostałego w roztworze jonitu stwierdzono dla żywicy MIEX[®]. Pomimo tego, że żywica ta posiada mikromagnesy wbudowane w swoją strukturę, co powinno ułatwiać aglomerację ziaren i tym samym zwiększać skuteczność sedymentacji, to i tak charakteryzowała się ona najgorszymi właściwościami sedymentacyjnymi spośród badanych żywic. Wy tłumaczeniem tego zjawiska może być fakt, że do badań używana była żywica wielokrotnie regenerowana, której ziarna, w wyniku naturalnego zużycia, ulegały ścieraniu, a powstające drobiny, nawet po aglomeracji, były bardzo lekkie.



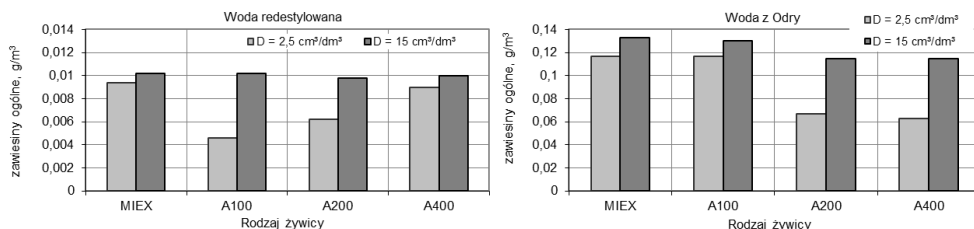
Rys. 4. Wpływ czasu sedymentacji na zawartość zawiesin ogólnych w wodzie redestylowanej



Rys. 5. Wpływ czasu sedymentacji na zawartość zawiesin ogólnych w wodzie z rzeki Odry

W przypadku wody z rzeki Odry lepszymi właściwościami sedymentacyjnymi charakteryzowały się żywice A200 i A400, niż żywice MIEX[®] i A100. Natomiast w przypadku wody redestylowanej najlepsze właściwości sedymentacyjne stwierdzono dla żywicy A100. Stwierdzono również, że nie tylko rodzaj żywicy, ale i jej dawka decydowała o ilości żywicy pozostałej w roztworze po sedymentacji. Wraz ze wzrostem ilości dodawanego do wody jonitu, obserwowano wzrost wtórnego zanieczyszczenia wody pozostałościami żywicy jonowymiennej. Ważnym parametrem był także czas sedymentacji żywicy w badanym roztworze. Zaobserwowano, że sedymentacja prowadzona przez dłuższy czas niż 20–30 min nie przekłada się na poprawę jakości wody, ze względu na zawartość żywicy jonowymiennej. Stąd też, w dalszych badaniach założono 30 min czas sedymentacji po procesie wymiany jonowej.

Przedstawione na rysunku 6 porównanie zawartości zawiesin w wodzie redestylowanej oraz wodzie z rzeki Odry po 30 min sedymentacji wskazuje, że w warunkach naturalnych o końcowej zawartości zawiesin decyduje ich ilość wynikająca z jakości ujmowanej wody. Jednakże wobec potencjalnego szkodliwego wpływu polimerów na zdrowie ludzi, problemu wtórnego zanieczyszczenia wody przez frakcje żywicy pozostałej w roztworze po procesie wymiany jonowej nie można bagatelizować.



Rys. 6. Porównanie zawartości zawiesin w wodzie redestylowanej i w wodzie rzecznej po 30 min sedymentacji

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały, że proces wymiany jonowej może być skutecznie wykorzystany do usuwania naturalnych substancji organicznych z roztworów wodnych. O skuteczności procesu decydują takie parametry, jak rodzaj użytej żywicy jonowymiennej, jej dawka oraz czas kontaktu makrocząsteczek organicznych z żywicą. Wraz ze wzrostem dawki żywicy oraz czasu kontaktu zaobserwowano poprawę jakości oczyszczanej wody. Najbardziej skuteczną spośród badanych żywic okazała się być makroporowata żywica MIEX[®]. Stwierdzono również, że oczyszczanie wody w procesie wymiany jonowej powoduje przedostanie się do oczyszczonej wody drob-

nych frakcji żywicy, które nie podlegają sedymentacji. Wzrost wtórnego zanieczyszczenia wody można zaobserwować wraz ze rosnącą dawką żywicy. Zaobserwowano także, że sedymentacja prowadzona przez czas dłuższy niż 20–30 minut nie przekłada się na poprawę jakości wody ze względu na zawartość żywicy jonowymiennej.

LITERATURA

- [1] AMBASHTA M., SILLANPAA M., *Water purification using magnetic assistance: a review*, Journal of Hazardous Materials, 2010, Vol. 180, Iss. 1-3, 38-49.
- [2] ANDERSON C. T., MAIER W. J., *Trace organics removal by anion exchange resins*, Journal AWWA, 1979, Vol. 71, No. 5, 278-283.
- [3] BOLTO B., DIXON D., ELDRIDGE R., *Removal of natural organic matter by ion exchange*, Water Research, 2002, Vol. 36, 5057-5065.
- [4] BOLTO B., DIXON D., ELDRIDGE R., KING S., *Removal of THM precursors by coagulation or ion exchange*, Water Research, 2002, Vol. 36, 5066-5073.
- [5] CROUE J-P., VIOLLAEU D., BODAIRE C., LEGUBE B., *Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange resin*, Water Science & Technology, 1999, Vol. 40, No. 9, 207-214.
- [6] HUGUES H., HERVE G., HERVE S., CROUE J-P., *Natural organic matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activated carbon (PAC)*, Water Research, 2008, Vol. 42, Iss. 6-7, 1635-1643.
- [7] HUMBERT H., GALLARD H., SUTY H., CROUE J-P., *Performance of selected anion exchange resins for the treatment of high DOC content surface water*, Water Research, 2005, Vol. 39, 1699-1708.
- [8] KIM H. C., YU M. J., *Characterization of natural organic matter in conventional water treatment process for selection of treatment processes focused on DBPs control*, Water Research, 2005, Vol. 39, No. 19, pp. 4779-4789.
- [9] MATILAINEN A., SILLANPAA M., *Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes*, Chemosphere, 2010, Vol. 80, No. 4, 351-365.
- [10] ØDEGAARD H., ØSTERHUS S., MELIN E., EIKEBROKK B., *NOM removal technologies – Norwegian experiences*, Drinking Water Engineering and Science, 2010, Vol. 3, 1-9.
- [11] SHANNON M. A., BOHN P. W., ELIMELECH M., GEORGIADIS J. G., MARINAS B. J., MAYES A. M., *Science and technology for water purification in the coming decades*, Nature, 2008, 452, 301-310.
- [12] SLUNJSKI M., BOURKE M., O'LEARY B., *MIEX[®] DOC process for removal of humics in water treatment*, 2000, <http://www.miexresin.com/files/publishedPapers/ProcessIHSSAUS99.pdf>
- [13] ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., WOLSKA M., *Skuteczność procesów oczyszczania wody powierzchniowej w usuwaniu biodegradowalnych substancji organicznych*, Ochrona Środowiska, 2011, Vol. 33, No. 4, 77-80.
- [14] TAN Y., KILDUFF J. E., *Factors affecting selectivity during dissolved organic matter removal by anion-exchange resins*, Water Research, 2007, Vol. 41, 4211-4221.
- [15] VILHUNEN S. H., SILLANPAA M., *Ultraviolet light emitting diodes and hydrogen peroxide in the photodegradation of aqueous phenol*, Journal of Hazardous Materials, 2009, Vol. 161, No. 2-3, 1530-1534.
- [16] A-100 Anion Exchange Resin Weak Base Macroporous, Technical Data, http://www.purolite.com/Customized/CustomizedControls/Products/Resources/rid_50.pdf

- [17] A-400 Strong-Base Type I Anion Exchange Resin, Technical Data,
http://www.purolite.com/Customized/CustomizedControls/Products/Resources/rid_53.pdf
- [18] <http://www.purolite.com/default.aspx?RelId=606285&ProductID=234>

Stypendium współfinansowane przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

SECONDARY WATER CONTAMINATION IN NATURAL ORGANIC MATTER SEPARATION USING ION EXCHANGE PROCESS

Ion exchange, commonly applied in inorganic compounds separation for many years, has been recently found useful for organic macromolecule removal in potable water production. This is due to the fact that most of the natural organic substances show properties of macroions and therefore they may be removed with the use of anion exchange resins. Also, the fraction of organic compounds with no electric charge may be removed from water via adsorption resin grains. In this research usability of various anion exchange resins in natural organic matter removal from water as well as resin sedimentation efficiency were evaluated. The results have shown that ion exchange could be efficiently applied in natural organic matter removal from water. The research revealed MIEX[®] resin to be the most effective. It was also found that water treatment using ion exchange poses risk of getting small resin particles across sedimentation into treated water.

Marcin WADOWIKOWSKI*

WSKAŹNIKOWA OCENA STRUKTURY OPADÓW ATMOSFERYCZNYCH W ZLEWNI RZECZNEJ WIDAWY

Niniejsza praca dotyczy wskaźnikowej oceny struktury opadów atmosferycznych na obszarze zlewni Widawy. Analizie poddano sumy dobowe opadów atmosferycznych rejestrowane na dwóch stacjach pomiarowych Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej – Państwowego Instytutu Badawczego we Wrocławiu (Namysłów i Chełstów) oraz w Obserwatorium Agro- Hydrometeorologicznym Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu (Wrocław – Swojec). Materiał źródłowy stanowiły archiwalne dane pomiarowe, z trzech stacji, obejmujące lata 1961-2010. W oparciu o przyjęte wskaźniki, wykazano zróżnicowanie czasowe i przestrzenne opadów w zlewni Widawy. W przebiegach wieloletnich widoczna jest malejąca tendencja zmian, jednak nieistotna statystycznie. Najwyższe sumy opadów przypadają na lipiec i sierpień, natomiast najczęściej występują zdarzenia opadowe do 10 mm. Ciągi opadów ze stacji opadowych są porównywalne, przy czym Wrocław-Swojec i Namysłów rejestrowały zbliżone wartości, a stacja w Chełstowie notowała opady wyższe nawet do 30%. Odchylenia od normy wieloletniej na wszystkich stacjach nie przekraczały 50%.

1. WPROWADZENIE

Opady atmosferyczne, pomimo niskiego udziału procentowego w obiegu wody na Ziemi, są jednym z integralnych elementów, które prowadzą do powstania odpływu powierzchniowego z kontynentu do oceanu i mają decydujące znaczenie w procesach kształtowania środowiska naturalnego [1, 2, 10]. Informacja o opadach atmosferycznych w ujęciu lokalnym jakim są poszczególne państwa, regiony geograficzne czy wododziały i zlewnie rzeczne, są istotne z punktu widzenia zapewnienia bezpieczeństwa ludzi i ich mienia (możliwość wystąpienia powodzi czy susz), jak również w celu maksymalnego wykorzystania danego obszaru na potrzeby przemysłu, rolnictwa i eksploatacji infrastruktury związanej z życiem i aktywnością człowieka. Poja-

* Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej - PIB Oddział we Wrocławiu

wienie się ekstremów opadowych, z matematycznego punktu widzenia, rozumianych jako wystąpienie wartości minimalnych i maksymalnych, jest szczególnie ważne w badaniach nad strukturą czasową i przestrzenną na danym obszarze. W Polsce wspomnianych analiz dokonuje się w oparciu o rozległą sieć pomiarową ale również w pomiarowych stacjach reprezentatywnych dla danego obszaru, np. zlewni rzeki, na podstawie danych punktowych [5, 14, 31, 32, 38]. Badania nad opadami atmosferycznymi z wykorzystaniem różnorodnych wskaźników, tj. wartości średnie i maksymalne sum dekadowych, miesięcznych i sezonowych, liczba dni z opadem, częstość występowania opadów poszczególnych przedziałach wysokości opadu oraz wskaźnik zmienności względnej odnoszący się do normy wieloletniej, podejmowane były w pracach bardzo zróżnicowanej grupy specjalistów dziedzin takich jak: meteorologia i klimatologia [5, 8, 10, 14, 16, 18, 19, 23], hydrologia [2, 20, 26, 27, 28, 33, 37], agrometeorologia [6, 25, 30], a nawet inżynieria środowiska [11, 12, 13, 15, 17] czy statystyka matematyczna, bez której zapewne wykonanie podstawowych analiz nie byłoby możliwe [7, 9, 22, 35].

Ocena wieloletnich ciągów pomiarowych, szczególnie w przypadku struktury przestrzennej elementów meteorologicznych, wymaga przeprowadzenia weryfikacji jednorodności i kompletności ciągów danych. Metody wykonania takiej oceny są opisywane niezmiennie również z specjalistycznej literaturze problemowej [16, 22, 35, 36]. Dotychczasowe badania nad charakterystyką warunków opadowych w zlewni Widawy dotyczą kilkunastu ostatnich lat i można je znaleźć w pracach szczegółowych, zawierających analizy wykonane dla obszaru Widawy [4, 24, 38] oraz tych o ujęciu ogólnym, prezentujących wyniki dla całego kraju [3, 14, 21, 29, 34].

W niniejszej pracy została przedstawiona wskaźnikowa ocena struktury opadów atmosferycznych oraz tendencji zmian ekstremów na obszarze zlewni rzecznej Widawy, w oparciu o dostępną wiedzę i metody analityczne.

2. MATERIAŁ I METODY

Do badań wykorzystano wartości sum dobowych opadów atmosferycznych uzyskanych podczas punktowego pomiaru łącznie na trzech stacjach opadowych: Namysłów i Chelstów należących do Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej - PIB Oddziału we Wrocławiu oraz Wrocław-Swojec - Obserwatorium Agro-Hydrometeorologii Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu. Jednorodną zbiorowość statystyczną stanowiło wielolecie za okres 1961-2010. Do oceny homogeniczności ciągów pomiarowych wykorzystano metody: różnic sum rocznych, ilorazów sum rocznych opisaną przez Pruchnickiego i Miętusa [16, 22] oraz metodę korelacji podwójnej krzywej sumowej sum rocznych opisaną przez Węglarczyka [35]. Ocenę struktury oparto na wyznaczeniu podstawowych wskaźników służących do opracowa-

nia klimatologicznego, takich jak: średnie, minimalne i maksymalne wartości dekadowe, miesięczne, roczne w okresach letnich i zimowych; liczba dni opadowych oraz udział w ciągu roku i wielolecia; udział wartości wskazanych sum półrocznych w sumie rocznej wielolecia; częstość i udział występowania opadów atmosferycznych o zadanej wysokości; oraz wskaźnik względnego opadu – RPI od normy wieloletniej dla lat 1961-2010, wg Kaczorowskiej [8]. Dodatkowo wykonano analizę przebiegu niektórych wskaźników w okresie 30-leci klimatologicznych 1961-1990, 1971-2000 oraz 1981-2010, które ilustrują kształtowanie się trendu zmian.

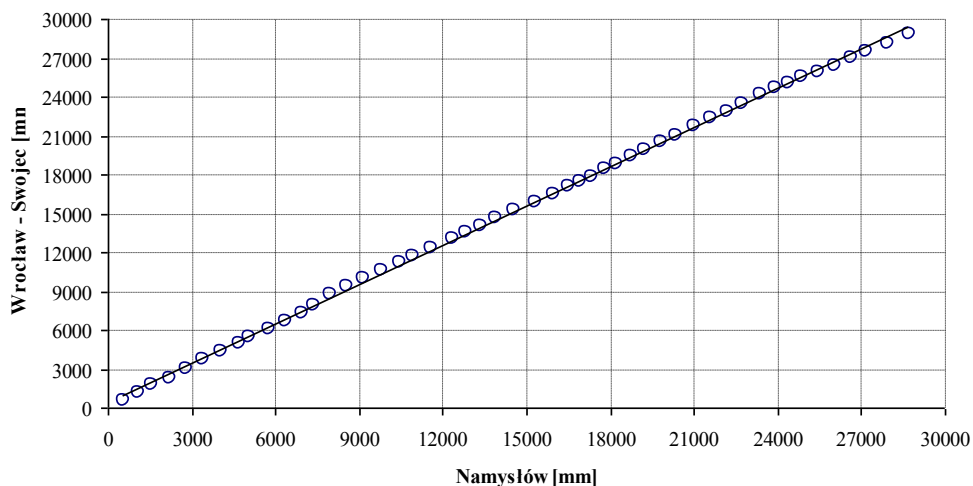
Na podstawie obliczonych wskaźników przedstawiono strukturę czasową i przestrzenną opadów atmosferycznych oraz wyznaczono trendy liniowe badanych szeregów czasowych, ilustrując tendencje zmian zarówno na przestrzeni wielolecia, jak również półroczy letnich i zimowych. Analiza parametrów regresji liniowej pozwoliła dokonać oceny istotności statystycznej obserwowanych zmian. W pracy podano również terminy, w których wystąpiły ekstremalne wartości wysokości opadów atmosferycznych, zaznaczając okresy i dni rekordowo wilgotne oraz wyjątkowo suche.

3. WIELOLETNIA ZMIENNOŚĆ OPADÓW ATMOSFERYCZNYCH

3.1. HOMOGENICZNOŚĆ CIĄGÓW POMIAROWYCH

W oparciu o przyjętą metodykę wykonano weryfikację ciągów danych pomiarowych pod względem jednorodności. Brak homogeniczności ciągu założono dla różnic pomiędzy badanymi wartościami na poziomie 50% - w metodzie różnic sum oraz 50% odchylenia od średniej iloczynów sum rocznych pomiędzy badanymi stacjami dla metody iloczynów. W metodzie podwójnej krzywej sumowej oceniano wartość współczynnika korelacji liniowej r , określającej poziom współzależności sum rocznych analizowanych punktów pomiarowych. Dla metody różnic sum, najmniejsza różnica suma rocznych wyniosła 0,3 mm i przypadła na rok 1971, natomiast największa wartość wyniosła 234,2 mm w roku 1974. W badanym pięćdziesięcioleciu największą grupę 74% różnic sum stanowią wartości z przedziału 10-100 mm, świadcząc tym samym o dużym zróżnicowaniu wartości sum rocznych w zlewni Widawy. Analiza zbioru, z wykorzystaniem metody iloczynów, wykazała zdecydowaną przewagę wartości bliskich lub równych jedności, co wskazuje o wyrównanym wystąpieniu lat ze zbliżoną wartością rocznej sumy opadów. Zanotowano również kilka przypadków iloczynów oscylujących wokół 30% odchylenia, co świadczy o lokalnym zróżnicowaniu sum w obrębie zlewni rzecznej. W metodzie podwójnej krzywej sumowej współczynniki korelacji liniowej dla zestawień Wrocław-Swojec - Namysłów; Wrocław-Swojec - Chelstów, wyniosły odpowiednio $r_{WS-N} = 0,99967$ oraz $r_{WS-C} = 0,99975$, co określa korelację jako prawie pełną. Uzyskane wyniki jednoznacznie wykazują, że

mimo lokalnego zróżnicowania rocznych sum opadów w obrębie zlewni Widawy, dane wieloletnie są jednorodne, a wyniki pomiarów stacji IMGW-PIB i UP we Wrocławiu, ze względu na przyjęcie jednorodnej metodyki pomiarowej są porównywalne.



Rys. 1. Korelacja zagregowanych sum rocznych ze stacji pomiarowych Wrocław-Swojec oraz Namysłów

3.2. WSKAŹNIKOWA STRUKTURA OPADÓW ATMOSERYCZNYCH

Sumy opadów atmosferycznych. W badanym 50-leciu wartości sum opadów atmosferycznych wykazały znaczne zróżnicowanie czasowe oraz nieznaczne zróżnicowane przestrzenne. Średnia roczna suma opadów dla poszczególnych stacji wynosiła: Wrocław-Swojec 573,5 mm, Namysłów 578 mm oraz znacznie odstający Chełstów 676,3 mm. Lata o największych wartościach sum rocznych to rok 2010 dla stacji Wrocław-Swojec (772,6 mm), rok 1974 dla stacji Namysłów (826,1 mm) oraz rok 1967 dla stacji Chełstów (896,6 mm). Najmniejsze sumy roczne przypadły na lata: 1969 dla Wrocławia-Swojca (390,2 mm) oraz 1989 dla Namysłowa (372,9 mm) i Chełstowa (408,1 mm). Wartości sum rocznych większych i mniejszych od średnich wieloletnich dla badanych stacji występowały niemal z taką samą częstością natomiast odchylenia standardowe dla sum rocznych wyniosły odpowiednio: 94,3 mm (Wrocław-Swojec), 97,4 mm (Namysłów) oraz 112,8 mm (Chełstów). W wieloleciu 1961-2010 najczęściej wystąpiły sumy roczne w zakresie 500-600 mm na stacji Wrocław-Swojec (42%), 500-600 mm i 600-700 mm dla stacji Namysłów (34% i 36%) oraz 700-800 mm dla stacji Chełstów (40%). Miesiące o największych sumach opadów atmosferycznych to: lipiec z sumą o wysokości 249,7 mm dla stacji Wrocław-Swojec (w roku 1997), 246,1 mm dla stacji Namysłów (rok 1997) oraz 257,3 mm dla

Chełstowa (w roku 1997). Najmniejsze wartości sum miesięcznych przypadły na: luty – 1,9 mm (Wrocław-Swojec, 1978), październik – 3,3 mm (Namysłów, 1965), kwiecień – 2,7 mm (Chełstów, 2007). Największy udział miesięcznej sumy opadów w roku dla badanego wielolecia przypadł na okresy: maj – sierpień stanowiąc od 10,5% do 14,7% rocznych opadów zarejestrowanych na stacji Wrocław-Swojec, od 11,1% do 14,7% w Namysłowie i od 10,0% do 13,4% w Chełstowie. Najniższy udział miesięcznej sumy opadów w roku w badanym okresie dla wszystkich stacji przypada na luty stanowiąc odpowiednio 4,5%, 4,9 % oraz 5,7%. Pozostałe miesiące kształtują roczną sumę w zakresie od 5 – 9%. Wyznaczone charakterystyki miesięcznych i rocznych sum opadów atmosferycznych w latach 1961-2010 zebrano w tabeli 1.

Tabela 1. Podstawowe statystyki miesięcznych i rocznych sum opadów atmosferycznych dla stacji Wrocław-Swojec, Namysłów oraz Chełstów w latach 1961-2010

Wrocław-Swojec													
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Rok
P_{sr} [mm]	29.3	25.9	32.3	37.7	60.3	68.9	84.1	72.5	45.9	38.7	43.2	34.7	573.5
σ_i [mm]	15.2	13.9	17.4	18.7	33.5	30.2	51.1	42.6	29.5	25.9	17.2	20.0	94.3
P_{min} [mm]	6.0	1.9	2.9	2.7	5.1	17.6	12.0	4.1	4.2	3.8	14.0	3.2	380.2
P_{max} [mm]	82.7	59.2	86.0	87.1	140.7	141.7	249.7	194.0	134.1	118.0	100.4	95.2	772.6
V_i [-]	51.9	53.7	53.9	49.6	55.6	43.8	60.8	58.8	64.3	66.9	39.8	57.6	16.4
N_i [-]	7.3	3.2	3.4	3.1	3.6	12.4	4.8	2.1	3.1	3.2	13.9	3.4	49.2
P%	5.1	4.5	5.6	6.6	10.5	12.0	14.7	12.6	8.0	6.7	7.5	6.1	100.0
Namysłów													
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Rok
P_{sr} [mm]	31.2	28.4	33.2	34.6	64.1	67.4	85.1	64.3	48.2	39.7	43.1	39.0	578.0
σ_i [mm]	18.8	13.6	18.1	16.8	33.2	28.7	45.8	31.3	28.0	29.9	17.7	19.2	97.4
P_{min} [mm]	7.3	5.4	8.3	6.6	17.1	13.3	10.9	18.0	10.9	3.3	16.1	4.7	372.9
P_{max} [mm]	116.7	54.8	95.9	85.2	163.8	121.0	246.1	201.7	122.0	143.5	100.3	108.0	826.1
V_i [-]	60.3	47.9	54.5	48.6	51.8	42.6	53.8	48.7	58.1	75.3	41.1	49.2	16.9
N_i [-]	6.3	9.9	8.7	7.7	10.4	11.0	4.4	8.9	8.9	2.3	16.1	4.4	45.1
P%	5.4	4.9	5.7	6.0	11.1	11.7	14.7	11.1	8.3	6.9	7.5	6.7	100.0
Chełstów													
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Rok
P_{sr} [mm]	41.5	38.6	42.1	41.2	67.4	74.1	90.5	78.2	51.8	44.9	54.2	51.7	676.3
σ_i [mm]	21.3	18.2	22.9	19.5	36.6	31.6	52.4	47.1	32.8	30.4	23.8	26.0	112.8
P_{min} [mm]	6.7	5.0	5.8	2.7	18.1	18.7	4.8	4.3	3.3	3.5	17.5	5.3	408.1
P_{max} [mm]	108.5	72.0	134.6	103.9	183.9	148.7	257.3	225.4	129.2	150.4	119.8	122.5	896.6
V_i [-]	51.3	47.2	54.4	47.3	54.3	42.6	57.9	60.2	63.3	67.7	43.9	50.3	16.7
N_i [-]	6.2	6.9	4.3	2.6	9.8	12.6	1.9	1.9	2.6	2.3	14.6	4.3	45.5
P%	6.1	5.7	6.2	6.1	10.0	11.0	13.4	11.6	7.7	6.6	8.0	7.6	100.0

Udział sum opadów półroczy zimowych i letnich w strukturze przebiegów wieloletnich wykazał niewielką przewagę półrocza ciepłego (V-X) na poziomie 64,6% dla stacji Wrocław-Swojec, 63,8% dla stacji Namysłów oraz 60,2% dla stacji Chelstów. Pomimo, iż przebiegi rocznych sum opadów atmosferycznych w analizowanym 50-leciu wykazują zróżnicowanie czasowe a w przypadku stacji Namysłów i Chelstów trend malejący, to zmiany te pozostają nieistotne statystycznie. Obserwowany znaczący przyrost sum opadów w ostatnim dziesięcioleciu (2000-2010) powoduje zmianę wartości wieloletniego trendu. W tabeli 2, oprócz zestawienia charakterystyk trendów liniowych przebiegów sum rocznych analizowanego okresu 50 lat, przedstawiono, dla porównania, charakterystyki trendów dla wielolecia 1961-2008 ilustrujące udział sum z lat 2009 i 2010 w kształtowaniu wieloletniej tendencji ciągu.

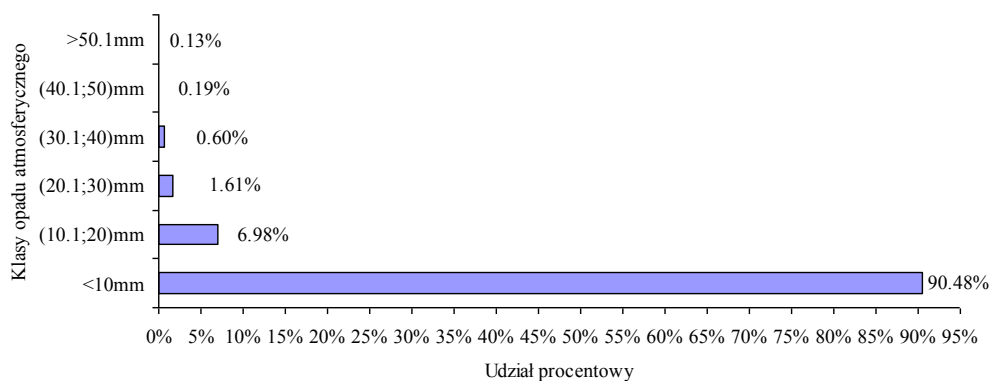
Tabela 2. Parametry trendów liniowych wieloletnich przebiegów rocznych sum opadów atmosferycznych dla stacji Wrocław-Swojec, Namysłów oraz Chelstów w wieloleciu 1961-2010

Stacja pomiarowa	Równanie trendu liniowego	R ²
1961-2010		
Wrocław-Swojec	$y = 0.2438x + 567.29$	0.0014
Namysłów	$y = -2.1118x + 631.87$	0.0998
Chelstów	$y = -2.2491x + 733.70$	0.0845
1961-2008		
Wrocław-Swojec	$y = -0.6917x + 583.05$	0.0120
Namysłów	$y = -3.0052x + 646.92$	0.1901
Chelstów	$y = -3.2859x + 751.20$	0.1733

Liczba dni z opadem. W zlewni Widawy w latach 1961-2010 przeciętna liczba dni z opadem, dla stacji we Wrocławiu-Swojcu wynosiła 152 dni, dla Namysłowa 164 dni natomiast dla Chelstowa 177. Lata, w których wystąpiła największa liczba dni to odpowiednio 2009 dla stacji Wrocław-Swojec (192 dni), 1988 dla Namysłowa (196 dni) oraz 1962 dla stacji Chelstów (242 dni). Najmniejszą liczbę dni z opadem zarejestrowano w roku 1982 (Wrocław-Swojec 115 dni, Namysłów 113 dni) i w roku 1989 (Chelstów 129 dni). Doby z opadem atmosferycznym stanowią w badanym wieloleciu dla Wrocławia-Swojca 41%, dla Namysłowa 45% oraz dla Chelstowa 48% roku, co oznacza, że średnio niemal na połowę roku przypadają dni deszczowe o wysokości opadu powyżej 0,1 mm. Wskaźnik liczby dni opadowych był w przeważającej części przypadków największy na stacji w Chelstowie. Największa różnica wynosi 110 dni w roku 1962. Duża liczba dni z opadem dla Chelstowa w przebiegu wieloletnim utrzymuje się do roku 1954. W latach 1985-1988 w zlewni dominują dni opadowe ze stacji w Namysłowie z różnicą 40 dni, natomiast od roku 1999 wartość wskaźnika jest w miarę wyrównana w obrębie badanych stacji.

Klasy opadu. Dla przyjętych klas opadów atmosferycznych, zdecydowanie najczęściej w badanym wieloleciu w dolinie rzecznej Widawy wystąpiły opady o wyso-

kości do 10 mm. Częstości w tej klasie wynoszą odpowiednio 90,48% (rys. 2) dla Wrocławia-Swojca, 91,24% dla Namysłowa oraz 90,47% dla Chelstowa. Pod kątem występowania opadów ekstremalnie wysokich rozpatrywano opady o wysokości od 20 do 50 mm. Wszystkie stacje pomiarowe stanowiące przedmiot badań wykazują w tym obszarze zbliżoną strukturę. Dla przedziału od 20-30 mm częstości występowania opadów kształtują się na poziomie 6,3-7,0% natomiast przedział 30-40 mm stanowi od 1,5 do 1,6% wszystkich zarejestrowanych w wieloleciu opadów. Najmniej liczny pozostaje zakres powyżej 50 mm na dobę i takie zdarzenia kształtują się na poziomie najwyżej 0,5% w skali 50 lat prowadzonych pomiarów i obserwacji. Dla stacji Wrocław-Swojec opady o wysokości powyżej 50 mm miały miejsce: 10.VIII.1964 r. (71,5 mm), 17.VII.1965 r. (81,4 mm), 16.VI.1975 r., 23.VII.1976 r. (58,6 mm), 22.VII.1977 r., (51,2 mm) 09.VII.1980 r. (53,6 mm), 12.VIII.1986 r. (57,0 mm), 22.VII.1995 r. (50,9 mm) oraz 18.VII.1997 r. (56,4 mm). Podane terminy obejmują miesiące półrocza letniego i są to głównie lipiec oraz sierpień. Stacja meteorologiczna w Namysłowie rejestrowała maksymalne sumy dobowe powyżej 50 mm w dniach: 15.VII.1973 r. (50,8 mm), 08.VIII.1985 r. (67,0 mm) oraz 16.VII.2000 r. (56,4 mm), natomiast w Chelstowie w terminach: 10.VIII.1964 r. (52,4 mm), 07.VI.1979 r. (60,2 mm), 03.VII.1980 r. (51,0 mm), 02.V.1983 r. (57,1 mm), 07.VIII.1984 r. (53,8 mm), 08.VIII.1985 r. (51,4 mm), 02.IX.1988 r. (65,0 mm), 05.VII.1993 r. (53,0 mm), 19.VII.1997 r. (60,7 mm), 29.VIII.1997 r. i 08.VIII.2006 r. (po 52,1 mm) oraz 23.VII.2010 r. (91,8 mm).



Rys. 2. Struktura opadów atmosferycznych w danych klasach opadu dla stacji Wrocław-Swojec w latach 1961-2010

Maksymalne dobowe wysokości opadu w zlewni Widawy za wielolecie 1961-2010, pomimo znacznego zróżnicowania czasowego i przestrzennego, wykazują pewne analogie - np. 10.VIII.1964 roku ekstremalny opad atmosferyczny został zarejestrowany zarówno na stacji Wrocław-Swojec jak i Chelstów, 08.VIII.1985 dla stacji

Namysłów i Chełstów oraz 18-19.VII.1997r. dla stacji Wrocław-Swojec i Chełstów. Różnice w wysokości opadu dobowego nie były znaczne, średnio ok. 10 mm, jednak fakt występowania opadu nawet w tym samym dniu świadczy o zasięgu zjawiska jakie miało miejsce w danym terminie.

3.3. OPADY NORMALNE I ANOMALNE

Klasyfikacja oparta na siedmiu klasach stanu atmosfery pozwoliła zidentyfikować okresy występowania ekstremalnych, zarówno najmniejszych jak i największych w badanym wieloleciu, dobowych sum opadów. W wyniku podjętych prac określono, że w latach 1961-2010 norma opadów wyniosła odpowiednio dla stacji Wrocław-Swojec 573,5 mm, Namysłów 578,0 mm oraz Chełstów 676,3 mm. Skrajne wartości czyli rok skrajnie suchy (ss wyniosło 46% normy – 1992r.) dla półrocza letniego oraz skrajnie wilgotny (sw na poziomie 154% normy – 1966r.) dla półrocza zimowego, odnotowano jedynie na stacji pomiarowej w Chełstowie. W obrębie badanych miesięcy, półroczy i okresów obejmujących cały rok, dominowała klasa przeciętna (p – 90-110% normy), dla Wrocławia-Swojca 14 lat dla półroczy zimowych, 18 lat dla półroczy letnich oraz 24 dla poszczególnych lat wielolecia. Dla stacji Namysłów 21 lat dla półroczy zimowych, 18 dla półroczy letnich oraz 24 dla lat pełnych. Bardzo podobnie wygląda rozkład częstości dla stacji w Chełstowie, 18 przeciętnych półroczy zimowych, 14 przeciętnych półroczy letnich oraz połowa (25 lat) przeciętnego wielolecia. Okresy suche i wilgotne, które stoją w kolejnych rzędach przyjętej klasyfikacji, lecz po przeciwnych stronach, występują z niemal taką samą częstością: jeżeli dla stacji w Namysłowie w półroczu letnim wystąpiło siedem lat wilgotnych to w badanym wieloleciu lata suche wystąpiły osiem lat. Znaczne zróżnicowanie w poszczególnych miesiącach w odniesieniu do wartości rocznej, wykazują również klasy bardzo suche (bs) oraz bardzo wilgotne (bw). Dla stacji Wrocław-Swojec zarejestrowano 8 lat bardzo suchych zarówno w półroczu letnim jak i zimowych, natomiast cały rok został sklasyfikowany przeciętnie z zaledwie trzema latami bardzo suchymi. Podobnie oceniono stację w Chełstowie, 5 lat bardzo suchych dla półrocza zimowego, 8 lat w klasie bs dla półrocza letniego i 4 lata dla całego roku. Stacja w Namysłowie wykazała 75% odchylenie od wieloletniej normy opadów na poziomie 6 lat dla obu półroczy oraz całego roku. W obszarze klas bardzo wilgotnych dla stacji Wrocław-Swojec pojawiło się 7 lat dla półrocza zimowego, 9 lat dla półrocza letniego oraz 4 w obrębie całych lat. Dla Namysłowa otrzymano 8 lat bardzo wilgotnych w półroczu zimowych, 5 lat w półroczu letnim i zaledwie jeden rok wielolecia. Podobne wartości odnotowano dla stacji w Chełstowie: 4 lata półroczy zimowych, 6 lat półroczy letnich oraz 4 lata bardzo wilgotne w wieloleciu. Biorąc pod uwagę uwilgotnienie poszczególnych miesięcy w obrębie wielolecia dominowały okresy grupy suchej tj. skrajnie suche, bardzo suche i suche. W stosunku do grupy wilgotnej liczba miesięcy dla poszczególnych grup na trzech stacjach wynosiła: 296 do 222 miesiące przy 82 przeciętnych dla

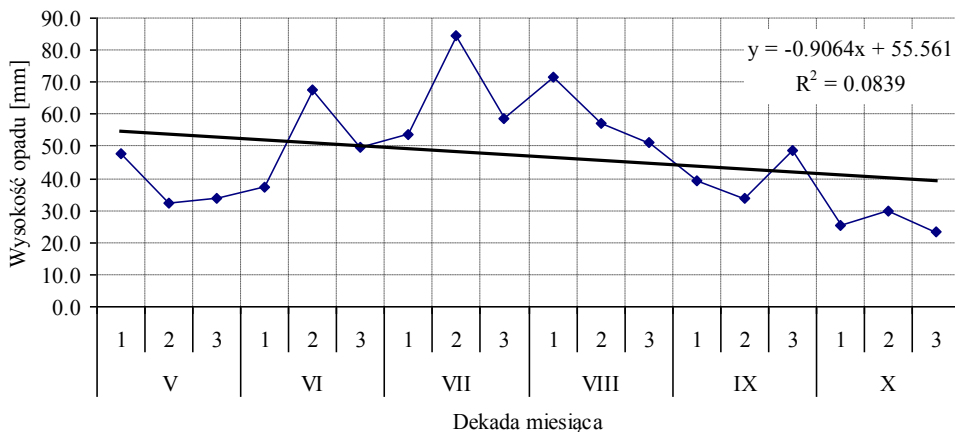
stacji Wrocław-Swojec, 284 do 232 przy 84 przeciętnych dla Namysłowa oraz 288 do 216 przy 96 przeciętnych w Chelstowie. Co warto zauważyć w sezonowej ocenie wielolecia, to że pomimo największej częstości występowania maksymalnych sum dobowych w okresie od VI-VIII, jak również największej liczby dni z opadami, w miesiącach czerwiec, lipiec i sierpień przyporządkowano klasy suche, bardzo suche a nawet skrajnie suche. Dla stacji Wrocław-Swojec 6 lat skrajnie suchych w czerwcu, 7 w lipcu oraz 12 w sierpniu. Dla stacji w Namysłowie 8 lat w czerwcu i lipcu oraz 4 lata w sierpniu, natomiast dla Chelstowa 7 lat w czerwcu i lipcu oraz 8 lat w sierpniu.

3.4. ZMIENNOŚĆ OPADÓW MAKSYMALNYCH

Maksymalne wartości sumy opadu atmosferycznego w poszczególnych dekadach wieloletniego przebiegu, charakteryzującego półrocze letnie, wykazują wyraźnie malejący trend liniowy na wszystkich badanych stacjach pomiarowych. Zmienność, choć nieistotna statystycznie, zachowuje cechy naturalnego przebiegu właściwego dla półrocza letniego w Polsce, gdzie występowanie maksymalnych wartości opadów przypada na okres od drugiej dekady czerwca do drugiej dekady sierpnia. Zgodnie z przebiegiem przedstawionym na rysunku 3, dla stacji meteorologicznej Wrocław-Swojec wieloletnie maksimum przypada na drugą dekadę lipca (8 dekada półrocza) ze średnią wartością 84,4 mm, natomiast minima tego zakresu lokują się w okresie przełomu maja (3-4 dekada półrocza) oraz października (16-18 dekada półrocza) z wysokością opadu 30 mm. Trend liniowy pozostaje malejący z wartością współczynnika determinacji na poziomie 0,0839, klasyfikującą regresję jako nieistotną statystycznie w badanym okresie, natomiast średni ujemny przyrost dekadowy wartości maksymalnych wynosi 9,1 mm na każdą dekadę. W Chelstowie trend choć nieistotny statystycznie (współczynnik determinacji R^2 na poziomie 0,0638) opisuje ujemny przyrost wartości maksymalnych w okolicach 8 mm za dekadę oraz jako miesiąc, w którym mamy do czynienia z największymi wartościami, wskazuje lipiec (91,8 mm). Dekady sierpnia, pomimo iż znajdują się w strefie malejącego trendu wieloletniego wykazują występowanie opadów o wysokości w granicach 45–50 mm za dobę. Najmniejsze z największych opadów półrocza letniego w Chelstowie przypadają na ostatnią dekadę maja (3 dekada półrocza) oraz od drugiej dekady września do ostatniej dekady października (14–18 dekada półrocza).

Stacja pomiarowa Namysłów w wieloletnim przebiegu maksymalnych wartości dekadowych przejawia niemal brak tendencji, poprzez równie częste występowanie wartości największych i najmniejszych. Ujemny przyrost wartości dekadowych wynosi 1,3 mm, a występowanie wartości ekstremalnie dużych charakteryzuje się najpóźniejszym terminem, bo dopiero w pierwszej dekadzie sierpnia (10 dekada półrocza) z sumą wynoszącą zaledwie 67 mm. Kolejną największą wartość sumy dobowej zarejestrowano w drugiej dekadzie lipca (8 dekada półrocza) wynoszącą 56,4 mm. Pozo-

stałe wartości nie przekraczają 50 mm i z w miarę jednakową częstością wystąpiły w pozostałych dekadach półrocza.



Rys. 3. Przebieg największych z maksymalnych sum dobowych w dekadach półrocza letniego w latach 1961-2010 na stacji Wrocław-Swojec

Jako uzupełnienie oceny przebiegu występowania największych z maksymalnych sum dobowych w dekadach półrocza letniego wielolecia 1961–2010 w obrębie trzech stacji pomiarowych w zlewni Widawy, analizie poddano zmiany przedmiotowych przebiegów w przestawnych trzydziestoleciach klimatologicznych 1961–1990, 1971–2000 oraz 1981–2010. Do charakterystyki wskazanych okresów, ograniczono się do oceny jedynie zmienności występowania wartości maksymalnych w obrębie dekad półrocza letniego, bez wskazywania wartości.

Na stacji meteorologicznej Wrocław-Swojec we wszystkich zbadanych trzydziestoleciach nie zaobserwowano istotnego statystycznie trendu. W latach 1961–1990 tendencja zmian była niedostrzegalna, natomiast maksymalne wartości sum dobowych przypadły w zdecydowanej większości (77% wszystkich lat) na okres od 5-tej do 12-stej dekady półrocza letniego. Kolejne lata 1971–2000 wykazały spadkowe przesunięcie w kierunku 8-mej dekady i zagęszczenie występowania opadów o maksymalnej sumie dobowej w latach 1989–2000. Wielolecie 1981–2010, obfite w zjawiska ekstremalne, przedstawia trend rosnący – nieistotny w punktu widzenia statystyki. Przeważają zdarzenia w okolicach 8-mej dekady, z powtarzalnością zdarzeń opadowych o różnych stopniach uwilgotnienia również w latach 1989–2000 i 2001–2010, z pominięciem ekstremalnego okresu 2003 – 2005, i zachowują tendencję wieloletnią, wskazując na 9-tą dekadę, jako obarczoną największą częstością występowania opadów maksymalnych. Wieloletnie trendy dla Namysłowa we wszystkich trzech okresach wykazują trend malejący. Pomimo ukierunkowanego zróżnicowania, zmienności nie wykazują istotności statystycznej przyjmując wartości współczynnika determina-

cji od 0,0095 do 0,0817. Jedyłą, powtarzalną we wszystkich 30-leciach, regułą jest przesuwanie terminu występowania ekstremów dobowych w kierunku pierwszej połowy okresu letniego, nie wychodząc przy tym poza wspomniany wcześniej zakres czasowy pomiędzy 5-tą a 12-stą dekadą.

Stacja w Chełstowie, podobnie jak przy analizie poprzednich wskaźników, wykazuje znaczne analogie ze stacją Wrocław-Swojec. Również w tym przypadku, trzydziestolecia 1961–1990 oraz 1971–2000, zachowują malejący trend liniowy, natomiast lata 1981–2010 wskazują na rosnącą tendencję zmian, ukierunkowanych na 9-tą dekadę, jako tą, w której występują i mogą występować największe sumy dobowe.

4. WNIOSKI

Wieloparametrowe opracowanie danych pomiarowych sum dobowych opadów atmosferycznych, pochodzących ze stacji meteorologicznej Obserwatorium Agro-Hydrometeorologii Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu-Swojcu oraz dwóch stacji meteorologicznych Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej – Państwowego Instytutu Badawczego: Namysłów i Chełstów, umożliwiło sformułowanie następujących wniosków:

1. Wieloletnie ciągi pomiarowe pochodzące z badanych stacji wykazują kompletność i homogeniczność oraz są porównywalne i reprezentatywne dla doliny rzecznej Widawy.
2. Pięćdziesięcioletni ciąg pomiarów wysokości opadu atmosferycznego w zlewni rzecznej Widawy wykazuje zróżnicowanie czasowo-przestrzenne.
3. Charakterystyki czasowe badanych elementów, pomimo niskich wartości współczynników determinacji dla trendów liniowych, wskazują wyraźne tendencje dla różnych okresów, we wszystkich badanych stacjach. Prawdopodobnie regresja liniowa drugiego stopnia jest niewystarczająca do opisu modelu wieloletniej zmienności opadów atmosferycznych w zlewni rzecznej.
4. Okresy występowania zjawisk ekstremalnych, obejmujące miesiące, półrocza letnie i zimowe oraz poszczególne lata, wpływają na ocenę całego wielolecia opadowego poprzez nieregularne występowanie w ciągu pomiarowym, często przyczyniając się do osłabienia istotności tendencji wieloletniej.
5. W półroczu letnim wielolecia, w obrębie wykorzystanych stacji pomiarowych, okresy intensywnego występowania wartości ekstremalnych opadu atmosferycznego przypadają na ostatnie dekady czerwca, lipiec oraz pierwszą dekadę sierpnia.
6. Badania należy kontynuować na pozostałych zlewniach kontrolowanych.

LITERATURA

- [1] ALLEN P.A., *Procesy kształtujące powierzchnię Ziemi.*, pod red. A. Magnuszewski, PWN, Warszawa 2000, 13-17.
- [2] BAJKIEWICZ–GRABOWSKA E., MIKULSKI Z., *Hydrologia ogólna*, PWN, Warszawa 2007, 135-144.
- [3] BINIAK-PIERÓG M., KOSTRZEWA S., PĘCZKOWSKI G., ŻYROMSKI A., *Ocena zmienności opadów atmosferycznych półroczna letniego we Wrocławiu – Swojcu*. Inżynieria ekologiczna nr 18. Melioracje wodne w kształtowaniu i ochronie środowiska, PTIE, Warszawa 2007, 25-27.
- [4] BINIAK-PIERÓG M., KOSTRZEWA S., ŻYROMSKI A., *Tendencje sum opadów dziennych i nocnych półroczna letniego jako wskaźnik zmian klimatycznych*, Acta Scientiarum Polonorum. Formatio Circumiectus 7(4), Lublin 2008, 31-40.
- [5] BOKWA A., SKOWERA B., *Wpływ rzeźby i użytkowania terenu na strukturę opadów atmosferycznych w okolicach Krakowa (1971 – 2005)*, PAN Oddział w Krakowie, Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich, Nr 5/2008, Kraków 2008, 51-61.
- [6] DZIEŻYC H., CHMURA K., DMOWSKI Z., *Określenie wpływu warunków opadowych na plonowanie ziemniaka bardzo wczesnego i wczesnego w Południowej Polsce*. Woda-Środowisko- Obszary Wiejskie, t. 12 z. 2 (38), ITP, Falenty 2012, 133–141.
- [7] GAŚIOREK E., MUSIAŁ E., *Porównanie i klasyfikacja warunków opadowych na podstawie wskaźnika standaryzowanego opadu i wskaźnika względnego opadu*. Woda-Środowisko- Obszary Wiejskie, t. 11 z. 4 (36), ITP, Falenty 2011, 107–119.
- [8] KACZOROWSKA Z., *Opady w Polsce w przekroju wieloletnim*. Prace Geograficzne IG PAN, nr 33, Warszawa 1962, 1-102.
- [9] KACZMAREK Z., *Metody statystyczne w hydrologii i meteorologii*. Instrukcje i podręczniki nr 78, PIHM, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 1970, 181-203.
- [10] KOSSOWSKA – CEZAK U., BAJKIEWICZ – GRABOWSKA E., *Podstawy hydrometeorologii*. PWN, Warszawa 2008, 135-144.
- [11] KOTOWSKI A., KAŻMIERCZAK B., DANCEWICZ A., *Modelowanie opadów do wymiarowania kanalizacji*. Monografia: Studia z zakresu inżynierii nr 68. Komitet Inżynierii Lądowej i Wodnej, Wydawnictwo PAN, Warszawa 2010, 35-71.
- [12] KOTOWSKI A., KAŻMIERCZAK B., DANCEWICZ A., *Bezpieczne wymiarowanie kanalizacji na podstawie lokalnych modeli opadowych*. Czasopismo techniczne; środowisko. Zeszyt 1, Rok 108, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2011, 87-99.
- [13] KRÓLIKOWSKA J., KRÓLIKOWSKI A., *Wody opadowe. Odprowadzanie, zagospodarowanie, podczyszczanie i wykorzystanie*. Wydawnictwo Seidel-Przywecki Sp. z o.o., Warszawa 2012.
- [14] LIMANÓWKA D., CEBULAK E., PYRC R., *Regiony opadowe Polski*. Materiały Badawcze, Seria: Meteorologia, IMGW 2010, 11-48.
- [15] LICZNAK P., ŁOMOTOWSKI J., *Analiza Średnich natężeń deszczów miarodajnych we Wrocławiu*. Ochrona Środowiska rok 27 nr 1, PWr, Wrocław 2005, 29-34.
- [16] MIĘTUS M., *Zmienność temperatury i opadów w rejonie polskiego wybrzeża Morza Bałtyckiego i jej spodziewany przebieg do roku 2030*. Materiały Badawcze IMGW, seria Meteorologia nr 26, Warszawa 1996, 16-63.
- [17] MROWIEC M., MALMUR R., *Wpływ przestrzennej zmienności opadów na niezawodność systemów kanalizacyjnych*. Czasopismo techniczne; środowisko. Zeszyt 1, Rok 108, PK, Kraków 2011, 137-146.
- [18] MRUGAŁA S., *Normalne sumy opadów atmosferycznych w wybranych stacjach Lubelszczyzny*. Acta Agrophysica,, 6(1), Lublin 2005, 197-203.

- [19] OLECHNOWICZ-BOBROWSKA B., SKOWERA B., WOJKOWSKI J., ZIERNICKA-WOJTASZEK A., *Warunki opadowe na stacji Agrometeorologicznej w Garlicy Murowanej*. Acta Agrophysica, 6(2), Lublin 2005, 455-463.
- [20] OZGA-ZIELIŃSKA M., BRZEZIŃSKI J., *Hydrologia Stosowana*, PWN, Warszawa 1997.
- [21] PINSKWAR I., *Projekcje zmian w ekstremach opadowych w Polsce*, Monografie Komitetu Gospodarki Wodnej Polskiej Akademii Nauk, Zeszyt 32, Warszawa 2010.
- [22] PRUCHNICKI J., *Metody obliczeń klimatologicznych*, PWN, Warszawa 1987, 163-184.
- [23] PYKA J.L., *Opady atmosferyczne we Wrocławiu w okresie 1981-1995*. Acta Universitatis Wra-tislawiensis no 2022 Prace Instytutu Geograficznego, Seria C. Meteorologia i Klimatologia t. V, Wrocław 1998, 41-54.
- [24] RADCZUK L., *Monografia Widawy*, Wydawnictwo IMGW, Warszawa 2008, 22-42.
- [25] ROZBICKI T., *Zastosowanie wskaźników opadowych jako parametrów w modelowaniu agrome-teorologicznym*. Przegląd Naukowy Inżynieria i Kształtowanie Środowiska, Annales XIV, Issue 2(32), Warszawa 2005, 106-114.
- [26] SASIM M., CERAN M., *Ekstremalne zdarzenia wynikające z występowania pokrywy śnieżnej o dużej zawartości wody*. Monografia: Zagrożenia środowiska naturalnymi zjawiskami ekstremalnymi, IMGW, Warszawa 2006, 113-129.
- [27] SOCZYŃSKA U. *Hydrologia Dynamiczna*, PWN, Warszawa 1997, 110-121.
- [28] SZALIŃSKA W., URBAN G. OTOP I., *Próba oszacowania wysokości opadów wywołujących wezbrania letnie w dorzeczu środkowej Odry*. Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich. Nr 9/2008, Wydawnictwo PAN oddział w Krakowie, Kraków 2008, 227-238.
- [29] SZALIŃSKA W., OTOP I., *Ocena struktury czasowo-przestrzennej opadów z wykorzystaniem wybranych wskaźników do identyfikacji zdarzeń ekstremalnych*. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie, t. 12 z. 2 (38), ITP, Falenty 2012, 269-282.
- [30] SZAMBORSKI S., *Opady atmosferyczne na Zamojszczyźnie o okresie wegetacji pszenicy ozimej w latach 1976 – 1995*. Acta Agrophysica 10(1), Lublin 2007, s. 187-192.
- [31] SZCZEPANEK R., *Czasoprzestrzenna struktura opadu atmosferycznego w zlewni górskiej*. Praca doktorska, Politechnika Krakowska, Kraków 2003.
- [32] TWARDOSZ R., *Dobowy przebieg opadów atmosferycznych w ujęciu synoptycznym i probabili-stycznym na przykładzie Krakowa (1886 – 2002)*. IGiGP UJ, Kraków 2005, 49-56.
- [33] TWARDY S., KOPACZ M., *Dynamika relacji opad-odpływ w potokach Biała Woda i Czarna Woda w roku hydrologicznym 2010*. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie, t. 12 z. 3 (39), ITP, Falenty 2012, 197-210.
- [34] WRONA B., *Występowanie ekstremalnych opadów atmosferycznych >100mm/dobę na obszarze dorzecza górnej i środkowej Odry w 30-leciu (1977-2006)*, Monografia: Meteorologia, Hydrologia, Ochrona Środowiska, Wydawnictwo IMGW, Warszawa 2006, 24-51.
- [35] WĘGLARCZYK S., *Statystyka w Inżynierii Środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2010, 259-282.
- [36] VICENTE-SERRANO S., BEGUERIA S., LOPEZ-MORENO J.I., GARCIA-VERAC M.A., STEPANEK, P., *A complete daily precipitation database for northeast Spain: reconstruction, quality control, and homogeneity*. International Journal of Climatology. 30, Reading UK 2010, 1146-1163.
- [37] ZDRALEWICZ M., *Symulacje przepływów dla górnego Bobru na podstawie wybranych scenariuszy pogodowych*. Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich, Wydawnictwo PAN oddział w Krakowie, Kraków 2008, 55-62.
- [38] ŻYROMSKI A., *Czynniki agrometeorologiczne a kształtowanie się zasobów wody w glebie lekkiej z podsiątkiem wód gruntowych w okresie wiosennym*. Zeszyty Naukowe AR we Wrocławiu, Wrocław 2001, 82-94.

INDEX RATIO ASSESSMENT OF WIDAWA CATCHMENT PRECIPITATION STRUCTURE

This paper has been devoted to the evaluation of the precipitation structure in the Widawa catchment, using specific indicators. There were analyzed the total daily rainfall recorded at two measuring stations of the Institute of Meteorology and Water Management - National Research Institute in Wrocław, (Namysłów and Chelstów), and the data comes from Agricultural Observatory in University of Life Sciences in Wrocław, called Wrocław-Swojec. The source materials were archived measurement data from three stations, covering the period 1961-2010. Based on accepted indicators showed the spatial and temporal variation of precipitation in the catchment Widawa. The perennial runs is also evident decreasing trend changes, but remains statistically insignificant. The highest amount of rainfall fall in July and August, while the most frequent precipitation events up to 10mm. Strings of precipitation data from all stations were comparable. Wrocław - Swojec and Namysłów recorded the similar values, and the station in Chelstów recorded a rainfall higher up to 30% difference. Deviations from the perennial norm at all stations did not exceed 50%.

Karolina WIŚNIK, Henryk Grzegorz SABINIAK*

ZASTOSOWANIE OKRĄGŁEGO OŻEBROWANIA RUR GRZEWczyCH W OGRZEWANIU PODŁOGOWYM

W artykule przedstawiono wpływ ożebrowania okrągłego rur zasilających na rozkład temperatury na powierzchni płyty grzewczej. Określono także zależność odległości między nieożebrowanymi rurami zasilającymi na wartości temperatury na powierzchni grzejnika podłogowego. Analizy numeryczne przeprowadzono dla stanów ustalonych w oparciu o metodę elementów skończonych.

Ogrzewanie podłogowe cieszy się w ostatnich latach dość dużym zainteresowaniem zarówno ze strony potencjalnych użytkowników, jak też i nabywców. Przemawiać za tym może szereg zalet, którymi charakteryzuje się ten sposób ogrzewania pomieszczeń, a więc: rozkład pionowego gradientu temperatury zbliżony do warunków idealnych, brak jonizacji powietrza, czy unoszenia kurzu. Nie bez znaczenia pozostaje także możliwość wykorzystania niekonwencjonalnych źródeł energii, m.in. pomp ciepła, kolektorów słonecznych. Projektując jednak instalację ogrzewania podłogowego, pamiętać należy o ograniczeniach związanych z dopuszczalnymi wartościami temperatury czynnika grzewczego oraz temperatury na powierzchni płyty. Zgodnie z normą PN-EN ISO 7730: 2006 dopuszczalna wartość średniej temperatury powierzchni podłogi zawiera się w granicach $19 \div 26$ °C. Norma dopuszcza zwiększenie temperatury powierzchni do wartości 29 °C w miejscach okresowego przebywania ludzi, tj. łazienki, czy też pasy przyścienne o szerokości 1 m.

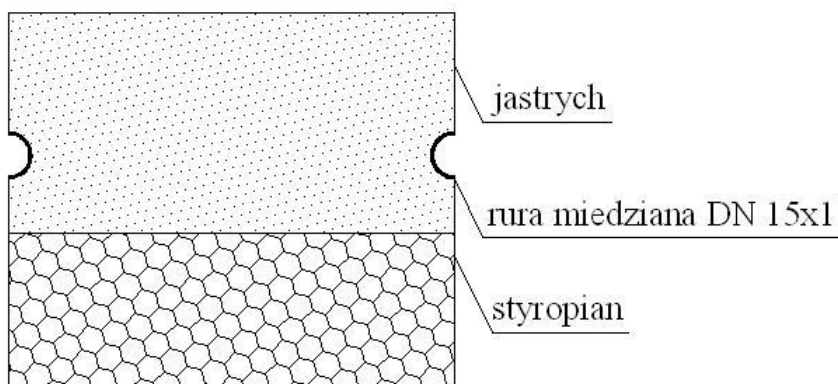
Aby prawidłowo zaprojektować instalację podłogową, czyli pokryć całkowitą projektową stratę ciepła dla danego pomieszczenia, należy albo gęsto ułożyć przewody grzewcze, albo zwiększyć wartość temperatury czynnika zasilającego.

Powszechne wykorzystanie żeber w technice grzewczej w warunkach konwekcyjnej wymiany ciepła ma na celu rozwinięcie powierzchni, co prowadzi do zwiększenia ilości oddawanego ciepła.

* Instytut Inżynierii Komunalnej i Instalacji Budowlanych, Politechnika Łódzka,
karolina.wisnik@p.lodz.pl

Badania numeryczne miały na celu określenie rozkładu temperatury w płaszczyźnie poziomej rozpatrywanego grzejnika podłogowego ze zwiększoną powierzchnią rur grzewczych poprzez ich ożebrowanie oraz bez ożebrowania. Analizy dokonano w oparciu o metodę elementów skończonych posługując się programem Ansys 12. W matematycznym ujęciu MES to uogólnienie polegające na wyborze określonych, różnych od zera w obszarze rozwiązania tzw. funkcji bazowych. Rozpatrywany model podzielony zostaje na elementy o małych rozmiarach, które oddziałują na siebie poprzez węzły. W analizach wymiany ciepła stopniem swobody w każdym węźle jest temperatura, którą interpoluje się za pomocą wielomianów dobieranych dla każdego elementu, wyznaczanego za pomocą węzłowych wartości temperatury zachowując jej ciągłość na granicach elementów [6].

Elementem wyjściowym do badań numerycznych był przyjęty fragment podłogi przedstawiony na rysunku nr 1.



Rys. 1. Modelowy fragment płyty grzewczej

Zagadnienie wymiany ciepła w układzie płyta podłogowa, a otoczenie realizowano poprzez rejestrację wartości temperatur na powierzchni płyty nad osiami rur (t_m) i w połowie ich odległości (t_p) dla następujących przypadków:

- I. nieuzbrojona płyta grzewcza,
- II. płyta grzewcza z żebrami okrągłymi rur zasilających.

Proces ustalonej wymiany ciepła w układzie płyta grzewcza, a otoczenie rozpatrywany był dla wspomnianych przypadków w oparciu o następujące warunki brzegowe:

- na górnej powierzchni płyty przyjęto warunek brzegowy III rodzaju [5]. Wymagał on podania całkowitego współczynnika przejmowania ciepła $h_c = 10,8 \text{ W/m}^2\text{K}$ [2] oraz temperatury otoczenia, którą przyjęto $t_i = 20 \text{ }^\circ\text{C}$;

- na bocznych, pionowych powierzchniach rozpatrywanego grzejnika podłogowego założono symetrię (warunek brzegowy II rodzaju [5]), a więc gradient temperatury oraz gęstość strumienia ciepła w kierunku prostopadłym do tych powierzchni równa się zero:

$$q = 0 \rightarrow \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (1)$$

- na dolnej powierzchni podłogi założony został warunek brzegowy I rodzaju [5], a więc pod warstwą izolacji cieplnej temperatura ma wartość stałą i równą $t_{izol} = 15 \text{ }^\circ\text{C}$;

- warunek brzegowy III rodzaju zastosowany został także na powierzchniach wewnętrznych rur grzewczych, temperaturę na tych powierzchniach przyjęto równą temperaturze czynnika grzewczego $t_w = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, natomiast współczynnik przejmowania ciepła obliczony został w oparciu o liczbę Nusselta, która dla kanałów okrągłych określana jest zależnością:

$$Nu = \frac{h_p \cdot d_w}{\lambda} \quad (2)$$

gdzie:

h_p - współczynnik przejmowania ciepła na wewnętrznej powierzchni ścianki rury [$\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$],

d_w - średnica wewnętrzna rury grzewczej [m],

λ - współczynnik przewodzenia ciepła od czynnika grzewczego [$\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$].

Liczba Nusselta, będąca funkcją liczb Reynoldsa (Re) i Prandtla (Pr) zależy od charakteru przepływu czynnika zasilającego przez rurę, stąd w pierwszej kolejności wyznaczono liczbę Reynoldsa, przyjmując średnią prędkość przepływu wody w rurze równą $v = 0,3 \text{ m/s}$:

$$Re = \frac{v \cdot d_w}{\nu} \quad (3)$$

gdzie:

ν - współczynnik lepkości kinematycznej [m^2/s]

Obliczona wartość liczby Reynoldsa $Re=5918$ określa przejściowy charakter przepływu czynnika grzewczego. Do określenia liczby Nusselta zastosowano wzór Zawonkowa :

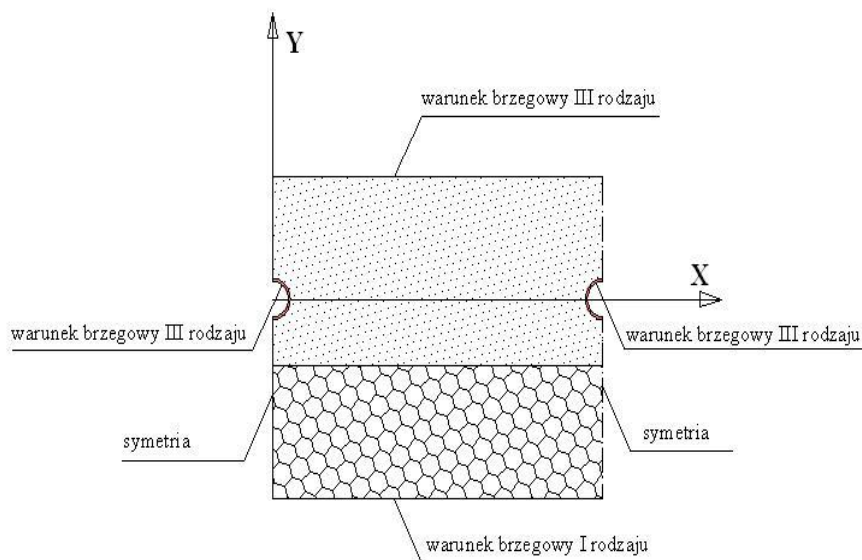
$$Nu = 0,00069 \cdot Re^{1,24} \cdot Pr^{0,5} \quad (4)$$

słuszny przy zachowaniu następujących warunków [5]:

$$2300 \leq Re < 10000 \text{ oraz } 0,7 < Pr < 160 \quad (5)$$

Następnie wykorzystując wzór (2) obliczono współczynnik przejmowania ciepła na wewnętrznej powierzchni rury grzewczej, równy $h_c = 3299 \text{ W/m}^2\text{K}$.

Na rysunku 2 przedstawiono przyjęte warunki brzegowe dla płyty grzewczej z rurami ożebrowanymi i nieożebrowanymi.



Rys. 2. Zastosowane warunki brzegowe

Obliczenia rozkładu temperatury w płycie grzewczej przeprowadzono dla następujących wartości fizycznych poszczególnych warstw:

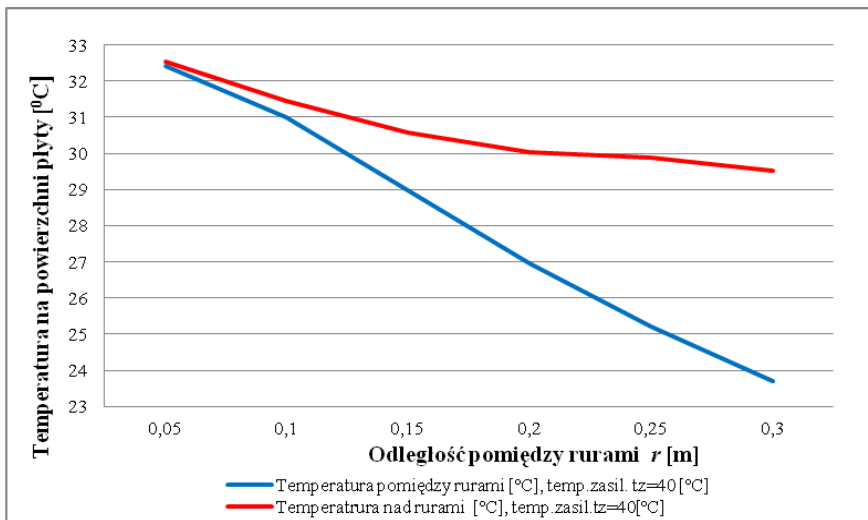
- całkowita grubość jastrychu wynosiła 0,065 m, a jego współczynnik przewodzenia ciepła $\lambda_f = 1 \text{ W/mK}$,
- warstwę izolacji cieplnej stanowił styropian o grubości 0,05 m i współczynniku przewodzenia ciepła równym $\lambda_s = 0,045 \text{ W/mK}$.

W analizach płyty grzewczej z okrągłym, miedzianym ożebrowaniem zewnętrznym rur przyjęto dodatkowe założenia:

- stała grubość żebra,
- temperatura w przekroju poprzecznym żebra jest funkcją jego długości, a nie grubości,
- współczynnik przewodzenia ciepła materiału żebra (miedź) ma wartość stałą równą $\lambda_z = 370 \text{ W/mK}$.

W obliczeniach numerycznych grzejnika podłogowego bez ożebrowania rur (przypadek I) zastosowany został układ dwuwymiarowy X-Y oraz elementy 8-węzłowy w programie Ansys 12. Analiza ta miała na celu określenie wpływu zmian odległości między rurami grzewczymi na wartości temperatury na powierzchni płyty. Odległości pomiędzy rurami zasilającymi zawierały się w przedziale $0,05 \div 0,3$ m, natomiast temperatura wody grzewczej (t_w) była stała i wynosiła 40 °C. Zależność między tymi wartościami przedstawiono na rysunku 3. Zastosowanie najmniejszej odległości pomiędzy rurami pozwala na uzyskanie na powierzchni podłogi temperatur, których różnica nie przekracza 2 °C. Wzrost odległości pomiędzy rurami powoduje obniżenie temperatury na powierzchni nad osiami rur (t_{fr}) w dość wąskim zakresie $1,5$ K natomiast spadek temperatury pomiędzy rurami grzewczymi (t_{fp}) jest znaczący i wynosi ok. 6 K.

Rozważania nad płytą grzewczą bez ożebrowania rur pozwoliły na określenie najbardziej niekorzystnej, choć zgodnej z zalecanym przez literaturę [1, 3] odległości pomiędzy rurami stosowanymi w ogrzewaniu podłogowym i wynoszącej $0,3$ m. Odległość ta została przyjęta, jako wielkość stała i wyjściowa do analiz płyty grzewczej z żebrami.



Rys. 3. Wpływ zmian odległości rur zasilających na wartości temperatury na powierzchni płyty grzewczej

Drugą grupę analiz (przypadek II) stanowiły badania płyty podłogowej z ożebrowaniem okrągłym rur grzewczych. W przypadku tych badań wykorzystano układ trójwymiarowy X-Y-Z oraz elementy 20-węzłowe z programu Ansys 12.

Wartości stałe:

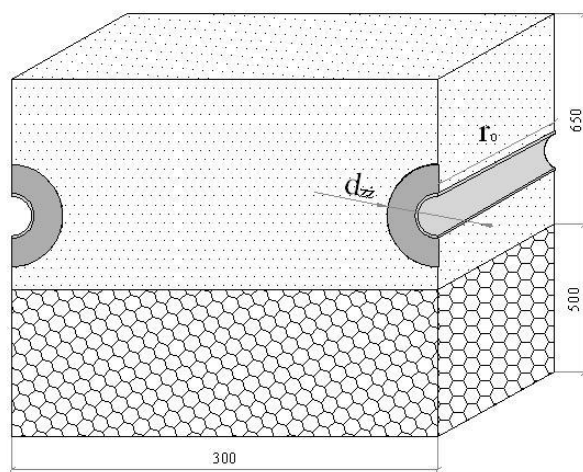
- temperatura czynnika grzewczego $t_w = 40$ °C,
- średnica wewnętrzna żebra $d_{wz} = 0,015$ m,
- grubość żeber $g_z = 0,002$ m,

- współczynnik przewodzenia ciepła żebra $\lambda_z = 370 \text{ W/m K}$.

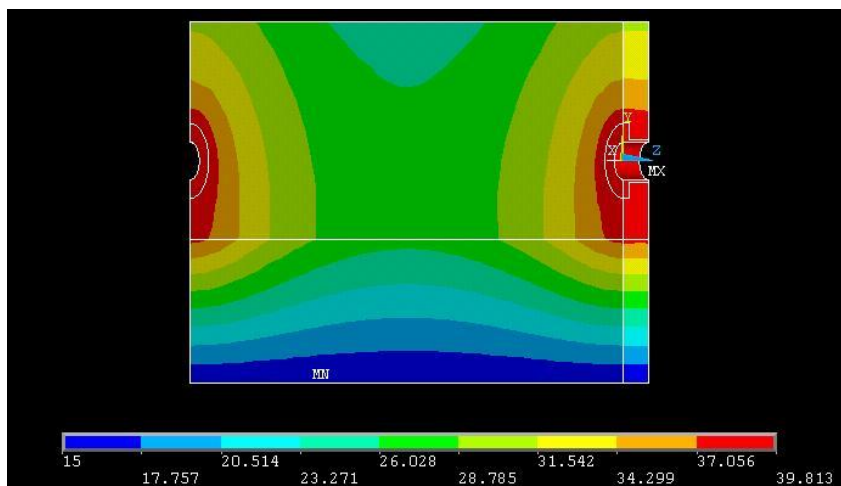
Wartości zmienne:

- średnica zewnętrzna żebra (d_{zz}): $d_{zz1} = 0,026 \text{ m}$, $d_{zz2} = 0,03 \text{ m}$, $d_{zz3} = 0,032 \text{ m}$,
 $d_{zz4} = 0,034 \text{ m}$, $d_{zz5} = 0,036 \text{ m}$, $d_{zz6} = 0,038 \text{ m}$, $d_{zz7} = 0,04 \text{ m}$, $d_{zz8} = 0,042 \text{ m}$,
 $d_{zz9} = 0,044 \text{ m}$, $d_{zz10} = 0,046 \text{ m}$,
- odległość między żebrami (r_o): $r_{o1} = 0,005 \text{ m}$, $r_{o2} = 0,02 \text{ m}$.

Rysunek 4 przedstawia wykorzystany w analizach numerycznych model grzewczy z żebrami okrągłymi. Pole temperatury otrzymane w oparciu o przyjęte warunki brzegowe zaprezentowano na rysunku 5.

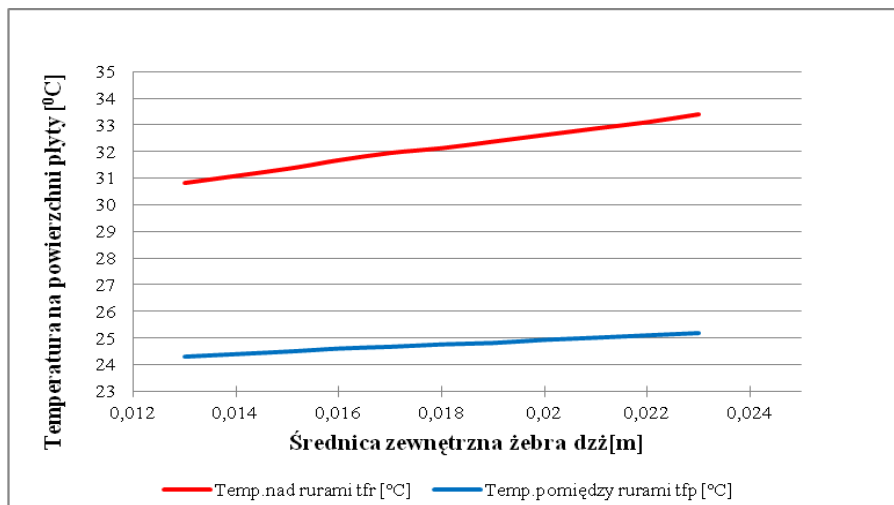


Rys. 4. Budowa grzejnika podłogowego z ożebrowanymi rurami grzewczymi

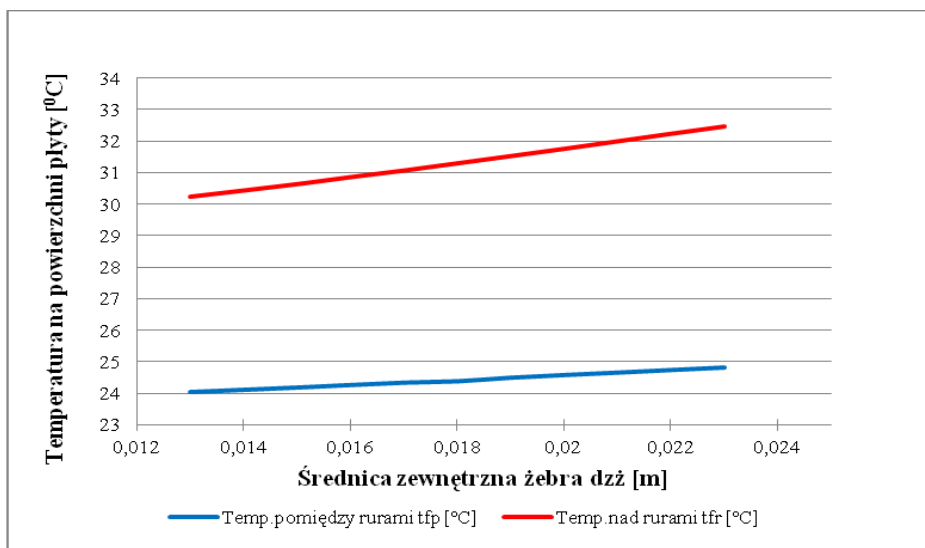


Rys. 5. Rozkład temperatury w płycie z ożebrowaniem okrągłym rur grzewczych

Na rysunkach 7 oraz 8 zamieszczono zależność temperatury na powierzchni użebrowanej płyty grzewczej nad osiami rur (t_{fr}) i pomiędzy nimi (t_{fp}) w zależności od odległości pomiędzy żebrami (r_o) oraz od ich średnicy zewnętrznej ($d_{z\ddot{z}}$).



Rys. 6. Wpływ zmian średnicy zewnętrznej żeber ($d_{z\ddot{z}}$) żeber na wartości temperatury na powierzchni płyty grzewczej przy odległości żeber $r_p = 0,005$ m



Rys. 7. Wpływ zmian średnicy zewnętrznej żeber (dż) żeber na wartości temperatury na powierzchni płyty grzewczej przy odległości żeber $r_p = 0,02$ m

Badania numeryczne płyty grzewczej uzbrojonej w ożebrowanie okrągłe rur umożliwiły stwierdzenie, iż przyjęty rodzaj ożebrowania bez względu na średnicę zewnętrzną żebra (d_{zz}) oraz odległości między nimi (r_o) nie pozwala w dostatecznym stopniu na wyrównanie temperatury na powierzchni zewnętrznej grzejnika podłogowego. Z przedstawionych wykresów (rysunki 7, 8) wynika, że bez względu na odległości między żebrami (r_o), zwiększanie wartości średnicy zewnętrznej (d_{zz}) powodowało jedynie wzrost temperatury nad osiami rur t_{fr} w granicach ok. 2,5 °C. W przypadku temperatury pomiędzy rurami t_{fp} , bez względu na odległości pomiędzy żebrami r_o , możliwe było jej podwyższenie w dość wąskim zakresie - ok. 1,5 °C [4].

Analizowane przypadki grzejnika podłogowego z ożebrowaniem okrągłym rur nie umożliwiają uzyskania równomiernych wartości temperatury na powierzchni płyty. Stosowanie żeber okrągłych w instalacji ogrzewania podłogowego nie pozwala, także na obniżenie temperatury czynnika grzewczego, stąd ich wykorzystanie z punktu widzenia poprawy warunków wymiany ciepła między płytą grzewczą, a otoczeniem należy uznać za nieuzasadnione.

LITERATURA

- [1] KOCZYK H., *Ogrzewnictwo. Podstawy projektowania cieplnego i termomodernizacji budynków*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2000.
- [2] PN-EN 1264-2:2008: *Wbudowane płaszczyznowe wodne systemy ogrzewania i chłodzenia – Część 2: Ogrzewanie podłogowe: Obliczeniowa i badawcza metoda określania mocy cieplnej ogrzewania podłogowego*
- [3] RABJASZ R., *Ogrzewanie podłogowe-poradnik*, Centralny Ośrodek Informacji Budownictwa, Warszawa 1995.
- [4] SABINIAK H.G., WIŚNIK K., *Zastosowanie ożebrowania rur grzewczych w ogrzewaniu podłogowym*, Instal 11/2013.
- [5] STANISZEWSKI B.: *Wymiana ciepła. Podstawy teoretyczne*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1980.
- [6] SZARGUT J., *Modelowanie numeryczne pól temperatury*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1992 Ośrodek Informacji Budownictwa, Warszawa 1995

ANALYSIS OF HEAT EXCHANGE FINNED HEATING PLATE

In article present how the heat transfer in the heating plate by the WEU-brow external heating pipes. Also determined the relationship between distances heating pipes on the temperature on a hot plate. Analyses were performed for the steady state based on the finite element method.

Dariusz WŁÓKA*, Małgorzata KACPRZAK*, Marzena SMOL*

BADANIE WPLYWU SKAŻENIA WWA NA PARAMETRY FIZYKOCHEMICZNE GLEBY

Celem artykułu było zbadanie zależności zachodzących pomiędzy skażeniem wielopierścieniowymi węglowodarami aromatycznymi a parametrami fizykochemicznymi w różnych rodzajach gleb. Doświadczenie polegało na przebadaniu 2 serii prób pochodzących z terenów rolniczych oraz przemysłowych pod kątem stopnia skażenia WWA oraz podstawowych właściwości fizykochemicznych (pH, CEC, kwasy huminowe, TC, TN, TP). Uzyskane dane poddane zostały następnie analizie statystycznej polegającej na wyznaczeniu współczynników korelacji liniowej pomiędzy wszystkimi uzyskanymi danymi. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że najwyższy stopień korelacji zaobserwować można pomiędzy stężeniem WWA a pojemnością sorpcyjną gleby oraz całkowitą zawartością węgla.

1. CHARAKTERYSTYKA WYSTĘPOWANIA WWA W GLEBIE

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) zaliczane są do grupy zanieczyszczeń organicznych, a ich obecność zaobserwować można niemal w każdym elemencie środowiska [13]. Stanowią one obszerny zbiór substancji chemicznych obejmujący ponad 200 związków zbudowanych z co najmniej 2 pierścieni aromatycznych nie zawierających żadnych podstawników. W naturalnych warunkach występują zawsze w postaci mieszaniny o składzie zależnym od specyfiki i właściwości badanego materiału. Jako źródła ich pochodzenia podaje się zarówno naturalnie występujące w przyrodzie zjawiska, takie jak pożary lasów czy aktywność geologiczna, jak również działalność człowieka. Z punktu widzenia ochrony środowiska, a także z powodu znacznie większej skali emisji powiązanej z licznymi problemami, pochodzenie antropogeniczne uważane jest za główne źródło tego rodzaju zanieczyszczeń [1, 9].

* Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa

WWA powstają w wyniku pirolizy lub procesu niepełnego spalania materii organicznej, w tym większości węglowodorów z wyjątkiem pochodnych metanu. Dlatego też największe ilości tych związków uwalniane są jako produkt uboczny podczas pozyskiwania energii przy użyciu paliw kopalnych, mechanicznej eksploatacji tworzyw sztucznych lub na skutek migracji wraz z ciekłymi formami odpadów czy pyłem. Do najistotniejszych obiektów charakteryzujących się wysokim stopniem zagrożenia emisji WWA zaliczyć można: koksownie, rafinerie, huty oraz ciepłownie i elektrociepłownie zasilane paliwami kopalnymi. Należy również wspomnieć, iż ogromne ilości tych substancji generowane są w obrębie sektora transportu, głównie w postaci spalin, wycieków oraz na skutek ścierania opon [9, 12, 13].

Duże zainteresowanie problematyką związaną z występowaniem i migracją WWA w obrębie środowiska naturalnego spowodowane jest przede wszystkim potwierdzonymi w wielu badaniach mutagennymi, kancerogennymi oraz teratogennymi właściwościami niektórych przedstawicieli tych substancji. Związki takie jak benzo(a)piren posiadają zdolność do penetracji błon komórkowych żywych organizmów gdzie pod wpływem licznych enzymów ulegają metabolizmowi, tworząc związki epoksydowe zdolne do wytwarzania kowalencyjnych wiązań z fragmentami DNA. Zjawisko to jest przyczyną powstawania spontanicznych mutacji genetycznych prowadzących niejednokrotnie do kancerogenezy. W tabeli 1 przedstawiony został wykaz związków charakteryzujących się najwyższą aktywnością kancerogenną wraz ze względnymi współczynnikami kancerogenności (k) [16]. Współczynnik k obliczony został w odniesieniu do benzo(a)piranu, ponieważ związek ten uważany jest powszechnie za jeden z najważniejszych i najczęściej spotykanych kancerogenów [2, 6, 7].

Tabela 1. Wartości względnych współczynników kancerogenności (k)

Lp.	Związek	Względny współczynnik kancerogenności (k)
1	Dibenzo(a,h)antracen	5
2	Benzo(a)piren	1
3	Benzo(a)antracen	0,1
4	Benzo(b)fluoranten	0,1
5	Benzo(k)fluoranten	0,1
6	Indeno(1,2,3-c,d)piren	0,1
7	Antracen	0,01
8	Chryzen	0,01

Z uwagi na najwyższy poziom depozycji powiązany z wysokim stopniem zarówno bezpośredniego jak i pośredniego zagrożenia dla środowiska i zdrowia człowieka, występowanie WWA w środowisku gruntowym uważane jest za jeden z najważniejszych problemów związanych z tą grupą zanieczyszczeń [2, 8, 9]. Duża koncentracja WWA w glebie związana jest z fizykochemicznymi właściwościami tych substancji. Brak podstawników oraz pierścieniowa budowa sprawiają, iż zanieczyszczenia te charakteryzują się słabą rozpuszczalnością w wodzie oraz wykazują silne powinowac-

two do sorpcji na powierzchni cząstek stałych [1, 5, 10]. Niestety zjawisko to jest przyczyną wielu problemów, które ze względu na czas działania podzielić można na natychmiastowe (działanie ostre) oraz przewlekłe. Do natychmiastowych zalicza się bezpośrednio toksyczne oddziaływanie w stosunku do endogennych organizmów znajdujących się w najbliższym otoczeniu, a także niekorzystne zmiany parametrów fizykochemicznych gleby prowadzące do zaburzeń biodostępności substancji odżywczych i utrudnień w dostępności tlenu. Problemami długoterminowymi (przewlekłymi) są z kolei wszelkie aspekty dotyczące generowania zmian genetycznych w skażonych ekosystemach oraz powstawanie silnie skażonych ognisk emisyjnych, które są przyczyną wielofazowej migracji, odbywającej się w układach gleba - wody gruntowe/powierzchniowe - atmosfera [9, 14]. Występowanie konkretnego mechanizmu oddziaływania WWA na środowisko, a także zakres i charakter tego procesu, uzależnione jest od wielu czynników. Zaliczyć można do nich między innymi: właściwości fizykochemiczne gleby, rodzaj i liczebność endogennej mikroflory, ukształtowanie terenu, topografia cieków wodnych oraz forma wierzchniej warstwy roślinnej [2, 5, 10, 11, 12].

Celem eksperymentu opisywanego w niniejszym artykule było zbadanie zależności występujących pomiędzy podstawowymi właściwościami fizykochemicznymi, różnych rodzajów gleb a stopniem ich skażenia wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi.

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

2.1. MATERIAŁY

W celu dokonania analizy wpływu skażenia WWA na parametry fizykochemiczne gleby, przeprowadzone zostały dwie serie analiz. Pierwsza dotyczyła badania parametrów fizykochemicznych oraz analiz chromatograficznych próbek pobieranych z terenów rolniczych - pola uprawne zlokalizowane w okolicach Częstochowy (hodowla rzepaku). Druga natomiast dotyczyła badania próbek pobieranych z przemysłowego terenu - stacja przeładunku paliw znajdująca się w województwie Śląskim. Opis poszczególnych lokalizacji oraz oznaczenia wykorzystane w poniższym artykule przedstawione zostały w tabeli 2.

W celu zapewnienia wysokiej wiarygodności pozyskiwanych wyników metodyka pobierania próbek gleby wykonana została przy użyciu technik analizy statystycznej. Obszar objęty badaniami podzielony został siatką o powierzchni 10 m x 10 m (oczka co 10 cm), z której za pomocą losowego algorytmu liczbowego wyznaczone zostało 10 punktów pomiarowych. Pozyskane próbki z danego obszaru zostały następnie do-

kładnie wymieszane oraz przewiezione do Instytutu Inżynierii Środowiska Politechniki Częstochowskiej, gdzie poddane zostały dalszym analizom.

Tabela 2. Opis lokacji z których pobrane zostały próbki do badań

Lp.	Symbol	Opis
1	R - 1	Nie użytki rolne, lokalizacja wiejska (10 km do najbliższego zabudowania), gleba sklasyfikowana jako piasek słabogliniasty
2	R - 2	Nie użytki rolne, lokalizacja wiejska (2 km do najbliższego zabudowania), gleba sklasyfikowana jako piasek słabogliniasty
3	R - 3	Pole uprawy rzepaku, lokalizacja wiejska, (5 km od najbliższej zabudowy) gleba sklasyfikowana jako piasek gliniasty
4	R - 4	Pole uprawy rzepaku, lokalizacja wiejska (1 km od najbliższej zabudowy), gleba sklasyfikowana jako piasek gliniasty
5	R - 5	Pole uprawy rzepaku, lokalizacja wiejska (3 m od drogi szybkiego ruchu), gleba sklasyfikowana jako glina piaszczysta
6	R - 6	Pole uprawy rzepaku, lokalizacja wiejska (3 m od drogi szybkiego ruchu), gleba sklasyfikowana jako piasek gliniasty
7	P - 1	Stacja przeładunku paliw, wierzchnia warstwa zaduszonego pola magazynowego nr 1,
8	P - 2	Stacja przeładunku paliw, wierzchnia warstwa zaduszonego pola magazynowego nr 2,
9	P - 3	Stacja przeładunku paliw, wierzchnia warstwa zaduszonego pola magazynowego nr 3,
10	P - 4	Stacja przeładunku paliw, wierzchnia warstwa drogi wewnętrznej
11	P - 5	Stacja przeładunku paliw, wierzchnia warstwa drogi dojazdowej
12	P - 6	Stacja przeładunku paliw, wierzchnia warstwa torowiska

2.2. OZNACZENIA FIZYKOCHEMICZNE

Charakterystyka podstawowych parametrów fizykochemicznych gleb, pozyskanych w opisanej powyżej procedurze, obejmowała następujące oznaczenia: analiza granulometryczna metodą sitową; oznaczanie pH w H₂O i KCl metodą potencjometryczną, oznaczanie zawartość suchej masy oraz wody higroskopijnej (PN-ISO 10390:1997); oznaczanie względnej pojemności sorpcyjnej CEC (Cation Exchange Capacity) metodą Kappena; oznaczanie zawartości kwasów huminowych; oznaczanie całkowitej zawartości azotu metodą Kjeldahla (PN-ISO 11261:2002); oznaczanie całkowitej zawartości węgla, przy użyciu analizatora Multi N/C H1300 (PN-ISO 10694:2002); oznaczanie całkowitej zawartości fosforu P (PN-ISO 11263:2002) [3, 4, 15].

2.3. ANALIZY CHROMATOGRAFICZNE

Oznaczenia zawartości WWA w próbkach gleby przeprowadzone zostały z wykorzystaniem technik wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) na urządzeniu Thermo Scientific "SpectraSYSTEM". Zastosowany układ składał się z pompy P5000 autosamplera AS3500 oraz detektorów UV-Vis UV2000 i fluorescyjnego FLD FL3000. Przygotowanie próbek do właściwej części analizy oparte zostało na technice ekstrakcji metodą ciało stałe-ciecz, wspomaganą polem ultradźwiękowym. Rozpuszczalnikiem wykorzystanym w opisywanej procedurze była mieszanina acetonitrylu-aceton (80/20 v/v). Uzyskane ekstrakty po odwirowaniu i oczyszczeniu na filtrach membranowych (NY 0,45 μm) zostały poddane zagęszczeniu metodą SPE (Solid Phase Extraction) przy użyciu komory próżniowej oraz kolumnienek wypełnionych złożem krzemionkowym modyfikowanym funkcyjnymi grupami oktadecylowymi - C18 (Chromabond C18).

Rozdział oznaczanych substancji wykonany został w układzie faz odwróconych na kolumnie Restek Pinnacle® II PAH 150 mm wypełnionej modyfikowaną formą żelu krzemionkowego C18. Elucja prowadzona była techniką gradientową z wykorzystaniem trzech rozpuszczalników o różnych stopniach polarności (woda, metanol i acetonitryl). Detekcja danych z kolei przeprowadzona została za pomocą podwójnego systemu detekcji UV-FLD (długość fali przy detekcji UV = 256 nm). Jako wzorzec zewnętrzny wykorzystana została mieszanina WWA (RESTEK 610 PAHs calibration mix A), składająca się z następujących związków: naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluorantren, piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluorantren, benzo(k)fluorantren, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylen i Indeno(1,2,3-c,d)piren. Wewnętrzna walidacja metody, rozdzielczość detekcji oraz odzyski wszystkich analizowanych związków przedstawione zostały w tabeli 3.

2.4. BADANIA STATYSTYCZNE

Statystyczna analiza uzyskanych danych przeprowadzona została przy użyciu oprogramowania STATISTICA. Polegała ona na przeprowadzeniu obliczeń współczynników korelacji liniowej - metoda Pearsona. Obliczenia dokonane zostały pomiędzy stężeniem poszczególnych grup WWA (podział pod względem ilości pierścieni aromatycznych w cząsteczce) a podstawowymi parametrami fizykochemicznymi.

Tabela 3. Wewnętrzna walidacja metody oznaczania WWA

Lp.	Związek	Ilość pierścieni aromatycznych	Rozdzielczość detektora [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	σ [%]	Procentowy odzysk [%]
1	Naftalen	2	3.54	± 3.93	101
2	Acenaftylen	3	3.41	± 5.75	74
3	Acenaften	3	3.24	± 12.08	85
4	Fluoren	3	3.55	± 9.40	99
5	Fenantren	3	1.75	± 1.06	77
6	Antracen	3	3.43	± 24.23	75
7	Fluorantren	4	1.66	± 2.61	83
8	Piren	4	1.62	± 4.35	62
9	Benzo(a)antracen	4	1.54	± 4.84	82
10	Chryzen	4	1.24	± 2.74	94
11	Benzo(b)fluorantren	5	1.34	± 4.23	64
12	Benzo(k)fluorantren	5	1.64	± 3.91	83
13	Benzo(a)piren	5	1.87	± 2.44	91
14	Dibenzo(a,h)antracen	5	1.11	± 4.52	88
15	Benzo(g,h,i)perylene	6	1.95	± 8.14	71
16	Indeno(1,2,3-c,d)piren	6	1.37	± 0.96	60

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki analiz parametrów fizykochemicznych, pozyskane zgodnie z procedurą opisaną w poprzednim podrozdziale przedstawione zostały w tabeli 4.

Wartość pH w H_2O , we wszystkich analizowanych glebach, wahała się w granicach 7,08-7,98. Najbardziej zasadowe próbki pochodziły z wierzchniej warstwy torowiska (P 6). Gleba o odczynie najbardziej zbliżonym do obojętnego pobrana została natomiast z pola uprawy rzepaku (R 3). W przypadku pH w KCl sytuacja wyglądała podobnie, maksimum zaobserwowano w próbce P 6, minimum z kolei w próbce R 2 (Nieużytki rolne, lokalizacja wiejska 2 km od najbliższego zabudowania).

Względna pojemność sorpcyjna oznaczanych gleb, wyrażana w postaci zdolności do wymiany kationów (CEC), wykazała dużą różnicę wartości pomiędzy glebami rolniczymi a przemysłowymi. Wyniki tego parametru, oznaczone w glebach pobieranych z pól uprawnych, mieściły się w granicach 10,18-18,47 cmol(+)/kg, w glebach przemysłowych natomiast osiągnęły znacznie wyższe wartości -20,7-31,2 cmol(+)/kg. Najniższa pojemność sorpcyjna zaobserwowana została w glebach pochodzących z nieużytków rolnych natomiast najwyższa w okolicach dróg i torowiska na terenie stacji przeładunkowej. Wysokie wartości tego współczynnika w glebach przemysłowych związane są bezpośrednio z wysoką zawartością zanieczyszczeń organicznych

i mineralnych, których obecność może mieć wpływ na zwiększoną zdolność roztworu glebowego do wymiany kationów.

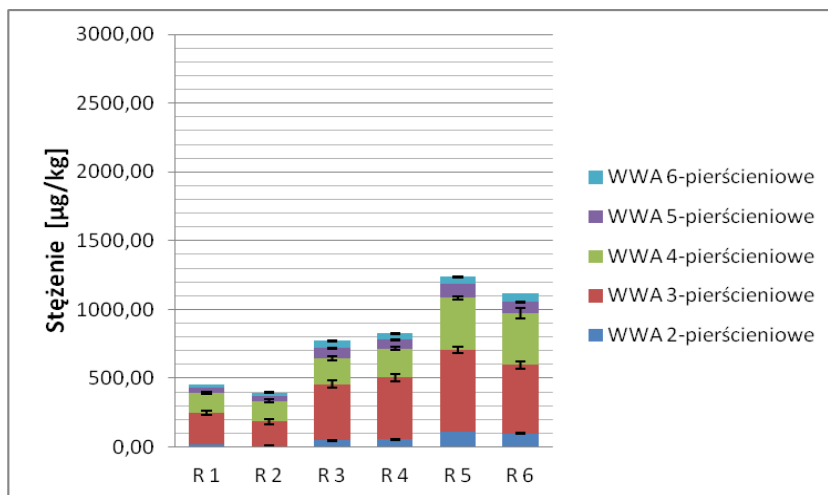
Tabela 4. Wyniki analiz podstawowych parametrów fizykochemicznych analizowanych gleb

Lp.	pH H ₂ O	pH KCl	CEC [cmol(+)/kg]	Kwasy huminowe [%]	C [g/kg]	N [g/kg]	P [g/kg]
R 1	7,42	6,84	10,18	1,01	52,08	3,42	0,99
R 2	7,38	6,62	11,44	0,97	51,11	4,81	0,94
R 3	7,08	6,79	17,22	1,58	73,61	6,97	2,71
R 4	7,10	6,77	17,24	1,62	72,14	5,48	2,74
R 5	7,61	7,23	18,41	1,69	95,47	8,34	0,31
R 6	7,64	7,21	18,47	1,71	98,42	7,92	0,24
P 1	7,85	7,11	22,41	0,94	32,48	1,91	0,33
P 2	7,81	7,34	20,70	0,92	34,11	1,71	0,27
P 3	7,79	7,28	21,73	0,99	35,18	1,92	0,24
P 4	7,91	7,71	31,21	0,84	48,24	2,14	0,18
P 5	7,89	7,62	30,93	0,82	59,24	2,08	0,11
P 6	7,98	7,73	30,74	0,84	59,48	2,99	0,14

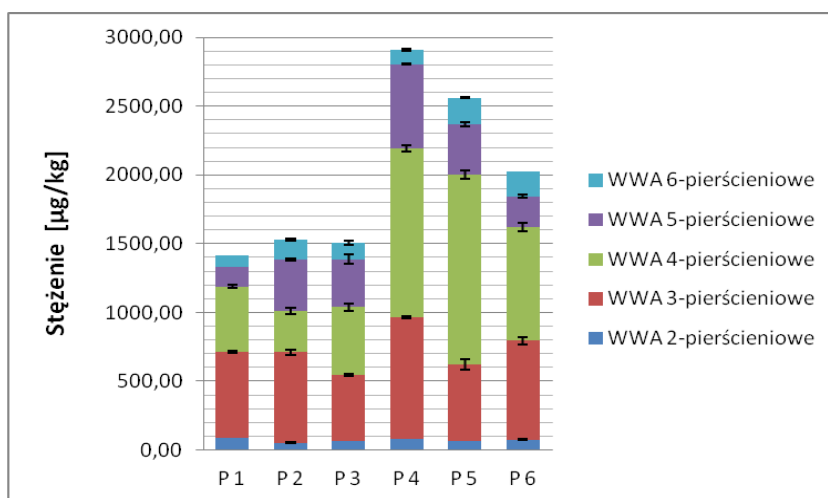
Procentowa zawartość kwasów huminowych wykazała odwrotną tendencję niż pojemność sorpcyjna. Wyższe stężenia zaobserwowane zostały w próbkach gleb rolniczych, z wyjątkiem nieużytków rolnych, niższe natomiast w glebach przemysłowych. Zjawisko to wynikało z faktu, iż gleby rolnicze z uwagi na niższą zawartość zanieczyszczeń połączoną z częstym prowadzeniem zabiegów agrotechnicznych, posiadają znacznie korzystniejsze warunki dla życia i rozwoju endogennych mikroorganizmów glebowych, których zadaniem między innymi jest synteza związków wchodzących w skład frakcji próchnicznej gleby.

Stężenia C, N, P w badanych glebach wykazywały duże zróżnicowanie. W przypadku węgla największe wartości obserwowane są w glebie pochodzącej z czynnie funkcjonujących pól uprawnych, co w dużej mierze związane jest z aktywnie prowadzoną strategią nawożenia. Podobna sytuacja odnosi się również do stężenia azotu.

Wyniki analiz chromatograficznych przedstawione zostały na dwóch wykresach, zilustrowanych poniżej. Rysunek 1 przedstawia stężenia 16 WWA oznaczanych w próbkach pochodzących z gleb rolniczych, natomiast rysunek 2 dotyczy wyników uzyskanych z analiz gleb przemysłowych. W celu uzyskania klarownego obrazu uzyskanych wartości, wyniki podzielone zostały na 5 grup, uwzględniających liczbę pierścieni aromatycznych obecnych w cząsteczkach analizowanych związków.



Rys. 1. Stężenia 16 WWA analizowanych w próbkach gleb rolniczych



Rys. 2. Stężenia 16 WWA analizowanych w próbkach gleb przemysłowych

Wyniki z analiz chromatograficznych gleb rolniczych wykazują tendencję do wzrostu stężenia sumy WWA wraz ze spadkiem odległości od najbliższych obiektów związanych z urbanizacją. Najwyższe stężenie zaobserwować można w przypadku terenów bezpośrednio graniczących z drogami szybkiego ruchu co potwierdza tezę iż, sektor transportu lądowego jest jednym z głównych źródeł emisji tego rodzaju zanieczyszczeń. Najniższe stężenia natomiast oznaczone zostały w próbkach pobieranych z nieużytków rolnych znajdujących się w dużym oddaleniu od wszelkich form dzia-

łałości człowieka. Niskie stężenie w tej lokacji spowodowane było również brakiem kontaktu z nawozami lub innymi materiałami, stanowiącymi potencjalne źródło zanieczyszczeń, również WWA.

W glebach przemysłowych stężenia badanych związków osiągały wyższe poziomy wartości niż w przypadku gleb rolniczych. Zjawisko to wiąże się z znacznie większym stopniem narażenia na kontakt ze źródłami emisji (specyfika stacji przeładunkowej) oraz z charakterystyczną formą tego rodzaju gruntów (drogi, torowiska, podłoża przemysłowe). Niejednokrotnie podłoża o takim profilu użytkowym wzbogacane są o nieorganiczne i organiczne dodatki, mające na celu zapewniać wyższą twardość i wytrzymałość na uszkodzenia mechaniczne, projektowanych nawierzchni. Z punktu widzenia zatrzymywania zanieczyszczeń organicznych, procedura ta ma duże znaczenie ponieważ, materiały wykorzystywane w tym charakterze, między innymi kruszywa mineralne czy popioły, charakteryzują się zazwyczaj wysoką pojemnością sorpcyjną, pozwalającą na akumulację dużych ilości materii organicznej, a w szczególności związków o hydrofobowych właściwościach, takich jak WWA.

Zarówno w przypadku gleb rolniczych jak i przemysłowych zaobserwowano obecność największych ilości związków 3 i 4 pierścieniowych. Zjawisko to spowodowane jest największą ilością analizowanych związków wchodzących w skład tych grup. W przypadku WWA 3 pierścieniowych i 4 w przypadku 4 pierścieniowych. Związane jest ono również z faktem, iż WWA o mniejszej ilości pierścieni wykazują zwiększoną odporność na procesy biodegradacji i ich obecność w środowisku jest nieco bardziej stabilna. Przyczyną zwiększonego stężenia związków z tej grupy mogą być również nieustająco zachodzące w najbliższym otoczeniu procesy abiotycznego i biotycznego rozkładu związków posiadających większą liczbę pierścieni, co w rezultacie prowadzi do możliwości uwalniania półproduktów z częściowo lub całkowicie rozerwanymi wiązaniami wewnątrz struktury pierścienia.

Wszystkie opisane powyżej wyniki, w ostatnim etapie prowadzonego eksperymentu poddane zostały analizie statystycznej. Dotyczyła ona badania zależności zachodzących pomiędzy współczynnikami fizykochemicznymi analizowanych gleb a stężeniami zarówno poszczególnych grup WWA jak również ich sumy. Wyniki tej procedury przedstawione zostały w tabelach 5-7.

Przedstawione powyżej wartości współczynników korelacji wskazują, iż wzajemne zależności zachodzące pomiędzy badanymi parametrami różnią się między sobą w zależności od tego, który zbiór danych poddany został analizie. Tendencja ta widoczna jest np. w przypadku zależności pomiędzy całkowitą zawartością azotu a stężeniem 2 pierścieniowych WWA. W przypadku gleb rolniczych korelacja między tymi współczynnikami osiągnęła wartość odpowiadającą dużemu znaczeniu, natomiast w przypadku gleb przemysłowych oraz całościowego obrazu (gleby rolnicze i przemysłowe), znaczenie to jest niskie i nie należy brać go pod uwagę. Świadczy to o fakcie, iż interakcje między właściwościami fizykochemicznymi a stopniem skażenia WWA zależą w dużej mierze od rodzaju gruntu, który poddawany jest analizie,

jego specyfikacji oraz od czynników zewnętrznych, takich jak zabiegi agrotechniczne, obecność innych zanieczyszczeń czy częstotliwość narażenia na emisję strumienia zanieczyszczeń.

Tabela 5. Współczynniki korelacji liniowej Pearsona dla gleb rolniczych

Parametr	2-pierścienie	3-pierścienie	4-pierścienie	5-pierścienie	6-pierścienie	Suma WWA
pH H ₂ O	0,4840	0,2472	0,6592	0,3506	0,1030	0,4171
pH KCl	0,9236	0,7990	0,9412	0,8538	0,6198	0,8831
CEC [cmol/kg]	0,8670	0,9367	0,7814	0,8968	0,9597	0,9089
Kw. huminowe [%]	0,8812	0,9514	0,7728	0,8999	0,9431	0,4171
C [g/kg]	0,9790	0,9413	0,9612	0,9531	0,9002	0,9836
N [g/kg]	0,8860	0,8759	0,8783	0,9340	0,8888	0,9130
P [g/kg]	-0,3382	-0,0937	-0,5363	-0,2120	0,0373	-0,2708

Tabela 6. Współczynniki korelacji liniowej Pearsona dla gleb przemysłowych

Parametr	2-pierścienie	3-pierścienie	4-pierścienie	5-pierścienie	6-pierścienie	Suma WWA
pH H ₂ O	0,4270	0,5940	0,6014	-0,0056	0,4311	0,5938
pH KCl	0,0165	0,5635	0,7711	0,5053	0,5907	0,8401
CEC [cmol/kg]	0,3353	0,5216	0,9145	0,3593	0,4691	0,8923
Kw. huminowe [%]	-0,1436	-0,5654	-0,8314	-0,3227	-0,5802	-0,8379
C [g/kg]	0,0706	0,2717	0,8111	0,1579	0,7554	0,7257
N [g/kg]	0,2935	0,3397	0,3460	-0,1992	0,4749	0,3073
P [g/kg]	0,1242	-0,1798	-0,8218	-0,3617	-0,7754	-0,7622

Tabela 7. Współczynniki korelacji liniowej Pearsona dla wszystkich analizowanych gleb

Parametr	2-pierścienie	3-pierścienie	4-pierścienie	5-pierścienie	6-pierścienie	Suma WWA
pH H ₂ O	0,4740	0,6898	0,6966	0,6882	0,7529	0,7766
pH KCl	0,5884	0,7990	0,9412	0,8538	0,6198	0,8831
CEC [cmol/kg]	0,5399	0,9367	0,7814	0,8968	0,9597	0,9089
Kw. huminowe [%]	0,3039	0,9514	0,7728	0,8999	0,9431	0,9143
C [g/kg]	0,3838	0,9413	0,9612	0,9531	0,9002	0,9836
N [g/kg]	0,2083	0,8759	0,8783	0,9340	0,8888	0,9130
P [g/kg]	-0,4057	-0,0937	-0,5363	-0,2120	0,0373	-0,2708

Analizując uzyskane dane stwierdzić można, że największe znaczenie w kontekście wpływu skażenia WWA na parametry fizykochemiczne gleby ma pojemność

sorpcyjna - średnia wartość współczynnika korelacji na poziomie 0,7703 oraz całkowita zawartość węgla - średnia wartość na poziomie 0,7575. Duże znaczenie ma również procentowa zawartość kwasów huminowych, dotyczy to jednak jedynie zbioru danych uzyskanych z analiz gleb, pobieranych z pól uprawnych. Na podstawie uzyskanych wyników, w niektórych przypadkach, stwierdzić można również występowanie wysokiej zależności pomiędzy zawartością WWA a pH gleby. Zjawisko to może być spowodowane obecnością w badanych gruntach innych substancji towarzyszących takich jak: zanieczyszczenia ropopochodne, agrochemikalia czy nawozy, ponieważ ze względu na budowę chemiczną cząsteczek WWA (brak podstawników) związki te nie powinny mieć większego wpływu na zmianę odczynu gleby.

Wysokie współczynniki korelacji pomiędzy zawartością węgla a stężeniem WWA związane są przede wszystkim z faktem, iż związki te stanowią duży rezerwuar tego pierwiastka. Występowanie dużych ilości zanieczyszczeń z tej grupy może również świadczyć o obecności innych egzogennych związków organicznych, które dostały się do gleby tym samym szlakiem emisji i w rezultacie mogły wpłynąć na zwiększenie stężenia węgla w badanych próbkach.

Zależność pomiędzy pojemnością sorpcyjną a zawartością WWA może natomiast być potwierdzeniem tezy iż związki te wykazują dużą zdolność do akumulacji w glebach o wysokim potencjale wymiany jonowej, np. w gruntach bogatych w materię organiczną lub charakteryzujących się wysokim stopniem porowatości.

4. WNIOSKI

Na podstawie uzyskanych wyników możliwe stało się wysunięcie następujących wniosków:

- Gleby o wysokim stopniu skażenia WWA charakteryzują się wysokimi wartościami współczynników CEC oraz TC.
- Stopień skażenia WWA zależy od lokalizacji i w większości przypadków wzrasta wraz ze spadkiem odległości od najbliższych obiektów związanych z urbanizacją i transportem.
- Specyfika oraz właściwości gleb przemysłowych sprzyjają akumulacji WWA.
- Badanie zależności pomiędzy współczynnikami fizykochemicznymi a stopniem skażenia WWA gleb powinno być prowadzone indywidualnie dla gruntów o konkretnym profilu użytkowym.
- Najwyższe wartości współczynników korelacji zaobserwowane zostały pomiędzy stężeniem WWA a względną pojemnością sorpcyjną CEC oraz całkowitą zawartością węgla TC.

Praca badawcza sfinansowana została w ramach projektów badawczych:
 BGUMO-2013/09/N/ST10/02175 - Projekt PRELUDIUM finansowany przez NCN
 BS/MN401-305/12 - Badania statutowe Politechniki Częstochowskiej,
 BS/PB 401/304/11 - Badania statutowe Politechniki Częstochowskiej,

Autorzy: Włóka Dariusz, Marzena Smol są stypendystami programu „DoktoRIS – program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska”



KAPITAŁ LUDZKI
 NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
 EUROPEJSKI
 FUNDUSZ SPOŁECZNY



LITERATURA

- [1] CZARNOMSKI K. *Trwale zanieczyszczenia organiczne - Gospodarka Odpadami*, Materiały informacyjne. Wydawnictwo Naukowe Gabriel Borowski, Lublin 2008, 15-18.
- [2] GAN S., LAU E., NG H. *Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)*, Journal of Hazardous Materials, 2009, Vol. 172, 532–549.
- [3] GROBELAK A., KACPRZAK M., FIAŁKOWSKI K. *Fitoremediacja - niedoceniony potencjał roślin w oczyszczaniu środowiska*, Journal of Ecology and Health, 2010, Vol. 14, No. 6, 276-280.
- [4] KARCZEWSKA A., KABAŁA C. *Metodyka analiz laboratoryjnych gleb i roślin*, Wydawnictwo Uniwersytet Przyrodniczy, Wrocław 2008.
- [5] LEE S., PARDUE J., MOE W., KIM D. *Effect of sorption and desorption-resistance on biodegradation of chlorobenzene in two wetland soils*. Journal of Hazardous Materials, 2009, Vol. 161, 492–498.
- [6] LEONARDI V., SASEKV., PETRUCCIOLI M., D'ANNIBALE A., ERBANOVA P., CAJTHAML T. *Bioavailability modification and fungal biodegradation of PAHs in aged industrial soils*. International Biodeterioration and Biodegradation, 2007, Vol. 60, 165–170.
- [7] MU OZ B., ALBORES A. *DNA Damage Caused by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Mechanisms and Markers*, Selected Topics in DNA Repair, Intech 2011.
- [8] OCIEPA A., PRUSZEK K., LACH J., OCIEPA E. *Wpływ długotrwałego nawożenia gleb obornikiem i osadem ściekowym na wzrost zawartości metali ciężkich w glebach*. Ecol. Chemical Engineering Journal, 2008, Vol. 15, No. 1, 103-109.
- [9] OLESZCZUK P. *Organic Pollutants in sewage sludge-amended soil part II. Fate of contaminants soils*. Ecological Chemistry and Engineering, 2007, Vol. 14, No. S2, 185-198.
- [10] SAYARA T., BORRÀS E., CAMINAL G., SARRÀ M., SÁNCHEZ A. *Bioremediation of PAHs-contaminated soil through composting: Influence of bioaugmentation and biostimulation on contaminant biodegradation*. International Biodeterioration and Biodegradation, 2011, Vol. 65, 859-865.
- [11] SEJAKOV Z., DERCOV K., TOTHOV L. *Biodegradation and ecotoxicity of soil contaminated by pentachlorophenol applying bioaugmentation and addition of sorbents*. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2009, Vol. 25, 243–252.
- [12] SMITHA M., FLOWERSA T., DUNCANA H., SAITOB H. *Study of PAH dissipation and phytoremediation in soils: Comparing freshly spiked with weathered soil from a former coking works*. Journal of Hazardous Materials, 2011, Vol. 192, 1219-1225.
- [13] SMOL M., WŁODARCZYK-MAKUŁA M. *The effectiveness in the removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from industrial wastewater by ultrafiltration technique*, Archives of Environmental Protection, 2012, Vol. 38, No. 4, 49-58.

- [14] STRINGFELLOW W., ALVAREZ-COHEN L. *Evaluating the relationship between the sorption of pahs to bacterial biomass and biodegradation*. Water Research, 1999, Vol. 33, 2535-2544.
- [15] WOLSKI P. ZAWOIEJA I., *Analiza parametrów reologicznych wstępnie kondycjonowanych osadów ściekowych poddanych fermentacji*, Rocznik Ochrona Środowiska, Vol. 15, 2013, 1645–1657.
- [16] *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, IARC Monography, Vol. 95, 2010.

EVALUATION OF PAHS IMPACT ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES IN DIFFERENT TYPES OF SOILS

The aim of the current paper was to study the potential relationships between the polycyclic aromatic hydrocarbons contamination level and the basic physicochemical properties in different types of soils. The research was based on examination of the two series of samples derived from agricultural and industrial areas. The soil was analyzed in term of the 16 PAHs recommended by EPA content (HPLC technique) and the basic physico-chemical properties (pH, CEC, humic acids, TC, TN, TP). The obtained data was then subjected to statistical analysis consisting in determining the linear correlation coefficients between all collected data.

Based on the obtained results it was found that the highest degree of correlation can be observed between PAH concentrations and sorption capacity of the soil and the total carbon content.

Krzysztof WÓJCIK, Marcin WDOWIKOWSKI*

WSPÓŁCZESNE METODY INSTRUMENTALNEGO POMIARU PRĘDKOŚCI PRZEPLYWU WODY W KORYTACH OTWARTYCH

Istotą wykonania pomiarów hydrometrycznych w korytach rzecznych jest wyznaczenie wartości prędkości oraz strumienia objętości przepływu wody dla danego napełnienia. Współcześnie coraz szersze zastosowanie znajdują urządzenia akustyczne wykorzystujące efekt Dopplera. W korytach rzecznych i jeziorach już od lat 90-tych największe zainteresowanie skupiają akustyczne przepływomiernie profilujące ADCP (Acoustic Doppler Current Profilers). W niniejszej pracy zostały przedstawione podstawy teoretyczne pomiarów hydrometrycznych oraz przykładowe wyniki badań IMGW-PIB Oddział we Wrocławiu, który w ramach państwowej służby hydrologiczno-meteorologicznej zobowiązany jest do prowadzenia przedmiotowych pomiarów. Z uwagi na różnorodny sprzęt pomiarowy jakim dysponuje IMGW-PIB zaprezentowano zestawienie klasycznego pomiaru młynkiem hydrometrycznym z współcześnie stosowanymi urządzeniami akustycznymi, dla różnego rodzaju cieków.

1. WPROWADZENIE

Wartość strumienia objętości (natężenia przepływu) jest podstawową charakterystyką hydrauliczną strumienia cieczy, która w korycie rzecznym pozostaje we wzajemnej relacji z ze stanem wody (poziom napełnienia koryta), prędkością przepływu czy spadkiem zwierciadła wody. Pomiar prędkości przepływu wody jest jednym z kluczowych sposobów pozyskania danych w miernictwie hydrologicznym, a metody instrumentalne stanowią jedną z czołowych pozycji w szeregu pośrednich metod pomiarowych typu prędkość - powierzchnia [1, 4, 8, 13, 14, 15]. Ze względu na złożoność zjawiska przepływu wody w korycie rzecznym, państwowe służby hydrologiczno-meteorologiczne oraz jednostki badawczo rozwojowe, zarówno w Polsce jak i na świecie, zmagają się z problemem doboru odpowiedniej aparatury pomiarowej. Głównym założeniem jednostek wykonują-

* Pracownicy Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej - PIB, Oddziału we Wrocławiu

nych pomiary hydrometryczne jest wykorzystanie urządzeń i metod, które posiadają najszersze zastosowanie w praktyce terenowej, obejmują jak najszerszy zakres pomiarowy przy jak najniższych kosztach urządzeń pomiarowych, ekspedycji terenowych oraz niezbędnych instalacji przy zachowaniu relatywnie największej rzetelności i dokładności wyników [14]. W zależności od charakteru przepływu oraz geometrii samego koryta istnieją rozmaite metody pomiaru prędkości przepływu wody, tj.: metody objętościowe; z wykorzystaniem przelewów; metody chemiczne oraz punktowe pomiary młynkiem hydrometrycznym, łatą lub pływakami nazywane również metodami tachymetrycznymi [1, 8, 13, 14]. Najbardziej rozpowszechnioną metodą pomiarową na całym świecie jest punktowa metoda z wykorzystaniem młynka hydrometrycznego. Urządzenie skonstruowane w 1790 r. przez Woltmana, zachowując zasady działania funkcjonuje w powszechnym użyciu do dnia dzisiejszego, zwłaszcza w wielu nietypowych sytuacjach np. w warunkach wystąpienia powodzi na terenach górskich. Jedyna zmiana dotyczy modernizacji materiałów z jakich wykonano wewnętrzne elementy mechanizmu oraz sposobu sygnalizacji i rejestracji obrotów wirnika w czasie [1, 9, 15]. W Polsce od 1970 roku podejmowane były próby wdrożenia i wykorzystania w pracach służby hydrologicznej metod pomiarów elektromagnetycznych i ultradźwiękowych [9, 15]. Rewolucja elektroniczna lat 90. przyniosła zmiany również w IMGW, kiedy to w ramach modernizacji państwowej służby hydrologiczno-meteorologicznej, koniecznej w świetle katastrofalnej powodzi z lipca 1997 r., w codziennym użyciu pojawiły się mierniki akustyczne ADCP [9, 16, 17]. Możliwości jakie wówczas nowa metoda pomiarowa otworzyła przed IMGW, sprawiła, że z początkowo trzech urządzeń do dnia dzisiejszego zakupiono kilkadziesiąt jednostek. Oprócz cyfryzacji wyników oraz zwielokrotnienia rozdzielczości uzyskiwanych danych wykorzystanie metod akustycznych wpłynęło na znaczną poprawę bezpieczeństwa pracy podczas wykonywania pomiarów na rzekach. Możliwość wykonania dużej liczby pomiarów w trakcie jednej sesji terenowej, poprzez skrócenie czasu oraz uzyskiwanie wyniku w chwili zakończenia prac, sprawiły, że wzrosło zainteresowanie szerokim zastosowaniem mierników akustycznych w hydrometrii na świecie [5, 11, 19]. Obecnie urządzenia wykorzystujące efekt Dopplera i prawo Sneliusa, stosowane są nie tylko w hydrologii ale również w hydraulice i ochronie środowiska, dając możliwość wykonania pomiarów w czasie rzeczywistym oraz ciągłych pomiarów stacjonarnych [3, 6, 7, 16, 20]. W niniejszej pracy zostały przedstawione urządzenia obecnie stosowane przez służbę hydrologiczną IMGW-PIB Oddział we Wrocławiu, podstawowe różnice w metodach pomiarowych prędkości przepływu oraz najczęstsze problemy, wynikające z praktyki hydrometrycznej.

2. PRYZRZĄDY POMIAROWE STOSOWANE W HYDROMETRII RZECZNEJ

2.1. MŁYNEK HYDROMETRYCZNY

Wśród tradycyjnych metod instrumentalnego pomiaru strumienia objętości przepływu grupy „prędkość-powierzchnia”, młynek hydrometryczny obok łaty hydrometrycznej i pływaków, jako jedyny jest wykorzystywany w praktyce pomiarowej do dnia dzisiejszego i obejmując największy zakres pomiarowy. Pomiar hydrometryczny, z wykorzystaniem młynka, polega na wyznaczeniu pola powierzchni przekroju poprzecznego koryta rzeki (cieku) i określeniu średniej prędkości przepływu wody w tym przekroju, zgodnie z zależnością [1, 4, 8, 10, 15, 18]:

$$Q = F \cdot v \quad (1)$$

Q - strumień objętości przepływu wody w rzece [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$],

F - powierzchnia przekroju poprzecznego rzeki [m^2],

v - średnia prędkość przepływu wody w przekroju poprzecznym rzeki [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$].

Powierzchnia przekroju czynnego obliczana jest na podstawie wyników geodezyjnego pomiaru podstawowych parametrów hydraulicznych koryta otwartego jakimi są: głębokość (średnia, maksymalna oraz cząstkowa dla poszczególnych pionów pomiarowych) oraz szerokość przekroju. Natomiast na średnią prędkość dla cieku składają się punktowe pomiary prędkości wody, charakterystyczne dla danej części przekroju, otrzymywane poprzez określenie liczby obrotów n wirnika młynka w czasie t , według formuły [1, 4, 8, 10, 14, 18]:

$$v_i = \alpha + \beta \cdot n \quad (2)$$

v_i - prędkość miejscowa wody [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$],

α, β - bezwymiarowe współczynniki tarowania młynka opisujące zależność $v(n)$,

n - liczba obrotów wirnika młynka hydrometrycznego w zadanym czasie t [s].

Sumowanie iloczynów powierzchni cząstkowych przekroju poprzecznego koryta cieku oraz średnich prędkości reprezentatywnych dla kolejnych pionów pomiarowych prowadzi do określenia całkowitego strumienia objętości w czasie trwania pomiaru. Sumowanie wektorów prędkości v , po powierzchni elementarnego pola pomiarowego $dh \cdot db$, dla szerokości zwierciadła wody B , oraz maksymalnego napełnienia koryta H , jest istotą metody rachunkowej i wyrażany jest w postaci ogólnej [1, 10, 13, 15, 18]:

$$Q = \int_0^H \int_0^B v \cdot dh \cdot db \quad (3)$$

Przedstawiona metoda pomiarowa wyznaczania strumienia objętości wody w rzece, jak każdy pomiar, obarczona jest błędami przypadkowymi oraz systematycznymi. Ze względu na znaczną liczbę parametrów opisujących funkcję strumienia-przepływu, wyznaczenie całkowitego błędu pomiarowego jest konieczne z punktu zapewnienia jak najbardziej wiarygodnego wyniku końcowego [10, 12, 14, 18]. Całkowity błąd pomiarowy instrumentalnego i mechanicznego pomiaru przepływu wody opisuje zależność [10, 12, 14, 18].

$$\Delta Q = \pm[\sigma_Q^2 \cdot \varepsilon_Q^2]^{-2} \quad (4)$$

ΔQ -całkowity błąd pomiaru strumienia przepływu wody w korycie otwartym,

σ_Q -procentowy błąd przypadkowy pomiaru przepływu uwzględniający liczbę pionów hydrometrycznych, pomiar szerokości cieku, pomiar głębokości wody, pulsację prędkości, liczbę pomiarów prędkości wody oraz błędy wynikające z kalibracji instrumentu pomiarowego,

ε_Q -procentowy błąd systematyczny pomiaru przepływu uwzględniający błędy pomiaru szerokości, głębokości cieku i prędkości wody.

Po uwzględnieniu wszystkich czynników mających wpływ na prawidłowe wykonanie pomiaru hydrometrycznego z wykorzystaniem młynka hydrometrycznego, błąd pomiarowy zamyka się zwykle w przedziale od 3 do 10%. Na wartość błędu w sposób decydujący wpływa szerokość koryta, gdzie wraz ze wzrostem liczby sekcji pomiarowych obniża się wartość błędu.

Pomiary strumienia objętości w korytach otwartych z wykorzystaniem młynka hydrometrycznego w IMGW-PIB wykonuje się na wszystkich ciekach kontrolowanych i niekontrolowanych od głębokości 6 cm. Uwzględniając charakter przepływu oraz parametry hydrauliczne cieku, w praktyce terenowej stosuje się różne metody operacyjne. Metoda „w bród”, dla głębokości rzeki do 1,0 m, wymaga bezpośredniego przepłynięcia się w poprzek rzeki. Metoda „łodzi ruchomej”, zakłada wykorzystanie jednostki pływającej (pontonu na linie lub łodzi) do przepłynięcia przekroju poprzecznego cieków głębszych od 1,0 m. Ostatnia metoda „z mostu” wykorzystuje technikę pomiaru na zawieszeniu, z obciążeniem umożliwiającym pomiar ekstremalnie wysokich przepływów wody np. podczas powodzi [13, 15, 18].

2.2. PRĘDKOŚCIOMIERZ ELEKTROMAGNETYCZNY I AKUSTYCZNY

Prędkościomierz elektromagnetyczny. Kolejnym ważnym przyrządem pomiarowym w hydrometrii rzecznej, wykorzystującym niemal całą metodykę grupy „prędkość-powierzchnia” przedstawionej w punkcie 2.1, jest elektromagnetyczny miernik przepływu. Prądomierz przepływu działa na zasadzie generatora magnetohydrodynamicznego, który wokół czujnika wytwarza pole magnetyczne, a następnie dokonuje rejestracji SEM (siły elektromotorycznej) indukowanej w płynącej wodzie. Instru-

ment mierzy wielkość i kierunek przepływu prądu w płaszczyźnie poziomej prostopadłej do wytworzonego pola magnetycznego. Wynikiem pomiaru jest punktowa prędkość w danym pionie pomiarowym. Wykorzystując analogicznie znane już metody wyznaczania powierzchni, wyliczana jest wartość przepływu wody. Prędkość w metodzie elektromagnetycznej określa zależność [15]:

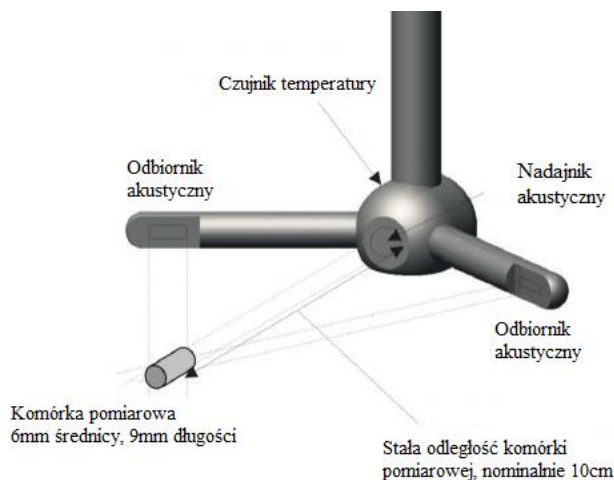
$$v = \frac{e}{B \cdot L} \quad (5)$$

e – siła elektromotoryczna (SEM) [V],
 B – indukcja magnetyczna [$T = V \cdot s \cdot m^{-2}$],
 L – długość przewodnika [m].

Czujniki elektromagnetyczne w praktyce pomiarowej wykorzystywane są z powodzeniem dla warunków terenowych i hydraulicznych, które dla młynka hydrometrycznego były źródłem znaczących błędów. Specyficzna budowa samego czujnika umożliwiła wykonanie pomiarów dla płytszych niż 6 cm cieków (nawet do 3 cm), dla cieków charakteryzujących się wysokim zarastaniem roślinnością wodną, oraz pomiarów pod pokrywą lodową. Nie zaleca się stosowania prędkościomierzy elektromagnetycznych dla prędkości wody powyżej $1,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ oraz w profilach zlokalizowanych blisko urządzeń czy konstrukcji mających wpływ na indukcję pola magnetycznego wytwarzanego przez czujnik np. stalowych mostów czy energetycznych linii przesyłowych o wysokim napięciu. Błąd pomiarowy dla tych urządzeń ocenia się na 5% [9, 15].

Prędkościomierz akustyczny. Niewątpliwym odkryciem współczesnej hydrometrii, na całym świecie, już od lat 90-tych jest grupa przyrządów wykorzystujących efekt Dopplera. Pomiar prędkości wody realizowany jest poprzez analizę przesunięcia częstotliwości dźwięku odbitego od zawieszin w roztworze wodnym, przy założeniu, że prędkość takiej cząsteczki odpowiada prędkości strugi w danym momencie. W prezentowanym w niniejszej pracy urządzeniu FlowTracker firmy SONTEK/YSI (wg rys. 1), pomiar prędkości wody wykonywany poprzez emisję krótkiego impulsu dźwiękowego o znanej częstotliwości przez nadajnik; następnie sygnał dźwiękowy osiąga komórkę pomiarową zlokalizowaną 10 cm przed nadajnikiem i tam odbija się od napotkanych stałych cząstek zawieszonych w wodzie. Dwa zogniskowane i zorientowane na komórkę pomiarową odbiorniki, rejestrują zmianę częstotliwości, tworząc bistatyczny obraz prędkości wody. Wartość chwilowej prędkości otrzymywana jest poprzez transformację otrzymanego obrazu na układ kartezjański poprzez znajomość geometrii układu nadajnik-odbiornik-komórka pomiarowa. Całkowity przepływ podobnie jak przy poprzednio przedstawianych instrumentach wyznaczany jest poprzez sumowanie iloczynów prędkości w komórkach pomiarowych – zależności (1), (3) i (5). Różnica dotyczy sposobu uzyskania wartości prędkości. Zaletą tej metody jest

stała wartość powierzchni dla każdego pomiaru prędkości, co znacznie obniża całkowity błąd pomiarowy [21].



Rys. 1. Dwu osiowa sonda akustycznego prędkościomierza dopplerowskiego ADV - Flowtracker

Prędkościomierze akustyczne, przy zachowaniu kilku niezbędnych warunków, jak 10 cm wolnej przestrzeni przed nadajnikiem czy odpowiednia stabilizacja czujnika podczas wykonywania pomiaru, pozwalają na pomiar prędkości w zakresie od 0,001 do nawet $4,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Wartość prędkości w danym punkcie pomiarowym jest uśredniona ze zbioru prędkości rejestrowanych co jedną sekundę w czasie przyjętym przez użytkownika. Zatem w stosunku do młynka hydrometrycznego dla tego samego czasu ekspozycji pomiaru czujniki ADV rejestrują nieporównywalnie większą liczbę danych. Dodatkowo cyfrowy zapis każdego pomiaru prędkości umożliwia wykorzystanie szeregu parametrów kontrolujących poprawność warunków w jakich wykonywany jest pomiar oraz samych wyników. W ocenie jakości i dokładności uzyskiwanych danych do dyspozycji są takie wskaźniki jak standardowy błąd prędkości, stosunek sygnału do szumu (SNR), filtracja pików (liczba nieprawidłowo wykonanych pomiarów prędkości), kąt przepływu strugi oraz odchylenia instrumentu w płaszczyźnie pionowej i poziomej, jak również korekcja warunków brzegowych środowiska pomiaru (temperatura oraz zasolenie wody), które mają bezpośredni wpływ na prędkości rozchodzenia się fali dźwiękowej. Wszelkie wyniki są dostępne w trakcie wykonywania pomiaru co pozwala na bieżąco ocenę wyników. Błąd pomiarowy dla instrumentów akustycznych nie przekracza 1%. IMGW-PIB wykorzystuje prędkościomierze akustyczne w praktyce pomiarowej od roku 2010 [20, 21].

2.3. AKUSTYCZNE DOPPLEROWSKIE PRZEPLYWOMIERZE PROFILUJĄCE - ADCP

Wraz z rosnącym zapotrzebowaniem służb hydrologicznych na cyfryzację pomiarów hydrometrycznych w latach 90-tych, do warunków śródlądowych zaadaptowano oceanograficzne głowice akustyczne wykorzystujące techniki wąsko i szerokopasmowe właściwe dla echosondy. W praktyce pomiarowej zaczęły funkcjonować akustyczne profilujące przepływomierze dopplerowskie ADCP. W Polsce pierwsze jednostki pojawiły się na początku lat 2000. W ogólnej zasadzie pomiar prędkości odbywa się jak przy prędkościomierzach akustycznych z tą różnicą, że dla ADCP pomiar jest ciągły i kończy się wyznaczeniem całkowitego przepływu w przekroju pomiarowym [5, 6, 7, 9, 11, 16, 17, 19, 20]. Czujnik montowany jest równoległe do płaszczyzny zwierciadła wody i transportowany w poprzek cieku - prostopadle do linii brzegu. Korzystając z czterech nadajników zorientowanych pod kątem 15° od pionu w ramach emisji jednego pasma fali dźwiękowej, urządzenie dokonuje profilowania głębokości, wyznaczenia "komórek głębokości" w charakterystycznych stożkach. Jednocześnie wykonywane jest wektorowy opis prędkości w każdej komórce pomiarowej, który odniesiony do prędkości urządzenia względem zlokalizowanego dna cieku (poprzez kąt θ daje bezwzględną wartość prędkości chwilowej strugi w poszczególnych komórkach (rys 2). Prędkość przesuwania czujnika po przekroju pomiarowym umożliwia określenie odległości pomiędzy kolejnymi stożkami, a tym samym zdefiniowanie "komórek elementarnych" i poszczególnych powierzchni w pionach pomiarowych. Suma iloczynów pól "elementarnych komórek" oraz przypisanych im wartościom prędkości pozwala wyznaczyć wartość przepływu, zgodnie z zależnością [5, 19]:

$$Q = \int_0^T \int_0^H \bar{v}_w \cdot \bar{v}_b \cdot \sin \theta \cdot dh \cdot dt \quad (6)$$

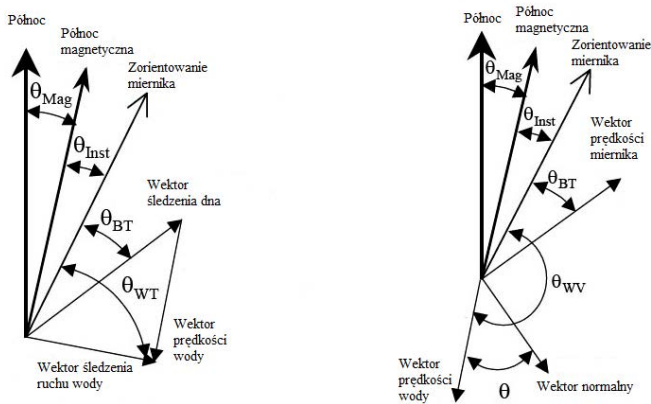
T - całkowity czas gromadzenia danych (czas pojedynczego pomiaru),

H - całkowita głębokość cieku,

v_w - wektor prędkości wody,

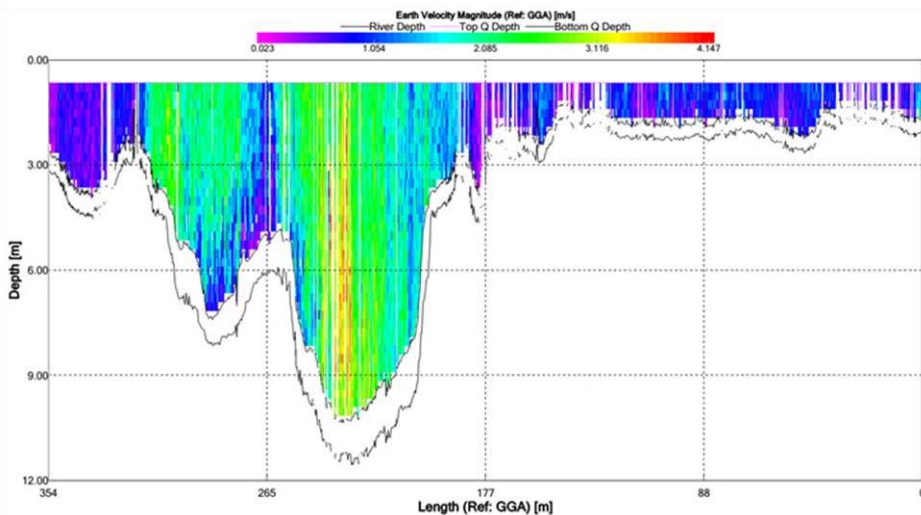
v_b - wektor prędkości urządzenia (łodzi),

θ - kąt pomiędzy wektorem prędkości wody, a wektorem normalnym do wektora prędkości łodzi (rys. 2).



Rys. 2. Wektorowy obraz prędkości wody w „elementarnej komórce pomiarowej” [19]

Ze względu na wykorzystanie kompasu oraz opcjonalnie nawigacji GPS, każdy pion pomiarowy jest zorientowany w układzie współrzędnych, co daje pełną informację o położeniu i kierunku poszczególnych wektorów prędkości w całym przekroju pomiarowym (rys. 3). Utworzenie stożka nakładających się na siebie fal dźwiękowych mieści się w dziesiątych częściach sekundy, natomiast wykonanie pojedynczego pomiaru w zależności od szerokości cieku zajmuje od kilku do kilkunastu minut. Wykorzystana technologia oprócz do tej pory wyznaczanych wartości prędkości punktowych umożliwia precyzyjne zdjęcie przekroju poprzecznego w zakresie rejestracji czujnika. Krótki czas pozyskania profilu prędkości w danych pionie pomiarowym pozwala uzyskać o wiele większy zbiór prędkości w całym przekroju pomiarowym. Z poziomu użytkownika istnieje możliwość zdefiniowania wielkości „elementarnej komórki” pomiarowej poprzez zmianę częstości emisji fal dźwiękowych. Wartość przepływu w korycie obliczana jest w oparciu o całkowity przepływ zarejestrowany przez urządzenie oraz estymację obszarów brzegowych, tj. pewnej definiowalnej powierzchni pomiędzy urządzeniem a brzegami rzeki oraz w strefach wygaszania fali dźwiękowej przy dnie cieku oraz w warstwie, w której zanurzony jest czujnik. Estymacja wykonywana jest w oparciu o funkcje stałą, wykładniczą lub trój-stopniową, wszystkie dostępne z poziomu użytkownika. Dla obszarów ściśle zdefiniowanych istnieje możliwość zastosowania liczbowego współczynnika korygującego przepływ w estymowanym obszarze [5, 11, 17].



Rys. 3. Diagram rozkładu prędkości w przekroju pomiarowym z aplikacji TRDI Teledyne-WinRiver. Pomiar wykonany w Brzegu Dolny w maju 2010 r. [2]

W zależności od rodzaju wykorzystywanego urządzenia, w zakresie częstotliwości emisji fal dźwiękowych pomiar ADCP jest możliwy dla głębokości od 0,2 m dla urządzeń 2000 kHz, od 0,7 m dla urządzeń 1200 kHz i od 1,2 m dla urządzeń 600 kHz. Wykorzystanie nawigacji GPS umożliwia lokalizowanie czujnika pomiarowego, co pozwala wyznaczyć wartość prędkości, w sytuacjach kiedy urządzenie nie może odnieść się do profilowanego dna cieków (przypadek "ruchomego dna" dla cieków o dnie piaszczystym i żwirowym podczas wystąpienia dużych prędkości przepływu) [5, 11, 17].

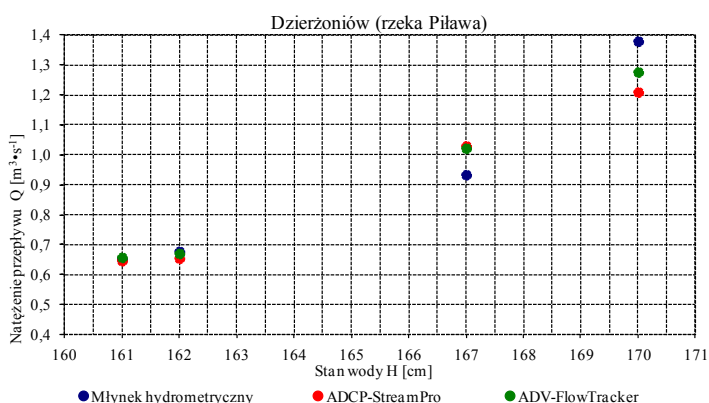
Obecnie stosowane urządzenia ADCP zakładają jak największy zakres pomiarowy, tak aby jednym urządzeniem możliwy był pomiar zarówno cieków płytkich od 0,2 m jak i głębokich, nawet do 40 m. Jest to możliwe dzięki jednoczesnemu zastosowaniu emisji wąskopasmowej, szerokopasmowej i echosondy pionowej. Dodatkowo wykorzystanie technologii RTK DGPS, powoduje zwiększenie precyzji pozycjonowania urządzenia, uniezależniając proces lokalizacji od ilości dostępnych satelitów. Szczegółowe informacje odnośnie chwilowej lokalizacji wektorów prędkości umożliwiają wizualizację wyników pomiarów na cyfrowych podkładach mapowych (rys. 4) [20].



Rys. 4. Lokalizacja przekroju pomiarowego Brzeg Dolny, maj 2010 na podkładzie mapowym [2]

3. WYNIKI POMIARÓW RÓŻNYCH PRZYRZĄDÓW POMIAROWYCH

Autorzy niniejszej pracy, w ramach codziennych obowiązków służbowych wykonali znaczną ilość pomiarów hydrometrycznych, na wszystkich ciekach kontrolowanych, na obszarze województwa dolnośląskiego, opolskiego, wielkopolskiego i lubuskiego. W praktyce zawodowej wykorzystywali wszystkie prezentowane urządzenia, techniki i metody pomiarowe. Poniżej przedstawiono przykładowe wyniki pomiarów pochodzące różnorodnej aparatury pomiarowej, z różnych rzek i okresów, jako odniesienie przytoczonej charakterystyki ogólnej urządzeń (p. 2) do warunków terenowych. Na rysunku 5 zestawiono wartości strumienia objętości otrzymane dla rzeki Piława w Dzierzoniowie.

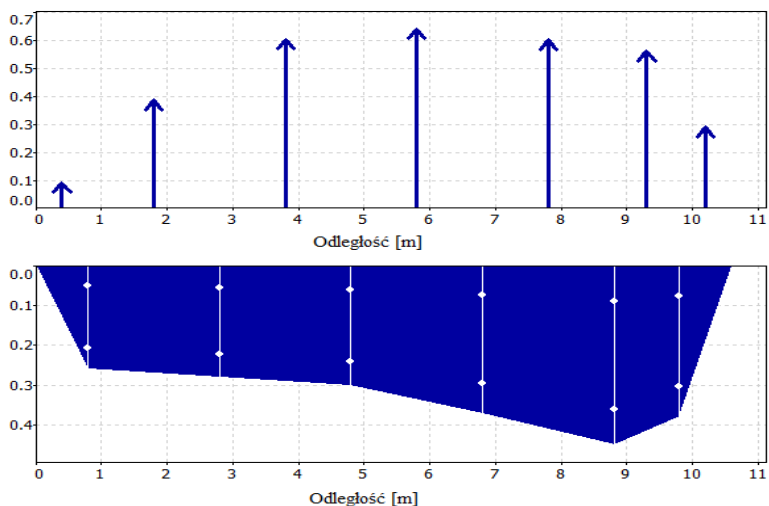


Rys. 5 . Strumień objętości wody odniesiony do stanu wody w Dzierzoniowie otrzymany różnymi miernikami prędkości

Pomiar prędkości wody oraz kalkulacji przepływu wykonano przy pomocy mechanicznego młynka hydrometrycznego firmy OTT, miernika ADCP StreamPro firmy TRDI, rekomendowanego na płytkie cieki, oraz ADV FlowTracker firmy YSI Sontek. Głębokość cieku nie przekraczała 1 m, a pomiary zostały wykonane w różnych terminach i przy zróżnicowanym napełnieniu koryta.

Dla analizowanych wyników pomiarów prędkości i wyznaczenia przepływu wody dla zadanego napełnienia koryta rzeki, różnice pomiędzy poszczególnymi urządzeniami wahają się od 0,7-12,3%. Mimo wystąpienia odchyłeń powyżej 10% są to wyniki zadawalające i świadczące o złożoności zjawiska przepływu wody w rzece. Z codziennej praktyki pomiarowej wynika, że największe zróżnicowanie otrzymanych wyników przepływu przypada na strefę niskich stanów wody. Powyższy przykład jednoznacznie wskazuje, iż wartości uzyskane metodami akustycznymi odstają od młynka hydrometrycznego, natomiast są wyrównane pomiędzy sobą. Ze względu na warunki terenowe różnice są zarówno wyższe +12,32% jak i niższe -10,28%. Na rysunku 6. pokazano rozkłady prędkości w kolejnych pionach przekroju pomiarowego oraz średnie głębokości kolejnych segmentów punktowego pomiaru prędkości. Jest to typowy układ rozplanowania sesji pomiarowej metodą dwupunktową stosowaną dla mierników mechanicznych, elektromagnetycznych i akustycznych ADV.

Kolejnym porównaniem objęto pomiary ekstremalnych stanów wody na Odrze, które wystąpiły podczas powodzi w roku 2010. Przykład dotyczy profilu Krzyżanowice na Odrze, gdzie do strumienia przepływu wykorzystano równoległe młynek hydrometryczny metodą z mostu na zawieszeniu oraz miernik akustyczny ADCP, prowadzony łodzią pomiarową w poprzek wezbranej rzeki.

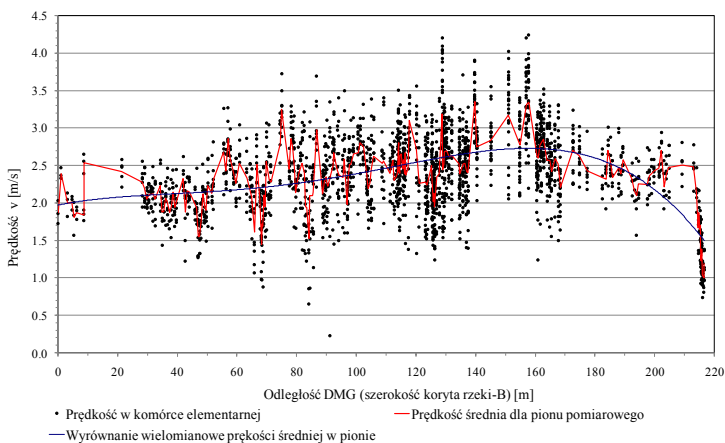


Rys. 6. Rozkład prędkości w poszczególnych pionach przekroju pomiarowego dla punktowych pomiarów prędkości wody z wykorzystaniem ADV - Flowtracker

W tabeli 1 zestawiono wyniki obu tych pomiarów. W tym miejscu należy podkreślić, że z uwagi na różne lokalizacje profili pomiarowych, nie można porównać wszystkich wartości pomiędzy sobą. Ze względów bezpieczeństwa pomiar z łodzi pomiarowej wykonano około 200 m poniżej mostu, z którego realizowany był pomiar młynkiem hydrometrycznym. Odmiennie profile pomiarowe potwierdzają wyznaczone charakterystyki wynikające z geometrii koryta, a są to szerokość B oraz pole powierzchni czynnej F. Głębokości średnia H_{sr} (przyjmowane też jako T_{sr}) i maksymalna (H_{max}) są do siebie zbliżone. Na szczególną uwagę zasługuje różnica w prędkości średniej, która zdaniem autorów wynika z wielkości zbioru, z którego wartość jest wyznaczana. Dla pomiaru mechanicznego zbior prędkości otrzymanych metodą dwupunktową - właściwą dla pomiar wód ekstremalnych - wynosi 30. Pomiar ADCP zawiera 2344 wartości prędkości we wszystkich komórkach pomiarowych zebranych w jednym „przejździe”, tj. przepłynięcie w jedną stronę od brzegu do brzegu. Jest to zatem 78 razy większa liczba danych do analizy. Jak przedstawia rysunek 7. prędkości w przekroju oscylują w granicach 1,5 - 3,5 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Pomiarzy były wykonywane równolegle, jednak czas trwania zbierania danych dla obu urządzeń znacząco się różnił - dla pomiaru z mostu wyniósł 1godzinę, a dla pomiaru ADCP – 24 minuty (dla 4 prawidłowych „przejazdów”).

Tabela 1. Zestawienie wyników pomiarów podstawowych parametrów hydraulicznych uzyskanych młynkiem hydrometrycznym i ADCP dla profilu Krzyżanowice na Odrze w maju 2010 r.

Przyrząd pomiarowy	F [m ²]	B [m]	H_{sr} [m]	H_{max} [m]	V_{sr} [m·s ⁻¹]	V_{max} [m·s ⁻¹]	Q [m ³ ·s ⁻¹]
Młynek hydrometryczny	554,00	154,40	3,59	10,90	3,04	4,08	1684,0
ADCP Riogrande TRDI	912,50	217,60	4,20	9,19	1,86	4,29	1690,0



Rys. 7. Rozkład prędkości wody w poszczególnych segmentach przekroju pomiarowego

Ostatnim przykładem jest porównanie wyników pomiarów dwóch urządzeń ADCP firm TRDI i SONTEK wykonanych w Brzegu Dolnym na Odrze, przy wykorzystaniu łodzi pomiarowej oraz systemu pozycjonowania GPS dla TRDI i RTK GPS dla SONTEK, zestawionych w tabeli 2. Pomiary zostały wykonane w jednakowych warunkach dla stabilnego układu stanu wody będącego pod wpływem stopnia wodnego w Brzegu Dolnym. Otrzymane wyniki są bardzo spójne, co wskazuje na gwarancję powtarzalności wyników stosowanej technologii pomimo różnych - konkurencyjnych dostawców sprzętu pomiarowego. Wykorzystana technologia satelitarnego pozycjonowania urządzenia umożliwiła precyzyjną lokalizację profilu pomiarowego, co również umożliwiło zachowanie analogicznych warunków terenowych przy profilowaniu. Dodatkowo, zastosowanie DGPS (rys. 8) pozwoliło na otrzymanie wyników średniej prędkości wody różnych od siebie o 2,5%, strumienia przepływu o 1,3% i średnim skupieniu poszczególnych „przejazdów” w całej sesji pomiarowej na poziomie 1%. Parametry geometryczne szerokość i głębokość maksymalna rzeki nie przekraczają 1%, co dla pomiarów na Odrze stanowi niemal idealne wyniki, w stosunku do wyników otrzymywanych do tej pory metodami rachunków hydraulicznych lub przy użyciu mechanicznych młynków hydrometrycznych. Jeśli dodać to tego czasy trwania sesji pomiarowych, które odpowiednio wyniosły 10 i 12 minut, z całą stanowczością można stwierdzić, że użycie technologii akustycznej w pomiarach chwilowych prędkości w rzekach i kanałach, jest właściwym kierunkiem.

Tabela 2. Zestawienie wyników pomiarów ADCP dla profilu Brzeg Dolny na Odrze przy stanie 500 cm, 16 kwiecień 2013 r.

Przyrząd pomiarowy	F [m ²]	B [m]	H _{sr} [m]	H _{max} [m]	V _{sr} [m·s ⁻¹]	V _{max} [m·s ⁻¹]	Q [m ³ ·s ⁻¹]
ADCP Riogrande TRDI	335,40	72,70	4,62	8,30	1,55	2,49	519,0
ADCP Sontek	320,65	74,15	4,65	8,34	1,59	2,41	512,4



Rys. 8. Miernik ADCP na pływaku podczas pomiaru na rzece oraz zestaw pozycjonujący RTK DGPS

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Złożony charakter przepływu wody w korytach otwartych, jak również specyfika i zróżnicowanie geometryczne samych koryt i dolin rzecznych, wymaga stosowania różnorodnych urządzeń pomiarowych. Współczesna hydrometria rzeczna oparta jest o techniki akustyczne, jednak dla pewnych warunków ekstremalnych (powódzie, susze, zarastanie i zlodzenie) pomiary prędkości i strumienia objętości przepływu wody realizowane są przy użyciu mechanicznych młynków hydrometrycznych. Znaczący wzrost precyzji pomiarów hydrometrycznych przy jednoczesnym wzroście ilości danych pomiarowych, przyczynia się do konieczności nieustannego podnoszenia wiedzy w zakresie eksploatacji urządzeń pomiarowych hydrologicznych oraz geodezyjnych. Możliwości i zakres osiąganých wyników pomiarów akustycznych, wykraczające poza klasyczny punktowy pomiar prędkości wody, powinny skłaniać do podejmowania prac badawczych o charakterze poznawczym. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej - PIB Oddział we Wrocławiu prowadzi badania mające na celu ocenę funkcjonalności jakie umożliwia akustyczny pomiar prędkości wody w cieku, jak również rozpoznanie innych niż dotychczasowe zastosowań uzyskiwanych wyników.

Przedstawione w niniejszej pracy urządzenia oraz wyniki badań pozwalają sformułować następujące wnioski:

1. Porównanie wyników pomiarów prędkości wody w rzekach, pochodzących z różnych urządzeń jest utrudnione ze względu na konieczność zachowania co najmniej zbliżonych warunków terenowych; dynamika zmian parametrów koryta może w znacznym stopniu wpłynąć na rozbieżność uzyskiwanych wartości, dlatego ze szczególną uwagą należy planować i realizować pomiary hydrometryczne.
2. Urządzenia pomiarowe należy dobierać oraz dostosowywać ich ustawienia konfiguracyjne adekwatnie do zróżnicowanych warunków i stanów, w jakich znajdują się cieki.
3. Urządzenia akustyczne obejmują coraz większe zakresy pomiarowe wpływając na wzrost uniwersalności stosowania, jednak są jeszcze obszary, w których należy stosować pomiary punktowe.
4. Wyniki pomiarów hydrometrycznych z wykorzystaniem metod akustycznych w znacznym stopniu podnoszą jakość prowadzonych badań.
5. Stosowanie urządzeń akustycznych w znacznej mierze poprawia bezpieczeństwo realizowania pomiarów hydrometrycznych.
6. Wykonywanie regularnych pomiarów hydrometrycznych w stałym profilu kontrolnym umożliwia prowadzenie monitoringu zmian form dennych w korycie rzeki.
7. Przy urządzeniach akustycznych, wielokrotnie większa liczba wartości prędkości wody w profilu pomiarowym umożliwia szczegółową charakterystykę

- współczynników szorstkości w korycie rzecznym oraz wyznaczenie udziału przepływów cząstkowych w przekroju czynnym rzeki.
8. Zastosowanie pozycjonowania satelitarnego wraz z urządzeniami akustycznymi niezależnie od dotychczas wykorzystywanych profili pomiarowych, co umożliwia wykonanie unikatowych pomiarów prędkości przepływu.
 9. Technologia ADCP, oprócz pomiarów prędkości przepływu, znajduje zastosowanie również w batymetrii cieków, zbiorników, oraz w badaniach związanych z transportem aluwów rzecznych.
 10. Szerokie zastosowanie instrumentów i metod akustycznych, w połączeniu z innymi urządzeniami hydrologicznymi i meteorologicznymi, daje możliwość stworzenia sieciowego systemu monitorującego stan fizyczny cieków naturalnych i sztucznych.
 11. Należy prowadzić prace badawcze mające na celu identyfikację nowych zastosowań urządzeń akustycznych w hydrometrii rzecznej oraz hydrologii dynamicznej.

LITERATURA

- [1] BAJKIEWICZ-GRABOWSKA E., MAGNUSZEWSKI A., MIKULSKI Z., *Hydrometria*, PWN, Warszawa 1993.
- [2] BANASIAK R., KRZYŻANOWSKI M. (2013). *Procesy aluwialne i opory ruchu podczas wezbrań*. Raport IMGW-PIB w ramach zadania DS.-W-2.1.4/2013, Wrocław 2013.
- [3] BIŃKOWSKI K., KUDŁA T., *Przestrzenny rozkład prędkości przepływów w ujściowym odcinku rzeki - analiza wyników pomiarów*, Konferencja Regionalne problemy gospodarki wodnej i hydrotechniki w Świnoujściu, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Szczecin 2005, 15-21.
- [4] BYCZKOWSKI A., *Hydrologia T.I*, SGGW, Warszawa 1999, 116-155.
- [5] GORDON L.J., *Acoustic Doppler Current Profiler. Principles of Operations. A Practical Primer*, RD Instruments, California 1996.
- [6] HEJDUK L., *Zastosowanie metody ADCP do pomiarów przepływu w małej rzece*, Przegląd naukowy, Inżynieria i Kształtowanie Środowiska I(39), Warszawa 2008, 73-79.
- [7] KUDŁA T., BIŃKOWSKI K., *Analiza warunków hydraulicznych odcinka Odry w rejonie Bielinka*. Konferencja Regionalne problemy gospodarki wodnej i hydrotechniki w Świnoujściu, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Szczecin 2005, 21-27.
- [8] LAMBOR J., *Hydrologia inżynierska*, Arkady, Warszawa 1971, 202-215.
- [9] MACIĄŻEK A., Historia pomiarów natężenia przepływu w polskiej służbie hydrologicznej. *Gospodarka Wodna* nr 11, SIGMA-NOT, Warszawa 2005, 443-448.
- [10] MICHALCZEWSKI J., *Wytyczne do wykonywania i opracowywania pomiarów przepływu metodą rachunkową*, Instrukcje i Podręczniki PIHM, Warszawa 1970, 20-36.
- [11] MUSTE M., KIM D., MERWADE V., *Modern Digital Instruments and Techniques for Hydrodynamic and Morphologic Characterization of River Channels*, [w:] *Gravel bed rivers*, pod redakcją CHURCH M., BIRON P., ROY A.G. John Wiley & Sons Ltd., UK 2010, 315-342.
- [12] OZGA-ZIELIŃSKA M., BRZEZIŃSKI J., *Hydrologia stosowana*, PWN, Warszawa 1997r., 58-64.
- [13] PASŁAWSKI Z., *Metody hydrometrii rzecznej*, Instrukcje i podręczniki nr 115, IMGW, Warszawa 1973, 1-120.

- [14] PN-EN ISO 748:2009. *Hydrometria. Pomiar natężenia przepływu cieczy w korytach otwartych z wykorzystaniem młynków hydrometrycznych lub pływaków*. PKN, Warszawa 2009, 5-17.
- [15] RÓŻDZYŃSKI K., *Miernictwo Hydrologiczne*, Instrukcje i podręczniki IMGW, Warszawa 1998, 120-138.
- [16] SZCZUCIŃSKI W., *Nowoczesne metody pomiaru przepływów i transportu zawiesin w rzekach i morzach*, LAB Laboratoria, Aparatura, Badania, Robble Sp z o.o., Katowice 2007, 10-15.
- [17] SZYMAŃSKI K., HAŃSKI A., *Pomiary przepływu metodą ADCP*, Gospodarka Wodna nr 11, SIGMA-NOT, Warszawa 2005, 449-452.
- [18] UJDA K., *Pomiary przepływu wody w korytach otwartych*, Instrukcje i Podręczniki IMGW, IMGW, Warszawa 1988, 53-64.
- [19] WAGNER C.R., MUELLER D.S., *Comparison of bottom-track to global positioning system referenced discharges measured using an acoustic Doppler current profiler*, Journal of Hydrology 401, Elsevier 2011, 250–258.
- [20] YSI SONTEK, *RiverSurveyor S5/M9 System Manual*, San Diego 2013..
- [21] YSI SONTEK, *FlowTracker. Handheld ADV. User's Manual*, San Diego 2009.

MODERN METHODS OF INSTRUMENTAL RIVER DISCHARGE MEASUREMENTS

The essence of the implementation of hydrometric measurements in river channels is to determine the value of the water velocity and flow rate related to the particular gauging. Nowadays, more and more use of acoustic devices are using the Doppler effect, which includes both surface water and oceanographic measurements. From the 90s greatest interest was focused on acoustic flow profiling ADCP (Acoustic Doppler Current Profilers) in river channel and lakes measurements. In this paper were presented the theoretical basis of hydrometric measurements and sample results which IMGW - PIB Branch in Wrocław, has under the national hydrological and meteorological service. Due to the various measuring equipment which has IMGW - PIB statement presents the classic grinder hydrometric measurement of contemporary acoustic devices used for different types of field conditions.

Weronika WÓJCIK*

CHARAKTERYSTYKA ODPADÓW KOMUNALNYCH W OPARCIU O BADANIA MORFOLOGICZNE ODPADÓW DLA MIASTA RZESZOWA

Odpady komunalne stanowią mieszaninę wielu materiałów, które dodatkowo charakteryzują się różnymi właściwościami, zmiennymi w czasie. W związku z tym, konieczne jest przeprowadzenie badań, które dostarczą informacji o właściwościach odpadów, niezbędnych przy projektowaniu technologii przetwórstwa i unieszkodliwiania odpadów. W artykule przedstawiono wyniki badań składu morfologicznego odpadów dla Miasta Rzeszowa przeprowadzonych w okresie listopad 2008 – grudzień 2012 wraz z analizą zmian ilościowych. Przeprowadzone badania dotyczyły trzech frakcji odpadów: odpadów komunalnych oraz frakcji podsitowej i nadsitowej odpadów komunalnych. Badania zostały przeprowadzone i opisane zgodnie z normą BN – 87/9103-03. Analizując skład odpadów pochodzących z Miasta Rzeszowa zaobserwowano, iż pomimo prowadzonej w Rzeszowie selektywnej zbiórki odpadów, w strumieniu odpadów komunalnych przeważają odpady tworzyw sztucznych, papier oraz tektura. Niestety, te dwie frakcje wyselekcjonowane dopiero na sortowni odpadów są często zabrudzone poprzez odpady organiczne. Frakcja ta stanowi bowiem około 1/5 zmieszanych odpadów komunalnych. Frakcje występujące w znikomych ilościach, rzędu 2-4% to odpady spożywcze pochodzenia zwierzęcego, mineralne pozostałe, organiczne pozostałe, metale oraz tekstylia. Ich występowanie w strumieniu odpadów komunalnych jest nieuniknione, z uwagi na brak innej możliwości ich przekazania do unieszkodliwienia. Przeprowadzane badania jakościowe odpadów wskazują na tendencje charakteryzowane w literaturze związanej z gospodarką odpadami. Czteroletni monitoring składu morfologicznego odpadów dla Miasta Rzeszowa, a także opracowywanie wyników zgodnie z polskimi normami i fachową literaturą stanowią element obrazu stanu gospodarki odpadami w Rzeszowie, a także są cennym punktem wyjścia dla opracowania bądź ulepszenia regionalnej strategii gospodarki odpadami. Dla pełnego obrazu stanu gospodarki odpadami w Rzeszowie należałoby zwrócić uwagę na badania ilościowe odpadów, gdyż wszelkie analizy są oparte o wartości prognozowane.

* Instytut Zaopatrzenia w Wodę i Ochrony Środowiska, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Krakowska, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

1. WSTĘP

Charakterystyki odpadów są podstawowym i wyjściowym źródłem analizy i planowania systemowej gospodarki odpadami w regionie. Do podstawowych charakterystyk należą ilość i jakość odpadów. Warunkują one wybór systemu i technologii pracujących w regionie [12]. Obecnie wprowadzana struktura prawna w zakresie gospodarki odpadami, narzuca 50% recykling materiałów odpadowych, takich jak papier, metal, tworzywa sztuczne i szkło z gospodarstw domowych w roku 2020 oraz 70% recykling odpadów innych niż niebezpieczne odpadów budowlanych i rozbiórkowych [3]. Wymagane poziomy recyklingu wskazują konieczność takiego rozbudowania struktury systemu gospodarki odpadami, który w jak największym stopniu pozwoli na odzysk i recykling frakcji materiałowej, aby składować wyłącznie pozostałość, której nie da się przetworzyć. Dodatkowo prawo polskie poprzez wprowadzenie nowelizacji ustaw o odpadach i o utrzymaniu czystości i porządku w gminie [14], nakłada na gminy obowiązek regionalnej gospodarki odpadami i zagospodarowanie ich zgodnie z zasadą bliskości. Wszystkie te obostrzenia powodują, że gospodarka odpadami musi być prawidłowo zbudowaną, kompleksową i przemyślaną strukturą. Dla zbudowania takiej struktury konieczne jest prowadzenie stałego monitoringu ilości i struktury odpadów. Pozwoli to nie tylko jednorazowo na podjęcie działań w zakresie budowy systemu, ale da możliwość reagowania na zmiany gospodarczo-społeczne regionu i przebudowę systemu. Dzięki temu system taki może prawidłowo przetwarzać odpady w sposób bezpieczny dla środowiska naturalnego [10] oraz być ekonomicznie uzasadniony.

2. CEL BADAŃ

Celem badań było określenie składu odpadów komunalnych miasta Rzeszowa i jego zmian w okresie kilkuletnim od 2008 do 2012 roku. Badania takie pozwalają na wyznaczenie tendencji zmian wskaźników jakościowych odpadów komunalnych w Rzeszowie, przez wyznaczenie najbardziej korzystnej dla tej jednostki osadniczej technologii lub systemu do przetwarzania odpadów [8]. Metodę badań prowadzono wg normy BN – 87/9103-03. Dodatkowo bazowano na następujących normach:

- BN-87/9103-04: Unieszkodliwianie odpadów miejskich. Metody oznaczania wskaźników nagromadzenia,
- PN-93/Z-15008/02: Oznaczanie wilgotności całkowitej,
- PN-93/Z-15006: Oznaczanie składu morfologicznego,
- PN-EN 15002:2006 Charakteryzowanie odpadów - Przygotowanie porcji do badań z próbki laboratoryjnej.

Prowadzenie badań w oparciu o ujednoczoną metodykę w całym kraju, stanowi pierwszy miarodajny element niezbędny do wiarygodnej oceny funkcjonowania gospodarki odpadami na poziomie krajowym [16].

Dla pełnej analizy ilości i składu odpadów komunalnych powinny być również wykonane badania nagromadzenia odpadów [7]. Ponieważ jednak nie były one prowadzone przeanalizowano ilości odpadów zebranych i unieszkodliwianych wg istniejących dokumentów planistycznych oraz dokumentacji od wywoźników.

3. CHARAKTERYSTYKA MIASTA RZESZOWA

Miasto Rzeszów jest zlokalizowane na pograniczu Pogórza Karpackiego i Kotliny Sandomierskiej, w południowo – wschodniej części Polski. Centrum miasta ułożone jest na rędzinie, a przez środek, z południa na północ przepływa rzeka Wisłok, tworząc rozległą dolinę. Położenie wysokościowe miasta określa się w przedziale od 200 do 300 m n.p.m. Rzeszów jest istotnym punktem komunikacyjnym. Krzyżują się tu ważne trasy komunikacyjne: Drezno–Kijów oraz Białystok–Koszyce. Odległość miasta od granic ze Słowacją i Ukrainą wynosi około 100 km.

Z punktu widzenia administracyjnego Rzeszów położony jest w centralnym punkcie województwa podkarpackiego, jest miastem wojewódzkim i jednym z największych miast w regionie. Województwo graniczy kolejno: od wschodu z Ukrainą, od południa ze Słowacją, w części zachodniej z województwem małopolskim, od strony północno-zachodniej z województwem świętokrzyskim oraz od północy z województwem lubelskim.

Rzeszów jest miastem na prawach powiatu. Władze starają się o przyłączenie do Rzeszowa sąsiadujących sołectw, tak, aby zapewnić dla miasta nowe tereny pod inwestycję. Dzięki temu, od 2006 roku terytorium Miasta Rzeszowa zostało powiększone kolejno o przyległe sołectwa. Łącznie, do dnia dzisiejszego terytorium Rzeszowa zostało zwiększone o 62,68 km² [20].

4. STAN GOSPODARKI ODPADAMI MIASTA RZESZOWA

Według przyjętego w sierpniu 2008 roku Planu Gospodarki Odpadami Miasta Rzeszowa [18], na terenie Rzeszowa odpady komunalne są gromadzone w pojemnikach oraz kontenerach, w zależności od rodzaju zabudowy. Na obszarach, na których występuje zabudowa wielorodzinną przeważają pojemniki o pojemności 1100 dm³. Z kolei na większych osiedlach, na których przeważają budynki wielokondygnacyjne, bloki zostały wyposażone w szyby zsypowe bądź też znajdują się wiaty z pojemnikami na odpady. Na osiedlach charakteryzujących się zabudową jednorodziną, odpady

gromadzone są w pojemnikach o pojemności 60, 80, 120, 180 oraz 240 dm³. Częstość odbioru odpadów od mieszkańców jest zależna od strefy miasta oraz gęstości zaludnienia i wynosi przeważnie 1-2 razy w tygodniu, rzadziej 3 raz w tygodniu [18].

Na terenie Rzeszowa selektywnie zbierane są: makulatura, szkło, tworzywa sztuczne, tekstylia, metale oraz odpady niebezpieczne, biodegradowalne i zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny.

Zbiórka odpadów niebezpiecznych odbywa się w sposób „akcyjny”. W trakcie takich zbiórek, organizowanych nieodpłatnie przez Gminę Miasto Rzeszów dwa razy do roku, w określonych punktach na terenie miasta zbiera się: świetlówki, baterie, lampy energooszczędne, środki ochrony roślin, leki, rozpuszczalniki, farby, lakiery, opakowania po farbach i lakierach, przepracowane oleje, odpady zawierające rtęć, a także inne środki chemiczne pochodzące z gospodarstw domowych [18].

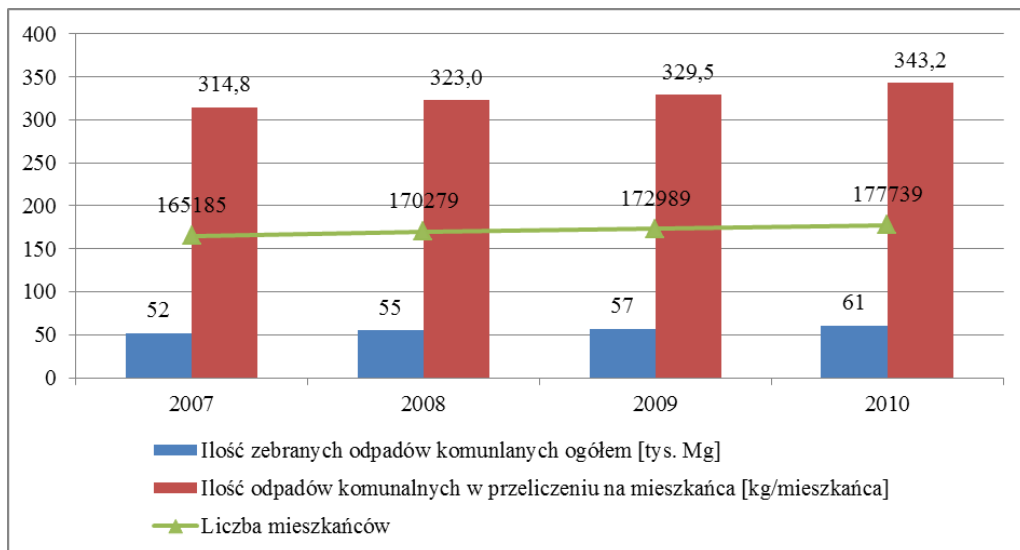
Mimo funkcjonującej na terenie miasta selektywnej zbiórki, nadal udział segregowanych odpadów jest bardzo niski i stanowi zaledwie 3% wszystkich zbieranych odpadów [18].

Tabela 1. Odpady komunalne stałe zebrane i unieszkodliwione, pochodzące z Miasta Rzeszowa, w latach 2007 -2010 [9]

Odpady komunalne stałe zebrane i unieszkodliwione w Rzeszowie w latach 2007-2010										
Liczba mieszkańców	zebrane ogółem (bez wyselekcjonowanych)						unieszkodliwione w ciągu roku		wysegregowane ze zmieszanych	zdeponowane na składowiskach
	w tys. ton	w kg na jednego mieszkańca	w tym z:			termicznie	biologicznie			
			handlu, małego biznesu, biur i instytucji	usług komunalnych	gospodarstw domowych					
w tysiącach ton										
2007	165 185	52	314,8	19	2	31	0	-	-	52
2008	170 279	55	323,0	10	2	43	-	-	0	55
2009	172 989	57	329,5	24	2	31	-	-	-	-
2010	177 739	61	343,2	22	5	34	-	-	-	-

Tabela 1 przedstawia ilość odpadów komunalnych zebranych w Rzeszowie na przełomie 4 lat - 2007 do 2010. Jak widać z roku na rok wzrasta ilość odbieranych odpadów komunalnych. Ponadto mimo wzrostu liczby mieszkańców, wzrasta wskaźnik nagromadzenia odpadów w przeliczeniu na jednego mieszkańca. Tendencja wzrostowa jest niepokojąca, tym bardziej, że w przeciągu czterech lat obserwuje się wzrost

zebranych odpadów komunalnych o 28,4 kg na jednego mieszkańca, co stanowi ponad 8% względem roku wyjściowego, a więc 2007.



Rys. 1. Porównanie ilości zebranych odpadów stałych na terenie miasta Rzeszowa w latach 2007-2010 w odniesieniu do liczby mieszkańców [9]

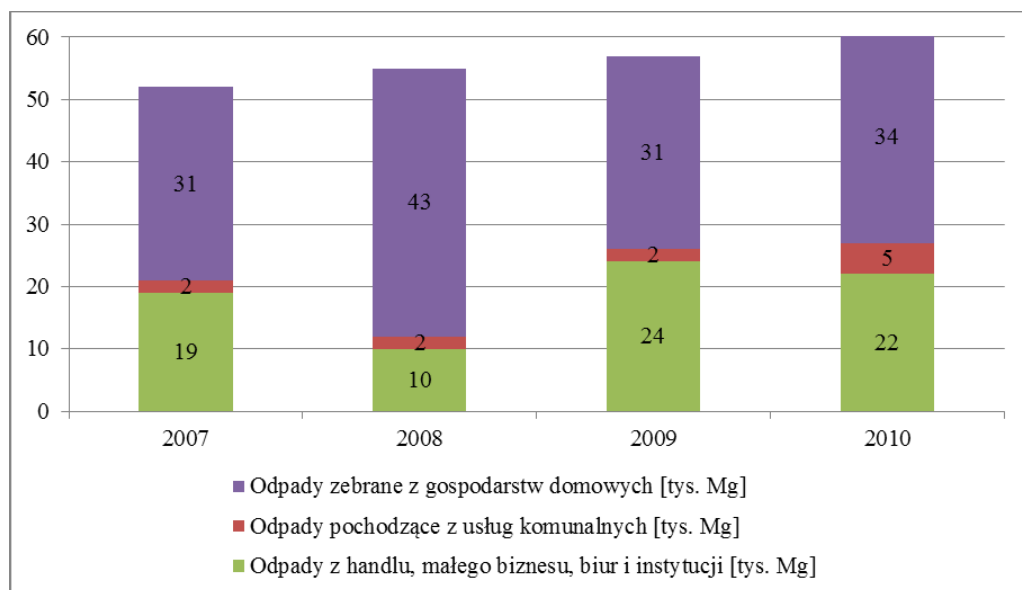
Na terenie Miasta Rzeszowa zbiórka odpadów komunalnych jest realizowana przez dziewięć podmiotów posiadających zezwolenie na prowadzenie tego typu działalności.

Odpady zbierane selektywnie są poddawane procesowi doczyszczenia na terenie MPGK Sp. z o.o. przy ul. Ciepłowniczej 11 w Rzeszowie. Z kolei pozostałe odpady, stanowiące 97% wszystkich odpadów są kierowane na składowisko odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne w Kozodrzy. Składowisko jest oddalone ok. 40 km od Miasta Rzeszowa, co spowodowało konieczność powstania stacji przeładunkowej odpadów, zlokalizowanej przy ul. Ciepłowniczej w Rzeszowie, należącej do MPGK Rzeszów.

Odpady komunalne, zbierane selektywnie, a także odpady niebezpieczne są przekazywane wyspecjalizowanym firmom, które posiadają instalacje do odzysku materiałów z odpadów. Kolejno, za pośrednictwem firm specjalizujących się w odzysku, odpady trafiają do zakładów je przetwarzających, zlokalizowanych poza Rzeszowem.

Poczyniono już pierwsze kroki do poprawy istniejącej struktury. Zgodnie z zapisem w Planie Gospodarki Odpadami planowane jest zlokalizowanie urządzeń takich jak:

- linii do kruszenia odpadów budowlanych o wydajności 5000 Mg/a, umożliwiającej zagospodarowanie np. gruzu budowlanego,
- linii rozdrabniania odpadów o wydajności ok. 50 Mg/a, pozwalającej na demontaż odpadów wielkogabarytowych, w tym usunięcie z demontowanych odpadów elementów i substancji niebezpiecznych,
- linii przesiewania odpadów z oczyszczania ulic i placów o wydajności 1500 Mg/a,
- kompostowni pryzmowej na odpady organiczne spod przesiewacza sortowni. Docelowa przepustowość kompostowni to 6000 Mg/a (2014 r.),
- kompostowni odpadów zielonych o wydajności 2500 Mg/a.



Rys. 2. Pochodzenie i ilości odpadów komunalnych zebranych na terenie miasta Rzeszowa w latach 2007-2010 [9]

5. METODYKA BADAŃ

Badania morfologii odpadów dla Miasta Rzeszowa są realizowane w oparciu o normę BN-87/910303: Unieszkodliwianie odpadów miejskich. Pobieranie, przechowywanie, przesyłanie oraz wstępne przygotowanie próbek do badań [4].

Do badań dostarczano odpady z Miasta Rzeszowa, z pojemników, których wywóz przypadał na ten właśnie dzień. Badania zostały przeprowadzane cztery razy w roku, regularnie, w odstępach 3-miesięcznych, zawsze tego samego dnia tygodnia, w związku z tym należy wykluczyć błąd pomiaru, wynikający ze zmienności tygodniowej w strumieniu odpadów. Dostarczane do badań odpady pochodziły z Rzeszowa, miasta, w którym występuje zarówno zabudowa jedno- jak i wielorodzinna, jednak do późniejszych analiz nie jest brana pod uwagę struktura zabudowy, z której pochodziły odpady. Z uwagi na ograniczenia techniczne, założono, że badanie zostanie przeprowadzone z powierzonego materiału [19].

Organizacja badań objęła:

- wybór potrzebnej ilości środowisk do badań
- wybór tras pomiarowych
- zebranie informacji dotyczących badanych tras

Na potrzeby badań wyznaczono trzy środowiska (typy zabudowy) w Rzeszowie: zabudowa jednorodzinna (miejska), zabudowa wielorodzinna (miejska), zabudowa zagrodowa wiejska. W typowych środowiskach wyznaczono ulice, na których prowadzony był pomiar wskaźników. Po wyborze tras pomiarowych przeprowadzono szczegółową inwentaryzację obejmującą zebranie następujących informacji:

- adresy i funkcje budynków
- ilości mieszkańców w poszczególnych gospodarstwach
- stanu istniejącego miejsc gromadzenia odpadów
- rodzaju i ilości pojemników

Pojemniki z tras przywożone były na teren stacji przeładunkowej, wysypywane na utwardzone stanowisko badawcze, ważone i dzielone. Ze strumienia przywożonych odpadów komunalnych wybierano dwie ok. 25 kg próbki odpadów, które następnie poddawano analizie frakcyjnej. Pozostałe odpady komunalne kierowano na sito bębnowe zlokalizowane na stacji przeładunkowej. Frakcję nadsitową kierowano następnie na istniejącą sortownię ręczną. Zarówno frakcję nadsitową jak i podsitową ważono i poddawano analizie frakcyjnej. Informacje na temat wagi każdej z tych frakcji pozwoliły na ocenę procesu przesiewania na sicie bębnowym, oraz skuteczności funkcjonującej ręcznej sortowni. Analiza składu obydwu frakcji daje możliwość oceny dalszej przydatności odpadów.

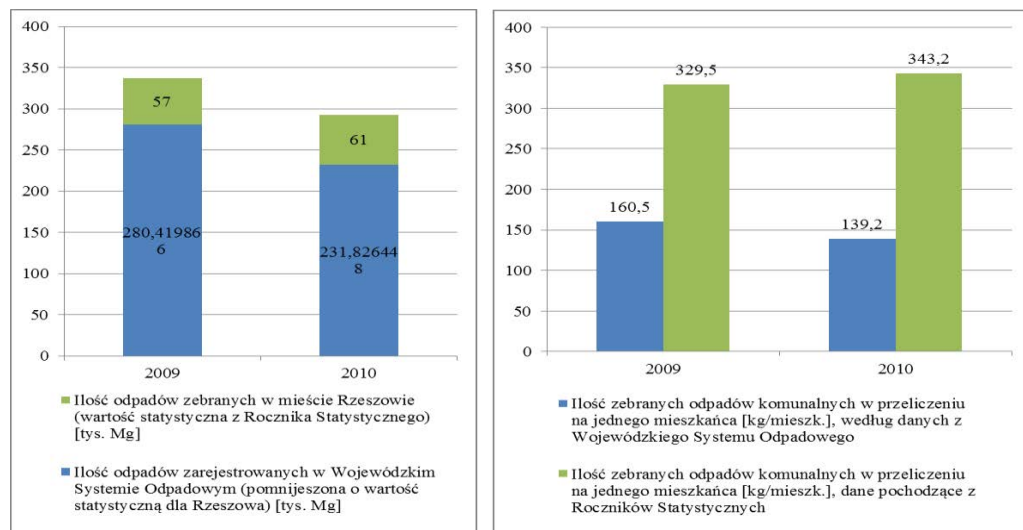
5.1. BADANIA ILOŚCIOWE

Aby móc określić ilości powstających odpadów rocznie, a także wskazać wskaźnik nagromadzenia odpadów, należy przeprowadzić badania ilościowe odpadów. Głównym założeniem badań ilościowych odpadów jest badanie tygodniowego nagromadzenia odpadów w danej jednostce osadniczej [6]. Według analiz, tygodniowe nagromadzenie odpadów jest najbardziej miarodajnym wskaźnikiem. Ze względu na

bardzo wysokie koszty tych badań są one przeprowadzane stosunkowo rzadko. W przypadku Miasta Rzeszowa wskaźnik nagromadzenia odpadów został wyliczony w oparciu o dane statystyczne pochodzące z Roczników Statystycznych oraz zawarte w Wojewódzkim Systemie Odpadowym. Według danych zawartych w Wojewódzkim Systemie Odpadowym w roku 2009 zarejestrowano łączną ilość odebranych i zebranych odpadów komunalnych wynoszącą 337 419,866 Mg, co w przeliczeniu na mieszkańca wynosi 160,5 kg/(M·rok), natomiast w 2010 roku zarejestrowano 292 826,448 Mg, co w przeliczeniu na mieszkańca wynosi 139,2 kg/(M·rok) [11]. Jednak wskaźniki te są zależne od typu gminy oraz rodzaju zabudowy (obserwuje się większe nagromadzenie odpadów w miastach niż na terenach wiejskich) [4].

Według danych statystycznych (Tabela 1), w latach 2007 – 2010 od mieszkańców miasta Rzeszowa odbierano średnio 327,6 kg/(M·rok) odpadów komunalnych stałych. Zarejestrowana wartość w Wojewódzkim Systemie Odpadowym wskazuje na to, iż w rzeczywistości odebrano ponad dwukrotnie mniej odpadów, bo zaledwie 139,2 kg/(M·rok). Ponadto można zaobserwować 13% spadek zarejestrowanych odebranych odpadów komunalnych w latach 2009-2010, co jest bardzo korzystnym zjawiskiem.

Otrzymane w wyniku badań dane określające skład odpadów w różnych jednostkach osadniczych, są cennym punktem wyjścia dla opracowania bądź ulepszenia krajowej strategii gospodarki odpadami, jak również do tworzenia praw i przepisów w tym zakresie [21].



Rys. 3. Zestawienie ilości zebranych odpadów komunalnych w latach 2009-2010

5.2. BADANIA JAKOŚCIOWE

Zarówno badanie ilościowe jak i jakościowe, powinny być przeprowadzane równolegle. Pełna charakterystyka składu odpadów jest możliwa po przeprowadzeniu analizy frakcyjnej odpadów, analizy morfologicznej oraz analizy fizykochemicznej. Dla odpadów pochodzących z terenu Miasta Rzeszowa, skład odpadów był określany dla trzech następujących grup, wyznaczonych podczas cokrwartalnych badań odpadów:

- 19 12 12 – Inne odpady (w tym zmieszane substancje i przedmioty) z mechanicznej obróbki odpadów inne niż wymienione w 19 12 11 (Fracja pozostała po segregacji na linii sortowniczej),
- 19 12 12 – Inne odpady (w tym zmieszane substancje i przedmioty) z mechanicznej obróbki odpadów inne niż wymienione w 19 12 11 (Fracja podsitowa),
- 20 03 01 – Niesegregowane (zmieszane) odpady komunalne.

Porównanie składu morfologicznego wyżej wymienionych frakcji umożliwiło ocenę przydatności zastosowania metod obróbki wstępnej odpadów, jaką w tym wypadku była segregacja odpadów na linii sortowniczej.

Odpady komunalne stanowią mieszaninę różnych substancji stałych, które utraciły swoją pierwotną wartość użytkową, a w związku z tym stanowią materiał wymagający unieszkodliwienia przy użyciu odpowiednich procesów technologicznych [9]. Dla pełnego obrazu i oceny przydatności odpadów do zastosowania w procesach technologicznych przeprowadza się dodatkowo ocenę parametrów tj. wilgotność, ciepło spalania, wartość opałowa, które to są podstawowymi parametrami określającymi przydatność odpadów do wykorzystania ich jako paliwa do celów technicznych [15]. Wydaje się to być dość istotne, ze względu na fakt, iż polskie prawo dopuszcza termiczne przekształcanie ponad 80 rodzajów odpadów innych niż niebezpieczne, w piecach cementowych i wapienniczych, kotłach energetycznych i przemysłowych oraz innych instalacjach i urządzeniach określonych odrębnymi przepisami [13].

5.3. METODA BADANIA SKŁADU ILOŚCIOWEGO ODPADÓW

Każda pojedyncza próbka została pobrana i przygotowana wg normy BN – 87/9103-03. Przed rozpoczęciem badań, każda próbka była oczyszczana z odpadów wielkogabarytowych, które mogłyby zakłócić poprawność badania.

Badanie morfologii odpadów było przeprowadzone z pomocą określonego sita, które podzieliło odpady na dwie podstawowe frakcje:

- mieszanina odpadów o wielkości cząstek poniżej 10 mm,
- mieszanina odpadów o wielkości cząstek powyżej 10 mm.

Podczas każdego badania pobierane było 30 próbek z całej masy badanej partii odpadów. Każda pobierana próbka miała objętość około $0,25 \text{ m}^3$ [2].

Badanie morfologii odpadów było przeprowadzane czterokrotnie, w ciągu każdego roku, tak, by była możliwość uwzględnienia zmienności składu odpadów w ciągu roku.

Do przeprowadzenia badania używano następujące przyrządy i materiały:

- sito o wymiarach oczek 10 mm,
- stół z blatem pokrytym blachą,
- pojemniki z tworzyw sztucznych o pojemności 5 dm^3 ,
- wagę (umożliwiającą dokładny pomiar),
- łopatę (umożliwiającą pobór próbki),
- gumowe rękawiczki.

Badanie przeprowadzone było w kilku etapach:

- pobór próbki z oznaczanej partii odpadów (wybór 30 próbek z równomiernie rozłożonej przyzmy, sumaryczna objętość próbki poddawanej analizie wynosiła około $0,25 \text{ m}^3$),
- przesianie odpadów na sicie (podział odpadów na dwie podstawowe frakcje: odpady o wielkości cząstek poniżej 10 mm i odpady o wielkości cząstek powyżej 10 mm,
 - odpady o wielkości cząstek poniżej 10 mm były kierowane do zważonego i oznakowanego pojemnika, a następnie ważone, odpady te stanowiły pierwszą grupę oznaczanych odpadów: frakcję podsitową,
 - odpady o wielkości cząstek powyżej 10 mm były wysypywane na przygotowany stół i ręcznie segregowane do pojemników, przygotowanych analogicznie jak dla frakcji podsitowej.

Każdy pojemnik podlegał osobnemu ważeniu, a drobna frakcja pozostała na stole była kierowana do pojemnika z frakcją podsitową. Odpady były segregowane z podziałem na następujące frakcje:

1. Odpady spożywcze pochodzenia roślinnego
2. Odpady spożywcze pochodzenia zwierzęcego
3. Odpady papieru i tektury
4. Odpady tworzyw sztucznych
5. Odpady materiałów tekstylnych
6. Odpady szkła
7. Odpady metali
8. Odpady organiczne pozostałe
9. Odpady mineralne pozostałe [17].

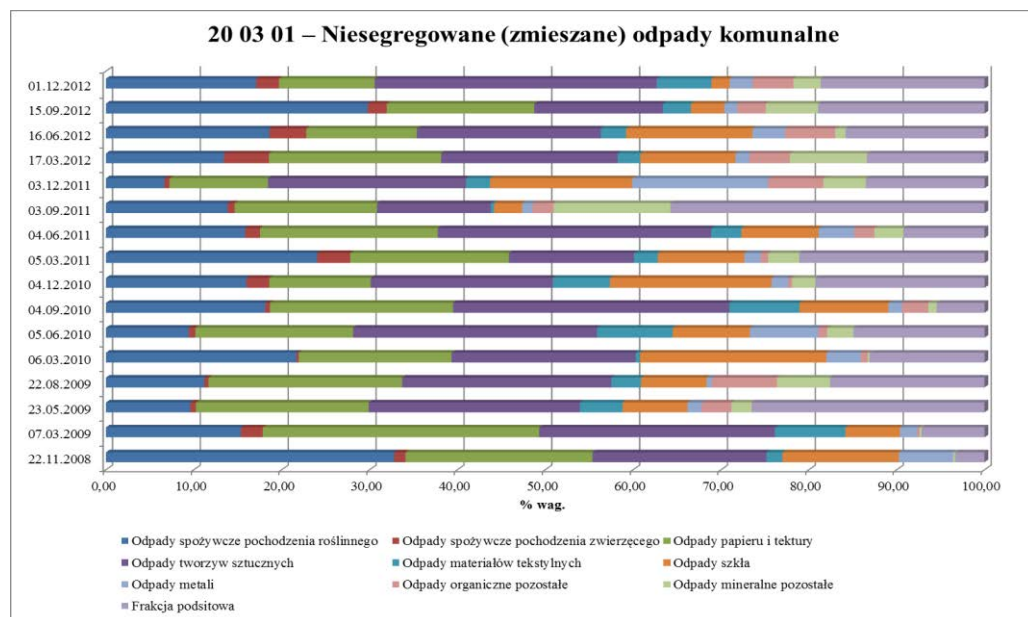
Wszystkie badania zostały przeprowadzone zgodnie z normą, wyniki zostały spisane i opracowane w dokumencie „Oznaczenie składu morfologicznego odpadów”. Ponadto każde badanie zostało zakończone dokumentacją fotograficzną.

6. WYNIKI BADAŃ I ANALIZA SKŁADU ODPADÓW DLA MIASTA RZESZOWA

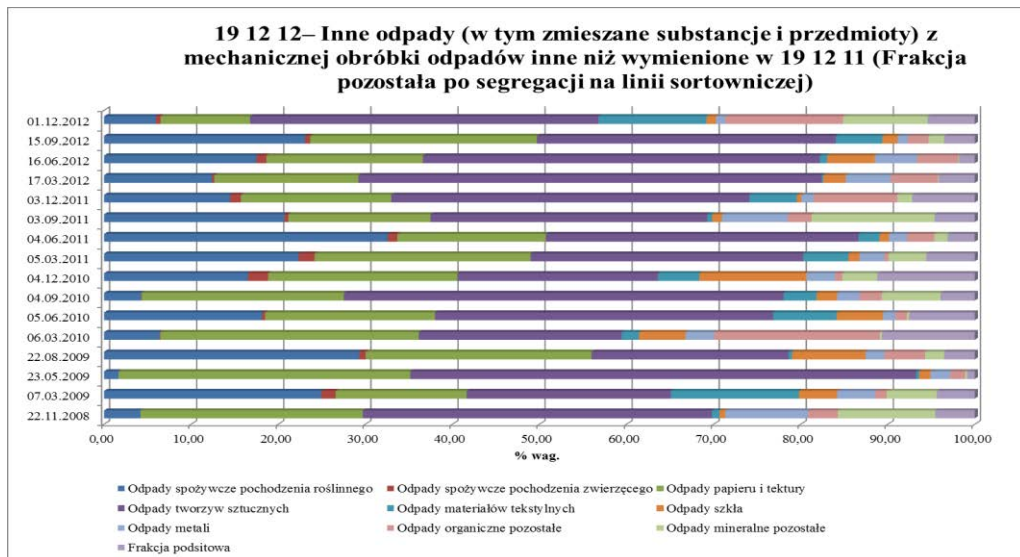
Na ilość i skład powstających odpadów wpływ ma wiele czynników takich jak: wielkość obsługiwanego obszaru, liczba mieszkańców, udział odpadów z handlu i rzemiosła zbieranych razem z odpadami komunalnymi, stopień rozwoju gospodarczego, zamożność mieszkańców, struktura zagospodarowania terenu i gęstość infrastruktury, rodzaj systemu zbiórki odpadów, rodzaj oraz wielkość pojemników, wysokość opłat za wywóz odpadów z gospodarstw domowych, poziom świadomości mieszkańców, a także rodzaj podejmowanych działań motywacyjnych i informacyjnych wspieranych przez media [1].

Na rysunkach nr 4, 5 i 6 przedstawiono zmienność morfologii odpadów w ciągu roku, jednak otrzymane wyniki mogą być obarczone błędem. Wynika to z kilku czynników: odpady są materiałem niejednorodnym, w związku z tym wykonanie reprezentatywnych próbek, a co się z tym wiąże badań, jest bardzo trudne. Kolejnym czynnikiem mogącym wpłynąć na otrzymane wyniki jest sezonowość odpadów, jednak w celu minimalizacji tego błędu badania prowadzone były w każdej z pór roku [17].

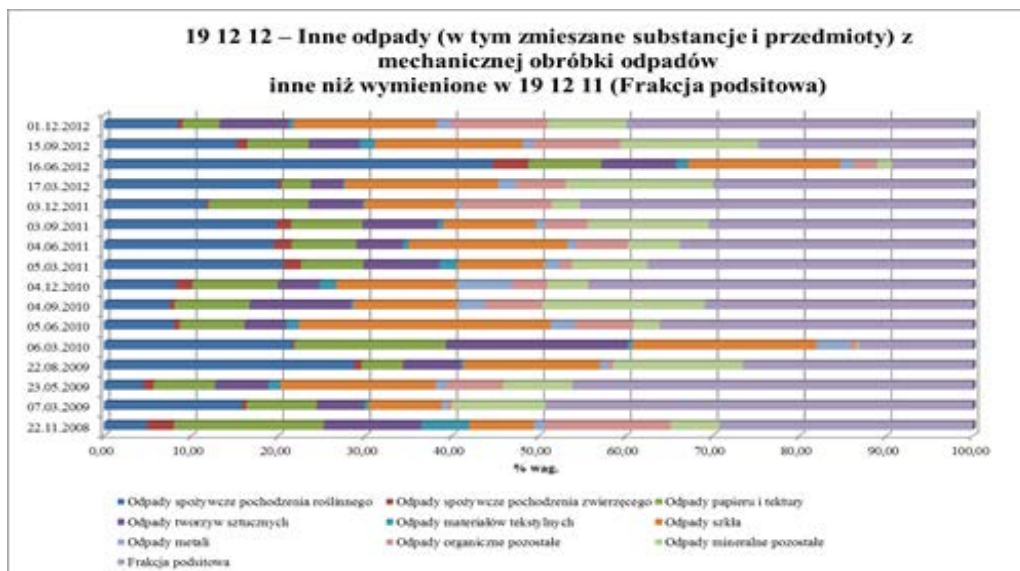
Na rysunkach 4, 5, i 6 przedstawiono skład odpadów badanych 15 razy od listopada 2008 roku, do września 2012 r., przedstawiono wyniki badań wszystkich trzech badanych frakcji.



Rys. 4. Zestawienie badań składu odpadów z grupy 20 03 01
– Niesegregowane (zmieszane) odpady komunalne [17]



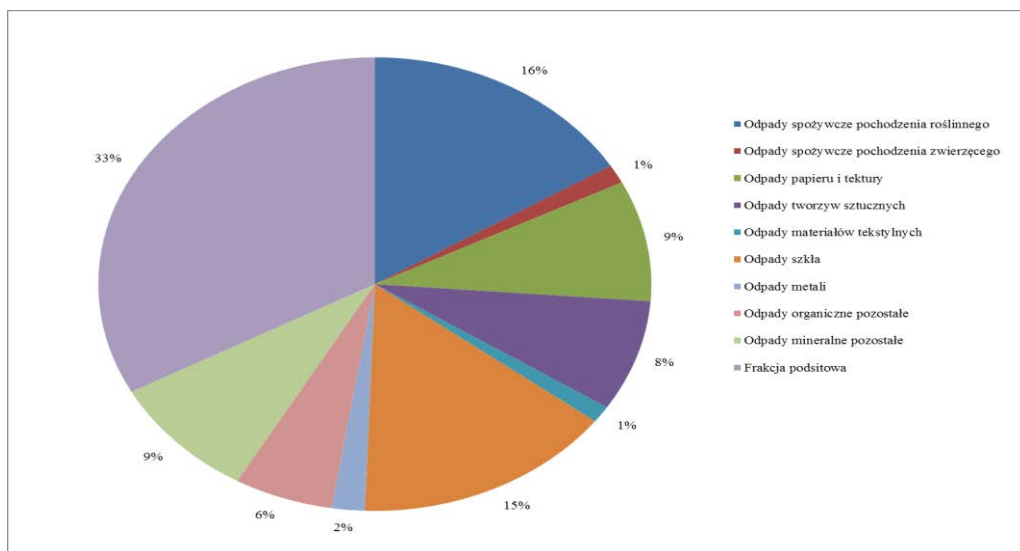
Rys. 5. Zestawienie badań składu odpadów z grupy 19 12 12
 - Inne odpady (w tym zmieszane substancje i przedmioty) z mechanicznej obróbki odpadów inne niż wymienione w 19 12 11 (Fracja pozostała po segregacji na linii sortowniczej) [17]



Rys. 6. Zestawienie badań składu odpadów z grupy 19 12 12
 – Inne odpady (w tym zmieszane substancje i przedmioty) z mechanicznej obróbki odpadów inne niż wymienione w 19 12 11 (Fracja podsitowa) [17]

Tabela 2. Wyniki badań morfologicznych odpadów w latach 2008-2010 – frakcja podsitowa (%wag)

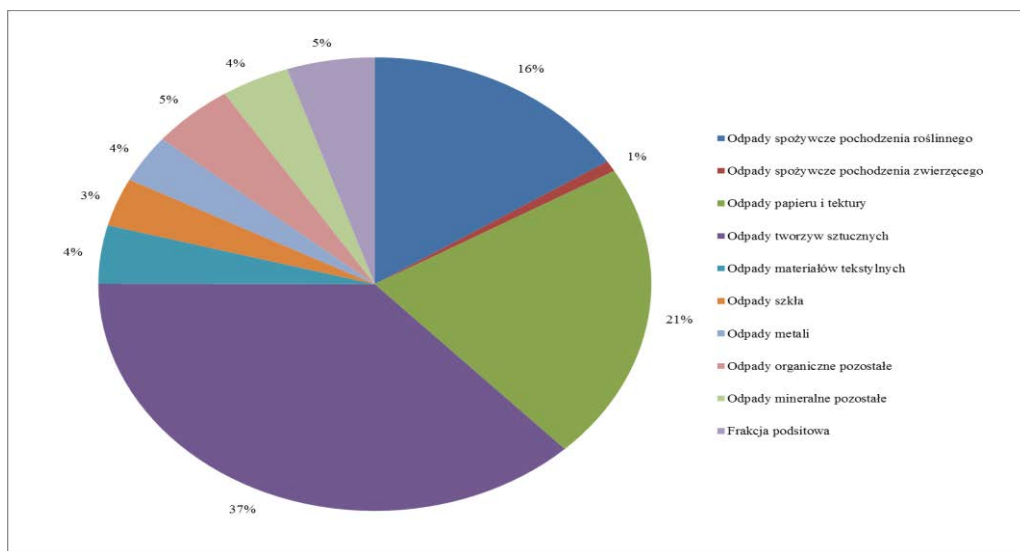
	Odpady spożywcze pochodzenia roślinnego	Odpady spożywcze pochodzenia zwierzęcego	Odpady papieru i tektury	Odpady tworzyw sztucznych	Odpady materiałów tekstylnych	Odpady szkła	Odpady metali	Odpady organiczne pozostałe	Odpady mineralne pozostałe	Frakcja podsitowa
22.11.2008	4,99	3,04	17,25	11,22	5,51	7,49	1,20	14,47	5,63	29,20
7.03.2009	15,90	0,49	8,09	5,49	0,45	8,45	0,69	0,43	10,77	49,24
23.05.2009	4,50	1,23	7,07	6,14	1,36	17,87	1,20	6,54	8,00	46,09
22.08.2009	28,82	0,82	4,76	6,68	0,24	15,78	0,88	0,60	14,92	26,49
6.03.2010	21,69	0,23	17,42	20,93	0,50	21,22	3,91	0,78	0,22	13,10
5.06.2010	8,02	0,68	7,47	4,81	1,43	28,98	2,75	6,77	3,05	36,04
4.09.2010	7,55	0,56	8,63	11,67	0,26	12,04	3,18	6,61	18,60	30,89
4.12.2010	8,28	1,90	9,81	4,81	1,94	13,83	6,41	4,03	4,71	44,27
5.03.2011	20,63	2,04	7,18	8,73	2,10	9,99	1,81	1,33	8,74	37,45
4.06.2011	19,55	2,06	7,43	5,41	0,60	18,29	0,96	5,98	5,99	33,73
3.09.2011	19,85	1,70	8,21	8,65	0,61	10,72	0,97	4,93	13,97	30,39
3.12.2011	11,75	0,26	11,51	6,24	0,19	10,53	0,55	10,46	3,29	45,22
7.03.2012	20,02	0,46	3,28	3,74	0,17	17,65	2,12	5,69	16,99	29,90
16.06.2012	44,73	4,09	8,41	8,63	1,38	17,49	1,56	2,71	1,65	9,35
15.09.2012	15,29	1,18	7,06	5,88	1,76	17,06	1,18	10,00	15,88	24,71
1.12.2012	8,51	0,53	4,26	7,98	0,53	16,49	1,60	11,17	9,04	39,89
Średnio	16,26	1,33	8,62	7,94	1,19	15,24	1,94	5,78	8,84	32,87



Rys. 7. Wartość średnia z badań morfologii odpadów frakcji podsitowej, od listopada 2008 do grudnia 2012 r.

Tabela 3. Wyniki badań morfologicznych odpadów w latach 2008-2010 – frakcja nadsitowa (%wag)

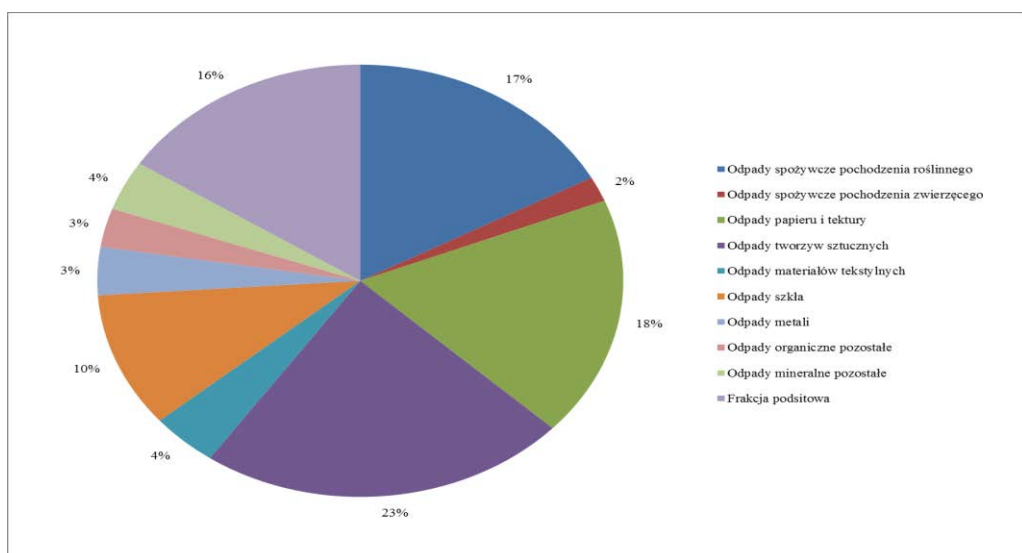
	Odpady spożywcze pochodzenia roślinnego	Odpady spożywcze pochodzenia zwierzęcego	Odpady papieru i tektury	Odpady tworzyw sztucznych	Odpady materiałów tekstylnych	Odpady szkła	Odpady metali	Odpady organiczne pozostałe	Odpady mineralne pozostałe	Frakcja podsitowa
22.11.2008	4,18	0,00	25,52	40,12	0,85	0,67	9,50	3,43	11,17	4,57
7.03.2009	24,95	1,64	15,05	23,45	14,73	4,36	4,36	1,32	5,77	4,36
23.05.2009	1,65	0,00	33,51	58,13	0,31	1,29	2,27	1,71	0,24	0,90
22.08.2009	29,29	0,75	25,94	22,63	0,39	8,46	2,14	4,69	2,19	3,52
6.03.2010	6,37	0,09	29,69	23,29	2,00	5,35	3,28	19,03	0,23	10,68
5.06.2010	18,17	0,32	19,51	38,83	7,30	5,31	1,45	1,32	0,25	7,55
4.09.2010	4,26	0,05	23,22	50,52	3,77	2,37	2,54	2,58	6,76	3,93
4.12.2010	16,52	2,31	21,74	23,05	4,74	12,29	3,28	0,85	4,01	11,21
5.03.2011	22,33	1,85	24,80	31,29	5,23	1,24	2,88	0,47	4,32	5,58
4.06.2011	32,57	1,12	17,04	35,92	2,39	1,11	2,07	3,13	1,52	3,13
3.09.2011	20,69	0,46	16,34	31,79	0,56	1,11	7,55	2,76	14,12	4,62
3.12.2011	14,46	1,26	17,26	41,14	5,45	0,51	1,38	9,64	1,71	7,19
7.03.2012	12,40	0,26	16,54	53,23	0,16	2,58	5,17	5,43	0,10	4,13
16.06.2012	17,51	1,14	17,96	45,59	0,84	5,46	4,86	4,71	0,10	1,84
15.09.2012	23,08	0,59	26,04	34,32	5,33	1,78	1,18	2,37	1,78	3,55
1.12.2012	5,95	0,54	10,27	40,00	12,43	1,08	1,08	13,51	9,73	5,41
Średnio	15,90	0,77	21,28	37,08	4,16	3,44	3,44	4,81	4,00	5,14



Rys. 8. Wartość średnia z badań morfologii odpadów frakcji nadsitowej, od listopada 2008 do grudnia 2012 r.

Tabela 4. Wyniki badań morfologicznych odpadów w latach 2008-2010 – zmieszane odpady komunalne (%wag)

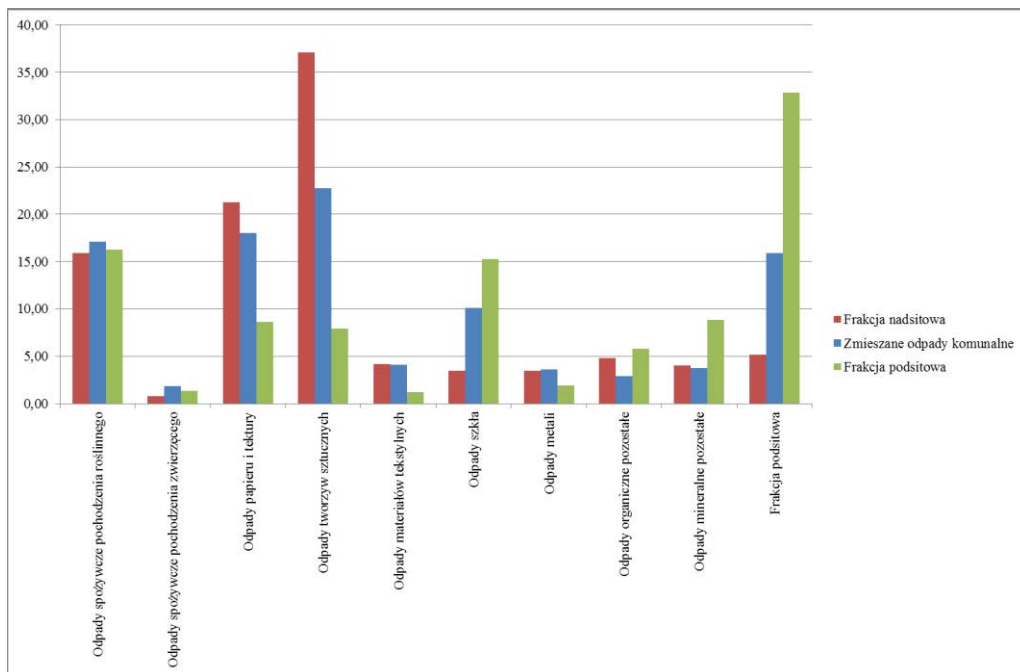
	Odpady spożywcze pochodzenia roślinnego	Odpady spożywcze pochodzenia zwierzęcego	Odpady papieru i tektury	Odpady tworzyw sztucznych	Odpady materiałów tekstylnych	Odpady szkła	Odpady metali	Odpady organiczne pozostałe	Odpady mineralne pozostałe	Frakcja podsitowa
22.11.2008	32,80	1,29	21,28	19,80	1,82	13,25	6,18	0,00	0,23	3,34
7.03.2009	15,35	2,49	31,47	26,83	8,00	6,22	1,97	0,25	0,23	7,19
23.05.2009	9,60	0,65	19,64	24,04	4,85	7,39	1,63	3,38	2,32	26,49
22.08.2009	11,19	0,47	22,05	23,82	3,35	7,49	0,59	7,40	6,04	17,59
6.03.2010	21,69	0,23	17,42	20,93	0,50	21,22	3,91	0,78	0,22	13,10
5.06.2010	9,42	0,74	17,96	27,75	8,61	8,80	7,78	1,02	2,99	14,93
4.09.2010	18,13	0,52	20,85	31,44	7,98	10,14	1,53	2,98	0,96	5,47
4.12.2010	15,98	2,60	11,54	20,72	6,51	18,39	1,90	0,45	2,63	19,28
5.03.2011	24,03	3,77	18,06	14,24	2,71	9,84	1,85	0,87	3,51	21,12
4.06.2011	15,82	1,71	20,23	31,13	3,42	8,79	4,06	2,29	3,29	9,25
3.09.2011	13,84	0,80	16,21	12,94	0,39	3,18	1,20	2,39	13,28	35,76
3.12.2011	6,64	0,58	11,21	22,52	2,77	16,16	15,49	6,26	4,84	13,53
7.03.2012	13,40	5,15	19,59	20,10	2,58	10,82	1,55	4,64	8,76	13,40
16.06.2012	18,61	4,18	12,59	20,94	2,87	14,38	3,69	5,73	1,17	15,84
15.09.2012	29,79	2,17	16,79	14,62	3,20	3,79	1,48	3,25	5,96	18,96
1.12.2012	17,10	2,59	10,88	32,12	6,22	2,07	2,59	4,66	3,11	18,65
Średnio	17,09	1,87	17,99	22,75	4,11	10,12	3,59	2,90	3,72	15,87



Rys. 9. Wartość średnia z badań morfologii odpadów komunalnych, od listopada 2008 do grudnia 2012 r.

Analizując skład odpadów komunalnych pochodzących z miasta Rzeszowa można zaobserwować, iż największą frakcją odpadów w strumieniu odpadów są odpady tworzyw sztucznych i stanowią one średnio 23%. W ich skład wchodzi przede wszystkim butelki oraz tworzywa sztuczne opakowaniowe, a ich występowanie mogłoby być z powodzeniem zminimalizowane, z uwagi na prowadzoną w Rzeszowie selektywną zbiórkę odpadów. Istotnym jest, że odpady te wyselekcjonowane dopiero na sortowni odpadów są często zabrudzone, z uwagi na fakt występowania odpadów organicznych w odpadach komunalnych. Kolejną, dość znaczącą frakcją odpadów, w strumieniu odpadów komunalnych są odpady papieru i tektury. W tym wypadku, podobnie jak dla odpadów z tworzyw sztucznych, znaczna część frakcji mogła zostać potraktowana w gospodarstwach domowych jako asortyment nadający się do selektywnej zbiórki. Określono średnią ilość odpadów papieru i tektury w strumieniu odpadów wynoszącą około 18%. Kolejną, dość znaczącą grupą odpadów są odpady spożywcze pochodzenia roślinnego. Szacuje się, że frakcja ta stanowi około 17% odpadów komunalnych. Grupę tę stanowią przede wszystkim odpady roślinne, kuchenne, których występowanie w miejskiej jednostce osadniczej jest nieuniknione, z uwagi na brak możliwości innego wykorzystania np. w przydomowych kompostowniach, co jest częstym zjawiskiem na terenach wiejskich. Występowanie frakcji podsitowej, a więc odpadów o średnicy mniejszej od 1 cm w odpadach komunalnych jest dość znaczne, a na podstawie badań odpadów oszacowano ich ilość wynoszącą ok. 16% odpadów. Kolejną, dość znaczącą frakcją są odpady szkła i oszacowano ich ilość na około 10% odpadów komunalnych. Grupę tę stanowią m. in. słoiki, butelki, które na skutek transportu, bądź też u źródła uległy stłuczeniu. Odpady te często były bardzo zabrudzone, a przygotowanie tej frakcji do ponownego wykorzystania pociąga za sobą duże koszty, z uwagi na występowanie zanieczyszczeń takich jak: korki, nakrętki, etykiety oraz resztki produktów spożywczych. Pozostałe frakcje, a więc odpady spożywcze pochodzenia zwierzęcego, odpady mineralne pozostałe, odpady organiczne pozostałe, odpady metali oraz odpady materiałów tekstylnych, występują w strumieniu odpadów komunalnych w stosunkowo niewielkich ilościach, ok. 2-4%. Występowanie odpadów spożywczych pochodzenia zwierzęcego jest nieuniknione, analogicznie jak dla odpadów spożywczych pochodzenia roślinnego. W skład frakcji odpadów mineralnych pozostałych wchodzi kamienie oraz materiały pochodzące z remontów. Ich ilość w strumieniu odpadów jest niewielka i charakterystyczna szczególnie dla miesięcy wakacyjnych oraz jesiennych, kiedy to przeprowadza się remonty. Podobnie występowanie frakcji odpadów organicznych pozostałych jest charakterystyczne dla miesięcy letnich oraz jesiennych, i związane jest z pielęgnacją terenów zielonych, działek i ogrodów w tychże miesiącach. W skład odpadów metali wchodziły puszki po konserwach, puszki po napojach, nakrętki od słoików czy też butelek po napojach. Sporadycznie występowała folia aluminiowa, śrubki i inne elementy niewielkich urządzeń z gospodarstw domowych. Frakcja ta występuje niezależnie od zmienności sezonowej. Ostatnią analizowaną frakcją są materiały tekstylne. Grupę tę stanowią przeważ-

nie zabrudzone, zniszczone fragmenty odzieży, niemogące być wykorzystane jako „czyściwo”. Ich występowanie w strumieniu odpadów komunalnych jest nieuniknione, z uwagi na brak innej możliwości ich przekazania do unieszkodliwienia.



Rys. 10. Porównanie średniego składu odpadów z miasta Rzeszowa, frakcji podsitowej, nadsitowej oraz zmieszanych odpadów komunalnych dla badań przeprowadzonych od listopada 2008 do grudnia 2012 r.

Analizując skład frakcyjny odpadów komunalnych oraz frakcje podsitową i nadsitową odpadów komunalnych poddanych przesianiu na sicie bębnowym oraz procesowi sortowania na linii sortowniczej zaobserwowano kilka tendencji. W każdej z trzech wymienionych frakcji można zaobserwować przybliżoną ilość odpadów spożywczych pochodzenia roślinnego, odpadów spożywczych pochodzenia zwierzęcego oraz odpadów metalowych. Odpady papieru i tektury w strumieniu odpadów komunalnych oraz we frakcji podsitowej występują w zbliżonej ilości, natomiast w około dwukrotnie mniejszej ilości występują we frakcji podsitowej. Jest to oczywiście uzasadnione tym, iż frakcję podsitową stanowią odpady pozostałe po przesianiu na sicie bębnowym, a więc o średnicy mniejszej niż 8 cm. Podobne zjawisko jest możliwe do zaobserwowania dla odpadów tekstylnych. Odwrotną sytuację zaobserwowano dla frakcji szkła, odpadów mineralnych pozostałych oraz frakcji podsitowej. Jest to uzasadnione faktem, iż frakcje te stanowią odpady drobne, potłuczone, które podczas przesiewania na sicie bębnowych przedostają się do kontenera gromadzącego frakcję podsitową. Ostatnią, dość charakterystyczną grupą są odpady tworzyw sztucznych. Ich ilość

w strumieniu frakcji nadsitowej jest prawie dwukrotnie większa niż w strumieniu odpadów komunalnych. Jest to związane z tym, iż tylko niewielka grupa odpadów z tworzyw sztucznych jest wyselekcjonowana na stole sortowniczym.

7. PODSUMOWANIE

Prowadzenie cyklicznych badań składu morfologicznego odpadów dla miasta Rzeszowa, a także opracowywanie wyników zgodnie z polskimi normami i fachową literaturą stanowi w pewnym stopniu monitoring gospodarki odpadami dla miasta Rzeszowa. Ze względu na różnorodność składu odpadów komunalnych, wydaje się to być dość istotne, gdyż umożliwi wprowadzanie modyfikacji do funkcjonujących technologii przetwórstwa i unieszkodliwiania odpadów.

Przeprowadzane badania jakościowe odpadów wskazują na tendencje charakteryzowane w literaturze związanej z gospodarką odpadami. Dla pełnego obrazu stanu gospodarki odpadami w Rzeszowie należałoby zwrócić uwagę na badania ilościowe odpadów, gdyż wszelkie analizy są oparte o wartości prognozowane, które mogą być obciążone znacznym błędem, bądź wartości uśrednione do większego obszaru, tj. województwa, co również nie jest reprezentatywne dla miejskiej jednostki osadniczej jaką jest miasto Rzeszów.

Ze względu na to, iż skład odpadów komunalnych jest wprost uwarunkowany świadomością i postawą społeczną mieszkańców, a od 1 lipca 2013 roku zmienił się model odbioru odpadów i zmianie uległy opłaty za odbiór odpadów, należy w dalszym ciągu kontynuować badania. Biorąc pod uwagę fakt, iż opłata za posegregowane odpady zgodnie z ustawą jest znacznie niższa, należałoby się spodziewać zauważalnych zmiany w składzie frakcyjnym odpadów komunalnych.

LITERATURA

- [1] BILITEWSKI B., HARDTLE G., MAREK K., *Podręcznik gospodarki odpadami*. Wydawnictwo Seidel i Przywecki Sp. Z o. o., Warszawa 2003.
- [2] BN-87/910303: *Unieszkodliwianie odpadów miejskich. Pobieranie, przechowywanie oraz wstępne przygotowanie odpadów do badań*.
- [3] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy.
- [4] JAMRÓZ A., GENEROWICZ A., *Tendencje zmian nagromadzenia odpadów komunalnych na przykładzie małego miasta*. Czasopismo Techniczne Politechniki Krakowskiej 2012, nr 4, 101-112.
- [5] JĘDRCZAK A., SZPADT R., *Określenie metodyki badań składu sitowego, morfologicznego i chemicznego odpadów komunalnych*, Kamieniec Wr. – Zielona Góra 2006.
- [6] Ochrona środowiska. Rocznik statystyczny. Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2011.

- [7] ROSIK–DULEWSKA CZ., *Podstawy gospodarki odpadami*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2011.
- [8] SABBAGH AL M. K., VELIS C. A., WILSON D. C., CHEESEMAN C. R., *Resource management performance in Bahrain: a systematic analysis of municipal waste management, secondary material flows and organizational aspects*. Waste Management & Research 2012, No. 30 (8) , 813-24.
- [9] SKALMOWSKI K., WOLSKA K., *Właściwości technologiczne odpadów komunalnych Warszawy*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 2006, nr 5.
- [10] SLACK R., GRONOW J., VOULVOULIS N., *Hazardous Components of Household Waste*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 2004, Vol. 34, No. 5, 419-445.
- [11] *Sprawozdanie z realizacji planu gospodarki odpadami dla województwa podkarpackiego za lata 2009 – 2010*, Rzeszów 2011.
- [12] SZPADT R., *Nowa metodyka badania składu odpadów komunalnych*. Zeszyty komunalne 2007, nr 4 (51).
- [13] SZPADT R., SEBASTIAN M., *Standaryzacja jakości paliw z odpadów*. Ochrona Środowiska 2003, nr 1, 31-38.
- [14] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach. Tekst jednolity Dz. U. 2010 nr 185 poz. 1243.
- [15] WANDRASZ J. A., *Ocena właściwości emisyjnych paliw z odpadów*. Ochrona Środowiska 2003, nr 1, s. 39-42.
- [16] WILLIAMS P.T, *Waste treatment and development*, 2nd Edition. John Wiley & Sons, 2005.
- [17] WÓJCIK B., *Oznaczenie składu morfologicznego odpadów pochodzących z Miasta Rzeszowa, Dębica – Rzeszów, Sprawozdania z lat 2009-2012*.
- [18] WÓJCIK B., *Plan gospodarki odpadami dla miasta Rzeszowa na lata 2008 – 2011 z uwzględnieniem lat 2012 – 2015*, Rzeszów 2008.
- [19] WÓJCIK W., *Propozycja rozwiązań technologicznych dla unieszkodliwiania odpadów komunalnych z Miasta Rzeszowa na podstawie badań morfologii odpadów*. Praca dyplomowa inżynierska. Kraków 2009.
- [20] www.rzeszow.pl dostęp: 01-02-2013
- [21] VUJIĆ G., JOVIČIĆ N., REDŽIĆ N., JOVIČIĆ G., BATINIĆ B., STANISAVLJEVIĆ N., ABUHRESS O. A., *A fast method for the analysis of municipal solid waste in developing countries – case study of Serbia*. Environmental Engineering and Management Journal 2010, no. 9(8), s. 1021-1029.

MUNICIPAL WASTE CHARACTERISTICS BASED ON MORPHOLOGICAL STUDIES OF WASTE STUDIES OF WASTE FOR RZESZOW CITY

Municipal waste is a mixture of many materials, which are additionally characterized by different properties, varying over time. Therefore, it is necessary to carry out tests which provide information on the properties of the waste, which are necessary in the design and technology of processing waste. This paper presents the results of morphological composition of waste for the Rzeszow city, carried out between November 2008 - December 2012 with an analysis of quantitative changes. The study involved three fractions: fraction of municipal waste over screen fraction and undersize fraction. The research has been carried out and described in accordance with the standard BN - 87/9103-03. Analyzing the composition of the waste from the Rzeszow city, it has been observed that despite conducted in Rzeszow selective collection of waste, in stream of municipal waste dominate plastic waste, paper and cardboard. Unfortunately, these two fractions selected only on sorting plant are often contaminated with organic waste. This fraction is in fact about 1/5 of mixed municipal waste. The food waste of animal origin, other minerals, organic rest, metals and textiles present in small amounts - in the order of 2-4% of. Their presence in the

municipal waste stream is inevitable, given the lack of other means of transfer for disposal. Qualitative research carried out shows the trends of waste characterized in the literature related to waste management. Four-year monitoring of the morphological composition of waste for the City of Rzeszow, and developing results according to Polish standards and professional literature are part of the image of waste management in Rzeszow, and are a valuable starting point for the development or improvement of regional waste management strategy. For a complete picture of waste management in Rzeszow should pay attention to the quantitative study of waste, because all analyzes are based on the predicted values.

Urszula WYDRO*, Elżbieta WOŁEJKO, Andrzej BUTAREWICZ,
Tadeusz ŁOBODA

WARUNKI I MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA KOMUNALNYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH DO NAWOŻENIA TRAWNIKÓW MIEJSKICH

Celem pracy było przedstawienie warunków i możliwości wykorzystania komunalnych osadów ściekowych do poprawy właściwości gleb trawników miejskich w pasach przyulicznych. Zwrócono uwagę na ilość powstających osadów ściekowych na terenie Polski i województwa podlaskiego w ostatnim dziesięcioleciu oraz na sposób ich utylizacji. Omówiono aspekt prawny przyrodniczego zagospodarowania osadów ściekowych w Polsce i Unii Europejskiej z uwzględnieniem warunków stosowania osadów oraz czynników ograniczających. Przedstawiono właściwości osadów ściekowych, przemawiające za możliwością stosowania ich w celu poprawy właściwości gleb miejskich, oraz zwrócono uwagę na zagrożenia, jakie niesie za sobą stosowanie komunalnych osadów ściekowych.

1. WSTĘP

Efektem wzrostu ilości oczyszczanych ścieków w Polsce jest wzrost produkcji osadów ściekowych, które stają się w coraz większym stopniu problemem ekologicznym, technicznym oraz ekonomicznym. Problem ten dotyczy przede wszystkim zagospodarowania powstających na terenie oczyszczalni ścieków osadów ściekowych, ponieważ zgodnie z polskim ustawodawstwem składowanie osadów ściekowych po 1 stycznia 2016 r. będzie niemożliwe. Do tej pory końcowym etapem przeróbki osadów ściekowych w oczyszczalniach było ich mechaniczne odwadnianie, a następnie składowanie [2]. W związku z tym istnieje konieczność poszukiwania innych metod i sposobów racjonalnego wykorzystania tego bioodpadu.

* Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, u.wydro@doktoranci.pb.edu.pl

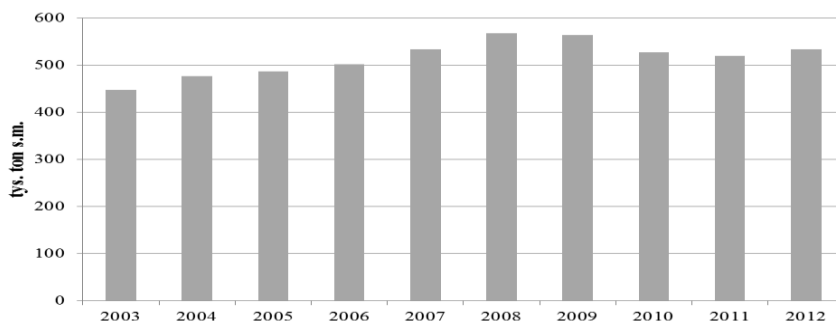
Większość komunalnych osadów ściekowych wytwarzanych w Polsce powinna być wykorzystana przyrodniczo. Dotyczy to przede wszystkim osadów powstających na terenie województwa podlaskiego, gdzie dominuje przemysł rolno-spożywczy, co skutkuje tym, że osady nie zawierają dużych ilości metali ciężkich oraz innych groźnych zanieczyszczeń przemysłowych [3]. Racjonalnym wydaje się wykorzystanie tego bioodpadu w rolnictwie jako nawozu, jednak w tym przypadku stawia się największe wymagania pod względem fizycznych, chemicznych i biologiczno-sanitarnych właściwości oraz chemicznych i fizycznych właściwości gleb [18]. Dlatego realnym jest wykorzystanie osadu do celów rekultywacyjnych terenów zdegradowanych, do których zaliczyć można tereny wzdłuż głównych ciągów komunikacyjnych w miastach.

2. ILOŚĆ WYTWARZANYCH KOMUNALNYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH I KIERUNKI ICH ZAGOSPODAROWANIA

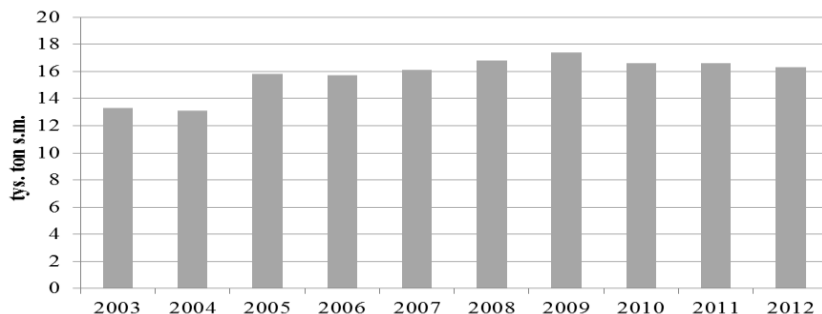
2.1. ILOŚĆ WYTWARZANYCH KOMUNALNYCH OSADÓW W POLSCE I WOJ. PODLASKIM

Polska jest przykładem kraju, gdzie w ciągu ostatniego dziesięciolecia obserwuje się wzrost ilości komunalnych osadów ściekowych (rys. 1). Na podstawie danych Głównego Urzędu Statystycznego [15] w 2012 r. w Polsce wytworzono 533,3 tys. Mg s.m. komunalnych osadów ściekowych, tj. o ok 3% więcej niż w roku 2011 i o ok 17% więcej niż w roku 2003. Szacuje się, że od 2018 roku będzie wytwarzanych ponad 700 tys. Mg s.m. osadów ściekowych [2]. W województwie podlaskim w 2012 r wygenerowano 16,3 tys. Mg s.m. komunalnych osadów ściekowych [15], co stanowi ok 3% masy osadów wytworzonych w całym kraju. W przypadku województwa podlaskiego obserwuje się znaczny wzrost osadów ściekowych od roku 2005 (rys. 2).

Wzrost ilości osadów ściekowych w Polsce jak i w województwie podlaskim związany jest z kilkoma czynnikami, które dotyczą prowadzenia i dostosowywania gospodarki ściekowo-osadowej do dyrektyw UE. Pierwszym z nich jest modernizacja istniejących oczyszczalni ścieków w celu przystosowania ich do technologii wysoko-sprawnych nastawionych na usuwanie związków biogenych azot i fosfor. Ponadto z roku na rok wzrasta odsetek ludności miejskiej i wiejskiej obsługiwanej przez oczyszczalnie ścieków, co związane jest z rozbudową sieci kanalizacyjnej zarówno w miastach jak i na terenach wiejskich. Ostatnim czynnikiem jest budowa nowych oczyszczalni ścieków, co w istotny sposób wpływa na wzrost masy osadów ściekowych [2].



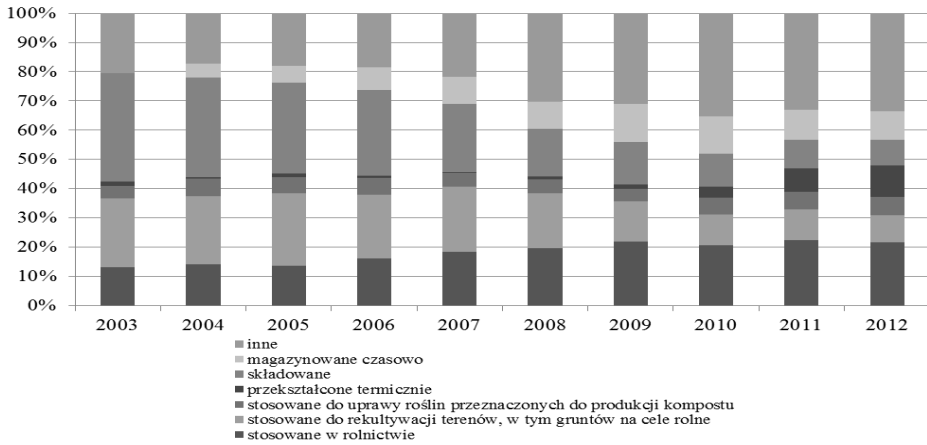
Rys. 1. Masa komunalnych osadów ściekowych wytworzonych w Polsce w latach 2003-2012
(Źródło: GUS 2004-2013)



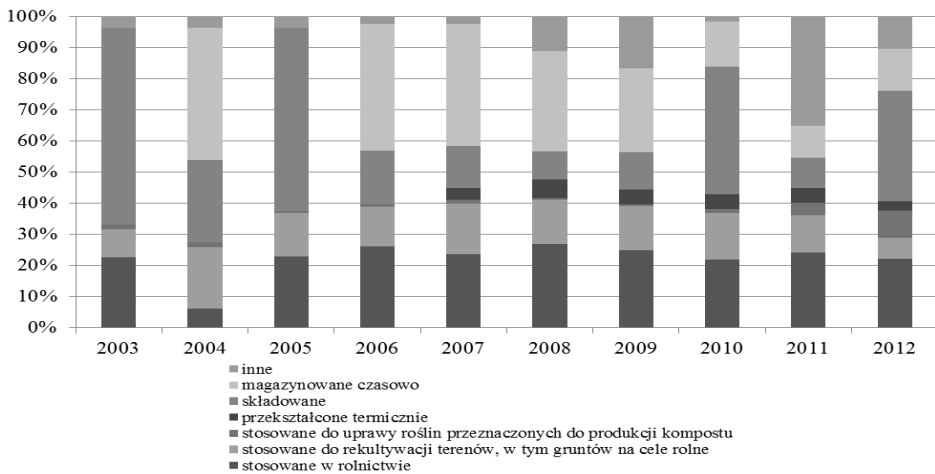
Rys. 2. Masa komunalnych osadów ściekowych wytworzonych w woj. podlaskim w latach 2003-2012
(Źródło: GUS 2004-2013)

2.2. KIERUNKI ZAGOSPODAROWANIA KOMUNALNYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH W POLSCE I WOJ. PODLASKIM

Osady ściekowe po odpowiedniej metodzie przeróbki mogą być zagospodarowane w różny sposób. Główne kierunki wykorzystania osadów ściekowych to: zagospodarowanie w rolnictwie, do rekultywacji gruntów, kompostowanie, przeróbka termiczna, składowanie i inne. Na podstawie danych z Głównego Urzędu Statystycznego [15] dla lat 2003-2012, z roku na rok w Polsce obserwuje się tendencję wzrostową spalania osadów ściekowych oraz wykorzystania na inne cele (rys. 3). Dane wskazują ponadto na wzrost udziału wykorzystania osadów ściekowych do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu. Zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych w rolnictwie w ostatnich latach utrzymuje się na podobnym poziomie, jednak obserwuje się mniejszy odsetek wykorzystania osadów do rekultywacji gruntów, a także znaczny spadek ilości osadów składowanych.



Rys. 3. Sposoby zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych w Polsce w latach 2003-2012 (Źródło: GUS 2004-2013)



Rys. 4. Sposoby zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych w woj. podlaskim w latach 2003-2012 (Źródło: GUS 2004-2013)

Biorąc pod uwagę dane uzyskane dla województwa podlaskiego, obserwuje się dość duży odsetek składowanych osadów ściekowych oraz wzrost ilości osadów ściekowych stosowanych do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu (rys. 4). Wykorzystanie osadów ściekowych do rekultywacji terenów oraz przeznaczenie ich na inne cele wykazuje wyraźną tendencję malejącą. Rolnicze zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych w województwie podlaskim, podobnie jak w Polsce, w ciągu ostatnich lat kształtuje się na podobnym poziomie.

Wybór metody unieszkodliwiania osadów uzależniony jest od ich jakości, a zwłaszcza obecności substancji niebezpiecznych dla środowiska. Wykorzystanie osadów w rolnictwie jest jedną z najlepszych metod recyklingu komunalnych osadów ściekowych. Z uwagi na bogactwo składników nawozowych w osadach ściekowych, powinno się dążyć do przywrócenia tych składników do środowiska, szczególnie w sytuacji kiedy coraz częściej obserwuje się deficyt substancji organicznej w glebie [4]. Składowanie osadów ściekowych na składowiskach oraz aplikacja do gruntów są uważane za najbardziej ekonomiczne sposoby zagospodarowania tego odpadu [3]. Jednak dla dużych oczyszczalni ścieków droga do rolniczego wykorzystania, jest praktycznie zamknięta, czego przyczyną jest najczęściej ponadnormatywna zawartość metali ciężkich oraz zanieczyszczenia sanitarne [2]. Spalanie wydaje się racjonalnym sposobem redukcji ilości osadów oraz utylizacji przede wszystkim osadów niebezpiecznych i uciążliwych pochodzących np. z przemysłu mięsnego czy szpitali zakaźnych [3]. Zgodnie z Krajowym Planem Gospodarki Odpadami [12] Polska będzie dążyła do ograniczenia składowania osadów ściekowych, zwiększenia ilości komunalnych osadów ściekowych przekształcanych metodami termicznymi oraz maksymalizacji stopnia wykorzystania substancji biogenych zawartych w osadach przy jednoczesnym spełnieniu wszystkich wymogów dotyczących bezpieczeństwa sanitarnego, chemicznego oraz środowiskowego.

3. REGULACJE PRAWNE DOTYCZĄCE PRZYRODNICZEGO ZAGOSPODAROWANIA KOMUNALNYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH

3.1. UWARUNKOWANIA PRAWNE UE

Zasady stosowania osadów ściekowych w krajach Unii Europejskiej regulowane są przez Dyrektywę Rady 86/278/EWG w sprawie ochrony środowiska, a szczególnie gleb, przy zastosowaniu osadów ściekowych w rolnictwie [7], przyjętą przez Radę w dniu 12 czerwca 1986 r., Dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady 2006/12/WE z dnia 5 kwietnia 2006 roku w sprawie odpadów [5] oraz Dyrektywę Rady 1999/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999 roku w sprawie składowania odpadów [6]. Dyrektywa w sprawie składowania odpadów ogranicza możliwości ich deponowania, z kolei dyrektywa osadowa wskazuje na ograniczenia stosowania osadów ściekowych w rolnictwie oraz w celach przyrodniczych [2].

W myśl dyrektywy, osady ściekowe mogą być składowane na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne w przypadku, kiedy: zawartość ogólnego węgla organicznego (TOC) nie przekracza 5% s.m., straty przy prażeniu nie są większe niż 8% s.m., natomiast ciepło spalania nie przekracza 6 MJ/kg s.m.

Dyrektywa osadowa określa maksymalne wartości dopuszczalne dla stężeń metali ciężkich w osadzie, które mogą być wprowadzane do gleby uprawianej rolniczo tj: Cd: 20–40 mg/kg s.m.o.; Cu: 1000–1750 mg/kg s.m.o.; Ni: 300–400 mg/kg s.m.o.; Pb: 750–1200 mg/kg s.m.o.; Zn: 2500–4000 mg/kg s.m.o.; Hg: 16–25 mg/kg s.m.o.; Cr: -.

3.2. UWARUNKOWANIA PRAWNE KRAJOWE

Podstawowymi aktami prawnymi obowiązującymi w Polsce i dotyczącymi komunalnych osadów ściekowych są przede wszystkim: Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz. U. z 2013 r. poz. 21) [19] oraz Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U. 2010 nr 137 poz. 924) [16].

Ustawa o odpadach (art. 96) określa sposoby odzysku, które polegają na stosowaniu komunalnych osadów ściekowych: w rolnictwie do uprawy wszystkich płodów rolnych wprowadzanych do obrotu handlowego, włączając w to uprawy przeznaczone do produkcji pasz; do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu; do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i do produkcji pasz; do rekultywacji terenów, w tym gruntów na cele rolne oraz przy dostosowaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu. Z kolei rozporządzenie ministra środowiska ogranicza deponowanie osadów ściekowych wykorzystywanych do ujętych w ustawie celów (tab. 1).

Tabela 1. Dopuszczalne stężenia metali ciężkich (mg/kg s.m.) w osadach ściekowych (źródło: Dz.U. 2010 nr 137 poz. 924)

Parametr	W rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne	Rekultywacja terenów na cele nierolne	Przy dostosowaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz
Kadm	20	25	50
Miedź	1000	1200	2000
Nikiel	300	400	500
Ołów	750	1000	1500
Cynk	2500	3500	5000
Rtęć	16	20	25
Chrom	500	1000	2500

Rozporządzenie ponadto zwraca uwagę na dopuszczalną zawartość wybranych wskaźników biologicznych, do których zaliczono bakterie z rodzaju *Salmonella* oraz inwazyjne jaja nicieni należące do trzech rodzajów: *Ascaris*, *Trichuris* i *Toxocara* (wskaźnik ATT). W myśl Rozporządzenia, osady ściekowe mogą być stosowane w rolnictwie i do rekultywacji gruntów na cele rolne, jeżeli nie wyizolowano bakterii z rodzaju *Salmonella* w 100 g osadów przeznaczonych do badań, natomiast liczba żywych jaj pasożytów jelitowych *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.*, *Toxocara sp.* w 1 kg s.m.o. wynosi 0. W przypadku stosowania osadów na pozostałe cele – wskaźnik ATT nie powinien przekraczać 300.

Warto zaznaczyć, że polskie ustawodawstwo dopuszcza zastosowanie komunalnych osadów ściekowych nie tylko w rolnictwie, ale również na inne cele przyrodnicze, w tym do rekultywacji gruntów, czy też do produkcji roślin nieprzeznaczonych do spożycia. W zależności od rodzaju przyrodniczego wykorzystania, różnicuje dopuszczalne stężenia metali ciężkich i zawartości zanieczyszczeń sanitarnych co rozszerza zakres przyrodniczego stosowania tego odpadu.

4. WŁAŚCIWOŚCI KOMUNALNYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH W ASPEKCIE WYKORZYSTANIA DO POPRAWY WŁAŚCIWOŚCI GLEB POD TRAWNIKI MIEJSKIE

Troska o czystość środowiska w dobie rozwoju przemysłowego i zwiększającej się liczby ludności nasuwa konieczność przywracania jego pierwotnych właściwości w celu zachowania równowagi między wszystkimi elementami środowiska. Środowisko miejskie, w szczególności tereny w sąsiedztwie tras komunikacyjnych, są szczególnie narażone na zanieczyszczenia, których głównym źródłem są przede wszystkim transport oraz przemysł [8]. Gleby miejskie można uznać za gleby zdegradowane, tworzone są zwykle z odpadów budowlanych, co powoduje, że ich struktura jest gęsta, mają niską zawartość próchnicy, niską pojemność wodną i przepuszczalność dla wody oraz wykazują słabą aktywność biologiczną. W glebach miejskich w ciągach komunikacyjnych najczęściej obserwuje się brak lub niewielką ilość mikroorganizmów symbiotycznych, w tym mikoryzowych, ułatwiających pobieranie składników pokarmowych przez rośliny [9]. Ponadto wciąż rozwijający się przemysł i transport komunikacyjny są zagrożeniami, które skutkują postępującą degradacją chemiczną gleb, prowadzącą do trwałego i postępującego pogarszania ich właściwości [10]. Nieodłącznym elementem krajobrazu miejskiego są trawniki, które mają wieloraką funkcję. Z jednej strony zadbane trawniki polepszają walory estetyczne miasta, z drugiej zaś pełnią funkcję oczyszczającą (fitoremediacyjną), zarówno w stosunku do powietrza jak i gleby, z zanieczyszczeń, których źródłem są środki transportu [8].

Wielu autorów zagranicznych i krajowych [11, 14, 17, 18, 21] donosi o nawozowych i próchnicotwórczych właściwościach osadów ściekowych. Autorzy Ci twierdzą, że osady ściekowe wprowadzane do gleby są źródłem wielu składników pokarmowych dla roślin, takich jak makro- (w tym azot i fosfor) i mikroskładniki, niezbędne do poprawy warunków glebowych oraz wzrostu roślin, wpływają korzystnie

na procesy glebotwórcze. Ze względu na dużą zawartość materii organicznej w osadzie (około 50–60% s.m.), możliwa jest poprawa właściwości fizycznych gleby takich jak napowietrzenie gleby czy jej wodochłonności przyczyniając się do poprawy ogólnej aktywności mikrobiologicznej środowiska glebowego, poprawy respiracji i aktywności enzymatycznej.

Istnieje wiele przykładów wykorzystania osadów ściekowych pod uprawy, także w rolnictwie, m.in. pod uprawę kukurydzy czy drzewek iglastych. Na Podlasiu ustabilizowane i kompostowane osady ściekowe stosowane są do produkcji trawników [3]. W literaturze można się także spotkać z wykorzystaniem osadów ściekowych do uprawy roślin energetycznych np. wierzby [11] lub miskanta olbrzymiego i ślazzowca [13]. W ostatnich latach na terenie Białegostoku prowadzone są badania nad wykorzystaniem odwodnionych komunalnych osadów ściekowych do nawożenia gleb pod trawy gazonowe [20].

Jednakże należy pamiętać, że osady ściekowe oprócz korzystnych właściwości nawozowych mogą zawierać niebezpieczne związki organiczne i nieorganiczne, a także organizmy chorobotwórcze, o czym wspomina wielu Autorów [3, 17, 18]. Do zanieczyszczeń nieorganicznych zaliczyć można przede wszystkim metale ciężkie, które pochodzą głównie ze ścieków przemysłowych, gospodarstw domowych, czy też spływów powierzchniowych wód. Zanieczyszczenia organiczne to przede wszystkim wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenyle (PCB), czy też środki powierzchniowo czynne. Głównym źródłem tych substancji są przede wszystkim ścieki przemysłowe, ścieki bytowo-gospodarcze oraz ścieki deszczowe z gruntów rolniczych, na których stosowano pestycydy. Osady ściekowe to także rezerwuar wielu organizmów, w tym chorobotwórczych, które są niebezpieczne dla środowiska i człowieka ze względu na migrację wraz ze ściekami czy osadami do innych środowisk – gleby, wody, powietrza. Obecne w osadach patogeny to przede wszystkim bakterie, wirusy, pasożyty i pierwotniaki pasożytnicze. Obecność i liczba organizmów chorobotwórczych w osadach ściekowych jest uzależniona od rodzaju osadu wytwarzanego w procesie oczyszczania ścieków oraz od lokalnych warunków, przede wszystkim od stanu zdrowia populacji mieszkającym na danym terenie [1, 3].

5. PODSUMOWANIE

Rozwój infrastruktury proekologicznej, tj. rozwój systemów kanalizacji oraz oczyszczalni ścieków niesie za sobą konsekwencje, jakimi są zwiększenie masy osadów ściekowych. Wymusza to konieczność poszukiwania nowych metod i możliwości racjonalnego wykorzystania tego odpadu, tym bardziej że od 1 stycznia 2016 roku, zgodnie z polskim prawodawstwem, nie będzie możliwości składowania komunalnych osadów ściekowych na składowiskach odpadów. Jedną z możliwości zagospodarowania tego bioodpadu może być jego przyrodnicze wykorzystanie. Przemawiają za tym korzystne właściwości nawozowe i próchnicotwórcze. Aplikacja komunalnego osadu ściekowego do gleby pozwoli z jednej strony na uzupełnienie substancji organicznej w glebie, z drugiej zaś dostarczy cennych substancji odżywczych niezbędnych do prawidłowego rozwoju i wzrostu roślin. Przed rolniczym użytkowaniem stawia się największe wymagania pod względem fizycznych, chemicznych i sanitarnych właściwości osadów ściekowych. Często ze względu na ponadnormatywne zawartości metali ciężkich oraz obecność patogenów, wyklucza się zastosowanie komunalnych osadów ściekowych w rolnictwie. Dlatego realnym wydaje się wykorzystanie osadów ściekowych do rekultywacji gleb terenów zdegradowanych. Zastosowanie komunalnego osadu ściekowego pod trawy trawników miejskich wydaje się odpowiednim sposobem zagospodarowania tego odpadu. Jego aplikacja może przyczynić się do poprawy właściwości fizyczno-chemicznych gleby, przez co polepszy się wzrost i rozwój traw, a tym samym możliwa jest poprawa ich zdolności oczyszczających czy też polepszenie funkcji estetycznych.

Praca została sfinansowana ze środków pracy własnej nr MB/WBiŚ/6/2012.

LITERATURA

- [1] BIEŃ J.B., *Osady ściekowe teoria i praktyka*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2007.
- [2] BIEŃ J., NECZAJ E., WORWAŃ M., GROSSER A., NOWAK D. MILCZAREK M., JANIK M., *Kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po roku 2013*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2011, Vol. 14, No. 4, 375–384.
- [3] BUTAREWICZ A., *Organizmy patogenne w osadach ściekowych – ich wykrywanie i unieszkodliwianie*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok 2013, 8–33.
- [4] CZYŻYK F., KOZDRAŚ M., *Właściwości chemiczne i kompostowanie osadów z wiejskich oczyszczalni ścieków*, Woda – Środowisko – Obszary – Wiejskie, 2004, Vol. 4, No. 2a, 559–569.
- [5] DYREKTYWA 2006/12/WE PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY z dnia 5 kwietnia 2006 r. w sprawie odpadów.
- [6] DYREKTYWA RADY 1999/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów.
- [7] DYREKTYWA RADY 86/278/EWG z dnia 12 czerwca 1986 r. w sprawie ochrony środowiska, w szczególności gleby, w przypadku wykorzystania osadów w rolnictwie.

- [8] GAWROŃSKI S. W., *Fitoremediacja a tereny zieleni*, Zieleń Miejska, 2009, No 10, 28–29.
- [9] GREJNERT A., *Gleby i grunty miejskie*, [w:] Stan środowiska w Zielonej Górze w 1999 roku. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska, Zielona Góra 2000a, 107–117.
- [10] GREJNERT A., *Ochrona i rekultywacja terenów zurbanizowanych*. Wydawnictwo Politechniki Zielonogórskiej, Zielona Góra 2000b.
- [11] JAMA A., NOWAK W., *Wpływ komunalnych osadów ściekowych na plony i cechy biometryczne wybranych klonów wierzby krzewiastej (*Salix viminalis* L.)*, Nauka Przyroda Technologie, 2012, Vol. 6, No. 3, s 57.
- [12] *Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2014*.
- [13] OCIEPA-KUBICKA A., PACHURA P., *Wykorzystanie osadów ściekowych i kompostu w nawożeniu roślin energetycznych na przykładzie miskanta i ślazuwca*, Rocznik Ochrona Środowiska, 2013, Vol. 15, 2267-2278.
- [14] PATHAK A., DASTIDAR M. G., SREEKRISHNAN T.R., *Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review*, Journal of Environmental Management, 2009, Vol. 90, 2342–2353.
- [15] ROCZNIK STATYSTYCZNY *Ochrona Środowiska* 2004–2013.
- [16] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U. 2010 nr 137 poz. 924).
- [17] SINGH R. P., AGRAWAL M., *Potential benefits and risks of land application of sewage sludge*, Waste Management, 2008, Vol. 28, No. 2, 347–358.
- [18] SIUTA J., *Uwarunkowania i sposoby przyrodniczego użytkowania osadów ściekowych*, Inżynieria Ekologiczna: Rekultywacyjne i nawozowe użytkowanie odpadów organicznych, No. 9, 7–42.
- [19] USTAWA z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. 2013 poz. 21).
- [20] WOŁEJKO E., WYDRO U., CZUBASZEK R., BUTAREWICZ A., ŁOBODA T., *Effect of sewage sludge on the accumulation of heavy metals in urban soils*, Ecological Chemistry And Engineering A, 2012, Vol. 19, No. 10, 1199–1210.
- [21] WONG J.W.C., LAI K. M., FANG M., MA K.K., *Effect of sewage sludge amendment on soil microbial activity and nutrient mineralization*, Environmental International, 1998, Vol. 24, No. 8, 935–943.

CONDITIONS AND POSIBILITIES OF USING OF MUNICIPAL SEWAGE SLUDGE FOR FERTILIZATION OF URBAN LAWNS

The aim of this paper was to present possibilities of using of municipal sewage sludge to improve soil properties of urban lawns located in close proximity to streets with heavy traffic. The amount of sewage sludge produced in Poland and Podlasie region and the way of its disposal in the last decade were analyzed. Especially the legal aspects of land application of sewage sludge and conditions for use of biosolids and factors limiting the application of sewage sludge to non-agricultural lands in Poland and in the European Union where took into account. The properties of sewage sludge were also presented and drew attention to the risks that entails the use of municipal sewage sludge.





Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej są do nabycia w księgarni,
plac Grunwaldzki 13, 50-377 Wrocław, budynek D-1 PWr., tel. 71 320 29 35
Prowadzimy sprzedaż wysyłkową: zamawianie.ksiazek@pwr.wroc.pl

ISBN 978-83-7493-836-5