

Joanna DŁUGOSZ¹ i Jarosław GAWDZIK¹

OCENA SKUTECZNOŚCI FUNKCJONOWANIA OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW W BARCZY (WOJ. ŚWIĘTOKRZYSKIE)

EVALUATION OF FUNCTIONING OF SEWAGE TREATMENT PLANT NEAR BARCZA (ŚWIĘTOKRZYSKIE PROVINCE)

Abstrakt: W pracy przedstawiono ocenę funkcjonowania jednej z oczyszczalni ścieków w województwie świętokrzyskim - oczyszczalni ścieków komunalnych w Barczy. Przedstawiono charakterystykę procesów jednostkowych oraz dokonano oceny efektywności systemu oczyszczania ścieków na oczyszczalni. Obiekt uzyskuje bardzo dobre wyniki w oczyszczaniu ścieków, które zgodne są z dopuszczalnymi wartościami zawartymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 oraz z pozwoleniem wodnoprawnym. Zawartości wskaźników zanieczyszczeń w oczyszczonych ściekach są zwykle trzy razy niższe od dopuszczalnych. Podobnie, analizując wartości średniodobowego niskiego przepływu rzeki oraz średniej dobowej ilości ścieków odprowadzanej do odbiornika, można stwierdzić, iż rzeka Lubrzanka jest odpowiednim odbiornikiem dla oczyszczonych ścieków.

Słowa kluczowe: ścieki, oczyszczalnia ścieków, skuteczność zmniejszania zanieczyszczeń, BCR

Wprowadzenie

Oczyszczalnia ścieków ma za zadanie ochronę zdrowia oraz życia środowiska, jak również chroni zasoby czystej wody. Jednym z decydujących czynników wpływających na stan środowiska wodnego oraz mający wpływ na poziom życia ludności jest sprawność systemów oczyszczania ścieków, a także przeróbki osadów ściekowych. Niezawodność oczyszczalni ścieków to zdolność do unieszkodliwiania przewidywanej ilości ścieków w stopniu wymaganym ze względu na odbiornik ścieków przy określonych warunkach istnienia i eksploatacji oczyszczalni, w ciągu założonego czasu eksploatacji oraz przy losowych zmianach charakterystyk funkcjonalnych elementów oczyszczalni [1]. Niesprawności w pracy oczyszczalni ścieków powodują zazwyczaj wprowadzenie do środowiska niedozwolonych ładunków zanieczyszczeń. Tylko prawidłowo funkcjonująca oczyszczalnia nie przyczynia się do powstawania zagrożenia bezpieczeństwa ludności oraz środowiska przyrodniczego [2, 3]. Wybudowanie oczyszczalni nie zwalnia eksploatatora z obowiązku utrzymania ścieków oczyszczonych na odpowiednim poziomie. Konieczne są na bieżąco wykonywane pobrania próbek ścieków surowych i oczyszczonych, a następnie określenie wartości wskaźników zanieczyszczeń. Na podstawie takich danych można określić efektywność usuwania zanieczyszczeń, a także określić współczynniki niezawodności dla poszczególnych wskaźników zanieczyszczenia ścieków [4]. Kontrola pracy oczyszczalni ścieków pozwala na prowadzenie aktualnej analizy, a także pozwala na potencjalne korekty parametrów technologicznych i hydraulicznych w poszczególnych etapach procesu oczyszczania ścieków [5].

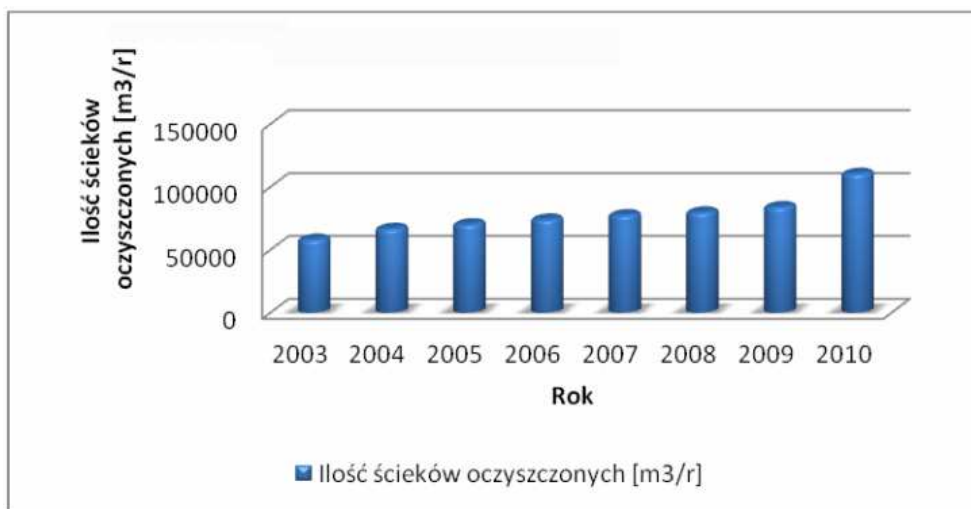
Ogólna charakterystyka oczyszczalni ścieków

Omawiana oczyszczalnia ścieków zlokalizowana jest w południowo-wschodniej części gminy Zagnańsk na gruntach wsi Gruszka. Przeznaczona jest ona do oczyszczania ścieków

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Politechnika Świętokrzyska, al. 1000-lecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 342 45 27, email: jgawdzik@tu.kielce.pl

bytowo-gospodarczych pochodzących z miejscowości: Barcza, Gruszka, Jaworze, Kajetanów, Lekomin, Zabłocie [6]. Ze względu na płytki poziom wód gruntowych oraz wykluczenie negatywnego wpływu Lubrzanki na oczyszczalnię w okresach zalewowych teren oczyszczalni wyniesiono w stosunku do istniejącego o średnio 1,0 m.

Na oczyszczalnię ścieków kanałem grawitacyjnym Ø250PCV dopływają ścieki bytowo-gospodarcze z miejscowości Barcza, poza tym ścieki dowożone są również taborem asenizacyjnym z terenów nieskanalizowanych. Ścieki dowożone stanowią około 10% wszystkich oczyszczanych ścieków w oczyszczalni. Ilość ścieków oczyszczonych zgodnie z rysunku 1 ulega ciągłemu wzrostowi w ciągu kolejnych lat 2003-2010. Spowodowane jest to między innymi zwiększeniem obszaru, z którego są przyjmowane ścieki.



Rys. 1. Ilość ścieków oczyszczonych w latach 2003-2010

Fig. 1. Number of treated wastewater in 2003-2010

Oczyszczalnia ścieków w Barczy została włączona do eksploatacji w roku 2003. Z uwagi na stopień skanalizowania zlewni przewidziano pracę oczyszczalni dwuetapowo. W etapie I uwzględniono pracę urządzeń ciągu technologicznego obiektu na przepustowość $Q_{dsr} = 250 \text{ m}^3/\text{d}$. Natomiast w II etapie przepustowość nominalna ma wynieść $Q_{dsr} = 520 \text{ m}^3/\text{d}$. Obecnie oczyszczalnia ścieków eksploatowana jest w ramach etapu I. Omawiana oczyszczalnia ścieków to oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna przystosowana do zintegrowanego usuwania związków węgla, azotu oraz fosforu. Korzysta ona z technologii EvU, stanowiącej połączenie metody trójfazowego osadu czynnego z wydzielonymi strefami: beztlenową, niedotlenioną, a także tlenową, oraz metody zawirowanego złoża biologicznego. Złoże biologiczne wypełniające reaktor biologiczny stanowią kształtki EvU, o powierzchni właściwej $800 \text{ m}^2/\text{m}^3$ objętości nasypowej [6, 7]. Proces biologicznego usuwania fosforu może być wspomagany procesem chemicznego strącania koagulantem PIX. Ścieki oczyszczone odprowadzane są do odbiornika, którym jest rzeka Lubrzanka. Oczyszczalnia wyposażona jest w ciąg przeróbki osadowej, na którym ustabilizowany tlenowo osad poddawany jest grawitacyjnemu zagęszczaniu i mechanicznemu odwadnianiu.

Bilans ilościowy ścieków

Ścieki dopływające na oczyszczalnię mają charakter ścieków bytowych, mieszanych za ściekami opadowymi lub roztopowymi. Obciążenie oczyszczalni wyrażone *równoważną liczbą mieszkańców* wynosi obecnie RLM = 2250 M. Wartość prognozowana RLM dla danych projektowych ma wynieść 3833 M.

Obecnie, czyli w I etapie eksploatacyjnym oczyszczalni ścieków, charakterystyczne przepływy ścieków wynoszą: przepływ średni $Q_{dsr} = 250 \text{ m}^3/\text{d}$, przepływ maksymalny $Q_{max} = 300 \text{ m}^3/\text{d}$, przepływ maksymalny godzinowy $Q_{maxh} = 25 \text{ m}^3/\text{h}$. Docelowo oczyszczalnia ma przyjmować ścieki w następujących ilościach: przepływ średni $Q_{dsr} = 520 \text{ m}^3/\text{d}$, przepływ maksymalny $Q_{dmax} = 615 \text{ m}^3/\text{d}$, przepływ maksymalny godzinowy $Q_{hmax} = 50 \text{ m}^3/\text{h}$.

Zmienność dopływu ścieków określa współczynnik nierównomierności. Współczynnik ten stanowi iloraz maksymalnego dobowego przepływu ścieków do średniego dobowego przepływu $N_{dmax} = Q_{dmax}/Q_{dsr}$. Dla I etapu wynosi $N_{dmax} = 1,20$, natomiast dla II etapu jest niewiele niższy i ma wartość $N_{dmax} = 1,18$. Obie uzyskane wartości są stosunkowo niskie jak dla tak małej jednostki osadniczej (około 2340 mieszkańców) - wg [8] dla jednostki osadniczej, w której jest od 2000 do 5000 mieszkańców, współczynnik nierównomierności N_{dmax} powinien wynieść 2,0.

Bilans jakościowy ścieków

Wymagany skład ścieków zależy od obciążenia oczyszczalni ścieków, wyrażonego wskaźnikiem RLM, oraz od rodzaju odbiornika ścieków oczyszczonych [9]. W celu oceny efektywności oczyszczania ścieków minimum raz w miesiącu wykonywane są analizy stężenia BZT₅, ChZT, zawiesiny ogólnej, N_{og} oraz P_{og}. Osiągnięcie założonego poziomu oczyszczania ścieków jest uwarunkowane przede wszystkim prawidłowo zaprojektowanym procesem technologicznym i realizacją obiektu zgodnie z projektem technologicznym [2].

Badania analityczne wykonywane są zarówno dla ścieków surowych pobranych z kanalizacji przed pompownią główną, jak i dla ścieków oczyszczonych pobranych z wylotu kanału ścieków oczyszczonych. W tabeli 1 przedstawiono wyniki analiz ścieków surowych i oczyszczonych w 2010 r. oraz prognozowane wartości zanieczyszczeń ścieków surowych dla II etapu eksploatacji. Poza tym poniższe zestawienie tabelaryczne zawiera najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników według obowiązującego Rozporządzenia Ministra Środowiska [9].

Na podstawie powyższych wyników zawartości stężeń zanieczyszczeń dla 2010 roku w ściekach oczyszczonych widać, że oczyszczalnia pracuje w sposób zadowalający. Za kryterium oceny sprawności oczyszczalni przyjęto stopień obniżenia wartości poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń η . Dane kryterium - stopień redukcji dla poszczególnych zanieczyszczeń wynosi odpowiednio: $\eta_{BZT5} = 95,9\%$, $\eta_{ChZT} = 89,8\%$, $\eta_{Zaw.og.} = 96,9\%$, $\eta_{Nog.} = 72,3\%$, $\eta_{Pog.} = 76,2\%$. Na podstawie wyników stopnia redukcji można jednoznacznie stwierdzić, iż omawiany obiekt osiąga bardzo wysokie stopnie oczyszczania ścieków. Niestety, mimo wysokiego stopnia redukcji wartość wskaźnika ChZT na odpływie jest wyższa niż ta zalecana przez rozporządzenie [9]. Również wartość N_{og} przekracza zalecaną dopuszczalną najwyższą wartość - z tą różnicą, iż to kryterium w przypadku grupy oczyszczalni o RLM w zakresie 2000-9999 dotyczy jedynie obiektów odprowadzających ścieki do jezior i ich dopływów oraz bezpośrednio do sztucznych zbiorników wodnych usytuowanych na wodach płynących.

Tabela 1

Stężenia i ładunki zanieczyszczeń ścieków surowych

Table 1

Pollutant concentrations and loads of raw sewage

Wskaźnik	Wartości na dopływie dla I etapu - 2010 r. ($Q_{d\dot{s}} = 250 \text{ m}^3/\text{d}$)	Wartości na odpływie - 2010 r.	Wartości na dopływie dla II etapu ($Q_{d\dot{s}} = 520 \text{ m}^3/\text{d}$)	Wartości dopuszczalne na podstawie rozporządzenia [9]
	Stężenia [mg/dm^3]			
BZT ₅	542	22	447	25
ChZT	1257	128	1021	125
Zawiesina ogólna	747	23	606	35
Azot ogólny	101	28	82	15 ¹⁾
Fosfor ogólny	21	5	17	2 ¹⁾

- 1) Wartości wymagane wyłącznie w ściekach wprowadzanych do jezior i ich dopływów oraz bezpośrednio do sztucznych zbiorników wodnych usytuowanych na wodach płynących [9]

Dla sprawdzenia jakości analiz surowych i oczyszczonych ścieków określa się korelacje pomiędzy wskaźnikami zanieczyszczeń, tj.: ChZT i BZT₅. Dla ścieków surowych rozpatrujemy dwa przypadki: $\text{ChZT}/\text{BZT}_5 < 2$ (ścieki łatwo biodegradowalne) oraz $\text{ChZT}/\text{BZT}_5 > 2$ (ścieki trudno biodegradowalne) [10]. Dla ścieków oczyszczonych $\text{ChZT}/\text{BZT}_5 = 5-6$. Dla omawianej oczyszczalni warunki te przedstawiają się następująco: ścieki surowe $\text{ChZT}/\text{BZT}_5 = 2,3$ - trudno biodegradowalne, ścieki oczyszczone $\text{ChZT}/\text{BZT}_5 = 5,8$.

Bilans ilościowy i jakościowy odpadów powstających w procesie oczyszczania ścieków

W wyniku procesu oczyszczania ścieków komunalnych w oczyszczalni powstają odpady, którym zgodnie z Ustawą o odpadach [11] przypisane są odpowiednie kody:

- skratki - kod 19 08 01

W omawianym przypadku do skratek należą części stałe zatrzymywane na kracie płaskiej punktu zlewnego ścieków dowożonych, kracie koszowej w pompowni głównej i krato-sicie HUBERA umieszczonym w budynku technologicznym. Skratki gromadzone są w pojemnikach przeznaczonych do tego celu, następnie są wapnowane i wywożone na składowisko odpadów. Obecnie ilość skratek kształtuje się na poziomie $22,5 \text{ m}^3/\text{r}$, co w przeliczeniu na dobę wynosi $61,6 \text{ dm}^3$.

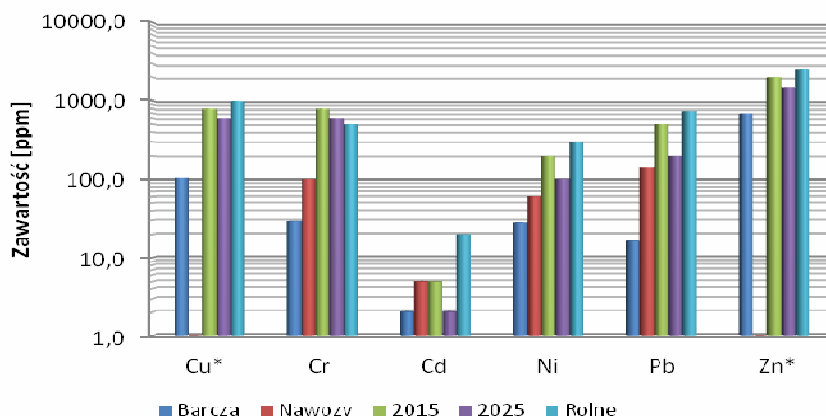
- piasek - kod 19 08 02

Piasek to zawiesina mineralna wleczona w kanałach i separowana w piaskowniku umieszczonym w budynku technologicznym. W danym etapie eksploatacji oczyszczalni ścieków w ciągu jednego roku na składowisko po uprzednim wapnowaniu kierowane jest $2,7 \text{ m}^3$ piasku.

- osad odwodniony - kod 19 08 05

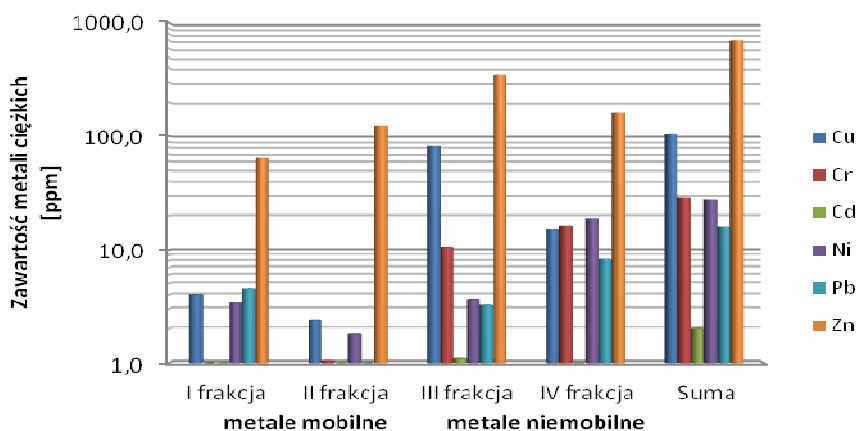
W ciągu doby powstaje $0,5 \text{ m}^3$ osadu odwodnionego, który wywożony jest na składowisko odpadów. Ilość i parametry osadów ściekowych zależą w dużym stopniu od ładunku zanieczyszczeń w ściekach oraz stosowanej technologii oczyszczania ścieków, a także stopnia rozkładu substancji organicznych w procesie tzw. stabilizacji. W laboratorium Politechniki Świętokrzyskiej przeprowadzono badania mobilności metali ciężkich w osadach ściekowych pochodzących z oczyszczalni w Barczy pobranych bezpośrednio po prasie filtracyjnej (rys. 2 i 3). Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych w aspekcie ich zastosowania przyrodniczego

reguluje Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych [12]. Metale ciężkie w ilościach śladowych są niezbędne do życia roślin i zwierząt, jednak w większych ilościach są toksyczne oraz rakotwórcze, a także akumulują się w organizmach żywych [13, 14]. Zawartość jonów metali ciężkich w badanym osadzie nie przekroczyła wartości dopuszczalnych obowiązujących w Polsce w przypadku osadów przeznaczonych do wykorzystania przyrodniczego (rys. 2).



Rys. 2. Zawartość metali ciężkich w osadach wg różnych wytycznych [12, 15, 16]

Fig. 2. Concentration of heavy metals in sludge by different guidelines [12, 15, 16]



Rys. 3. Zawartość metali ciężkich w poszczególnych frakcjach uzyskanych metodą analizy specjacyjnej

Fig. 3. The content of heavy metals in different fractions obtained by analysis of speciation

Badania wykonane w laboratorium Politechniki Świętokrzyskiej wykazały również, iż sumaryczna zawartość jonów danego metalu w osadzie ściekowym nie jest równoznaczna z możliwością jego uwolnienia do środowiska gruntowo-wodnego, zaś istotna jest forma jego występowania (rys. 3).

Najwięcej w badanym osadzie znajdowało się cynku 697,0 mg/kg s.m.o, zaś najniższą wartość zanotowano dla kadmu 2,0 mg/kg s.m.o. Zawartość pozostałych metali ciężkich przedstawia się następująco: miedź 104,5 mg/kg s.m.o., chrom 29,0 mg/kg s.m.o., nikiel 27,8 mg/kg s.m.o., ołów 16,2 mg/kg s.m.o.

Docelowo skratki, zawartości piaskowników i osady ściekowe z oczyszczalni w Barczy będą poddawane termicznej utylizacji w spalarni w projektowanej dla oczyszczalni ścieków w Sitkówce.

Podsumowanie

Oceny poprawności funkcjonowania oczyszczalni ścieków w Barczy dokonano na podstawie informacji uzyskanych od eksploatatora obiektu, na podstawie analizy literatury fachowej oraz korzystając z wyników badań wykonanych na Politechnice Świętokrzyskiej.

Technologia oczyszczania ścieków w Barczy stanowi połączenie metody trójfazowego osadu czynnego z wydzielonymi strefami: beztlenową, niedotlenioną, a także tlenową oraz metody zawirowanego złoża biologicznego - jest to technologia EvU. Do oczyszczalni ścieków trafiają ścieki bytowo-gospodarcze doprowadzane siecią kanalizacyjną oraz dowożone taborem asenizacyjnym. Ilość ścieków docierających na oczyszczalnię wykazuje z roku na rok tendencję wzrostową, co ma bezpośredni związek ze zwiększaniem obszaru obsługiwanego przez oceniany obiekt. Mimo zmian struktury zużycia wody oraz ciągłego wzrostu ilości oczyszczanych ścieków, w czasie eksploatacji oczyszczalni nie zaobserwowano istotnych nieprawidłowości pracy poszczególnych stopni oczyszczania - efektywność oczyszczania utrzymywana jest na zadowalającym poziomie. Odbiornikiem ścieków oczyszczonych jest rzeka Lubrzanka, której stan wód nie ulega pogorszeniu w związku z działalnością oczyszczalni.

Wszelkiego rodzaju odpady powstające w trakcie procesu oczyszczania ścieków są higienizowane oraz usuwane z terenu oczyszczalni zgodnie z Ustawą o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001 r.

Oczyszczalnia spełnia wytyczne Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. oraz pozwolenia wodnoprawnego i charakteryzuje się zadowalającym stopniem redukcji zanieczyszczeń. Brak oczyszczalni ścieków oraz kanalizacji byłby istotną barierą w rozwoju gminy, przyczyniałby się do obniżenia jej atrakcyjności dla potencjalnych mieszkańców czy inwestorów. W związku z powstaniem oczyszczalni ścieków w dużym stopniu likwidacji uległy niekontrolowane zrzuty ścieków do wód i do gruntu. Należy stwierdzić, że pozytywne oddziaływanie oczyszczalni równoważy w całości jej niekorzystny wpływ na środowisko.

Literatura

- [1] Kwietniewski M, Roman M, Kłos-Trębaczewicz H. Niezawodność wodociągów i kanalizacji. Warszawa: Arkady; 1993.
- [2] Skoczko I. Effectiveness of the operation of the sewage treatment plant in Augustow. *Ecol Chem Eng A*. 2012;19(6):639-647. DOI: 10.2428/ecea.2012.19(06)065.
- [3] Carducci A, Verani M. Effects of bacterial, chemical, physical and meteorological variables on virus removal by a wastewater treatment plant. *Food Environ Virol*. 2013;5:69-76. DOI: 10.1007/s12560-013-9105-5.
- [4] Chmielowski K, Satora S, Wałęga A. Ocena niezawodności działania oczyszczalni ścieków dla gminy Tuchów. *Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich*. PAN Oddział w Krakowie; 2009;9:63-72.
- [5] Brzezicka S. Kontrola analityczna osadów ściekowych. *Laboratorium Przegląd Ogólnopolski*. 2008;11:46.
- [6] <http://wod-kiel.com.pl/oczyszczalnia-sciekow-w-barczy-125.html>.

- [7] Operat wodno prawny na odprowadzanie ścieków oczyszczonych z oczyszczalni ścieków Barcza do rzeki Lubrzanki w km 32+950. Kielce: 2003.
- [8] Myszograj S, Panek E. Bilansowanie ilości ścieków. *Gaz, Woda i Techn Sanit.* 2007;5:9-12.
- [9] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (DzU Nr 137, poz. 984 z późn. zm.).
- [10] Sadecka Z. Podstawy biologicznego oczyszczania ścieków. Wyd. pierwsze. Józefów: Wyd. Seidel-Przywecki Sp. z o.o.; 2010;24-25.
- [11] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (DzU 2013, poz. 21).
- [12] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (DzU Nr 137, poz. 924).
- [13] Gawdzik J. Mobilność metali ciężkich w osadzie ściekowym na przykładzie wybranej oczyszczalni. *Gaz, Woda i Techn Sanit.* 2009;5:29-31.
- [14] Gawdzik J. Specjacja metali ciężkich w osadzie ściekowym na przykładzie wybranej oczyszczalni komunalnej. *Ochr Środow.* 2010;32(4):15-19.
- [15] Council Directive of 12 June 1986, on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture, 86/278/EEC.
- [16] Working document on sludge. 2000. 3rd Draft - EC DG XI, ENV/E.3/LM.

EVALUATION OF FUNCTIONING OF SEWAGE TREATMENT PLANT NEAR BARCZA (ŚWIĘTOKRZYSKIE PROVINCE)

Faculty of Environmental Engineering, Geomatics and Power Engineering, Kielce University of Technology

Abstract: The paper presents an evaluation of functioning of one sewage treatment plant in Świętokrzyskie Province - wastewater treatment plant near Barcza. The characteristics of unit processes and assessment of the effectiveness of the sewage treatment systems was done in this work. A very good result of wastewater treatment, which complies with the limit values laid down in the Regulation of the Minister of Environment of 24 July 2006 and in the water-legal permission was achieved. Content indicators of pollution in treated wastewater are typically three times lower than the limit. Similarly, by analyzing the average daily low flow of the Lubrzanka. River and the average daily volume of wastewater discharged into the receiver can be concluded, that Lubrzanka river is a suitable receiver for the treated wastewater.

Keywords: sewage, sewage treatment plant, efficiency of the pollutants decrease, BCR

Mariusz DUDZIAK¹ i Aleksandra ZGÓRSKA²

POWSTAWANIE PRODUKTÓW UBOCZNYCH ORAZ ICH TOKSYCZNOŚĆ W PROCESACH UTLENIANIA WODY ZAWIERAJĄCEJ ZEARELENON

THE FORMATION AND TOXICITY OF BY-PRODUCTS DURING OXIDATION OF WATER CONTAMINATED WITH ZEARELENONE

Abstrakt: Stosując wybrane procesy chemicznego utleniania, oczyszczaniu poddano wodę zawierającą zearalenon w stałym stężeniu 500 µg/dm³. Badania zmierzały w kierunku oceny powstawania produktów ubocznych oraz ich toksyczności w procesach utleniania wody zawierającej aktywne biologicznie mikrozanieczyszczenia. W pracy porównawczo badano proces ozonowania wody (dawka ozonu 1 mg/dm³, czas kontaktu 1 min) i fotokatalizy (dawka katalizatora 100 mg TiO₂/dm³, czas 5 min). Produkty uboczne oznaczano metodą chromatografii GC-MS, a toksyczność próbek wody oceniono z użyciem biotestów wykorzystujących bakterie luminescencyjne *Vibrio fischeri*. Pod względem powstawania ubocznych produktów utleniania bardziej niekorzystny okazał się proces ozonowania wody, jednakże oczyszczona woda nie wykazała efektu toksycznego, podobnie jak woda poddana fotokatalizie.

Słowa kluczowe: zearalenon, ozonowanie, fotokataliza, uboczne produkty utleniania, efekt toksyczny

Wprowadzenie

Podczas procesu chemicznego utleniania mogą powstawać nowe zanieczyszczenia będące produktami reakcji utleniacza ze składnikami oczyszczanej wody [1]. Zanieczyszczenia te są nazywane ubocznymi produktami utleniania (UPU) [1, 2]. Mimo że stężenia UPU w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi są zwykle bardzo małe, to ze względu na toksyczne, genotoksyczne, mutagenne bądź rakotwórcze działanie większości z nich są traktowane jako zanieczyszczenia niebezpieczne dla zdrowia konsumentów wody [3]. Wśród UPU wyróżnia się niehalogenowane związki organiczne (produkty niepełnego utleniania prekursorów organicznych), halogenowane związki organiczne (trihalometany, kwasy halogenooctowe i in.) oraz UPU nieorganiczne [2].

Dotychczas nie są znane metody analityczne oznaczania wszystkich UPU, jak również ich aktywności biologicznej, z tego względu podjęto badania dotyczące oceny powstawania ubocznych produktów oraz ich toksyczności w wybranych procesach utleniania wody zawierającej zearalenon (mikotoksyna o właściwościach estrogennych).

Materiały i metodyka badań

Utlenianiu poddano roztwór wody modelowej sporządzony na bazie wody zdejonizowanej (pH = 7) z dodatkiem zearalenonu w stałym stężeniu 500 µg/dm³. Wzorzec badanego mikrozanieczyszczenia pochodził z firmy Sigma-Aldrich.

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 16 98, fax 32 237 10 47, email: mariusz.dudziak@polsl.pl

² Katedra Biotechnologii Środowiskowej, Politechnika Śląska, ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 29 15, fax 32 237 29 46, email: aleksandra.zgorska@polsl.pl

Spośród metod chemicznego utleniania wody w pracy porównawczo badano procesy ozonowania i fotokatalizy. Próbkę wody po wybranych procesach utleniania oceniono pod kątem powstawania produktów ubocznych (metoda GC-MS) oraz ich toksyczności (test Microtox®).

Proces ozonowania prowadzono w temperaturze 20°C w cylindrycznym reaktorze o objętości 1000 cm³. Ozon wytwarzano z powietrza w generatorze Ozoner FM 500 o wydajności 0,14 mg/s firmy WRC Multiozon (Gdańsk, Polska) i wprowadzano do reaktora przez dyfuzor ceramiczny. Stężenie ozonu w reaktorze oznaczano metodą jodometryczną. W celu usunięcia pozostałości ozonu do próbek mieszanin poreakcyjnych dodawano 24 mmol/dm³ Na₂SO₃ (cz.d.a., P.P.H. Stanlab, Gliwice, Polska). Obrana do badań dawka ozonu wynosiła 1 mg/dm³, a czas kontaktu utleniacza z wodą wynosił 60 s, co ustalono na podstawie wyników badań własnych [4].

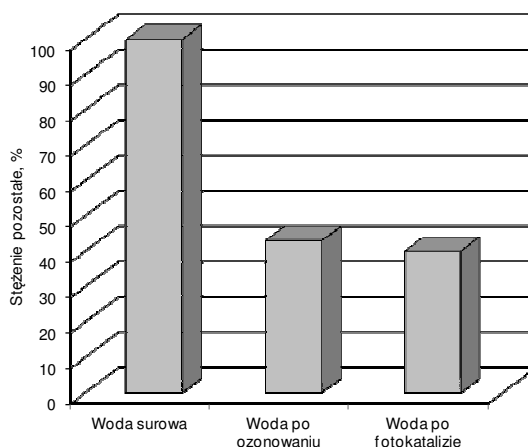
Proces fotokatalizy prowadzono w temperaturze 20°C w reaktorze porcjowym firmy Heraeus (Warszawa, Polska) ze średniociśnieniową lampą zanurzeniową o mocy 150 W. Jako katalizator zastosowano komercyjny ditlenek tytanu firmy Degussa oznaczony symbolem P25. Dawka ditlenku tytanu wynosiła 100 mg TiO₂/dm³, a czas naświetlania wynosił 300 s. Szczegóły doboru warunków prowadzenie utleniania fotokatalitycznego przedstawiono w pracy [5].

Zearalenon oraz potencjalne produkty uboczne jego utleniania oznaczano z użyciem ekstrakcji do fazy stałej SPE oraz analizy GC-MS. 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), a następnie przepłukano wodą zdejonizowaną (5 cm³). Wydzielone związki odmyto acetonitrylem (4 cm³). Do analizy jakościowej ekstraktu wykorzystano system analityczny Saturn 2100 T firmy Varian (Warszawa, Polska), w skład którego wchodzi kapilarny chromatograf gazowy (GC) sprzężony on-line ze spektrometrem masowym (MS) typu pułapka jonowa. Stosowano kapilarną kolumnę chromatograficzną VF-5ms o wymiarach 30 m x 0,25 mm i grubości fazy stacjonarnej 0,25 µm firmy Varian. Anality rozdzielano, wykorzystując program temperaturowy pieca kolumny w zakresie od 140 do 280°C (temperatura injektora 280°C). Temperatura pułapki jonowej i źródła jonów wynosiła 200°C. Zaprezentowana metoda jest modyfikacją szlaku oznaczania zearalenonu opisanego w [6, 7].

Toksyczność próbek wody po procesach utleniania oceniono na podstawie wyników testu Microtox®, umożliwiającego ocenę toksyczności ostrej z wykorzystaniem luminescencyjnego szczepu bakterii morskich *Vibrio fischeri*. Ekspozycja bakterii na działanie substancji toksycznych prowadzi do zmian w procesach metabolicznych, co w konsekwencji powoduje zmiany natężenia światła emitowanego przez mikroorganizmy [8]. Badanie przeprowadzono zgodnie z procedurą WET (*Whole Effluent Toxicity*) systemu MicrotoxOmni w analizatorze pełniącym funkcje zarówno inkubatora, jak i fotometru. Szereg rozcieńczeń badanej substancji przygotowano na bazie 2% roztworu chlorku sodowego (cz.d.a., POCH SA, Gliwice, Polska). Po 15 minutach ekspozycji zmierzono procent inhibicji/stymulacji bioluminescencji względem próbki kontrolnej (2% NaCl). Ocenę statystyczną wyników badań prowadzono przy zastosowaniu testu t-Studenta na poziomie ufności równym 0,05.

Wyniki i dyskusja

Dla obranych warunków prowadzenia procesu utleniania nieznacznie wyższą intensywność obniżenia stężenia zearalenonu w wodzie uzyskano w procesie fotokatalizy niż podczas ozonowania (rys. 1).



Rys. 1. Stężenie pozostałe zearalenonu w wodzie po procesach ozonowania i fotokatalizy

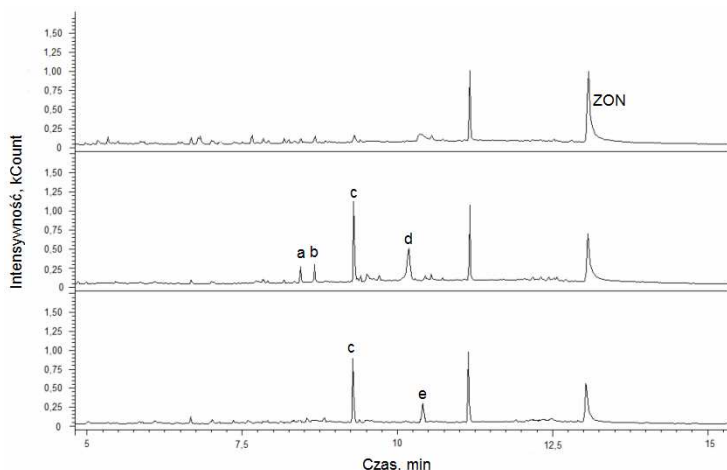
Fig. 1. The reminded zearalenone concentration in water after ozonation and photocatalysis processes

Z kolei analiza jakościowa wody zawierającej zearalenon poddanej chemicznemu utlenianiu z zastosowaniem metody GC-MS potwierdziła zjawisko powstawania ubocznych produktów utleniania w obu porównywanych procesach (rys. 2). Jednakże, więcej produktów utleniania zidentyfikowano w wodzie poddanej ozonowaniu (4 różne związki) niż po procesie fotokatalizy (2 związki). Identyfikacja powstających produktów utleniania chemicznego będzie prowadzona w dalszych pracach z tego zakresu.

Obecnie obserwuje się rosnące zainteresowanie utlenianiem fotokatalitycznym w aspekcie degradacji i usuwania wielu zanieczyszczeń z wody i ścieków (m.in. naturalnych substancji organicznych, tj. kwasów fulwowych i humusowych, a także pestycydów, substancji powierzchniowo czynnych, farmaceutyków i barwników) [9-14]. Wynika to z faktu, że w metodzie tej nie potrzebujemy żadnych dodatkowych reagentów z wyjątkiem katalizatora, który w końcowym bilansie reakcji nie ulega zużyciu [15]. Skuteczność fotokatalizy zależy głównie od wartości parametrów prowadzenia procesu, takich jak dawka fotokatalizatora oraz intensywność i czas promieniowania [11].

Na podstawie wyników testu Microtox[®] dokonano oceny toksyczności wody po procesach chemicznego utleniania (tab. 1). Wykazano, że woda modelowa zawierająca zearalenon wpływa na obniżenie aktywności metabolicznej bakterii *Vibrio fischeri*, ocenianej na podstawie pomiaru intensywności luminescencji, o 29% (maksymalny efekt dla próbki nierozcieńczonej). Badanie dowiodło ponadto, że zastosowanie procesu fotokatalizy i ozonowania powoduje istotną statystycznie redukcję toksyczności wody modelowej. Zastosowanie wybranych procesów utleniania nie tylko obniża toksyczność

próbki, ale wpływa jednocześnie na stymulację bioluminescencji bakterii morskich we wszystkich stężeniach testowych. Nerozcieńczona próbka poddana procesowi fotokatalizy generuje wzrost efektywności luminescencji bakterii o około 25% względem próbki kontrolnej (stymulacja –24,33%), podczas gdy proces ozonowania wpływa na wzrost aktywności metabolicznej organizmów testowych o ponad 60% (stymulacja –61,33%).



Rys. 2. Chromatogram GC-MS dla zearalenonu (ZON) w badanych procesach utleniania wody (1 - wyjściowy związek 500 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$; 2 - ozonowanie 1 mg O_3/dm^3 , $t = 1$ min; 3 - fotokataliza P25, 100 mg TiO_2/dm^3 , $t = 5$ min; a-e: uboczne produkty utleniania)

Fig. 2. GC-MS chromatogram of zearalenone (ZON) at particular water treatment stages (1 - initial compound 500 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$; 2 - ozonation 1 mg O_3/dm^3 , $t = 1$ min; 3 - photocatalysis P25, 100 mg TiO_2/dm^3 , $t = 5$ min; a-e: oxidation by-products)

Wpływ procesów utleniania na toksyczność wody

Tabela 1

The influence of the oxidation processes on the water toxicity

Table 1

Stężenie [%]	Rodzaj wody		
	Woda surowa	Woda po fotokatalizie	Woda po ozonowaniu
	Inhibicja bioluminescencji [%]		
	Średnia $\pm$ SD	Średnia $\pm$ SD	Średnia $\pm$ SD
12,50	07,50 $\pm$ 3,54	–01,00 $\pm$ 1,41*	–31,67 $\pm$ 3,79*
25,00	15,50 $\pm$ 4,95	–6,50 $\pm$ 0,71*	–45,00 $\pm$ 2,00*
50,00	19,50 $\pm$ 2,12	–12,00 $\pm$ 1,41*	–49,67 $\pm$ 2,08*
100,00	29,00 $\pm$ 6,56	–24,33 $\pm$ 6,66*	–61,33 $\pm$ 2,08*

*Wynik istotny statystycznie względem wody surowej na poziomie istotności $\alpha = 0,05$; SD - odchylenie standardowe

Wnioski

- Zarówno ozonowanie, jak i fotokataliza umożliwiają obniżenie stężenia zearalenonu w wodzie, przy czym oba badane procesy powodują powstawanie ubocznych produktów utleniania badanej mikotoksyny.

- Pod względem ilości ubocznych produktów utleniania bardziej niekorzystny okazał się proces ozonowania wody niż fotokataliza.
- Bez względu na rodzaj zastosowanego procesu utleniania oraz intensywność zjawiska powstawania ubocznych produktów utleniania oczyszczona woda nie wykazała efektu toksycznego.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2012 jako projekt badawczy nr N N523 5533 38.

Literatura

- [1] Von Gunten U. Water Res. 2003;37:1443-1467. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00457-8.
- [2] Kowal AL, Świdarska-Bróz M. Oczyszczanie wody. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2009.
- [3] Andreatti R, Campanella L, Frayssé B, Garric J, Gonnella A, Lo Giudice R, et al. Water Sci Technol. 2004;50:23-28.
- [4] Dudziak M. Arch Environ Prot. 2012;38:103-109. DOI: 10.2478/v10265-012-0022-8.
- [5] Dudziak M. Ochr Środow. 2012;34:29-32.
- [6] Dudziak M. Pol J Environ Stud. 2011;1:231-235.
- [7] Dudziak M. Ecol Chem Eng A. 2011;17:1397-1404.
- [8] Trajkovska S, Mbaye M, Gaye Seye MD, Aaron JJ, Chevreuil M, Blanchoud H. Anal Bioanal Chem. 2009;394:1099-1106. DOI: 10.1007/s00216-009-2783-z.
- [9] Homem V, Santos LJ. Environ Manage. 2011;92:2304-2347. DOI: 10.1016/j.jenvman.2011.05.023.
- [10] Chuang LC, Luo CH, Huang SW. Adv Mater Res. 2012;396-398:772-775. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.396-398.772.
- [11] Mozia S, Morawski AW. Catal Tod. 2012;193:213-220. DOI: 10.1016/j.cattod.2012.03.016.
- [12] Konstantinos IK, Vasilios AS, Triantafyllos AA, Water Res. 2002;36:2733-2742. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00505-X.
- [13] Méndez-Arriaga F, Esplugas S, Gimenez J. Water Res. 2008;42:585-594. DOI: 10.1016/j.watres.2007.08.002.
- [14] Méndez-Arriaga F, Torres-Palma RA, Pétriera C, Esplugas S, Gimenez J, Pulgarin C. Water Res. 2009;43:3984-3991. DOI: 10.1016/j.watres.2009.06.059.
- [15] Hajduk P. BMP Ochr Środow. 2011;2:65-67.

FORMATION AND TOXICITY OF BY-PRODUCTS DURING OXIDATION OF WATER CONTAMINATED WITH ZEARALENONE

¹ Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

² Environmental Biotechnology Department, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: The chosen processes of chemical oxidation were used to treat water which contained constant amount of zearalenone ie 500 µg/dm³. The study was focused on the by-products formation and their toxic effect evaluation for the oxidation of water contaminated with biologically active micropollutants. The comparison two processes ie water ozonation (ozone dose 1 mg/dm³, contact time 1 min) and photocatalysis (catalyst dose 100 mg TiO₂/dm³, time 5 min) was made. The by-products were determined via GC-MS chromatography, while the water samples toxicity were determined using the luminescence bacteria *Vibrio fischeri* biotests. The study revealed that the ozonation process was more disadvantageous considering by-products formation, but the treated water did not show the toxic effect, similarly as one treated via catalysis.

Keywords: zearalenone, ozonation, photocatalysis, oxidation by-products, toxic effects

Beata FURGA¹, Magdalena GEMBAL¹, Joanna CEBULSKA¹, Paweł MAŁAGOCKI¹
Jadwiga PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA¹ i Sebastian MASZEWSKI¹

ZASTOSOWANIE METODY PRZESIEWOWEJ OZNACZANIA DIOKSYN W SYTUACJACH KRYZYSOWYCH

APPLICATION OF SCREENING METHOD FOR DIOXIN DETERMINATION IN CRISIS SITUATIONS

Abstrakt: Dioksyny i dioksynopodobne PCB były źródłem wielu różnych awarii i katastrof ekologicznych oraz skażeń żywności i pasz na świecie. W Europie do najbardziej znanych i brzemiennej w skutkach należy katastrofa ekologiczna w 1976 roku w Seveso (Włochy). Innym przykładem awarii było skażenie mleka, jaj i tłuszczu zwierząt wypasanych na farmach w pobliżu spalarni komunalnych emitujących do środowiska duże ilości tych związków, skażenie mleka krów w wyniku pobierania dioksyn wraz z zanieczyszczoną pulpą cytrusową oraz największa katastrofa, która wystąpiła w Belgii i Europie (1999 rok) w wyniku dodania do pasz 200 litrów oleju skażonego PCB i dioksynami. Powyższe wydarzenia, jak również podjęta przez Wspólnotę Europejską strategia ochrony zdrowia mieszkańców przed szkodliwym działaniem dioksyn zawartych w żywności (ponad 90% dioksyn pobieranych jest wraz z żywnością), ujawniły potrzebę posiadania szybkich metod skryningowych do monitorowania na szeroką skalę żywności i pasz. Dla określenia aktywności biologicznej obecnych w paszy PCDD, PCDF i dl-PCB w opracowanych metodach przesiewowych wykorzystano ekspresję genu reporterowego, aktywność enzymów mikrosomalnych, wiązanie ligandu do receptora i przeciwciał. Obecnie biotest CALUX (ekspresja genu reporterowego) uznawany jest za najlepszą metodę przesiewowego oznaczania dioksyn i dl-PCB w żywności i paszach oraz jest jedynym testem stosowanym w rutynowych badaniach monitoringowych oraz sytuacjach kryzysowych. W pracy przedstawiono rezultaty stosowania metody przesiewowej, bazującej na genetycznie modyfikowanych komórkach hepatomy mysiej, wrażliwych na dioksyny. Podczas incydentów dioksynowych w naszym kraju z metody tej korzystano w badaniach żywności pochodzenia zwierzęcego i roślinnego (mięso i jego przetwory, mleko i produkty mleczne, pasze i składniki paszowe). Zastosowanie metody przesiewowej oznaczania dioksyn umożliwiło szybką selekcję próbek dodatnich i zwiększenie przepustowości laboratorium, co jest istotne w sytuacjach kryzysowych dla skrócenia czasu oczekiwania na wynik. W sytuacjach kryzysowych dotyczących skażenia dioksynami potwierdzono, że szybka metoda przesiewowa jest ważnym narzędziem w ocenie i zarządzaniu ryzykiem oraz bezpieczeństwem żywności.

Słowa kluczowe: dioksyny, metoda przesiewowa, sytuacje kryzysowe

Wprowadzenie

Dioksyny i PCB, ze względu na właściwości toksyczne (immunosupresja, zaburzenia hormonalne, kancerogenność), podlegają rygorystycznemu ustawodawstwu we wszystkich krajach Unii Europejskiej. Dopuszczalne limity tych związków w żywności i paszach zostały ustalone kolejnymi rozporządzeniami Parlamentu Europejskiego i Komisji Europejskiej [1, 2]. Obowiązująca od 2001 r. strategia UE dotycząca dioksyn, której celem jest obniżenie narażenia populacji europejskiej na dioksyny, prowadzi do ograniczenia występowania tych związków w paszach i produktach spożywczych. Kontrola zawartości dioksyn zarówno w surowcach, półproduktach, jak i gotowych artykułach spożywczych

¹ Zakład Radiobiologii, Państwowy Instytut Weterynaryjny - Państwowy Instytut Badawczy, al. Partyzantów 57, 24-100 Puławy, tel. 81 889 33 52, fax 81 886 25 95, email: nvridioxin@piwet.pulawy.pl, beata.furga@piwet.pulawy.pl, magdalena.gembal@piwet.pulawy.pl, asia.cebulska@piwet.pulawy.pl, pawel.malagocki@piwet.pulawy.pl, jagoda@piwet.pulawy.pl, sebastian.maszewski@piwet.pulawy.pl

i paszowych przyczynia się do zwiększenia bezpieczeństwa konsumentów poprzez eliminację dioksyn z diety [3].

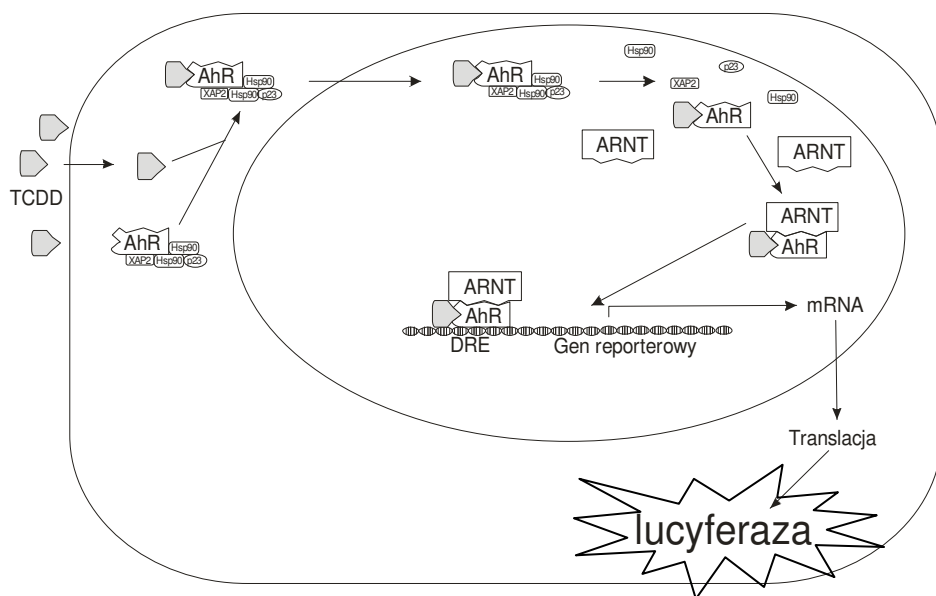
Żywność pochodzenia zwierzęcego stanowi główne źródło dioksyn dla człowieka i dlatego jej poświęca się najwięcej uwagi. W sytuacjach kryzysowych, które w ostatnich 40 latach wielokrotnie notowano (katastrofa ekologiczna w 1976 roku w Seveso (Włochy) [4, 5], masowe skażenia na farmach świń (Montana, USA, 1979 roku), katastrofa w Belgii w 1999 roku, skażenia mleka, jaj i tłuszczu zwierząt wypasanych na farmach w pobliżu spalarni komunalnych emitujących duże ilości dioksyn), bardzo przydatnym narzędziem administracji odpowiedzialnej za bezpieczeństwo żywności stały się wstępne metody przesiewowe badania żywności [6]. Do nich należy biotest, bazujący na genetycznie zmodyfikowanych komórkach hepatomy mysiej, cechujący się wysoką czułością i niższymi kosztami badania, w stosunku do instrumentalnej metody HRGC-HRMS. Obecnie biotest CALUX uznawany jest za najlepszy test biologiczny skryningowego oznaczania dioksyn i dl-PCB w żywności i paszach i jest jedynym testem stosowanym w rutynowych badaniach monitoringowych pasz. W sytuacjach kryzysowych służy również do badania żywności.

Celem pracy była ocena przydatności metody przesiewowej oznaczania dioksyn z zastosowaniem genetycznie modyfikowanej linii komórkowej w sytuacji kryzysowej i zwiększonego ryzyka w roku 2011 w związku z koniecznością badania eksportowanych produktów żywnościowych na Ukrainę.

Materiał i metody

Materiał. Głównym materiałem badawczym były próbki: tkanki mięśniowej i wątroby zwierząt hodowlanych (drób i trzoda chlewna) oraz jaj, mleka i przetworów mlecznych, w których podejrzewano występowanie dioksyn i PCB w stężeniach przekraczających dopuszczalną zawartość.

Metody. Metoda przesiewowa składa się z części chemicznej i biologicznej. Część chemiczna obejmuje ekstrakcję dioksyn i dl-PCB z próbki rozpuszczalnikami organicznymi wraz z frakcją lipidową. Po zagęszczeniu ekstrakt oczyszcza się na kolumnie chromatograficznej z żelom krzemionkowym modyfikowanym kwasem siarkowym oraz na kolumnie węglowej (XCARB), która wiąże badane związki. Oddzielenie frakcji zawierającej PCDD i PCDF od frakcji zawierającej dl-PCB następuje na kolumnie węglowej poprzez wymywanie odpowiednimi rozpuszczalnikami. Po odparowaniu eluaty poddaje się badaniu na zawartość PCDD/PCDF i dl-PCB. Do detekcji i oznaczania półilościowego badanych związków służy biotest CALUX. Test bioanalityczny przeprowadza się na genetycznie zmodyfikowanych komórkach hepatomy mysiej. Bazuje on na poznanym molekularnym mechanizmie działania dioksyn i związków pokrewnych, tj. chemicznej aktywacji wewnątrzkomórkowego receptora Ah (AhR). AhR jest czynnikiem transkrypcji genów, który aktywowany przez dioksyny wiąże się do DNA i zapoczątkowuje ekspresję szeregu genów (rys. 1). Pomiar poziomu aktywacji receptora Ah przez dioksyny i związki pokrewne obecne w ekstraktach z badanych próbek pozwala na ustalenie potencjału toksycznego tych próbek, wyrażonego w równoważnikach toksyczności WHO-TEQ [7]. Wykrywalność metody wynosi 0,2 pg/g, a odzyski są na poziomie 60-85%.



Rys. 1. Schemat mechanizmu działania biotestu CALUX

Fig. 1. Diagram of CALUX bioassay action

Wyniki

Spośród 284 próbek pochodzenia zwierzęcego analizowanych opisaną metodą przesiewową tylko 22 próbki (co stanowi 8%) uznano za „podejrzane”, ponieważ zawarte w nich dioksyny przekraczały ustaloną prawem dopuszczalną zawartość. Badania potwierdzające wykonano zgodnie z wymaganiami rozporządzeń unijnych, tj. metodą HRGC-HRMS (tab. 1) [1].

Tabela 1

Próbki wątpliwe po analizie metoda przesiewową i potwierdzającą. Wyniki podano w pg WHO-TEQ/g tł.

Table 1

Suspect samples after the screening and confirmatory method (in pg WHO-TEQ/g fat)

Lp.	Nr próbki	Rodzaj matrycy	PCDD/F	Limit PCDD/F	dl-PCB	Suma	Limit PCDD/F/dl-PCB	Wyniki HRGC-HRMS		
								PCDD/F	dl-PCB	Suma
1	289/D	ogonówka parzona wędzona	0,51	1,00	4,93	5,44	1,50	0,25	0,14	0,39
2	293/D	boczek wieprzowy	0,28		3,38	3,66		0,23	0,12	0,35
3	362/D	półtusze wieprzowe	2,8		1,29	4,09		0,03	0,3	0,33
4	405/D	mięso wieprzowe	1,8		2,61	4,41		0,46	0,13	0,59

Lp.	Nr próbki	Rodzaj matrycy	PCDD/F	Limit PCDD/F	dl-PCB	Suma	Limit PCDD/F/dl-PCB	Wyniki HRGC-HRMS		
								PCDD/F	dl-PCB	Suma
5	406/D	mięso wieprzowe	0,52		1,28	1,8		0,23	0,13	0,36
6	549/D	szynka wieprzowa	1,97		2,23	4,2		0,2	0,14	0,34
7	554/D	podgardle wieprzowe	3,45		0,52	3,97		0,2	0,13	0,33
8	557/D	skórki wieprzowe	3,59		0,49	4,08		0,2	0,2	0,4
9	576/D	podgardle wędzone	5,69		0,28	5,97		0,84	0,15	0,99
10	594/D	konserwa tyrolska	1,22		0,21	1,43		0,23	0,14	0,37
11	209/D	mięśnie kurczaka	1,36	2,00	1,56	2,92	4,00	0,67	0,3	0,97
12	360/D	mięso drobiowe	6,71		6,85	13,56		0,23	0,28	0,51
13	421/D	MOM drobiowe	1,1		2,46	3,56		0,26	0,4	0,73
14	254/D	wątroba wołowa	7,53	6,00	2,11	9,64	12,00	3,55	1,02	4,57
15	202/D	mleko spożywcze	2,42	3,00	2,93	5,35	6,00	0,72	0,45	1,17
16	312/D	tłuszcz twardy mrożony	3,39	1,00	0,5	3,89	1,50	2	0,12	2,12
17	313/D	tłuszcz twardy mrożony	1,26		0,53	1,79		0,43	0,12	0,55
18	351/D	tłuszcz twardy ekstra	1,36		2,28	3,64		0,2	0,13	0,33
19	481/D	słonina mrożona	0,49		1,00	1,49		0,2	0,12	0,32
20	555/D	tłuszcz wieprzowy	4,09		0,48	4,57		0,2	0,12	0,32
21	556/D	tłuszcz wieprzowy	4,42		0,94	5,36		0,2	0,12	0,32
22	571/D	słonina wieprzowa	3,65		0,35	4,00		0,28	0,12	0,4

Metodą HRGC-HRMS potwierdzono stężenie przekraczające dopuszczalne limity tylko w 1 próbce tłuszczu wieprzowego, które wynosiło odpowiednio dla PCDD/PCDF 2,00 pg WHO-TEQ/g tłuszczu, natomiast dla PCDD/PCDF/dl-PCB 2,12 pg WHO-TEQ/g tłuszczu. O toksyczności badanej próbki przesądziła przede wszystkim obecność 1,2,3,4,7,8-HxCDF (rys. 2). Średnią zawartość i zakres stężeń dla różnych matryc żywności przedstawiono w tabeli 2.

Fig. 2. PCDD, PCDF, dl-PCBs profile in pork fat. The tests were performed in duplicate

Średnia zawartość PCDD, PCDF i dl-PCB (w pg WHO-TEQ/ g tł.)

The average contents of PCDDs, PCDFs and dl-PCB (in pg WHO-TEQ/g fat)

Rodzaj próbeki		PCDD/PCDF	dl-PCB	PCDD/PCDF/dl-PCB
mięso świń <i>n</i> = 96	średnia ±odch. std.	0,45±0,81	0,53±0,66	0,98±1,13
	zakres	0,05-5,69	0,07-4,93	0,12-5,97
mięso drobiu <i>n</i> = 36	średnia ±odch. std.	0,66±1,11	0,73±1,16	1,39±2,22
	zakres	0,07-6,71	0,10-6,85	0,18-13,56
wątroba <i>n</i> = 11	średnia ±odch. std.	2,43±2,05	2,98±1,46	5,41±2,13
	zakres	0,62-7,53	1,10-5,05	2,64-9,64

Rodzaj próbki		PCDD/PCDF	dl-PCB	PCDD/PCDF/dl-PCB
mleko i produkty mleczne n = 87	średnia ±odch. std.	0,84±0,67	0,60±0,53	1,44±1,08
	zakres	0,05-2,42	0,05-2,93	0,10-5,35
tłuszcz świń n = 54	średnia ±odch. std.	0,55±0,99	0,43±0,32	0,98±1,13
	zakres	0,04-4,42	0,10-2,28	0,19-5,36

Omówienie i wnioski

Metody przesiewowe służą do wstępnej selekcji próbek, w których mogą być badane obecne związki. Również zastosowany w tych badaniach biotest CALUX oddziela próbki negatywne od tych, które budzą podejrzenia o przekroczeniu limitów dopuszczalnych. W próbkach tych, które stanowiły zaledwie 8% badanych, dopiero metoda identyfikacji i oznaczania ilościowego HRGC-HRMS pozwoliła na jednoznaczną ocenę zgodności badanej próbki z normą.

Zastosowana w tych badaniach podczas sytuacji kryzysowej metoda, w której należało określić poziom dioksyn, furanów i dl-PCB, stosunkowo szybko odrzuciła próbki negatywne, zaś w pozostałych badaniach wykorzystano czasochłonną i kosztowną metodę potwierdzającą. Zastosowanie metody przesiewowej znacząco obniżyło koszty całkowite badań wszystkich 284 próbek, zwiększyło przepustowość laboratorium, co jest szczególnie istotne w sytuacji kryzysowej dla skrócenia czasu oczekiwania na wynik. Właśnie w sytuacjach kryzysowych dotyczących szybkiego potwierdzenia lub odrzucenia opinii o stwierdzeniu skażenia żywności dioksynami kolejny raz potwierdzono, że szybka metoda przesiewowa jest ważnym narzędziem w ocenie próbek podejrzanych i zarządzaniu ryzykiem oraz w bezpieczeństwie żywności.

Literatura

- [1] Commission Regulation (EU) No 1259/2011 of 2 December 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for dioxins, dioxin-like PCBs and non dioxin-like PCBs in foodstuffs. DzU UE 2011, L320/18-23.
- [2] Commission Regulation (EU) No 277/2012 of 28 March 2012 amending Annexes I and II to Directive 2002/32/EC of the European Parliament and of the Council as regards maximum levels and action thresholds for dioxins and polychlorinated biphenyls. DzU UE 2012, L 91/1-7.
- [3] Communication from the Commission to the Council, the European Parliament and the Economic and Social Committee on a Community Strategy for Dioxins, Furans and Polychlorinated Biphenyls (COM (2001) 593). DzU WE 2002, C322, 2-18.
- [4] Needham LL, Gerthoux PM, Patterson DG, Jr, Brambilla P, Smith SJ, Sampson EJ, et al. Environ Res. 1999;80:200-206. DOI: 10.1006/enrs.1998.3928.
- [5] Landi MT, Needham LL, Lucier G, Mocarelli P, Bertazzi PA, Caporaso N. Lancet. 1997;349(9068):1811. DOI: 10.1016/S0140-6736(97)24025-0.
- [6] Bernard A, Broeckaert F, De Poorter G, Hermans C, Saegerman C, Houins G. Environ Res. 2002;88(1):1-18. DOI: 10.1006/enrs.2001.4274.
- [7] Piskorska-Pliszczyńska J, Małagocki P, Stypuła-Trębas S. Wybrane biologiczne metody analizy dioksyn. Kryteria wykonawcze testu CALUX w paszach. W: Dioksyny w przemyśle i środowisku. Kraków: Politechnika Krakowska; 2005.

APPLICATION OF SCREENING METHOD FOR DIOXIN DETERMINATION IN CRISIS SITUATIONS

National Veterinary Research Institute - State Research Institute, Department of Radiobiology, Pulawy

Abstract: Dioxins and dioxin-like compounds have caused numerous ecological disasters and contamination of food and feed. In Europe, the most famous and fateful environmental disasters was the Seveso accident (Italy) in 1976. Another example was the contamination of milk, eggs and fat of animals grazing on farms near municipal waste incinerators emitting into the environment large amounts of these compounds, contamination of the milk of cows as a result of feeding citrus pulp contaminated with dioxin, and the biggest catastrophe that has occurred in Belgium and in Europe (1999) by adding to feed 200 dm³ of PCB and dioxin contaminated oil. These events, as well as taken by the European Community strategy for health protection of inhabitants from the harmful effects of dioxins in food (more than 90% of dioxin comes from the food), revealed a need for a rapid screening methods for monitoring food and feedstuffs at a large scale. To determine the biological activity of PCDD, PCDF and dl-PCBs present in the feed, developed screening methods use the expression of reporter gene, activity of microsomal enzymes, the binding of ligand to the receptor and to antibody. At present, bioassay CALUX (reporter gene expression) is considered to be the best screening test for determination of dioxins and dl-PCBs in food and feed, and it is the only test used in routine monitoring and in the crisis situations. The paper presents the results of a screening method application based on genetically engineered murine hepatoma cell line, sensitive to dioxins. This method was used to determine dioxins in food of animal and plant origin (meat and its products, milk and milk products, feedstuffs and feedstuff components) during dioxin crises. Application of the screening test allowed rapid selection of positive samples, increase laboratory throughput, and shorten waiting time for results. Shortening the waiting time for results is important in crisis situations. Rapid screening method is an important tool in assessing and managing risk and food safety in emergency situations on the dioxin contamination.

Keywords: dioxin, screening method, crisis situations

Katarzyna GÓRSKA¹ i Mikołaj SIKORSKI¹

WYSTĘPOWANIE METALI CIĘŻKICH W ŚCIEKACH DESZCZOWYCH NA PRZYKŁADZIE ZLEWNI MIEJSKIEJ W KIELCACH

OCCURRENCE OF HEAVY METALS IN RAIN WASTEWATER ON EXAMPLE OF CATCHMENT IN KIELCE

Abstrakt: Ścieki deszczowe spływające z zabudowanych obszarów miejskich wprowadzają do środowiska wodnego odbiornika wiele zanieczyszczeń. 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 definiuje tylko wartości zawiesiny oraz węglowodorów ropopochodnych w ściekach deszczowych odprowadzanych do odbiornika. Pomijane są natomiast inne niebezpieczne substancje, takie jak chociażby metale ciężkie, które ze względu na ich możliwości do bioakumulacji mogą negatywnie wpływać na środowisko, a w szczególności na odbiorniki ścieków deszczowych. W artykule przedstawiono wyniki badań stanu zanieczyszczenia ścieków deszczowych metalami ciężkimi spływających do systemów kanalizacyjnych z obszaru wybranej zlewni o typowo miejskim charakterze, zlokalizowanej w centrum Kielc. Do analizy wybrano cztery fale roztopowe (22.02.2010 r., 23.02.2010 r., 24.02.2010 r., 14.03.2010 r.), w czasie przejścia których pobrano za pomocą automatycznego urządzenia (sampler) próby ścieków deszczowych i oznaczono w nich stężenia następujących metali ciężkich: Ni, Cu, Cr, Zn, Pb, Cd. Przeprowadzona analiza statystyczna, której przedmiotem była ocena sił związków statystycznych między poszczególnymi parami metali ciężkich w wezbraniach roztopowych, wykazała występowanie silnego związku korelacyjnego wyłącznie pomiędzy Ni - Cr, Cu - Cr. Wyniki badań stężeń metali ciężkich zestawiono tabelarycznie oraz graficznie w celu zobrazowania zakresu zmienności stężeń metali ciężkich dla obserwowanych wezbrań roztopowych w badanym kanale deszczowym Si9.

Słowa kluczowe: ścieki deszczowe, wezbranie roztopowe, metale ciężkie

Wprowadzenie

Wody deszczowe pochodzenia atmosferycznego na terenach zurbanizowanych stanowią coraz większy problem w systemach kanalizacyjnych ze względu na ciągły rozwój aglomeracji. Wody opadowe zbierane systemem kanalizacji ogólnospławnej lub deszczowej zaliczane są do ścieków. Ocena wskaźników zanieczyszczeń w tych ściekach, zarówno z punktu widzenia wartości stężeń, jak i czynników odgrywających istotną rolę w ich kształtowaniu, jest bardzo trudna ze względu na ich dużą różnorodność i znaczne zakresy wartości. Z przeanalizowanych danych literaturowych [1-6] wynika, że zanieczyszczenia ścieków deszczowych pochodzą z dwóch głównych źródeł. Pierwszym z nich są zanieczyszczenia atmosferyczne, które są wychwytywane przez opad (np.: pyły lotne, SO₂, NO₂, CO), drugim zaś wszelkiego rodzaju zanieczyszczenia spłukiwane z terenów ulic, placów, dachów, parków, tj. piasek, żwir, pyły, sole i środki odładowe, produkty ścierania opon, węglowodory mineralne (oleje, smary, paliwa), odchody zwierzęce, liście i inne części roślin, zmiotki uliczne itp.

Do szczególnie niebezpiecznych substancji zaliczyć należy również metale ciężkie występujące głównie w pyłach zawieszonych w powietrzu atmosferycznym, wraz z którymi

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Politechnika Świętokrzyska, al. 1000-lecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 342 47 33, email: kgorska78@interia.pl

opadają, a następnie są splukiwane ze zlewni i ze ściekami deszczowymi transportowane do odbiornika. W ściekach deszczowych w największym stężeniu występują cynk i ołów, jednak w szczególnie zanieczyszczonych partiach odpływu pojawia się miedź i chrom, a także kadm, nikiel, arsen, kobalt i żelazo. Głównym źródłem skażenia metalami ciężkimi są ciągi komunikacyjne [1, 7-10].

Metale ciężkie występują w ściekach deszczowych w postaci rozpuszczonych soli, jonów bądź związków nierozpuszczonych. Głównym źródłem emisji ołowiu (od 50 do 98%) na terenach zurbanizowanych jest komunikacja miejskiej. Większość związków ołowiu wydzielana jest wraz z gazami spalinowymi i występuje np. w postaci amonohalogenku ołowiu [11]. Wszystkie związki ołowiu występują w stanie dużej dyspersji i podlegają łatwo sorpcji na powierzchni cząstek pyłu atmosferycznego, który ulega depozycji na powierzchniach utwardzonych, skąd jest dalej splukiwany do ścieków deszczowych. Duża zawartość tego pierwiastka znajduje się też w śniegu i jest z tym związane jego podwyższone stężenie w spływach roztopowych, sięgające kilku miligramów na liter [12]. Innymi pierwiastkami znajdującymi się w środowisku naturalnym są znaczne ilości związków niklu, kadmu, cynku i miedzi [3, 12, 13]. Największy udział w ściekach deszczowych mają cynk, ołów i nikiel, stanowiące ok. 60-80% udziału wszystkich metali, co wynika z powszechności stosowania tych pierwiastków w przemyśle samochodowym i paliwowym [12, 14, 15]. Zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego niklem jest ściśle związane z emisją przemysłu metalurgicznego oraz ze spalaniem paliw płynnych. Również związki chromu w powietrzu występują w bardzo różnych stężeniach, a jego zwiększone ilości spowodowane są działalnością przemysłową, przede wszystkim hutnictwem metali nieżelaznych oraz produkcją materiałów cementowo-wapienniczych. Obecność miedzi w atmosferze wywołana jest głównie procesami spalania węgla oraz działalnością przemysłową (hutnictwo metali nieżelaznych).

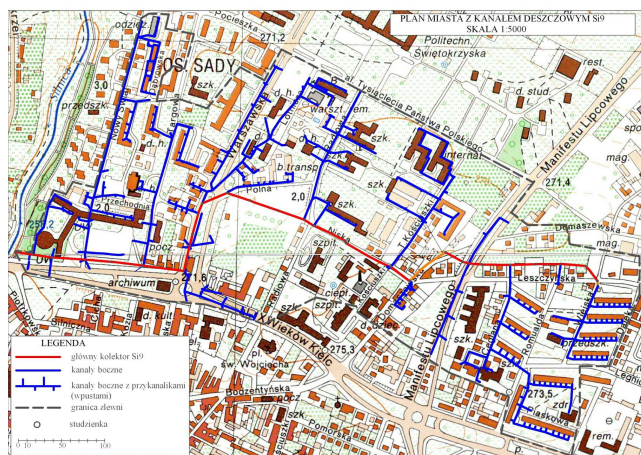
Materiał i metody

Terenowy obiekt badawczy i jego uzbrojenie

Do badań wytypowano zlewnię zlokalizowaną w centralno-wschodniej części miasta, przynależną do kolektora Si9 (rys. 1). Kanał główny ma długość 1569 m, a jego średnica zmienia się od 600 do 1250 mm. Przyłączone jest do niego 17 kanałów bocznych (o średnicach od 300 do 1000 mm). Na kolektorze są 32 studzienki rewizyjne i połączeniowe oraz 24 wpusty. Na kanałach bocznych jest zlokalizowanych 119 studzienek i 82 wpusty. Łączna długość sieci kanalizacyjnej jest równa 5583 m. Spadek kolektora zmienia się na poszczególnych odcinkach od 0,04 do 3,9%, zaś spadki kanałów bocznych dochodzą do 2,61%. Przeciętnie jeden wpust odbiera wodę z powierzchni 0,585 ha [16].

Rzędna najwyższego punktu terenu w zlewni wynosi 271,20 m n.p.m., najniższego 260,0 m n.p.m., średni spadek powierzchni jest równy 0,71%. W obrębie zlewni wydzielono 6 rodzajów powierzchni spływu: dachy (14,3%), chodniki (8,4%), jezdnie (17,7%), parkingi (11,2%), zieleń (47,2%) i boiska szkolne (1,3%). Ogólnie tereny utwardzone o dużym współczynniku spływu stanowią 52,83% całej powierzchni zlewni, co świadczy o jej typowo miejskim charakterze [17]. Ścieki deszczowe z omawianej

powierzchni zlewni odprowadzane są do oczyszczalni wód deszczowych przy ul. IX Wieków Kielc.



Rys. 1. Zlewnia kolektora Si9 wraz z układem kanałów bocznych [16]

Fig. 1. Catchment of Si9 collector together with a system of lateral sewers [16]

Charakterystyka aparatury badawczej

Stanowisko badawcze zostało wyposażone w automatyczne urządzenie do pobierania próbek ścieków (SAMPLER 6712 - spełniający wymogi EPA, tj. United States Environmental Protection Agency) i przepływomierz ultradźwiękowy (typ 2150) firmy Teledyne ISCO. Ponadto w okresie wiosenno-jesiennym do ciągłego rejestrowania opadów deszczowych zamontowano w pobliżu badanej zlewni (około 3,5 km od wylotu kolektora Si9) deszczomierz typu RG50 firmy SEBA Hydrometrie GmbH, spełniający wymagania Światowej Organizacji Meteorologicznej. Sampler umieszczony został w komorze rozdziału przedmiotowej OWD, w skład której wchodzi również poziomy osadnik dwukomorowy (30,0 x 3,6 m każda) oraz separator koalescencyjny ϕ 3,0 m. Pobiera on automatycznie próbki ścieków w zadanej ilości (max 24 butelki, pojemności 0,5 dm³) i z zadaną częstością w czasie przejścia fali wezbraniowej za pomocą specjalnej sondy. Przepływomierz działa na zasadzie pomiaru ciśnienia słupa wody (napętnienie kanału h) oraz pomiaru prędkości średniej v w znanym przekroju poprzecznym kanału. Wielkości te rejestrowane są za pomocą sondy AV zamontowanej na opasce rozprężnej w kanale Si9 w odległości 7 m powyżej komory rozdziału. Przepływ ścieków obliczany jest jako iloczyn pola powierzchni zwilżonej przekroju poprzecznego kanału i prędkości średniej przepływu ścieków. Dane zapisywane są w dwóch tempach: co 5 minut dla napętnień ścieków w kanale $h \leq 5$ cm oraz co 15 sekund dla $h > 5$ cm.

Pobieranie próbek i badania laboratoryjne

Ścieki deszczowe pobierane były w okresie: 22.02-14.03.2010 r. (w czasie trwania roztopów) przy użyciu samplera zamontowanego w odległości około 50 m od ujścia kanału

do odbiornika. Urządzenie zostało tak skonfigurowane, by uruchamiało się w momencie, gdy zostanie przekroczony zadany poziom ścieków w kanale (5 cm), rejestrowany przez sondę do pomiaru napełnienia sprężoną z urządzeniem. Poziom wyzwalania samplera dobierano w zależności od pory roku i związanego z nią napełnienia ścieków w kanale przy pogodzie bezdeszczowej, a wynikającego z infiltracji wód gruntowych. Ilość próbek ścieków (max 24 - 1 butelka na 1 próbkę) oraz czas pomiędzy nimi (15-40 min) ustalano indywidualnie w zależności od spodziewanego czasu trwania fali roztopowej.

Pobrane próbki bez utrwalenia były od razu przewożone do laboratorium chemicznego w celu oznaczenia wybranych wskaźników. Badania ścieków deszczowych dotyczyły m.in. oznaczenia stężeń wybranych metali ciężkich - Ni, Cu, Cr, Zn, Pb, Cd. Ich zawartość zbadano metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej (ASA) z atomizacją płomieniową według normy PN-EN ISO 8288:2002. Przed wykonaniem oznaczenia próbki zostały zmineralizowane według metodyki opisanej w normie EN ISO 15587-1:2002.

Analiza statystyczna uzyskanych wyników

Uzyskane wartości stężeń metali ciężkich, dla każdego wezbrania osobno, scharakteryzowano przy użyciu mediany, średniej arytmetycznej oraz percentyli 5 i 95% (tab. 2). Do oceny siły i kierunku związków statystycznych między badanymi zmiennymi, z uwagi na przeważającą większość rozkładów odbiegających od normalnego, obliczono współczynnik korelacji Spearmana, uznając poziom $p < 0,05$ jako statystycznie istotny. Do weryfikacji hipotezy zerowej $H_0: r_s = 0$ posłużono się statystyką t o $n - 2$ stopniach swobody.

Wyniki badań

Odnotowane w okresie od lutego do marca 2010 r. wezbrania charakteryzowały się maksymalnym natężeniem przepływu od 0,020 do 0,120 m³·s⁻¹ (tab. 1). Każde z prezentowanych wezbrań formowało się w innych warunkach meteorologicznych i hydrologicznych. Wyniki badań wybranych stężeń metali ciężkich w ściekach deszczowych zestawiono w tabeli 2.

Charakterystyka parametrów poszczególnych wezbrań roztopowych

Tabela 1

Characteristics of parameters of individual spring thaw events

Table 1

Lp.	Data	Liczba próbek	Parametry wezbrania*			
			Q_{max}	t_c	t_p	V_c
			[m ³ ·s ⁻¹]	[min]	[min]	[m ³]
1	22.02.2010	6	0,020	355	200	190,3
2	23.02.2010	12	0,042	515	168	672,3
3	24.02.2010	12	0,037	540	220	607,2
4	14.03.2010	22	0,120	765	315	1752,3

* Q_{max} - maksymalny przepływ w kanale w czasie przejścia analizowanej fali [m³ · s⁻¹], t_c - całkowity czas analizowanego wezbrania [min], t_p - czas wezbrania objęty badaniem (poborem próbek) [min], V_c - całkowita objętość fali wezbraniowej [m³]

Wezbranie z dnia 22.02.2010 r. zostało wywołane topnieniem śniegu zalegającego głównie wzdłuż ciągów komunikacyjnych. Były to pierwsze roztopy po okresie ujemnych temperatur. Jednak ze względu na krótki czas trwania dodatnich temperatur oraz niewielkie ich wartości przepływ w kanale wyniósł zaledwie $Q_{max} = 0,020 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Ze względu na specyfikę tworzenia się fali roztopowej (długi okres topnienia obejmujący okres od godzin porannych do popołudniowych, tj. 6-9 godzin) odstęp między kolejnymi sześcioma próbkami ustawiono na 40 minut (rys. 2a).

Wezbranie z dnia 23.02.2010 r., podobnie jak poprzednie, było wezbraniem roztopowym. Dodatnie temperatury w ciągu dnia były jednak na tyle duże, że przepływ w kanale był ponad 2-krotnie większy niż w dniu 22.02.2010 r. i osiągnął wartość $Q_{max} = 0,042 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (rys. 3a). Chcąc dokładniej zbadać zmienność stężeń metali, zmniejszono odstęp między poborem kolejnych próbek do 15 min.

Wezbranie z dnia 24.02.2010 r. miało bardzo podobny przebieg do poprzedniego (23.02.2010 r.). Przepływ w kanale osiągnął wartość $Q_{max} = 0,037 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ przy całkowitym czasie przejścia fali $t = 540 \text{ min}$. W czasie 220 minut pobrano w odstępach 20-minutowych 12 próbek ścieków deszczowych (rys. 3b).

Wezbranie z dnia 14.03.2010 r. wywołane zostało intensywnymi opadami śniegu, które rozpoczęły się wieczorem w sobotę 13.03.2010 r. Dodatnie temperatury w ciągu dnia spowodowały topnienie zalegającego i wciąż padającego śniegu, co spowodowało, że przepływ w kanale osiągnął wartość maksymalną na poziomie $0,120 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ przy całkowitym czasie trwania wezbrania równym 765 min (rys. 2b).

Tabela 2

Miary statystyczne analizowanych stężeń metali ciężkich w ściekach deszczowych

Table 2

Statistical measures of analysed concentrations of heavy metals in rain wastewater

Data	Ni	Cu	Cr	Zn	Pb	Cd
	[g·m ⁻³]					
22.02	0,102	0,054	0,000	0,438	0,293	0,018
	0,119	0,064	0,000	0,461	0,351	0,022
	0,116	0,057	0,000	0,449	0,311	0,019
	0,113	0,058	0,000	0,449	0,319	0,020
23.02	0,121	0,095	0,000	0,323	0,278	0,013
	0,168	0,176	0,043	0,550	1,405	0,032
	0,138	0,123	0,020	0,400	0,466	0,019
	0,141	0,125	0,020	0,412	0,554	0,021
24.02	0,101	0,098	0,001	0,241	0,188	0,011
	0,168	0,152	0,033	0,455	0,622	0,034
	0,121	0,121	0,016	0,334	0,404	0,020
	0,125	0,120	0,017	0,344	0,421	0,021
14.03	0,011	0,099	0,087	0,121	0,163	0,008
	0,032	0,298	0,178	0,760	0,440	0,021
	0,019	0,162	0,119	0,288	0,278	0,014
	0,020	0,174	0,126	0,341	0,305	0,014

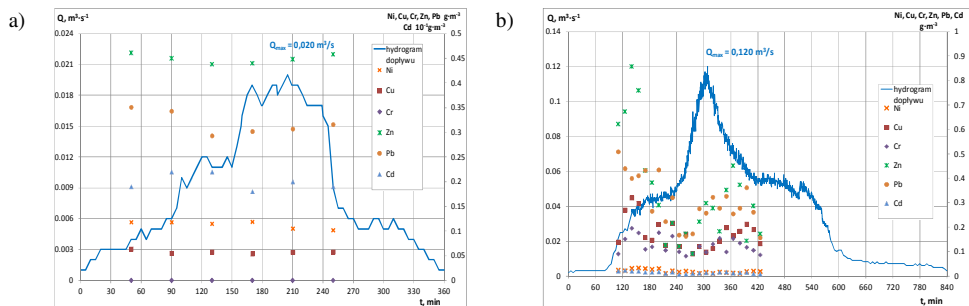
W tabeli zestawiono kolejno wartości: percentyla 5%, percentyla 95%, mediany oraz średniej arytmetycznej dla wykonanych oznaczeń w analizowanych falach

Objętość całkowitą V_c danego wezbrania (tab. 1) obliczono, sumując od początku trwania spływu objętości cząstkowe z zależności:

$$V_c = \sum_{i=1}^n \left(\frac{Q_i + Q_{i+1}}{2} \right) \cdot \frac{\Delta t}{1000} \quad [\text{m}^3] \quad (1)$$

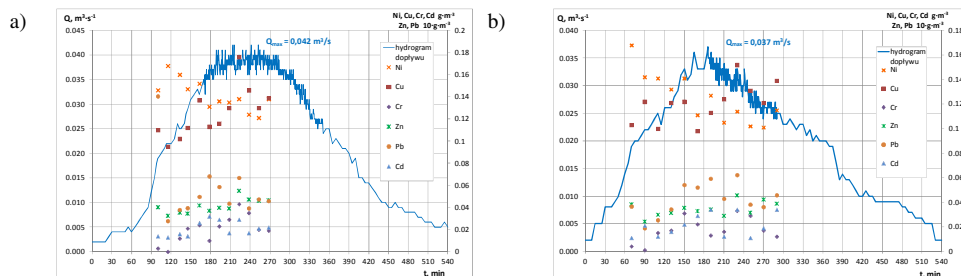
gdzie: Q_i, Q_{i+1} - natężenie przepływu odpowiednio w czasie t_i oraz t_{i+1} [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$], Δt - krok czasowy, $\Delta t = t_{i+1} - t_i$ [s].

Największą nierównomiernością w analizowanych falach charakteryzują się stężenia następujących metali: Pb, Cu, Zn (rys. 2 i 3). W przypadku dwóch wezbrań (23.02.2010 r. i 24.02.2010 r. - rys. 3a i b) zauważalna jest wyraźna tendencja do zwiększania się stężeń tych metali w ściekach opadowych wraz z czasem przejścia fali (oprócz stężenia Ni), co związane jest ze stopniowym uwalnianiem zanieczyszczeń z topniejących wzdłuż ciągów komunikacyjnych pryzm śniegu. Z kolei w dwóch pozostałych falach (rys. 2a i b) zależności te są odwrotne - stężenia wszystkich metali maleją w trakcie trwania wezbrania. W przypadku wezbrania z dnia 22.02.2010 r. związane jest to najprawdopodobniej z faktem, iż temperatury dodatnie utrzymywały się stosunkowo krótko, co skutkowało niewielkim przepływem w kanale. Natomiast długotrwałe opady topniejącego śniegu w dniach 13-14.03.2010 r. spłukały zanieczyszczenia z terenu zlewni. Podobnych prawidłowości nie obserwowano w wezbraniach deszczowych wywołanych opadem, gdzie trudno było doszukać się jakiegokolwiek powtarzalnej tendencji zmian [16-18].



Rys. 2. Zmienność stężeń metali ciężkich w wezbraniu z dnia: a) 22.02.2010 r., b) 14.03.2010 r.

Fig. 2. Variation of heavy metal concentrations in spring thaw events of: a) 22nd Feb. 2010, b) 14th March 2010



Rys. 3. Zmienność stężeń metali ciężkich w wezbraniu z dnia: a) 23.02.2010 r., b) 24.02.2010 r.

Fig. 3. Variation of heavy metal concentrations in spring thaw events of: a) 23rd Feb. 2010, b) 24th Feb. 2010

Przeprowadzona analiza statystyczna, której przedmiotem była ocena sił związków statystycznych między wszystkimi badanymi wskaźnikami zanieczyszczeń, wykazała dla wezbrań roztopowych występowanie dla następujących par wskaźników związku korelacyjnego umiarkowanego Cd - Pb, Cd - Zn, Ni - Cd, Pb - Zn ($r = 0,5-0,69$) oraz silnego Ni - Cr ($r = -0,70$), Cr - Cu ($r = 0,77$). Należy podkreślić jednak, że analizowano łącznie wszystkie wezbrania roztopowe, a w poszczególnych falach korelacje mogą nie występować bądź charakteryzować się innymi wartościami współczynnika korelacji r .

Istotną cechą ścieków deszczowych powstających w fazie spływu powierzchniowego jest nierównomierność zrzuca ładunku zanieczyszczeń w jednostce czasu, która w literaturze przedmiotu nazywana jest efektem kumulatywnym (cumulative effect), efektem szokowym (shock effect) lub pierwszą falą zanieczyszczeń (first flush pollutant) [5, 6, 13]. Do obliczenia ładunków metali w badanych wezbraniach zdecydowano się przyjąć za miarodajne stężenie wyrażone za pomocą mediany (tab. 2). Wartości ładunków cząstkowych oszacowano na podstawie następującej zależności:

$$L = s \cdot Q \quad [\text{g/s}] \quad (2)$$

gdzie: L - cząstkowy ładunek metali ciężkich [g/s], s - stężenie metali ciężkich w czasie t_i [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$], przyjęto wartości median z tabeli 2, Q - natężenie przepływu ścieków w czasie t_i [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$], przyjęto na podstawie wskazań przepływomierza.

Całkowitą masę zanieczyszczeń (tab. 3), jaka przepłynęła podczas wezbrania, określono ze wzoru:

$$M = \sum_{i=1}^n \left(\frac{L_i + L_{i+1}}{2} \right) \cdot \frac{\Delta t}{1000} \quad (3)$$

gdzie: M - masa metali ciężkich [kg], L_i, L_{i+1} - ładunek metali ciężkich dla i -tego oraz $(i+1)$ kroku czasowego [$\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$], Δt - krok czasowy [s].

Masa metali ciężkich w ściekach deszczowych podczas wezbrań roztopowych

Tabela 3

Mass of heavy metals in rain wastewater in spring thaw events

Table 3

Data	Ni	Cu	Cr	Zn	Pb	Cd
	[kg]					
22.02	0,022	0,011	0,000	0,085	0,059	0,004
23.02	0,093	0,083	0,013	0,269	0,313	0,013
24.02	0,073	0,073	0,010	0,203	0,245	0,012
14.03	0,033	0,284	0,209	0,505	0,487	0,024

Znajomość bilansu jakościowego ścieków deszczowych jest istotną informacją dla określenia wielkości, zasięgu oraz czasu trwania potencjalnych oddziaływań na środowisko. Wyłącznie posługiwanie się stężeniami może sprawić problemy metodyczne, gdyż nie daje właściwego odniesienia do faktycznej ilości zanieczyszczeń, w tym przypadku metali ciężkich, wprowadzanych do środowiska wodnego odbiornika. Z analizy tabeli 3 wynika, że wody opadowe są znaczącym źródłem zanieczyszczeń wód powierzchniowych. Przykładowo, wezbranie z dnia 14.03.2010 wprowadziło do odbiornika 0,505 kg Zn, 0,487 kg Pb, 0,283 kg Cu, 0,209 kg Cr, a także 0,024 kg Cd i 0,033 kg Ni.

Można na podstawie wartości masy metali jednoznacznie stwierdzić, że wezbranie to było najbardziej zanieczyszczone, czego nie dało się powiedzieć, analizując stężenia.

Wnioski

1. Zanieczyszczenie wód metalami ciężkimi jest szczególnie niebezpieczne ze względu na to, że w naturalnych procesach samooczyszczania się rzek nie tylko nie ulegają biodegradacji, ale poprzez swoje toksyczne oddziaływanie na mikroorganizmy spowalniają te procesy.
2. Masa metali ciężkich w ściekach roztopowych dla wszystkich czterech analizowanych wezbrań waha się w granicach: nikiel 0,022-0,093 kg, miedź 0,011-0,284 kg, chrom 0,0-0,209 kg, cynk 0,085-0,505 kg, ołów 0,059-0,487 kg, kadm 0,004-0,024 kg.
3. W związku z synergistycznym oddziaływaniem niektórych par pierwiastków, takich jak Cu - Cd, Ni - Zn, niepokojący wydaje się brak regulacji prawnych określających dopuszczalne stężenia metali ciężkich w ściekach deszczowych.
4. W przypadku stężeń analizowanych metali ciężkich obliczone wartości średnie na ogół nie odzwierciedlają średniego stanu zanieczyszczeń ścieków deszczowych. Przyczyną takiego stanu rzeczy są wartości odstające - najczęściej maksymalne. Zasadne wydaje się operowanie wartościami median oraz najczęściej występującymi.
5. Podane powyżej zależności korelacyjne oraz ich siła między analizowanymi stężeniami metali ciężkich są charakterystyczne wyłącznie dla badanej zlewni, a ich występowanie w innych zlewniach wymaga wykonania badań laboratoryjnych w celu potwierdzenia podanych zależności.
6. Obecność związków silnych pomiędzy parami poszczególnych metali związane jest z występowaniem wymienionych metali w przemyśle samochodowym (np.: składnik lakierów metalizowanych, elementów chromowanych) i przedostawaniem się ich do środowiska na skutek oddziaływania soli używanych w czasie zimowego utrzymywania ulic.

Podziękowania

Praca była współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Projektu „INWENCJA - Potencjał młodych naukowców oraz transfer wiedzy i innowacji wsparciem dla kluczowych dziedzin świętokrzyskiej gospodarki” o numerze identyfikacyjnym WND-POKL.08.02.01-26-020/11.

Literatura

- [1] Sawicka-Siarkiewicz H. Ograniczenie zanieczyszczeń w spływach powierzchniowych z dróg. Ocena technologii i zasady wyboru. Warszawa: Wyd IOS; 2003.
- [2] Gnecco I, Berretta C, Lanza LG, La Barbera P. Italy Atmos Res. 2005;77:60-73. DOI: 10.1016/j.atmosres.2004.10.017.
- [3] Sansalone JJ, Buchberger SG. J. Environ Eng. 1997;123(2):134-143. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(1997)123:2(134).
- [4] Mangani G, Berloni A, Bellucci F, Tatano F, Maione M. Water, Air and Soil Pollut. 2005;160:213-228.
- [5] Lee JH, Bang KW. Water Res. 2000;34(6):1773-1780. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00325-5.
- [6] Lee JH, Lau SL, Kayhanian M, Stenstrom MK. Water Res. 2004;38:4153-4163. DOI: 10.1016/j.watres.2004.07.012.

- [7] Zobrist J, Müller SR, Ammann A, Mottier V, Ochs M, Schoenenberger R, Eugster J. *Water Res.* 2000;34(5):1455-1462. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00290-0.
- [8] Królikowski A, Garbarczyk K, Gwoździej-Mazur J, Butarewicz A. *Osady powstające w obiektach kanalizacji deszczowej*. Monografia 35. Lublin: PAN; 2005.
- [9] Rossa L, Sikorski M. *Ochr Środow.* 2006;2:47-52.
- [10] Rossa L, Sikorski M. *Woda - Środowisko - Obszary Wiejskie*. 2006;1(16):335-347.
- [11] Ernst WH, Joosse-Van Damme NG. *Zanieczyszczenie środowiska substancjami mineralnymi*. Skutki biologiczne. Warszawa: PWRiL; 1989.
- [12] Królikowska J, Królikowski A. *Wody opadowe. Odprowadzanie, zagospodarowanie, podczyszczanie i wykorzystanie*. Piaseczno: Seidel-Przywecki; 2012.
- [13] Soller J, Stephenson J, Olivieri K, Downing J, Olivieri AW. *J Environ Manage.* 2005;76:309-318. DOI: 10.1016/j.jenvam.2004.12.007.
- [14] Barret ME, Irish LB, Malina JF, Charbeneau RJ. *J Environ Eng.* 1998;124(2):131-137. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(1998)124:2(131).
- [15] Dojlido JR. *Chemia wód powierzchniowych*. Białystok: Wyd. Ekonomia i Środowisko; 1995.
- [16] Dąbkowski SL, Górską K, Górski J, Szela B. *Gaz Woda Techn Sanit* 2010;6:20-24.
- [17] Sikorski M, Górską K, Górski J, Gawdzik J. *Wiad Melior i Łąkar.* 2010;3:121-126.
- [18] Bąk Ł, Górski J, Górską K, Szela B. *Ochr Środow.* 2012;34(2):49-52.

OCCURRENCE OF HEAVY METALS IN RAIN WASTEWATER ON EXAMPLE OF URBAN CATCHMENT IN KIELCE

Faculty of Environmental Engineering, Geomatics and Power Engineering, Kielce University of Technology

Abstract: Rain wastewater flowing from built-up urban areas introduces much pollution into the receiving water environment. The regulation of the Minister of Environment of 24th July 2006 on conditions that have to be met when releasing wastewater into water bodies or soil, and on substances that are particularly hazardous for the aquatic environment only states values of the suspension and those of oil-derived hydrocarbons in rain wastewater delivered to the receiving water. Other hazardous substances, like e.g. heavy metals, are disregarded. Because of the possibility of bioaccumulation, heavy metals can adversely affect the environment, in particular, that of rain wastewater receiving bodies. The paper presents the results of investigations into the level of rain wastewater pollution with heavy metals flowing into the sewer system from the area of the selected catchment, located in the centre of the city of Kielce, which is typically urban in character. For the sake of analysis, four days of spring thaw events were selected, namely those of 22nd Feb. 2010, 23rd Feb. 2010, 24th Feb. 2010, and 14th March 2010. During the passage of thaw water, samples of rain wastewater were collected with an automatic device (sampler) and the concentration of the following heavy metals: Ni, Cu, Cr, Zn, Pb, Cd were determined. The conducted statistical analysis concerning the assessment of the strength of statistical relations between individual pairs of heavy metals in spring thaw events indicated the occurrence of a strong correlation relation exclusively between Ni - Cr, Cu - Cr. The results of investigations were presented in a tabular and graphical form to show the range of variability of concentrations of heavy metals for the observed spring thaw events in the examined Si9 rain water sewer.

Keywords: rain wastewater, spring thaw events, heavy metals

Jacek GRZYB¹ i Krzysztof FRĄCZEK¹

PORÓWNAWCZE BADANIA BAKTERIOLOGICZNEGO ZANIECZYSZCZENIA POWIETRZA NA OBSZARZE ZURBANIZOWANYM ORAZ NA OBIEKTACH KOMUNALNYCH

MICROBIOLOGICAL QUALITY OF ATMOSPHERIC AIR IN URBAN AREAS AND COMMUNITY AMENITIES

Abstrakt: Proces urbanizacji postępuje w sposób ciągły, kolejne obszary są zabudowywane, powstaje na tych terenach rozbudowana infrastruktura. Przybywa nowych mieszkańców, wzrasta ruch. Te zjawiska nie pozostają bez wpływu na bakteriologiczne zanieczyszczenie powietrza, które może być całkiem znaczne. Jednocześnie mieszkańcy produkują ogromne ilości odpadów, z którymi coś należy zrobić, np. zdeponować na składowisku, oraz ścieki, które należy oczyścić. Celem niniejszych badań była weryfikacja stanu aerosanitarnego powietrza na terenie Krakowa oraz porównawczo na terenie 2 obiektów komunalnych - składowiska odpadów komunalnych oraz oczyszczalni ścieków. Badania były wykonywane w 4 porach roku na 5 stanowiskach pomiarowych rozmieszczonych w różnych miejscach Krakowa, 5 - na oczyszczalni ścieków oraz 5 - na składowisku odpadów. Próbkę powietrza były pobierane za pomocą 6-stopniowego impaktora Graseby-Andersena. Jednocześnie prowadzono pomiary zapylenia oraz temperatury, siły wiatru oraz wilgotności względnej. Wyniki badań wskazują, że czasami zanieczyszczenie powietrza na obszarze Krakowa jest większe niż na obiektach komunalnych, szczególnie w zimie, w bezwietrzne dni.

Słowa kluczowe: Kraków, urbanizacja, obiekty komunalne, drobnoustroje, powietrze atmosferyczne

Wprowadzenie

Mikrobiologiczne zanieczyszczenie powietrza jest efektem procesów normalnie występujących w biosferze, jak i na skutek działania czynników antropogennych. To zanieczyszczenie w dużym stopniu jest skorelowane z zapyleniem powietrza, gdyż to cząstki stałe z osadzonymi na nich drobnoustrojami tworzą bioaerazol. Bioaerazol przedostaje się do układu oddechowego człowieka i jego frakcja respirabilna może się w nim osadzać, powodując wiele chorób [1-5].

Problem bakteriologicznego zanieczyszczenia powietrza jest szczególnie ważny w dużych ośrodkach miejskich, takich jak Kraków, gdzie mieszka około 1 miliona osób. Każdy z mieszkańców w mniejszym lub większym stopniu wpływa na powstawanie tego zanieczyszczenia. Można mówić o wpływie zarówno bezpośrednim, jak i pośrednim, gdyż na skutek produkcji odpadów oraz ścieków część bakterii w nich zawartych, poddawanych procesom technologicznym odpowiednio na składowisku odpadów lub oczyszczalni ścieków, może przedostawać się do powietrza atmosferycznego, skażając je [3, 6-8]. Prac dotyczących badań bakteriologicznych powietrza atmosferycznego obejmujących obszar miast jest znacznie mniej [9-14].

Celem przeprowadzonych badań było wykazanie podobieństw i różnic w składzie ilościowym bioaerozolu w różnych miejscach Krakowa w 4 porach roku w zestawieniu z obiektami komunalnymi w zależności od stopnia zapylenia i parametrów mikroklimatycznych.

¹ Katedra Mikrobiologii, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, al. A. Mickiewicza 24/28, 30-059 Kraków, tel. 12 662 41 81, email: rgrzyb@cyfronet.pl

Material i metody

Badania były wykonywane w 4 porach roku - w okresie od października 2011 (2-krotnie w każdej porze roku) do sierpnia 2012 roku - na 15 stanowiskach pomiarowych, w tym: 5 - rozmieszczonych w różnych miejscach Krakowa, 5 - na oczyszczalni ścieków oraz 5 - na składowisku odpadów (w 2 powtórzeniach).

Próbki powietrza były pobierane za pomocą 6-stopniowego impaktora Graseby-Andersena. Użycie tego przyrządu pozwoliło na rozdział cząstek badanych bioaerozoli w zależności od rozmiarów ich średnic aerodynamicznych na frakcje: powyżej 7,0 μm , 7,0-4,7 μm , 4,7-3,3 μm , 3,3-2,1 μm , 2,1-1,1 μm , i 1,1-0,65 μm . Pod pojęciem frakcji respirabilnej rozumie się sumę liczebności bakterii z frakcji poniżej 4,7 μm [15, 16].

Pobranie próbek trwało 5 minut; przepływ powietrza przez impaktor wynosił 28,3 dm³ na minutę. Zastosowano agar sojowy (Trypticase Soy Agar, bioMerieux) z dodatkiem 5% krwi baraniej dla oznaczenia bakterii. Inkubację prowadzono w następujący sposób: kolejno każda z próbek przebywała 1 dzień w 37°C, następnie 3 dni w 22°C oraz 3 dni w 4°C w warunkach tlenowych.

Jednocześnie prowadzono pomiary zapylenia oraz parametrów mikroklimatycznych celem skorelowania wszystkich zmierzonych wartości. Pomiary zapylenia powietrza wykonywano dla 2 frakcji pyłu - PM₁₀ oraz PM₄ za pomocą pyłomierza DustTrak II model 8530 (TSI Inc.), działającego na zasadzie fotometrii laserowej (czas pomiaru 60 sekund - dla każdej z frakcji). Do wykonywania pomiarów mikroklimatycznych (temperatury, siły wiatru oraz wilgotności względnej) używano przyrządu Kestrel 4000 (Nielsen-Kellerman).

Wyniki i dyskusja

W toku badań prowadzonych w różnych porach roku na obiektach komunalnych oraz w różnych miejscach w Krakowie stwierdzono, że najniższe sumaryczne liczebności zaobserwowano w punktach zlokalizowanych w Krakowie (ze średnią liczebnością z 5 stanowisk, wynoszącą 4,564 jtk w 1 m³ powietrza, przy zakresie liczebności od 2,375 do 7,211 jtk w 1 m³ powietrza), z kolei najwyższe na składowisku odpadów, gdzie średnia liczebność wynosiła 16,694 jtk w 1 m³ powietrza (zakres: 6,354-48,513 jtk w 1 m³) (tab. 1).

Tabela 1

Sumaryczne oraz średnie roczne liczebności bakterii w poszczególnych punktach badawczych na różnych obiektach [jtk w 1 m³ powietrza]

Table 1

The total and average annual number of bacteria at different measurements points on various objects

[CFU in 1 m³ of air]

Punkt badawczy	Składowisko odpadów		Oczyszczalnia ścieków		Kraków	
	suma	średnia	suma	średnia	suma	średnia
1	6,354	265	3,939	164	2,375	99
2	7,876	328	5,787	241	2,785	116
3	8,525	355	5,964	249	3,825	159
4	12,201	508	7,666	319	6,625	276
5	48,513	2,021	9,297	387	7,211	300
Wartość średnia z 5 stanowisk	16,694	---	6,531	---	4,564	---

Rozpatrując z kolei sumę liczebności bakterii ze wszystkich 5 badanych stanowisk dla każdego z obiektów w różnych porach roku, największą wartość stwierdzono w sezonie letnim na składowisku odpadów (tab. 2). Suma dla lata była 30-krotnie wyższa niż w sezonie zimowym. Najniższą sumaryczną liczebność stwierdzono w zimie dla oczyszczalni ścieków. Co interesujące, w zimie liczebność bakterii w Krakowie była odpowiednio 2,5-krotnie wyższa niż na składowisku odpadów i 3,3 razy wyższa niż na oczyszczalni ścieków. Największy udział bakterii we frakcji respirabilnej stwierdzono w zimie dla stanowisk zlokalizowanych w Krakowie. Jest to efekt bardzo silnego zapylenia powietrza występującego w tym okresie z powodu niskiej emisji. Bakterie z frakcji respirabilnej są bowiem powiązane z drobnymi cząsteczkami pyłowymi.

Tabela 2

Sumaryczne liczebności bakterii oraz udział w ogólnej liczebności frakcji respirabilnej na badanych obiektach
[jtk w 1 m³ powietrza]

Table 2

The total number of bacteria and the share of the respirable fraction in the total number on the examined objects
[CFU in 1 m³ of air]

Obiekt badawczy	Jesień		Zima		Wiosna		Lato	
	Suma	% udział fr. resp.	Suma	% udział fr. resp.	Suma	% udział fr. resp.	Suma	% udział fr. resp.
Składowisko odpadów	8,530	31,8	1,603	20,3	24,612	35,2	48,724	30,1
Oczyszczalnia ścieków	4,767	33,5	1,222	34,9	7,922	37,6	18,742	29,5
Kraków	3,590	31,9	4,051	42,2	1,838	41,2	13,341	32,8

Rozpatrując liczebności bakterii na różnych obiektach z podziałem na frakcje (tab. 3), stwierdzono, że najwyższe średnie liczebności różniły się w zależności od obiektu: na składowisku odpadów oraz na oczyszczalni ścieków dominowały frakcje z przedziału respirabilnego odpowiednio: 2,1-3,3 μm oraz 3,3-4,7 μm , natomiast w obrębie Krakowa z przedziału 4,7-7,0 μm . Świadczy to o tym, że na obiektach komunalnych przeważają drobniejsze frakcje aerozolu, na terenach miejskich - grubsze, choć udział frakcji respirabilnej w ogólnej liczebności bioaerozolu w zależności od obiektu nie różnił się bardzo znacznie - wynosił odpowiednio 68,5% dla składowiska, 67,8% dla oczyszczalni oraz 65,0% dla stanowisk w Krakowie. Wlazło i in. [17] w swych badaniach na oczyszczalni ścieków w Myszkowie stwierdzili udział frakcji respirabilnej na poziomie 61%; w tych badaniach w zależności od rodzaju bakterii i obiektu na oczyszczalni dominowały frakcje bioaerozolu poniżej 3,3 μm . Na 2 spośród 5 stanowisk na oczyszczalni w jesieni stwierdzono wyniki zbliżone z Wlazło i in. [17] - rzędu 10³ jtk w 1 m³; dla 3 innych wyniki były rzędu 10² jtk w 1 m³. Podobne wyniki na oczyszczalniach ścieków uzyskali również Carducci i in. [18] oraz Sanchez-Monedero i in. [19]. Według Lundholma i Rylandera [20], ilości bakterii na oczyszczalni ścieków mogą osiągać wartości rzędu 10⁵ jtk w 1 m³.

Stwierdzono występowanie ujemnej korelacji pomiędzy 2 czynnikami klimatycznymi - wilgotnością względną i siłą wiatru (tab. 4). Siła wiatru nie ma znaczenia jedynie dla liczebności bakterii w obrębie Krakowa. Z kolei trzeci z badanych parametrów klimatycznych (temperatura) w znaczący sposób wpływał na liczebność bakterii na

oczyszczalni ścieków oraz w obrębie miejskim Krakowa. We wszystkich przypadkach stwierdzono dodatnią zależność pomiędzy 2 badanymi frakcjami zapylenia (PM10 i PM4), przy czym statystycznie istotne są zależności dla pyłu PM10 i oczyszczalni oraz dla frakcji respirabilnej pyłu (PM4) i stanowisk badawczych w Krakowie.

Tabela 3

Minimalne, maksymalne oraz średnie liczebności różnych frakcji bakterii na badanych obiektach
[jtk w 1 m³ powietrza]

Table 3

Minimum, maximum and average number of different fractions of bacteria on the tested objects
[CFU in 1 m³ of air]

Frakcja bioaerozolu [μm]	Składowisko odpadów			Oczyszczalnia ścieków			Kraków		
	min.	max	średnia	min.	max	średnia	min.	max	średnia
> 7,0	25	4500	647	21	650	240	64	686	172
4,7-7,0	7	5600	671	32	880	286	7	1124	227**
Frakcja respirabilna (0,65-4,7 μm)									
3,3-4,7	11	5690	809	26	1570	371**	21	841	201
2,1-3,3	11	7000	830**	18	1050	304	21	1301	203
1,1-2,1	11	6100	726	11	1090	261	7	1082	163*
0,65-1,1	14	3470	491*	7	670	170*	0	855	176

Legenda: * wartości minimalne, ** wartości maksymalne

Tabela 4

Korelacje pomiędzy liczebnością bakterii a badanymi parametrami mikroklimatycznymi oraz zapyleniem

Table 4

Correlations between the number of bacteria and the analyzed microclimatic parameters and dust

Obiekt badawczy	Badane czynniki				
	Wiatr	Temperatura	Wilgotność względna	Zapylenie frakcja PM10	Zapylenie frakcja PM4
Składowisko odpadów	-0,34	0,28	-0,51	0,13	0,11
Oczyszczalnia ścieków	-0,38	0,79	-0,79	0,39	0,26
Kraków	-0,01	0,36	-0,34	0,20	0,32

Legenda: wartości pogrubione są istotne statystycznie

Wnioski

1. Spośród 3 badanych obiektów najwyższe liczebności bakterii stwierdzono na składowisku odpadów, mniejsze na oczyszczalni ścieków, a najmniejsze w środowisku miejskim.
2. W układzie pór roku stwierdzono, że największe liczebności wystąpiły podczas lata na składowisku odpadów, najniższe zimą na oczyszczalni ścieków.
3. Stwierdzono istnienie korelacji pomiędzy zapyleniem oraz czynnikami mikroklimatycznymi a stężeniem aerozolu bakteryjnego.

Literatura

- [1] Aydogdu H, Asan A, Otkun MT. *Environ Monit Assess.* 2010;64:53-66. DOI: 10.1007/s10661-009-0874-0.
- [2] Douwes J, Thorne P, Pearce N, Heederik D. *Ann Occup Hyg.* 2003;47(3):187-200. DOI: 10.1093/annhyg/meg032.
- [3] Ray MR, Roychoudhury S, Mukherjee G, Roy S, Lahiri T. *Int J Hyg Environ-Health.* 2005;208:255-262. DOI:10.1016/j.ijheh.2005.02.001.
- [4] Bernstein JA, Alexis N, Bacchus H, Bernstein IL, Fritz P, Horner E, et al. *J Allergy Clin Immunol.* 2007;121(3):585-591. DOI:10.1016/j.jaci.2007.10.045.
- [5] O'Gorman CM, Fuller HT. *Atmos Environ.* 2008;42:4355-4368. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.01.009.
- [6] Nikaeen M, Hatamzadeh M, Hasanzadeh A, Sahami E, Joodan I. *Aerobiol.* 2009;25:1-6. DOI:10.1007/s10453-008-9102-6.
- [7] Breza-Boruta B, Paluszak Z. *ISAH-2007 Tartu, Estonia.* 2007;957-961.
- [8] Frączek K, Grzyb J, Ropek D. *Geosfera Tow Bad Przem Środ, Kraków;* 2008;163-174.
- [9] Di Giorgio C, Krempff A, Guiraud H, Binder P, Tired C, Dumenil G. *Atm Environ.* 1995;30:155-160. DOI:10.1016/1352-2310(95)00143-M.
- [10] Fang Z, Ouyang ZY, Hu LF, Wang XK, Lin XO. *Acta Ecol Sin.* 2005;25:83-88.
- [11] Zhu H, Phelan PE, Duan T, Raupp GB, Fernando HJS, Che F. *Aerobiol.* 2003;19:201-211. DOI:10.1023/B:AERO.0000006571.23160.8a.
- [12] Burkowska A, Donderski W. *Ekol Tech.* 2008;XVI,5A:25-28.
- [13] Chun-Chin W, Guor-Cheng F, Chao-Hung K. *Environ Monit Assess.* 2010;166:1-9.
- [14] Grzyb J, Frączek K. *Nauka Przyr Technol.* 2010;4(6):#79.
- [15] Pastuszka JS. *Prace Nauk Inst Inż Ochr Środ Pol Wroc* 2001;73; Ser Monogr. 40.
- [16] Górny RL. *Podst. i Met. Oceny Środ. Pracy,* 2004; 3,41:17-39.
- [17] Wlazło A, Pastuszka J, Łudzeń-Izbińska B. *Med Pr.* 2002;53(2):109-114.
- [18] Carducci AM, Tozzi E, Rubulotta E, Casini B, Cantiani L, Rovini E, i in. *Wat Res.* 2000;34(4):1173-1178.
- [19] Sanchez-Monedero MA, Aguilar MI, Fenoll R, Roig A. *Wat Res.* 2008;42:3739-3744. DOI: 10.1016/j.watres.2008.06.028.
- [20] Lundholm M, Rylander R. *Br J Ind Med.* 1983;40:325-329.

MICROBIOLOGICAL QUALITY OF ATMOSPHERIC AIR IN URBAN AREAS AND COMMUNITY AMENITIES

Department of Microbiology, University of Agriculture in Krakow, Poland

Abstract: The process of urbanization is progressing continuously, further areas are covered with buildings and expanded infrastructure is developed in these regions. New residents arrive and traffic increases. These phenomena have their effect on microbiological contamination of air, which may be quite significant. At the same time, citizens produce huge amounts of waste and sewage, which need to be dealt with, i.e. waste needs to be deposited in landfills while sewage needs to be treated. The aim of this study was the verification of the aerosanitary state of air in Krakow and in 2 municipal objects - municipal landfill and sewage treatment plant. The studies were performed in 4 seasons, at 5 various measuring sites in Krakow, 5 - in the sewage treatment plant and 5 in a landfill. The air samples were collected using a 6-stage Graseby-Andersen impactor. At the same time, dust and microclimate parameter measurements were carried out. The results show that sometimes air pollution in the area of Krakow is greater than the one detected in municipal objects, particularly in the winter, in the windless days.

Keywords: Krakow, urbanization, community amenities, microorganisms, atmospheric air

Andrzej JAGUŚ¹, Martyna A. RZĘTAŁA² i Mariusz RZĘTAŁA²

OCENA ZANIECZYSZCZENIA OSADÓW W ZBIORNIKACH WODNYCH W ASPEKCIE UŻYTKOWANIA GRUNTÓW

ASSESSMENT OF SEDIMENT CONTAMINATION IN WATER RESERVOIRS IN THE ASPECT OF LAND USE

Abstrakt: Powstawanie osadów w misach zbiorników wodnych jest niepożądane, gdyż wiąże się z ich zamulaniem oraz wzrostem żyzności wód. Osady mogą być również środowiskiem akumulacji mikrozanieczyszczeń. Podjęte badania dotyczyły oceny możliwości wykorzystania osadów do prac ziemnych, warunkowanego stopniem ich zanieczyszczenia. Badano osady deltowe i denne w wybranych zbiornikach wodnych regionu górnośląskiego. Określano stężenia metali śladowych (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) zgodnie z przepisami prawnymi, dotyczącymi warunków dopuszczenia wykorzystania osadów. Badania wykazały znaczny stopień zanieczyszczenia osadów, zwłaszcza barem, kadmem, ołowiem i cynkiem. Stężenia tych metali często dopuszczały możliwość wykorzystania osadów tylko na terenach przemysłowych, a w niektórych przypadkach wykorzystanie nawet tam byłoby niedopuszczalne. Pod względem zawartości kobaltu i niklu (stężenia stosunkowo niskie) część badanych osadów mogłaby być wykorzystana na wszelkich terenach, nawet objętych ochroną prawną. Zanieczyszczenie chromem i miedzią na ogół dyskwalifikowało wykorzystanie osadów na terenach chronionych, jednak byłoby ono możliwe na obszarach rolniczych i leśnych. Stopień zanieczyszczenia osadów odzwierciedlał wpływy antropogenne na dany zbiornik, na ogół znaczące w obszarze badań. Możliwości wykorzystania osadów ze zbiorników regionu górnośląskiego na potrzeby prac ziemnych są zatem bardzo ograniczone.

Słowa kluczowe: region górnośląski, zbiornik wodny, osady deltowe, osady denne, zanieczyszczenie gruntów

Osady akumulowane w misach zbiorników wodnych są materiałem złożonym z cząstek o różnym pochodzeniu [1]. W jego skład wchodzi cząstki klastyczne (pochodzące z niszczenia materiału skalnego w zlewni), cząstki biochemiczne i chemiczne (wytrącone chemicznie lub w powiązaniu z asymilacją), cząstki organiczne (zwłaszcza kwasy humusowe) oraz inne cząstki dostające się do zbiorników, np. w procesie depozycji atmosferycznej lub spłukiwania powierzchni ziemi. Obecnie w kształtowaniu składu chemicznego osadów istotną rolę odgrywa działalność człowieka, odpowiedzialnego za wprowadzanie do środowiska licznych substancji allochtonicznych, w tym pierwiastków śladowych [2]. W regionie górnośląskim (południowa Polska), będącym obszarem badań przedstawionych w niniejszym opracowaniu, skala antropopresji jest tak duża, że często decyduje nie tylko o składzie chemicznym, ale również o szybkim tempie tworzenia pokryw osadowych o znacznej miąższości [3]. Region ten bowiem w części centralnej jest jednym z najbardziej zurbanizowanych i uprzemysłowionych regionów Polski, co przekłada się na zanieczyszczanie geosystemów wodnych [4], rejestrowane także na jego peryferiach jako pochodna antropopresji rolniczej [5].

W Polsce wydobywanie osadów gromadzących się w misach zbiorników wodnych jest możliwe po uzyskaniu stosownego pozwolenia wodnoprawnego. Z kolei ich wykorzystanie

¹ Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, tel. 33 827 91 87, fax 33 827 91 01, email: ajagus@ath.bielsko.pl

² Katedra Geografii Fizycznej, Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 368 93 60, fax 32 291 58 65, email: mrz@wnoz.us.edu.pl

do prac ziemnych (np. prac geotechnicznych w budownictwie, rekultywacji, rolnictwie, architekturze terenów zielonych) jest warunkowane stopniem ich zanieczyszczenia, określonym w stosownym rozporządzeniu ministra środowiska [6]. Jednym z kryteriów jest zanieczyszczenie pierwiastkami śladowymi, co przeanalizowano w przeprowadzonych badaniach. Ich celem było określenie możliwości wykorzystania osadów ze zbiorników regionu górnośląskiego w użytkowaniu terenu na podstawie zawartości pierwiastków.

Metody

Próbki osadów pobierano ze zbiorników o zróżnicowanej genezie (zaporowych, poeksploatacyjnych, groblowych), funkcjonujących w obrębie regionu górnośląskiego. Pobierano zarówno osady deltowe (jeśli w strefie dopływu formowana była tego typu forma), jak i typowe osady denne. Pobrania dokonywano polistyrenowym próbnikiem rurowym, w przypadku osadów dennych na ogół z łodzi. Próbkę transportowano w sterylnych, plastikowych pojemnikach do laboratorium, gdzie podlegały suszeniu w temperaturze 105°C, a następnie homogenizowaniu młynkiem. Tak przygotowany materiał został wysłany do specjalistycznego laboratorium (*Activation Laboratories Ltd.*) w Kanadzie, gdzie oznaczono zawartość następujących pierwiastków śladowych (w ppm): As, Co, Cr - metoda INAA; Ba - metoda FUS-ICP; Cd, Cu, Ni, Pb, Zn - metoda TD-ICP.

Ustalono zawartości pierwiastków śladowych w analizowanych osadach porównano do granicznych zawartości określonych w przepisach prawnych, dopuszczających bądź negujących wykorzystanie osadów do prac ziemnych w terenie [6]. Określone prawnie przedziały zawartości są odrębne dla wykorzystania osadów na: 1) terenach podlegających ochronie prawnej, 2) użytkach rolnych i leśnych, nieużytkach, terenach zurbanizowanych, 3) terenach przemysłowych, użytkach kopalnych i terenach komunikacyjnych (tab. 1). Należy dodać, że przekroczenie zawartości choćby jednej substancji w osadzie w odniesieniu do wartości granicznej dla danej grupy terenów uniemożliwia wykorzystanie osadu na tych terenach.

Wyniki i dyskusja

W regionie górnośląskim wydziela się obszar pojezierza antropogenne [4]. Wskazuje to na dużą koncentrację akwenu wód stojących. Biorąc pod uwagę także znaczne zanieczyszczenie środowisk wodnych (m.in. ściekami, wodami kopalnianymi, pyłem węglowym), można zakładać istnienie dużych możliwości pozyskiwania osadów z mis zbiorników. Potwierdzają to wyniki badań Rzętały [7], dotyczące ilości materiału wnoszonego do niektórych zbiorników za pośrednictwem cieków zasilających. Przykładowo ilość wleczyn i toczyn niesionych do zbiornika Pogoria III wynosiła 12 mg/s, do zbiornika Przeczyce 150 mg/s, do zbiornika Kozłowa Góra 138 mg/s, a do zbiornika Dzierżno Duże aż 0,37 kg/s. Z kolei ilości zawiesin i unosin wprowadzane do wymienionych zbiorników były następujące: 1,6 g/s (Pogoria III), 9,2 g/s (Przeczyce), 7,7 g/s (Kozłowa Góra) oraz 448,0 g/s (Dzierżno Duże).

Najbardziej dostępne do wydobycia są osady deltowe. Wybitnym przykładem takiego działania jest pozyskiwanie osadów z delty poeksploatacyjno-zaporowego zbiornika Dzierżno Duże, zasilanego silnie zanieczyszczoną rzeką Kłodnicą. Eksploatacja tej delty jest prowadzona w ramach oczyszczania zbiornika i przeciwdziałania jego замуłaniu,

a pozyskiwany materiał, ze względu na duży udział mialu węglowego, posiada przeznaczenie energetyczne [8]. Możliwe jest pozyskiwanie również osadów z głębszych partii zbiorników, przy czym są one zwykle bardziej drobnofrakcyjne, czyli o większych zdolnościach sorpcyjnych. Pozyskiwanie osadów byłoby działaniem sprzyjającym oczyszczaniu zbiorników. Z drugiej strony należy jednak pamiętać, że wykorzystywanie osadów do prac ziemnych niesie z sobą wprowadzanie mikrozanieczyszczeń do środowiska gruntowego, które w nadmiernych stężeniach (powyżej naturalnego tła geochemicznego) mogą stanowić zagrożenie toksykologiczne [9].

Tabela 1

Pierwiastki śladowe w osadach wybranych zbiorników wodnych regionu górnośląskiego oraz zawartości dopuszczalne dla użytkowania osadów (w ppm)

Table 1

Trace elements in sediments of selected water reservoirs of the Upper Silesian region and permissible concentrations for sediments usage (in ppm)

Zbiornik	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Osady deltowe									
Dzierżno Duże	19,3	1673,1	7,3	20,6	103,0	104,5	48,1	122,6	732,0
Dzierżno Małe	12,0	444,5	2,2	14,0	59,5	20,0	21,0	63,5	316,5
Pogoria I	19,3	678,7	15,3	22,0	132,3	44,0	50,0	239,3	1276,0
Pogoria III	12,0	455,0	1,1	18,0	111,0	24,0	41,0	59,0	207,5
Przeczyce	19,0	533,0	10,6	15,0	92,0	35,0	28,0	517,0	1336,0
Staw u ujścia Mitregi	14,7	427,3	10,1	14,0	72,7	27,3	24,8	516,3	1616,5
Staw w Żorach	14,3	415,7	1,9	7,7	65,3	23,7	22,3	67,3	164,7
Staw Wielikąt	11,3	475,0	0,8	8,7	84,0	29,7	32,3	43,3	116,0
Żabie Doły	62,3	762,7	31,6	18,0	78,0	63,3	39,7	956,7	3610,0
Kozłowa Góra	41,0	1080,0	18,1	16,0	74,0	60,0	26,5	479,0	1729,0
Plawniowice	13,1	460,0	17,7	11,1	66,0	23,6	19,0	89,6	407,9
Osady dennie									
Dzierżno Duże	23,0	1333,7	9,8	22,3	119,3	93,7	30,3	133,7	801,7
Dzierżno Małe	12,3	449,1	2,4	14,8	66,1	21,5	23,8	69,6	342,6
Pogoria I	24,5	736,5	22,3	22,0	136,0	53,0	48,0	336,0	1798,0
Pogoria III	10,4	428,8	0,9	15,5	103,9	19,4	32,9	49,8	181,3
Przeczyce	31,0	524,5	13,0	15,0	82,5	36,0	28,0	533,0	1443,0
Staw u ujścia Mitregi	15,0	431,0	9,2	13,0	70,0	27,0	25,0	731,0	961,0
Staw w Żorach	17,0	386,0	1,8	7,0	69,0	22,0	19,0	65,0	138,0
Rodzaj terenu	Zawartości dopuszczalne [6]								
1) Tereny chronione	< 20	< 200	< 1	< 20	< 50	< 30	< 35	< 50	< 100
2) Tereny rolnicze, leśne, nieużytki	< 20	< 200	< 4	< 20	< 150	< 150	< 100	< 100	< 300
3) Tereny przemysłowe	< 60	< 1000	< 15	< 200	< 500	< 600	< 300	< 600	< 1000

Zawartość pierwiastków śladowych w badanych osadach deltowych i dennych była zróżnicowana (tab. 1), co należy wiązać ze zróżnicowanym charakterem oddziaływań antropogennych (komunalnym, rolniczym, przemysłowym) na geosystemy poszczególnych zbiorników. W badanych osadach największe koncentracje wykazywał bar (średnio

650 ppm) oraz cynk (średnio 954 ppm), natomiast najmniejsze arsen (średnio 21 ppm), kadm (średnio 10 ppm) i kobalt (średnio 15 ppm).

Arsen występował w osadach deltowych najczęściej w ilości kilkunastu ppm (z wyjątkiem zbiornika Żabie Doły), co czyni możliwym wykorzystanie tych osadów do prac ziemnych praktycznie na wszelkich terenach. Nieco większe ilości tego pierwiastka, także ponadnormatywne, były obecne w osadach dennych. Warto dodać, że chociaż arsen naturalnie występuje w środowisku gruntowym głównie w formie związanej (nawet w glebach zanieczyszczonych i zakwaszonych), to jego duże stężenia skutkują degradacją biologicznych właściwości gleb, łatwym pobieraniem przez rośliny i w efekcie zagrożeniem zdrowia zwierząt i ludzi [10].

Zarejestrowane w badanych osadach stężenia baru (od 386 do 1673 ppm), podobne w osadach deltowych i dennych, znacznie przekraczały normy do stosowania osadów na terenach rolniczych bądź leśnych. W przypadku osadów ze zbiorników Dzierżno Duże oraz Kozłowa Góra nie byłoby możliwe ich użytkowanie nawet na terenach przemysłowych. Świadczy to o antropogennym zanieczyszczeniu osadów barem. Stosowanie takich osadów stanowiłoby ogólne zagrożenie dla środowiska, gdyż bar jest łatwo wypłukiwany z materiału gruntowego - gleby Polski zawierają zwykle poniżej 50 ppm tego pierwiastka [9].

Stężenia kadmu tylko w nielicznych przypadkach kwalifikowały osady jako przydatne do wykorzystania na gruntach chronionych. Większość próbek zawierała kadm w ilościach kilku ppm, a w 5 przypadkach zawartości przekraczały 15 ppm, czyli próg stosowania osadów na terenach przemysłowych. Jednocześnie były to ilości znacznie przekraczające naturalne tło geochemiczne dla tego pierwiastka. Kadm, kojarzony głównie z antropopresją, łatwo przedostaje się z gruntów do wód, gdzie jest pobierany przez organizmy żywe i kumulowany w ich tkankach. Jest także bardzo łatwo przyswajany przez rośliny lądowe [11], co wymaga szczególnej ostrożności w stosowaniu osadów na gruntach rolniczych.

Źródłem kobaltu w badanych osadach, co wyróżnia go wśród innych metali ciężkich [12], może być w dużej mierze denudacja naturalnego środowiska skalnego i glebowego. Wskazują na to jego stosunkowo niskie zawartości, tylko w 4 przypadkach na 18 przekraczające próg możliwości wykorzystania osadów na terenach chronionych, rolniczych bądź leśnych. Zawartości te nie były zróżnicowane w ujęciu osady deltowe - osady denne. Odpowiadały one zawartościom spotykanym w glebach ciężkich, np. madach. Kobalt wprowadzony do środowiska glebowego jest łatwo sorbowany przez substancję organiczną i tworzy chelaty. Ogólnie (w formach rozpuszczalnych) jest łatwo przyswajalny, stąd istnieje ryzyko toksyczności dla roślin - na gruntach rolniczych zwłaszcza dla zbóż [9].

Zawartości chromu we wszystkich próbkach osadów (od 60 do 136 ppm) wskazywały, że osady te mogłyby być wykorzystywane na wszelkich gruntach z wyjątkiem gruntów podlegających ochronie prawnej. Ilości te odpowiadają najczęściej rejestrowanym w glebach świata (7-150 ppm). Obecność chromu w badanych osadach należy jednak wiązać raczej z antropopresją, gdyż pierwiastek ten jest powszechnie stosowany w przemyśle, a jego duże ilości dostają się do środowiska choćby z atmosfery [13]. Mimo to nie istnieje ryzyko globalnego skażenia chromem. Pierwiastek ten w zasadzie nie podlega kumulacji w tkankach organizmów, stąd jego toksyczność na ogół nie jest duża, z wyjątkiem niekorzystnego oddziaływania na rośliny związków Cr^{6+} .

Największe zanieczyszczenie osadów miedzią występowało w przypadku zbiornika Dzierżno Duże (około 100 ppm), poddanego antropopresji miejsko-przemysłowej. Jednak osady wszystkich zbiorników pod kątem zawartości miedzi (od 19 do 105 ppm) mogłyby być wykorzystywane na terenach rolniczych i leśnych, a w wielu przypadkach także na terenach chronionych. Stwierdzoną stosunkowo małą zawartość miedzi w badanych próbkach należy wiązać z jej silnym unieruchomieniem w środowisku glebowym, co zapobiega migracji do środowiska wodnego. Unieruchomienie miedzi ma istotne znaczenie dla roślinności, dla której miedź ma wysoki współczynnik bioakumulacji i jest silnie toksyczna [14].

Możliwość wykorzystania badanych osadów pod kątem zawartości niklu kształtowała się podobnie jak w przypadku miedzi - wiele z nich mogłoby być użyte na terenach chronionych. Zatem nie stwierdzono zanieczyszczenia niklem - w osadach od 19 do 50 ppm wobec tła geochemicznego dla skał osadowych w zakresie 5-90 ppm i środowiska glebowego w granicach 5-48 ppm [9]. Wszystkie osady mogłyby zostać wykorzystane na gruntach rolniczych, mimo że średnia zawartość niklu w glebach rolniczych w Polsce została obliczona na 6 ppm przy zakresie od 0,1 do 328 ppm. W środowisku glebowym pierwiastek ten jest zarówno mobilny (np. w postaci chelatów), jak i związany (np. przez wodorotlenki Fe i Mn). Formy mobilne są łatwo przyswajalne przez rośliny.

Zawartość ołowiu w badanych osadach była wyraźnie zróżnicowana w granicach od 43 do 957 ppm, jednak tylko w nielicznych przypadkach pomiędzy osadami deltowymi i dennymi. Osady tylko z około połowy badanych zbiorników można by wykorzystać do prac na gruntach rolniczych lub leśnych, przeznaczenie pozostałych to tereny przemysłowe z wyjątkiem dwóch przypadków osadów silnie zanieczyszczonych (osady deltowe ze zbiornika Żabie Doły oraz osady denne ze stawu w dolinie Mitręgi). Zawartość ołowiu we wszystkich próbkach przekraczała naturalne poziomy w litosferze, co świadczy o jego antropogenezie. Ołów jest mało mobilny w glebach, a w środowisku wodnym bywa często całkowicie zaadsorbowany w osadach. Należy jednak pamiętać o jego silnej toksyczności dla organizmów żywych [15].

Występowanie cynku charakteryzowało podobieństwo z ołowiem, tj. duże zróżnicowanie zawartości (od 116 do 3610 ppm Zn), przekraczających naturalne poziomy w skałach i glebach. W większości przypadków wydobyte osady mogłyby zostać użyte tylko na terenach przemysłowych, a aż w 7 przypadkach ich wykorzystanie do prac ziemnych jest niemożliwe. Tak duże zanieczyszczenie cynkiem wynika z górnictwa i przetwórstwa tego metalu w regionie górnośląskim. Stwierdzone stężenia są niepokojące w świetle faktu, że cynk jest metalem ruchliwym w środowisku - przykładowo stopień jego naturalnej kumulacji w glebach użytkowanych rolniczo wynosi zaledwie 1,5 ppm w okresie 10 lat [9].

Wnioski

1. Zbiorniki wodne regionu górnośląskiego wyróżnia występowanie pokryw osadów wyściełających ich misy, formowanych w dużej mierze pod wpływem czynników antropogennych.

2. Występowanie pierwiastków śladowych w osadach jest wyraźnie zróżnicowane pomiędzy zbiornikami, natomiast mało zróżnicowane w obrębie mis poszczególnych zbiorników.
3. Osady badanych zbiorników są silnie zanieczyszczone barem, kadmem, ołowiem i cynkiem, zaś stężenia arsenu, kobaltu, chromu, miedzi i niklu zazwyczaj odpowiadają naturalnym zawartościom w litosferze i środowisku glebowym.
4. Pod kątem występowania pierwiastków śladowych osady wydobyte z badanych zbiorników mogą być wykorzystywane do prac ziemnych w najlepszym razie na terenach o charakterze przemysłowym, a części z nich zupełnie nie można wykorzystać.
5. Użytkowanie osadów do prac ziemnych na terenach rolniczych, leśnych lub objętych ochroną wymagałoby ich przetworzenia w celu obniżenia zanieczyszczenia pierwiastkami śladowymi.

Literatura

- [1] Rutkowski J. Osady jezior w Polsce - charakterystyka i stan rozpoznania, metodyka badań, propozycje. Stud Lim et Tel. 2007;1(1):17-24.
- [2] Yang H, Rose N. Trace element pollution records in some UK lake sediments, their history, influence factors and regional differences. Environ Int. 2005;31:63-75. DOI: 10.1016/j.envint.2004.06.010.
- [3] Rzętała M. Funkcjonowanie zbiorników wodnych oraz przebieg procesów limnicznych w warunkach zróżnicowanej antropopresji na przykładzie regionu górnośląskiego. Katowice: Wyd Uniwersytetu Śląskiego; 2008.
- [4] Rzętała M, Jaguś A. New lake district in Europe: origin and hydrochemical characteristics. Water Environ J. 2012;26:108-117. DOI: 10.1111/j.1747-6593.2011.00269.x.
- [5] Jaguś A, Rzętała M. Influence of agricultural anthropopression on water quality of the dam reservoirs. Ecol Chem Eng S. 2011;18:359-367.
- [6] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. DzU 2002, Nr 165, poz. 1359.
- [7] Rzętała MA. Procesy brzegowe i osady dennie wybranych zbiorników wodnych w warunkach zróżnicowanej antropopresji (na przykładzie Wyżyny Śląskiej i jej obrzeży). Katowice: Wyd Uniwersytetu Śląskiego; 2003.
- [8] Rzętała MA, Machowski R, Rzętała M. Sedymencja w strefie kontaktu wód rzecznych i jeziornych na przykładzie zbiorników wodnych regionu górnośląskiego. Sosnowiec: Wydział Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego; 2009.
- [9] Kabata-Pendias A, Pendias H. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1999.
- [10] Száková J, Tlustoš P, Goessler W, Frková Z, Najmanová J. Mobility of arsenic and its compounds in soil and soil solution: the effect of soil pretreatment and extraction methods. J Hazard Mater. 2009;172:1244-1251. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.143.
- [11] Zhang HZ, Li H, Wang Z, Zhou LD. Accumulation characteristics of copper and cadmium in greenhouse vegetable soils in Tongzhou District of Beijing. Procedia Environ Sci. 2011;10:289-294. DOI: 10.1016/j.proenv.2011.09.047.
- [12] Díaz Rizo O, Coto Hernández I, Arado López JO, Díaz Arado O, López Pino N, D'Alessandro Rodríguez K. Chromium, cobalt and nickel contents in urban soils of Moa, Northeastern Cuba. Bull Environ Contam Toxicol. 2011;86:189-193. DOI: 10.1007/s00128-010-0173-z.
- [13] Kyllönen K, Karlsson V, Ruoho-Airola T. Trace element deposition and trends during a ten year period in Finland. Sci Total Environ. 2009;407:2260-2269. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.11.045.
- [14] Gunkel P, Roth E, Fabre B. Copper distribution in chemical soil fractions and relationships with maize crop yield. Environ Chem Lett. 2003;1:92-97. DOI: 10.1007/s10311-002-0003-6.
- [15] Johnson FM. The genetic effects of environmental lead. Mutat Res. 1998;410:123-140. DOI: 10.1016/S1383-5742(97)00032-X.

ASSESSMENT OF SEDIMENT CONTAMINATION IN WATER RESERVOIRS IN THE ASPECT OF LAND USE

¹ Institute of Environmental Protection and Engineering, University of Bielsko-Biala

² Faculty of Earth Sciences, University of Silesia, Sosnowiec

Abstract: Formation of sediments in basins of water reservoirs is an unfavourable aspect, because it is related to siltation and increased fertility of water. Sediments may also be the environment for accumulation of microcontaminants. The aim of the research was to determine the possibility to use the sediments in earthworks, depending on the degree of their contamination. The research included studies of delta and bottom sediments in selected reservoirs of the Upper Silesian region. Concentrations of trace metals (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) were determined, according to legal regulations regarding the conditions for permitted use of sediments. The research showed a large degree of contamination of sediments, particularly with barium, cadmium, lead and zinc. Concentrations of these metals often allowed for the use of sediments only in industrial areas, and in some cases even industrial use would be forbidden. Considering the contents of cobalt and nickel (relatively low concentrations), some of the analysed sediments could be used in all kinds of land, including legally protected areas. Contamination with chromium and copper generally disqualified the sediments from use in protected areas, but it would be possible to use them in agricultural and forested land. The degree of sediment contamination reflected anthropogenic impact on a given reservoir, which generally was significant in the research area. Therefore, the potential use of sediments from water reservoirs in the Upper Silesian region is largely limited.

Keywords: Upper Silesian region, water reservoir, delta sediments, bottom sediments, land contamination

Katarzyna M. JAROMIN-GLEŃ¹ i Grzegorz ŁAGÓD¹

SPRAWNOŚĆ USUWANIA WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ ZE ŚCIEKÓW MIEJSKICH W LABORATORYJNYM BIOREAKTORZE TYPU SBR

EFFICIENCY OF SELECTED POLLUTION REMOVING FROM MUNICIPAL WASTEWATER IN THE LABORATORY BIOREACTOR SBR TYPE

Abstrakt: W pracy zamieszczone zostały informacje dotyczące technologii sekwencyjnych reaktorów porcjowych SBR wraz z opisem procesów zachodzących w komorach reaktorów tego typu oraz charakterystyką faz cyklu ich pracy. Opracowanie zawiera opis harmonogramu pracy reaktora laboratoryjnego w poszczególnych fazach cyklu, a także wyniki badań wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń: chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT), zawiesiny ogólnej oraz ogólnego węgla organicznego (OWO), które były analizowane podczas trwania eksperymentu. Niniejsze opracowanie porusza również problem wpływu wielkości ładunku wprowadzanego do komory reaktora SBR (każdego z analizowanych wskaźników) na sprawność procesu oczyszczania ścieków. Z prowadzonych badań wynika, iż stopień oczyszczenia ścieków w reaktorze typu SBR jest na zadowalającym poziomie, o czym świadczą uzyskane wartości stężeń i ładunków zanieczyszczeń w odpływie z komory. Średnie wartości sprawności usuwania zanieczyszczeń kształtowały się na następujących poziomach: ChZT - 94%, OWO - 95%, podobnie zawiesina ogólna - 95%.

Słowa kluczowe: reaktor typu SBR, ścieki komunalne, sprawność procesu oczyszczania ścieków, ChZT, OWO, zawiesina ogólna

Wprowadzenie

Oczyszczanie ścieków metodą biologiczną można prowadzić, używając technologii wykorzystującej do tego celu sekwencyjne reaktory porcjowe (ang. *SBR - Sequential Batch Reactor*). Układ biologicznego oczyszczania ścieków w reaktorach SBR jako pierwszy bazował na procesach realizowanych przez zgrupowania organizmów osadu czynnego. Reaktory porcjowe typu SBR stosowane były w Anglii, począwszy od 1914 roku, gdzie technologię tę wprowadzili Ardern i Lockett, zaś większą popularność zyskały w świecie około 1920 roku [1]. Jednak ze względu na pojawienie się konkurencyjnej technologii - układów przepływowych, na dość długi okres czasu reaktory typu SBR zostały wyparte z szerszego użycia w skali technicznej.

System SBR wywodzi się od udoskonalonego układu oczyszczania ścieków z wykorzystaniem rowów cyrkulacyjnych z pracą okresową. W reaktorach tego typu możliwe jest oczyszczanie ścieków zarówno komunalnych, jak i przemysłowych. Sposób prowadzenia procesów zależy od harmonogramu cyklu pracy reaktora, czyli czasu trwania poszczególnych faz cyklu, oraz rodzaju proponowanych faz pracy reaktora. Jest to sposób oczyszczania ścieków szczególnie polecany w przypadku oczyszczalni o małym natężeniu dopływu ścieków ze względu na szerokie możliwości sterowania warunkami tlenowo/beztlenowymi. Harmonogram pracy poprawnie dobrany do rodzaju i charakterystyki ścieków przyczynia się do uzyskiwania wysokich efektów zintegrowanego usuwania związków węgla, azotu i fosforu [2-5].

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 81 538 43 22, email: k.m.jaromin@gmail.com

Charakterystyczną cechą oczyszczania ścieków w reaktorach typu SBR są następujące po sobie cyklicznie fazy pracy. Cykl pracy reaktora może trwać 12, 10, 8 lub 6 godzin w zależności od specyfiki składu ścieków oraz od wymaganych czasów trwania poszczególnych faz oczyszczania. Wyróżnia się następujące fazy pracy reaktorów SBR: napełnianie, mieszanie, natlenianie, sedymentację, dekantację oraz opcjonalnie fazę martwą [6-8].

Zwykle na początku pracy reaktora w komorze znajduje się osad czynny oraz woda nadosadowa z poprzedniego cyklu. Jeśli taka sytuacja nie występuje (zawsze podczas rozruchu reaktora), wówczas do komory SBR-a wprowadza się osad czynny oraz ścieki, które przy użyciu odpowiedniego układu poddawane są mieszanii podobnie jak w przypadku pracy w warunkach standardowych [7, 9].

W związku ze specyfiką pracy reaktorów typu SBR w systemie oczyszczania nie występuje osadnik wtórny, zaś jego funkcję spełnia komora reaktora w czasie trwania faz sedymentacji i dekantacji. Ważny w tej technologii jest fakt, iż w układzie nie występuje rozróżnienie na system recyrkulacji zewnętrznej i wewnętrznej, gdyż problem recyrkulacji rozwiązany został za pomocą pozostawiania w komorze po fazie dekantacji właściwej ilości osadu czynnego [10].

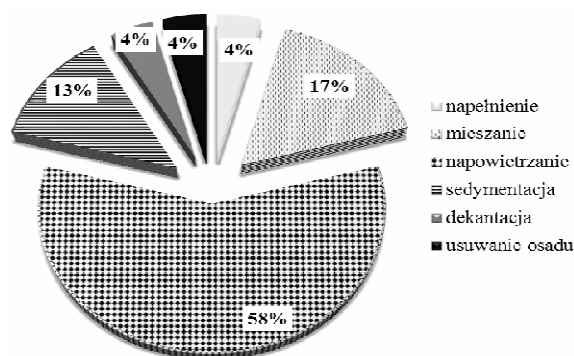
Materiał i metody

Badania prowadzono na ściekach i osadzie czynnym pochodzących z oczyszczalni ścieków „Hajdów” w Lublinie. Proces oczyszczania prowadzono w sekwencyjnym reaktorze porcjowym typu SBR w skali laboratoryjnej. Laboratoryjna instalacja tworząca reaktor typu SBR składa się z następujących elementów: komora reaktora, system mieszania, system napowietrzania, system stabilizacji temperatury.

Komorę reaktora stanowi szklany pojemnik z wylewem o objętości 10 dm^3 oraz z oznaczoną skalą do 8 dm^3 o całkowitej wysokości $h = 0,35 \text{ m}$ oraz średnicy zewnętrznej $d = 0,217 \text{ m}$. Na układ mieszający składają się silniki mechaniczne oraz mieszadła mechaniczne. System napowietrzający zbudowany jest z dyfuzorów, przewodów rozprowadzających oraz dmuchaw membranowych. Z kolei stabilizację temperatury zapewnia urządzenie ogrzewająco-chłodzące wraz z blokiem wymiennikowym zanurzonym w łaźni wodnej. Łaźnia jest termicznie izolowana za pomocą wełny mineralnej w celu łatwiejszego i energooszczędnego utrzymania zadanej wartości temperatury.

We wstępnej fazie eksperymentu mieszanie wprowadzaną do komory bioreakcji stanowił osad czynny w ilości 3 dm^3 , $2,5 \text{ dm}^3$ ścieków po oczyszczaniu biologicznym pobranych na wylocie z osadnika wtórnego oraz $2,5 \text{ dm}^3$ ścieków surowych pobranych z osadnika wstępnego. W kolejnych cyklach w fazie dekantacji odprowadzano $2,5 \text{ dm}^3$ ścieków oczyszczonych, a komorę reaktora uzupełniano w fazie napełniania kolejną porcją ścieków surowych o objętości $2,5 \text{ dm}^3$. Eksperyment prowadzono w ciągu 17 cykli pracy reaktora.

Cykl badań tożsamy z cyklem pracy bioreaktora trwał 12 godzin (rys. 1), składały się na niego kolejno fazy: napełniania (0,5 h), mieszania (2 h), natleniania (7 h), sedymentacji (1,5 h), dekantacji (0,5 h) oraz faza martwa (0,5 h). Podczas fazy martwej pobierane były próbki osadu i oczyszczonych ścieków do analizy, zaś sam bioreaktor przygotowywany był do kolejnego cyklu pracy.



Rys. 1. Harmonogram pracy reaktora typu SBR

Fig. 1. The agenda of SBR reactor cycle work

Ze względu na fakt, iż w bioreaktorze następował proces zintegrowanego usuwania węgla, azotu i fosforu, za najistotniejszą fazę uznano napowietzanie, pozwalające na uzyskanie warunków optymalnych do prowadzenia procesów nitrifikacji oraz defosfatacji. Stąd też faza napowietzania stanowi 58% całego czasu pracy reaktora. Wyboru cyklu 12-godzinnego dokonano na podstawie pozycji literaturowych [6, 11, 12].

Prezentowane w pracy badania obejmowały wyznaczanie podstawowych charakterystyk jakościowych ścieków zarówno przed, jak i po procesie oczyszczania w laboratoryjnym reaktorze typu SBR. Były to następujące wskaźniki zanieczyszczeń: zawiesina ogólna, chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT), ogólny węgiel organiczny (OWO) stężenie i saturacja O_2 , pH oraz zawartość suchej masy w osadzie.

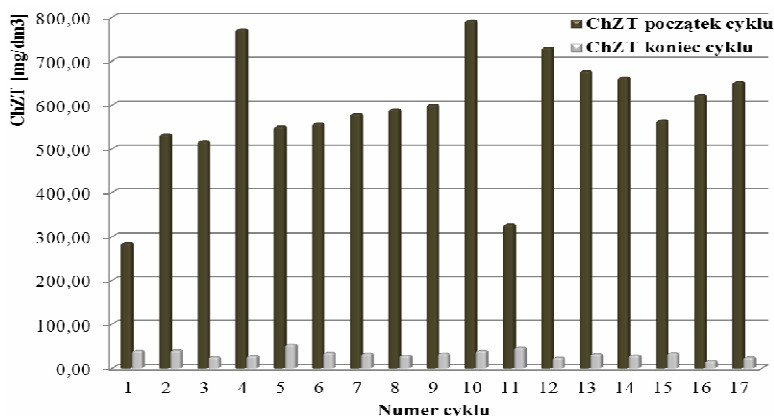
Pomiary zawiesiny ogólnej oraz ChZT w ściekach przeprowadzono za pomocą spektrofotometru HACH DR2800 firmy HACH-Lange. Spektrofotometr ten jest urządzeniem stosowanym do pomiaru absorpcji, emisji lub odbicia światła. Urządzenia tego typu są szeroko wykorzystywane w analityce chemicznej i umożliwiają pomiar zawartości badanych substancji w cieczach (ścieki, woda) w zależności od długości fali oraz użytych reagentów [13, 14]. Analiza przeprowadzona została na podstawie metodyki opracowanej przez firmę HACH-Lange, zamieszczonej wraz z testami kuwetowymi.

Analizy OWO wykonywane były z wykorzystaniem automatycznego analizatora węgla TOC-5050A firmy SHIMADZU współpracującego z dedykowanymi modułami wspomagającymi, takimi jak: SSM 5000A Solid Sample Module oraz ASI 5000A Autosampler. Zasada działania urządzenia TOC-5050A oparta jest na spalaniu związków organicznych w wysokich temperaturach (650-1200°C), prowadzącym do uzyskania CO_2 , którego ilość jest oznaczana i podawana jako wynik pomiarów.

Na podstawie uzyskanych wartości stężeń wykonano obliczenia ładunków wskaźników zanieczyszczeń jako iloczyn stężenia i objętości ścieków surowych. Dodatkowo wyznaczono sprawność kolejnych cykli oczyszczania jako iloczyn różnicy wartości stężeń na dopływie i odpływie reaktora w stosunku do stężenia zanieczyszczeń w dopływie do komory reaktora.

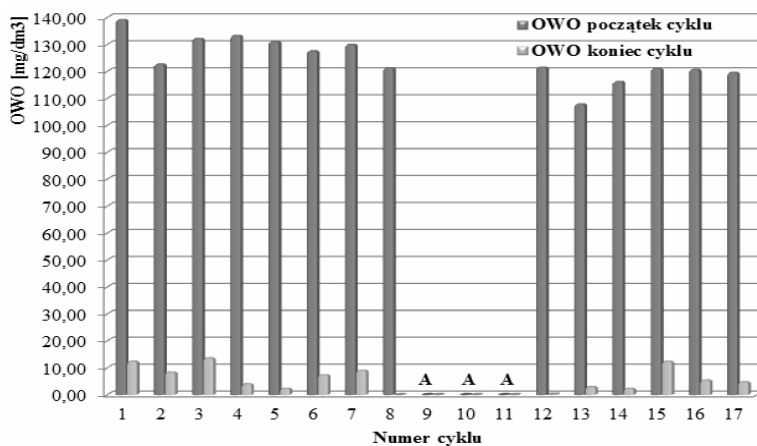
Wyniki i dyskusja

Na rysunkach 2 i 3 przedstawione zostały analizowane wskaźniki zanieczyszczeń - ChZT i OWO. Opracowane zostało także zestawienie wartości ładunków zanieczyszczeń do obliczonych sprawności ich oczyszczania w kolejnych cyklach (rys. 4).



Rys. 2. Wartości ChZT na początku i końcu każdego cyklu pracy reaktora SBR

Fig. 2. Concentration of COD measured on the beginning and end every cycle of SBR reactor

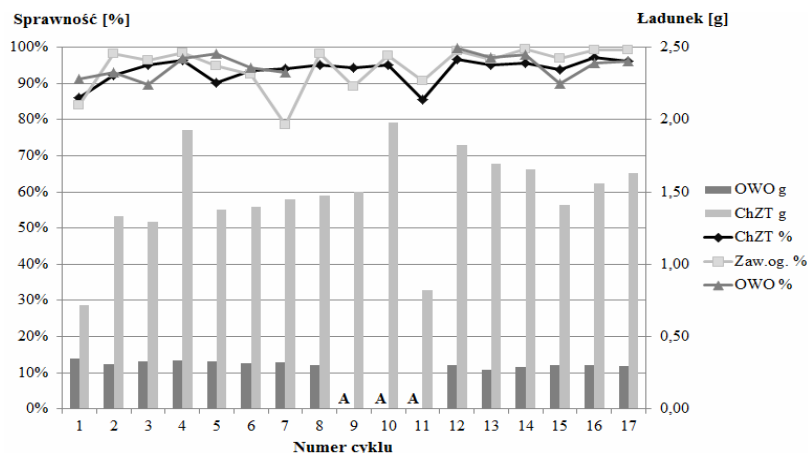


Rys. 3. Wartości OWO na początku i końcu każdego cyklu pracy reaktora SBR, A - awaria urządzenia pomiarowego

Fig. 3. Concentration of TOC measured on the beginning and end every cycle of SBR reactor, A - damage of the measuring device

Analiza przedstawionego na rysunkach 2 i 3 zestawienia wykresów wartości stężenia zanieczyszczeń ścieków miejskich pokazuje wyraźnie, iż proces oczyszczania w komorze reaktora SBR jest wysokosprawny.

Zauważono, iż badany bioreaktor laboratoryjny oczyszcza ścieki z substancji zanieczyszczających wyrażanych jako ChZT w sposób efektywny, gdyż średnia sprawność wynosiła 94%, maksymalna 97%, natomiast minimalna 85%. W przypadku OWO sprawność usuwania była na poziomie średnio 95%. Świadczyć to może o bardzo dobrej pracy osadu czynnego w zakresie usuwania związków węgla ze ścieków miejskich.



Rys. 4. Sprawność usuwania ChZT, zaw. og. i OWO na tle ładunku ChZT i OWO doprowadzanego do reaktora, A - awaria urządzenia pomiarowego

Fig. 4. Purification efficiency COD, TSS and TOC on the load background of COD and TOC, A - damage of the measuring device

Analizę wpływu obciążenia osadu ładunkami zanieczyszczeń na sprawność procesu oczyszczania przeprowadzono na podstawie danych przedstawionych powyżej (rys. 4), dodatkowo wykonano obliczenia współczynnika korelacji analizowanych wartości. Odnotowano współczynnik korelacji wprowadzanego ładunku ChZT do sprawności jego usunięcia na poziomie 0,86, do sprawności usuwania OWO 0,68 oraz do sprawności usuwania zawiesiny ogólnej 0,55. Nie odnotowano współczynników wskazujących na korelację silną dodatnią/ujemną w przypadku rozpatrywania ładunku OWO.

Podsumowanie

Reaktory typu SBR dają możliwość wysokosprawnego, biologicznego oczyszczania ścieków przy wykorzystaniu mikroorganizmów osadu czynnego jako czynnika procesowego. Zaplanowany harmonogram pracy reaktora, uwzględniający 12-godzinny cykl eksperymentu, pozwala usunąć zanieczyszczenia na zadowalającym poziomie, jednak należy sprawdzić inne harmonogramy w celu osiągnięcia najlepszej jakości ścieków oczyszczonych. Podczas procesu oczyszczania wartość wskaźnika ChZT zmniejszała się ze średnio 790 mg/dm^3 (w dopływie) do zaledwie około 35 mg/dm^3 (w odpływie) przy dopuszczalnej wartości dla 100 000 RLM wynoszącej 125 mg/dm^3 [15]. Poziom oczyszczania wyrażony jako zawiesina ogólna podobnie jak ChZT cechował się wysoką sprawnością, gdyż ze średnio 175 mg/dm^3 następowało obniżenie wartości tego wskaźnika

do poziomu $7,5 \text{ mg/dm}^3$ przy wymaganych 35 mg/dm^3 [15]. Ponadto zauważono wpływ wielkości wprowadzanego ładunku zanieczyszczenia wyrażanego jako ChZT na sprawność usuwania ChZT i OWO (współczynnik korelacji odpowiednio na poziomie 0,86 i 0,68), oraz wpływ ładunku zawiesiny ogólnej na sprawność jej usuwania - korelacja słaba 0,49.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2012-2014 jako projekt badawczy w ramach programu pod nazwą „Diamantowy Grant”.

Literatura

- [1] Dymaczewski Z, Oleszkiewicz JA, Sozański M. Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków. Poznań: Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych; 1997.
- [2] EPA 625/R-00/008. On site Wastewater Treatment Systems Manual: Sequencing Batch Reactor Systems, 238-242.
- [3] Ibrahim G, Abasaeed AE. Modeling of sequencing batch reactors. *Water Res.* 1995;29(7):1761-1766. DOI: 10.1016/0043-1354(94)00317-Z.
- [4] Piaskowski K. The influence of operating parameters on biogenic compounds removal in the laboratory sequencing batch reactors. *Ann Set Environ Protect.* 2003;5:221-237.
- [5] Tavares de Sousa J, Gomes Miná V., Silva Lopes W., Duarte Leite V, Ferreira de Oliveira M. Treatment of wastewater using a sequencing batch reactor. *Environ Technol.* 2013;34(8):1035-1042. DOI: 10.1080/09593330.2012.733419.
- [6] Belia E, Smith PG. The bioaugmentation of sequencing batch reactor sludges for biological phosphorus removal. *Wat Sci Technol.* 1997;35(1):19-26.
- [7] Fernandes H, Jungles MK, Hoffmann H, Antonio RV, Costa RHR. Full-scale sequencing batch reactor (SBR) for domestic wastewater: Performance and diversity of microbial communities. *Biores Technol.* 2013;132:262-268. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.01.027.
- [8] Rim YT, Yang HJ, Yoon CH, Seo JB, Ryu JR, Shin EB. A full-scale test of a biological nutrients removal system using the SBR activated sludge process. *Wat Sci Technol.* 1997;35(1):241-247. DOI: 10.1016/S0273-1223(96)00902-X.
- [9] Kauser J, Shamia H, Tariq A. Activated sludge and other suspended culture processes. *Wat Environ Res.* 2012;84(10):1029-1080. DOI: 10.2175/106143012X13407275694798.
- [10] Heidrich Z. Zastosowanie reaktorów sekwencyjnych w oczyszczaniu ścieków. *Przegl Komunalny.* 2004;35(7):35-38.
- [11] Franta JR., Wilderer PA. Biological treatment of papermill wastewater by sequencing batch reactor technology to reduce residual organics. *Wat Sci Technol.* 1997;35(1):129-136. DOI: 10.1016/S0273-1223(96)00888-8.
- [12] Umble AK, Ketchum LH. A strategy for coupling municipal wastewater treatment using the Sequencing Batch Reactor with effluent nutrient recovery through aquaculture. *Wat Sci Technol.* 1997;35(1):177-184. DOI: 10.1016/S0273-1223(96)00894-3.
- [13] Marczenko Z, Balcerzak M. Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1998.
- [14] Namieśnik J, Jamrógiewicz Z, red. Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska, Warszawa: Wyd Naukowo-Techniczne; 1998.
- [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 (DzU 2006.137.984 z późn. zm.).

EFFICIENCY OF MUNICIPAL SEWAGE PURIFICATION WITH SELECTED POLLUTION INDICATORS IN THE LABORATORY SBR REACTOR

Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: In the subsequent section of the proposed paper, the technology of sequencing batch reactors (SBR) is discussed, including based processes which take places in SBR reactor and characteristics of the SBR operation cycle. This elaboration contains also the result, of sewage quality measurements such as: chemical oxygen demand (COD), the total suspended solid (TSS) and total organic carbon (TOC) which were analyzed during the experiment. Elaboration also addresses the issues of load variation in influent to chamber of SBR reactor on purification efficiency and contains calculations of activated sludge load and the relation between it and purification efficiency.

Keywords: SBR reactors, municipal sewage, purification efficiency, COD, TOC, TSS

Anna KRYSA¹ i Dariusz ROPEK¹

PATOGENICZNOŚĆ WYBRANYCH SZCZEPÓW GRZYBA *METARHIZIUM ANISOPLIAE* WOBEC STONKI ZIEMNIACZANEJ (*LEPTINOTARSA DECEMLINEATA*)

PATHOGENICITY OF SELECTED STRAINS OF FUNGUS *METARHIZIUM* *ANISOPLIAE* USED AGAINST COLORADO POTATO BEETLE (*LEPTINOTARSA DECEMLINEATA*)

Abstrakt: Celem badań było określenie możliwości wykorzystania wybranych szczepów grzyba owadobójczego *Metarhizium anisopliae* do zwalczania stonki ziemniaczanej. Uzyskane wyniki wskazują, że badane szczepy *M. anisopliae* charakteryzują się stosunkowo niewielką patogenicznością w stosunku do larw i imago stonki ziemniaczanej. Najbardziej odporne na działanie badanych szczepów okazało się stadium larwalne L₃ oraz osobniki dorosłe stonki. Do szczepów, które mogą być wykorzystane do zwalczania stadiów larwalnych i imago stonki, zaliczono dwa szczepy, które izolowano z gleb pola uprawnego w miejscowości Gdów i Łosice.

Słowa kluczowe: stonka ziemniaczana, *Metarhizium anisopliae*, patogeniczność

Wprowadzenie

Na redukcję plonu ziemniaków duży wpływ ma występowanie szkodników i infekcji grzybowych niszczących powierzchnię asymilacyjną roślin ziemniaka. Straty, które powodują szkodniki w uprawie ziemniaka, mogą sięgać nawet kilkudziesięciu procent [1]. Jednym z najgroźniejszych szkodników w uprawie ziemniaka w Polsce jest stonka ziemniaczana (*Leptinotarsa decemlineata*), której liczebność praktycznie corocznie na wielu powierzchniach uprawy ziemniaka przekracza próg ekonomicznej szkodliwości. Stonka ziemniaczana ze względu na geograficzne pochodzenie jest owadem ciepłolubnym, a nasilenie jej występowania i dynamika rozmnażania zależą od stanu pogody (przede wszystkim od opadów i temperatury otoczenia) w danym sezonie wegetacyjnym [2]. W ochronie roślin, w tym ziemniaka, dominują dwie tendencje: skutecznego zwalczania szkodnika oraz ochrony środowiska naturalnego i zdrowia człowieka [2]. W większości przypadków do ochrony upraw ziemniaka przed stonką stosuje się chemiczne insektycydy, a wykorzystanie biopreparatów jest ograniczone [3].

W Polsce od dawna podejmuje się próby wykorzystania wrogów naturalnych stonki w praktyce rolniczej. Grzyby owadobójcze wykorzystywane były do zwalczania różnych szkodliwych owadów, a przede wszystkim do zwalczania szkodników roślin warzywniczych i sadowniczych [4]. Doświadczenia takie, przeprowadzone już w latach 50., wykazały duże znaczenie grzybów entomopatogenicznych w ograniczeniu liczebności populacji stonki ziemniaczanej [2, 5]. Jednym z gatunków, który znalazł zastosowanie w zwalczaniu stonki, jest grzyb *Beauveria bassiana* [6-8]. Poszczególne szczepy grzybów owadobójczych mogą różnić się znacznie patogenicznością względem poszczególnych szkodników [9]. Dlatego tak ważne jest prawidłowe dobranie

¹ Katedra Ochrony Środowiska Rolniczego, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie, al. A. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków, tel. 12 662 44 00, fax 12 633 62 45, email: krysaania@gmail.com

odpowiedniego szczepu, który będzie najbardziej patogeniczny względem danego szkodnika i jego poszczególnych stadiów rozwojowych. Bajan i Kmitowa [10] wskazują, że największą patogeniczność wobec owadów testowych wykazują szczepy wyizolowane na terenie Polski [11, 12].

Celem projektu było określenie patogeniczności wybranych szczepów grzyba owadobójczego *Metarhizium anisopliae* wobec larw i osobników dorosłych stonki ziemniaczanej. Badania te mogą być przydatne w opracowaniu biopreparatu do zwalczania stonki ziemniaczanej w warunkach polowych.

Materiał i metody badań

W doświadczeniu oceniana była patogeniczność wybranych szczepów grzyba owadobójczego *M. anisopliae*, które izolowano z gleby za pomocą metody owadów pułapkowych. Do badań wykorzystano trzy szczepy grzyba owadobójczego *M. anisopliae*, oznaczone następującymi symbolami: **A** - PN0/0 izolowany z gleby zadrzewień śródpolnych na larwy *Tenebrio molitor* - miejscowość Gdów (woj. małopolskie), **B** - PN3/1 izolowany z gleby pola uprawnego na larwy *Tenebrio molitor* - miejscowość Gdów (woj. małopolskie), **C** - AP032 izolowany z gleby pola uprawnego na larwy *Galleria mellonella* - miejscowość Łosice (woj. mazowieckie).

Chrząszcze i larwy stonki ziemniaczanej zostały zebrane na poletkach, na których uprawiano ziemniaki. Wybrane szczepy grzyba owadobójczego *M. anisopliae* były hodowane na zmodyfikowanym podłożu glukozowo-ziemniaczanym, następnie została z nich sporządzona zawiesina zarodników. Stężenie zarodników w zawiesinie zostało określone za pomocą komory Bürkera [13]. Przed przeprowadzeniem doświadczenia skontrolowano zdolność do kiełkowania zarodników tych szczepów. Patogeniczność grzyba określono wobec trzech stadiów larwalnych (L_2 , L_3 , L_4) oraz wobec imago stonki ziemniaczanej. W szalkach Petriego, wyłożonych bibułą filtracyjną, zostało umieszczonych 10 osobników odpowiedniego stadium rozwojowego owada. Larwy i chrząszcze stonki ziemniaczanej były skarmiane codziennie świeżymi liśćmi ziemniaka, skropionymi 1 cm^3 zawiesiny zarodników na ok. 5 g pokarmu. Wyjściowe stężenie zarodników grzyba wynosiło $4,87 \times 10^7$ w 1 cm^3 . Larwy i imago opryskiwane były następującymi dawkami zarodników: 1 - brak rozcieńczenia zawiesiny, 2 - 10-krotne rozcieńczenie, 3 - 100-krotne rozcieńczenie. W kontroli do opryskiwania owadów testowych zastosowano wodę destylowaną. Doświadczenie przeprowadzono w trzech powtórzeniach. Codziennie sprawdzano śmiertelność owadów testowych. Szalki przetrzymywano w temperaturze 21°C przez okres 28 dni. W wynikach podano śmiertelność owadów testowych skorygowaną o ich naturalną śmiertelność. Wyniki zostały poddane analizie statystycznej przy użyciu programu Statistica 10.0 PL. W szczegółowych porównaniach średnich wykorzystano testy NIR Tukeya lub jednorodności wariancji Browna-Forsythe'a, zakładając poziom istotności $p < 0,05$.

Wyniki i ich omówienie

Zdolność do kiełkowania wybranych szczepów grzyba owadobójczego *M. anisopliae* wahała się od 89% dla szczepu A do niespełna 93% dla szczepu C (tab. 1). Z analizy

Szczep grzyba	Dawka zarodników	Śmiertelność poszczególnych stadiów rozwojowych [%]				
		Dzień obserwacji				
		2	4	6	8	10
Stadium larwalne L ₂						
A*	1**	3,3	23,3	33,3	50,0	63,3
	2	30,0	30,0	30,0	33,3	40,0
	3	26,7	33,3	43,3	43,3	43,3
B	1	26,7	43,3	46,7	53,3	53,3
	2	3,3	6,7	16,7	26,7	36,7
	3	0,0	10,0	16,7	20,0	23,3
C	1	13,3	16,7	40,0	40,0	46,7
	2	23,3	26,7	33,3	43,3	43,3
	3	16,7	20,0	33,3	40,0	40,0
NIR(0,05) = 3,62						

Szczep grzyba	Dawka zarodników	Śmiertelność poszczególnych stadiów rozwojowych [%]				
		Dzień obserwacji				
		2	4	6	8	10
Stadium larwalne L ₃						
A	1	0,0	3,3	3,3	10,0	20,0
	2	0,0	3,3	3,3	6,7	6,7
	3	0,0	3,3	3,3	3,3	3,3
B	1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	2	0,0	0,0	0,0	10,0	13,3
	3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C	1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	2	6,7	6,7	10,0	13,3	20,0
	3	6,7	16,7	13,3	16,7	23,3
NIR (0,05) = 6,87						
Stadium larwalne L ₄						
A	1	0,0	30,0	43,3	43,3	43,3
	2	0,0	0,0	0,0	3,3	3,3
	3	20,0	20,0	20,0	20,0	26,7
B	1	23,3	23,3	33,3	33,3	33,3
	2	16,3	16,3	16,3	20,0	23,3
	3	26,7	26,7	33,3	33,3	33,3
C	1	20,0	20,0	46,7	46,7	46,7
	2	26,7	26,7	36,7	43,3	43,3
	3	23,3	23,3	33,3	36,7	36,7
NIR (0,05) = 3,07						
Imago						
A	1	0,0	0,0	0,0	13,3	20,0
	2	0,0	0,0	0,0	3,3	10,0
	3	0,0	0,0	0,0	0,0	6,7
B	1	56,7	63,3	73,3	73,3	76,7
	2	0,0	3,3	3,3	23,3	23,3
	3	0,0	0,0	0,0	0,0	6,7
C	1	0,0	0,0	0,0	6,7	13,3
	2	0,0	0,0	0,0	3,3	13,3
	3	0,0	0,0	13,3	20,0	30,0
NIR (0,05) = 4,06						

*Szczepy: A - PN0/0, B - PN3/1, C - AP032; **1 - zawiesina wyjściowa ($4,87 \cdot 10^7$ w 1 cm³), 2 - 10-krotne rozcieńczenie, 3 - 100-krotne rozcieńczenie

Najlepsze efekty w przypadku stadium L₄ uzyskano przy zastosowaniu szczepu C niezależnie od zastosowanego stężenia zarodników - po 10 dniach śmiertelność wynosiła od 36,7 do 46,7%. Najbardziej odporne na działanie szczepów grzyba owadobójczego *M. anisopliae* okazały się owady dorosłe. Jedynie w przypadku zastosowania szczepu B odnotowano dużą śmiertelność po 2 dniach, która wynosiła 56,7%. W pozostałych przypadkach pierwsze osobniki ginęły po 4, 6, 8, a nawet 10 dniach. Ogólnie śmiertelność osobników dorosłych nie przekraczała 30% po 10 dniach obserwacji, z wyjątkiem wysokiej patogeniczności szczepu B - śmiertelność osobników dorosłych wynosiła w tym przypadku ponad 76%. Zwiększenie zastosowanej dawki zarodników powodowało zwiększenie śmiertelności owadów testowych.

Uzyskane wyniki wskazują, że badane szczepy *M. anisopliae* mogą mieć zastosowanie do zwalczania stonki ziemniaczanej. Larwy pokolenia L₂ i L₄ są najbardziej wrażliwe na

działanie szczepów A i C. Natomiast badane szczepy wykazały się małą skutecznością w stosunku do owadów dorosłych. Wskazuje to na konieczność stosowania grzyba *M. anisopliae*, w momencie kiedy szkodnik ten występuje we wczesnym stadium larwalnym. Istotny jest wybór szczepu, ponieważ poszczególne stadia rozwojowe stonki ziemniaczanej różnią się wrażliwością na szczepy grzyba *M. anisopliae*.

Wnioski

1. Najbardziej wrażliwe na działanie badanych szczepów grzyba owadobójczego *M. anisopliae* są stadia larwalne L₂, a najmniej L₃ i imago.
2. Spośród badanych szczepów *M. anisopliae* najbardziej patogeniczny wobec stadium larwalnego okazał się szczep A, a wobec osobników dorosłych szczep B.
3. Opracowując strategię zwalczania stonki ziemniaczanej za pomocą grzybów owadobójczych, należy wziąć pod uwagę wrażliwość zwalczanego stadium rozwojowego szkodnika na czynnik biologiczny.

Podziękowania

Praca finansowana z dotacji celowej nr tematu 4131/KOŚR/2012 dotyczącej badań naukowych lub prac rozwojowych służących rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich w temacie „Wykorzystanie wybranych szczepów grzyba owadobójczego *Metarhizium anisopliae* do zwalczania stonki ziemniaczanej (*Leptinotarsa decemlineata*)”.

Literatura

- [1] Radcliffe EB, Ragsdale DW, Flanders KL. Management of aphids and leafhoppers. In: Potato Health Management. Randall C. Rowe, editor. USA: St. Paul, Mn: 1993;117-126.
- [2] Sosnowska D, Pruszyński S, Lipa JJ. Ewolucja metod i środków w zwalczaniu stonki ziemniaczanej (*Leptinotarsa decemlineata* Say). Progress in Plant Protection/Postępy w Ochronie Roślin. Poznań: Institute of Plant Protection. 2009;49(2):565-576.
- [3] Kołodziejczyk M, Ropek D, Szmigiel A. Kształtowanie się powierzchni asymilacyjnej roślin ziemniaka oraz składu chemicznego bulw w zależności od metody zwalczania stonki ziemniaczanej. Progress in Plant Protection/Postępy w Ochronie Roślin. Poznań: Institute of Plant Protection. 2010;50(1):477-481.
- [4] Żukowski K, Bajan C. Badania laboratoryjne aktywności szczepów owadobójczego grzyba *Paecilomyces farinosus* w redukcji liczebności prusaków *Blattella germanica* L. Roczni PZH. 1997;48(2):133-138.
- [5] Błońska-Pawlak A. Patogeniczne grzyby stonki ziemniaczanej (*Leptinotarsa decemlineata* Say) z rodzaju *Beauveria*. Roczni Nauk Roln Seria A. 1957;74(2):356-372.
- [6] Bajan C. Od badań szczegółowych do preparatu grzybowego. Biotechnologia. 2000;3(50):58-64.
- [7] Boguś MI. Grzyby patogenne jako źródło insektycydów. Biotechnologia. 2000;3(50):33-46.
- [8] Kołodziejczyk M, Szmigiel A, Ropek D. Production effectiveness of potato protection using selected insecticides for potato beetle control (*Leptinotarsa decemlineata* Say). Acta Sci Pol Agricultura. 2009;8(4):5-14.
- [9] Blom PE, Fleischer SJ. Dynamics in the spatial structure of *Leptinotarsa decemlineata* (Coleoptera: Chrysomelidae). Environmental Entomology 2001;30(2):350-364. DOI: 10.1603/0046-225X-30.2.350.
- [10] Bajan C, Kmitowa K. The effect of entomogenous fungi *Paecilomyces farinosus* (Dicks) Brown et Smith and *Beauveria bassiana* (Bals.) Vuill. on the oviposition by *Leptinotarsa decemlineata* Say females and on the survival of larvae. Ekol Polska. 1972;20:432.
- [11] Hueseth AS, Frost KE, Knutson DL, Wyman JA, Groves RL. Effects of landscape composition and rotation distance on *Leptinotarsa decemlineata* (Coleoptera: Chrysomelidae) abundance in cultivated potato. Environmental Entomology. 2012;41(6):1553-1564. DOI: 10.1603/EN12128.

- [12] Lipa JJ, Śliżyński K. Wskazówki metodyczne i terminologia do wyznaczania średniej dawki śmiertelnej (LD50) w patologii owadów i toksykologii. *Prace Nauk Inst Ochr Roślin*. 1973;15(1):59-82.

PATHOGENICITY OF SELECTED STRAINS OF FUNGUS *METARHIZIUM ANISOPLIAE* USED AGAINST COLORADO POTATO BEETLE (*LEPTINOTARSA DECEMLINEATA*)

Department of Agricultural Environment Protection, University of Agriculture in Krakow

Abstract: The aim of this study was to determine the possibility of using selected strains of the fungus *Metarhizium anisopliae* to control Colorado potato beetle. The results indicate that the tested strains *M. anisopliae* are characterized by relatively low pathogenicity against larvae and adults of Colorado potato beetle. The most resistant to investigated fungus strains was the larval stage L₃ and imago. Two strains that were isolated from soil in Łosice and Gdów can be used to control larvae and imago of *L. decemlineata*.

Keywords: Colorado potato beetle, *Metarhizium anisopliae*, pathogenicity

Grzegorz KUSZA¹

WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNE OSADÓW DENNYCH JEZIORA TURAWSKIEGO

SELECTED MAGNETIC PROPERTIES OF BOTTOM SEDIMENTS FROM THE TURAWA LAKE

Abstrakt: Badaniami objęto osady dennie pobrane z Jeziora Turawskiego, pełniącego funkcję zbiornika retencyjnego. Celem badań było wskazanie miejsc (osadów dennych) potencjalnie zagrożonych ekologicznie, charakteryzujących się nadmierną koncentracją zanieczyszczeń technogennych m.in. metali ciężkich. Pomiary magnetyczne prowadzono z wykorzystaniem miernika podatności magnetycznej MS2 D firmy Bartington. Najwyższe wartości podatności magnetycznej niskopolewej stwierdzono w środkowej części jeziora w profilach oznaczonych symbolem: 12, 26, 31. Jednocześnie odnotowano tu duże zróżnicowanie w rozkładzie pionowym niskopolewej podatności magnetycznej, co świadczy o osadzaniu zanieczyszczeń w trakcie procesu sedymentacji. Przeprowadzone badania dotyczące osadów dennych Jeziora Turawskiego wskazują na przydatność zastosowania szybkich i dokładnych pomiarów magnetycznych jako wstępnego wskaźnika miejsc nagromadzenia zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego ze szczególnym uwzględnieniem źródeł technogennych.

Słowa kluczowe: osady dennie, niskopolewa podatność magnetyczna, zbiornik retencyjny

Wprowadzenie

Badania podatności magnetycznej gleb zostały zapoczątkowane w latach 50. przez Le Borgne'a [1]. Dostrzegł on zjawisko skokowego wzrostu podatności magnetycznej wierzchnich warstw gleby w niektórych rejonach. W następnych latach zaobserwowano również związek pomiędzy wzrostem podatności magnetycznej gleb a procesami glebotwórczymi, charakterem litosfery, zjawiskami klimatycznymi oraz pożarami lasów. We wszystkich tych przypadkach podstawą wzrostu podatności magnetycznej gleb było powstanie drobnych kryształów ferrimagnetycznych tlenków żelaza, takich jak magnetyt i maghemit, w wyniku skomplikowanych procesów pedogenicznych [2]. Pierwsze doniesienie dotyczące wzrostu podatności magnetycznej gleb w wyniku obecności w nich kulistych cząstek magnetycznych pochodzenia antropogenicznego pochodzi z drugiej połowy lat siedemdziesiątych. Badając osady morskie w Zatoce Meksykańskiej, Doyle i in. [3] natrafili na ferrimagnetyki, których źródłem mogły być pyły pochodzące ze spalania paliw stałych. Thompson i Oldfield [4] zaobserwowali znaczny wzrost podatności magnetycznej gleb w zurbanizowanych i przemysłowych regionach północnej Anglii. Jednocześnie antropogeny charakter wzrostu podatności magnetycznej gleb na obszarach oddalonych od dużych źródeł emisji został potwierdzony przez Oldfielda i in. [5] po odkryciu w torfowiskach Finlandii cząstek pochodzących ze spalania paliw. Tym samym potwierdzona została możliwość transgranicznego transportu zanieczyszczeń pyłowych, w tym popiołów lotnych zawierających znaczne ilości cząstek magnetycznych. Jak wykazali Dedik i in. [6] oraz Magiera i in. [7, 8], antropogenne ferrimagnetyki są transportowane do środowiska przyrodniczego poprzez pyły i aerozole. W literaturze

¹ Samodzielna Katedra Ochrony Powierzchni Ziemi, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 22, 45-052 Opole, tel. 77 401 60 01, email: Grzegorz.Kusza@uni.opole.pl

niewiele jest informacji odnośnie do czynników wpływających na powstawanie ferrimagnetyków w różnych procesach przemysłowych. Dotychczas stwierdzono, iż w trakcie spalania węgla mogą zachodzić wysokotemperaturowe przemiany słabo magnetycznych minerałów żelaza, takich jak piryt framboidalny, w magnetyt. Procesy te prowadzą zatem do powstania kulistych cząstek magnetycznych odpowiedzialnych za wzrost podatności magnetycznej popiołów lotnych [9]. Celem niniejszych badań było wskazanie miejsc (osadów dennych) potencjalnie zagrożonych ekologicznie, charakteryzujących się nadmierną koncentracją metali ciężkich. Do badań wykorzystano metodę pomiarów magnetycznych ze szczególnym uwzględnieniem niskopolewej podatności magnetycznej.

Metodyka, obiekt i zakres prac

Badania obejmowały wykonanie pomiarów niskopolewej podatności magnetycznej (κ - low field magnetic susceptibility), oznaczanej jako podatność objętościowa definiowana przez moment magnetyczny przypadający na jednostkę objętości ciała, bezpośrednio w terenie, na świeżo pobranych rdzeniach. Do pomiaru wykorzystano miernik MS 2D firmy Bargtington (Anglia). Badaniami objęto 14 profili o numerach: 12, 16, 22, 24, 26, 28, 30, 31, 37, 40, 43, 44, 46, 52, pobranych z dna Jeziora Turawskiego (rys. 1). Pomiary magnetyczne prowadzono, przykładając miernik MS2D do rozciętej powierzchni rdzenia odwiertu; wykonując pomiary w warstwach o miąższości 1 cm na całej długości profilu (od 0 do 130 cm).



Rys. 1. Lokalizacja punktów pobrania osadów dennych z Jeziora Turawskiego

Fig. 1. Localization of sediment sampling sites in Turawa Lake

Omówienie wyników

W wyniku przeprowadzonych pomiarów badane profile charakteryzowały się dużym zróżnicowaniem ze względu na istniejące wzmocnienie magnetyczne. Najmniejsze wartości niskopolewej podatności magnetycznej odnotowano w profilach nr 28 ($4,67 \times 10^{-5}$ SI) i 44 ($5,20 \times 10^{-5}$ SI). Natomiast maksymalną wartość podatności κ stwierdzono w profilu nr 12 ($56,71 \times 10^{-5}$ SI). W celu pełniejszej analizy badanych profili geologicznych przyporządkowano je w zależności od wielkości wzmocnienia magnetycznego do 4 grup o wartości podatności magnetycznej: podwyższonej, niskiej, bardzo niskiej i jej braku (tab. 1).

Tabela 1

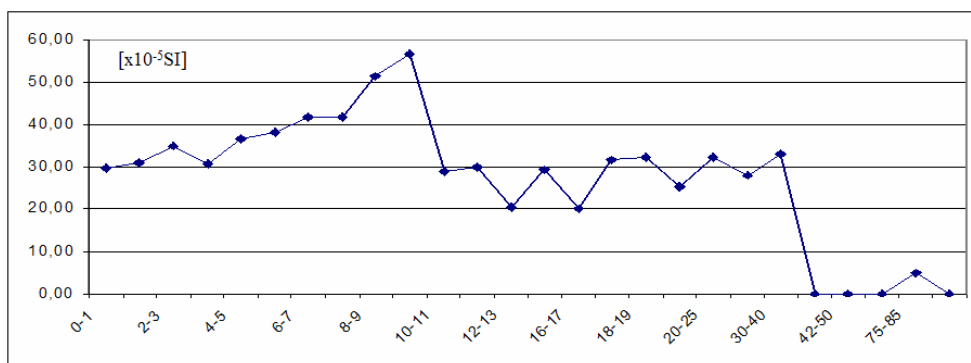
Wzmocnienie magnetyczne osadów dennych wyrażone wartościami podatności magnetycznej

Table 1

Magnetic amplification of bottom sediments expressed in magnetic susceptibility values

Podwyższona	Niska	Bardzo niska	Brak
Podatność magnetyczna [$\times 10^{-5}$ SI]			
> 40	20-40	10-20	< 10

W trzech profilach (12, 26 i 31) odnotowano wartości podatności magnetycznej powyżej 40×10^{-5} SI i zakwalifikowano je do grupy pierwszej o największym wzmocnieniu magnetycznym. Ze względu na profilowe (pionowe) rozmieszczenie ferrimagnetyków pochodzenia antropogennego stwierdzono podobieństwo pomiędzy profilami analizowanymi w tej grupie.

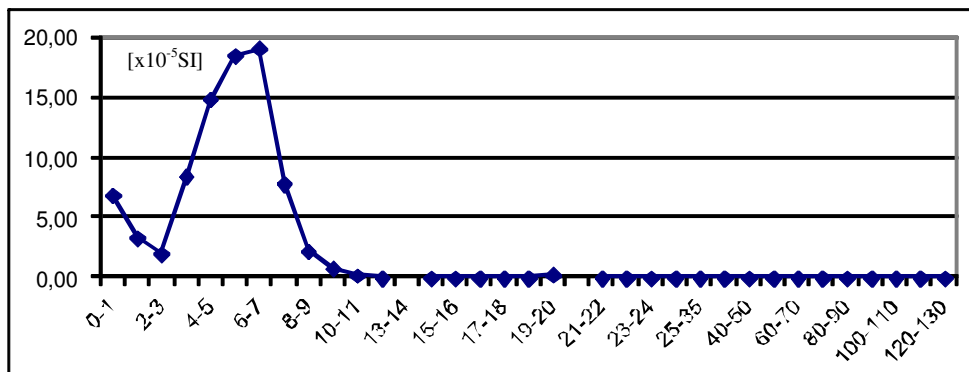


Rys. 2. Rozkład wartości podatności magnetycznej w profilu nr 12

Fig. 2. Distribution of magnetic susceptibility values in the profile no 12

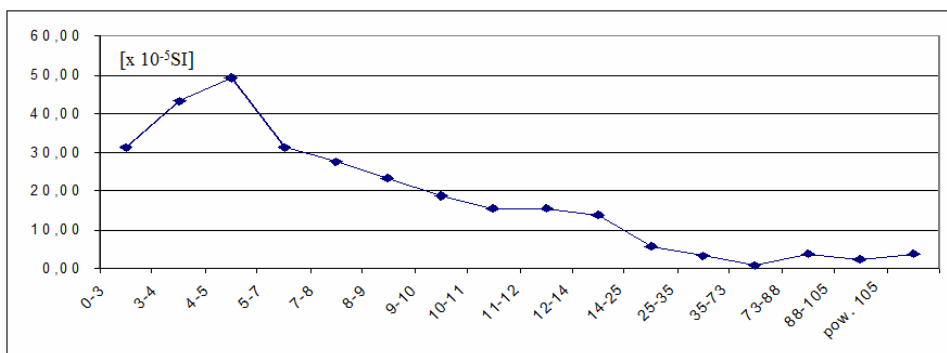
Wierzchnie poziomy genetyczne w profilu nr 12 o miąższości 0-40 cm charakteryzowały się podatnością magnetyczną w przedziale od 20,17 do $56,71 \times 10^{-5}$ SI. Poniżej głębokości 40 cm odnotowano wartości podatności magnetycznej $< 3 \times 10^{-5}$ SI (rys. 2). Natomiast w profilu nr 26 zaznacza się podział na trzy warstwy: wierzchnia o miąższości od 0 do 9 cm z wartościami podatności w granicach $23,33$ - $49,29 \times 10^{-5}$ SI; w warstwie 10-14 cm nastąpiło obniżenie κ ($13,83$ - $18,83$), natomiast najniższe wartości < 5

uzyskano w warstwach zalegających poniżej 14 cm (rys. 4). Podobną tendencję uzyskano w profilu nr 31, gdzie wierzchnie warstwy (0-5 cm) charakteryzowały się podatnością magnetyczną niskopolową w zakresie $34,17\text{--}41,40 \times 10^{-5}$ SI; w warstwie 6-10 cm stwierdzono κ w przedziale 14,80 do $19,33 \times 10^{-5}$ SI, poniżej tej warstwy nie zaobserwowano istotnego wzmocnienia magnetycznego (rys. 5). Profile nr 24, 37, 43, 46 i 52 zostały zakwalifikowane do grupy drugiej, która charakteryzowała się wartościami podatności magnetycznej na poziomie niskim. W przypadku tej grupy uzyskane wartości κ kształtowały się w granicach od 20,67 (profil nr 43) do $38,20 \times 10^{-5}$ SI (profil nr 46). W pozostałych analizowanych profilach przydzielonych do tej grupy odnotowana podatność magnetyczna nie przekraczała wartości $26,00 \times 10^{-5}$ SI. Pozostałe profile charakteryzowały się bardzo małym (profile nr 16, 22, 30, 40) wzmocnieniem magnetycznym, a w przypadku profili nr 28 i 44 stwierdzono jego brak. Rozkład wartości podatności magnetycznej w tych grupach przedstawiono na przykładzie profilu nr 22, gdzie występujące niewielkie wzmocnienie magnetyczne występowało jedynie w poziomach wierzchnich (rys. 3).



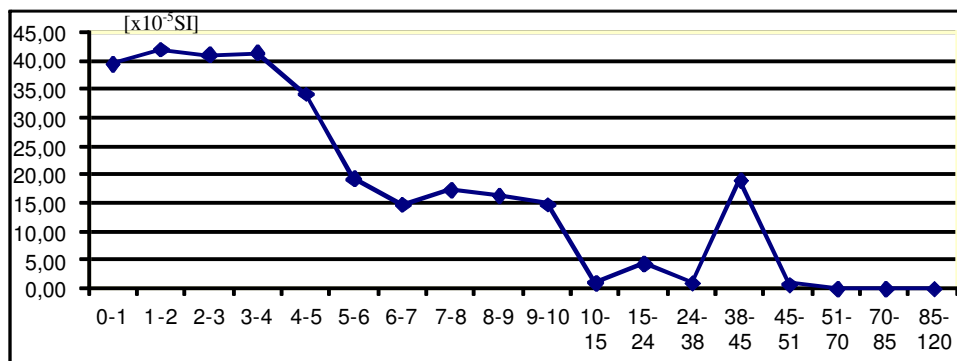
Rys. 3. Rozkład wartości podatności magnetycznej w profilu nr 22

Fig. 3. Distribution of magnetic susceptibility values in the profile no 22



Rys. 4. Rozkład wartości podatności magnetycznej w profilu nr 26

Fig. 4. Distribution of magnetic susceptibility values in the profile no 26



Rys. 5. Rozkład wartości podatności magnetycznej w profilu nr 31

Fig. 5. Distribution of magnetic susceptibility values in the profile no 31

Podsumowując, można stwierdzić, iż uzyskane wartości podatności magnetycznej wskazują na istotne nagromadzenie ferrimagnetyków pochodzenia antropogenicznego jedynie w wierzchnich poziomach profilu nr 12, 26 i 31. Biorąc pod uwagę miejsce występowania wzmocnienia magnetycznego, można wysunąć wniosek, iż podwyższona niskopolowa podatność magnetyczna warstw wierzchnich wiąże się wyłącznie z efektem technogenicznego zanieczyszczenia osadów.

Wnioski

1. Badania terenowe, w których wykonano pomiar podatności magnetycznej niskopolowej, dają wstępny pogląd na zróżnicowanie zawartości ferrimagnetyków technogenicznego pochodzenia.
2. Dokładne pomiary laboratoryjne, w tym określenie zależności częstotliwościowej podatności magnetycznej, pozwoli wyróżnić z dużą dokładnością warstwy wykazujące wzmocnienie magnetyczne wywołane nagromadzeniem antropogenicznych ferrimagnetyków, co świadczyć może o dużym nagromadzeniu w tych warstwach m.in. metali ciężkich.
3. Największe wartości podatności magnetycznej niskopolowej stwierdzono w następujących profilach: 12, 26, 31, przy czym rozkład w układzie pionowym wykazywał duże jej zróżnicowanie.
4. Wstępne badania dotyczące osadów dennych Jeziora Turawskiego wskazują na przydatność zastosowania szybkich i dokładnych pomiarów magnetycznych jako wstępnego wskaźnika miejsc gromadzenia zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego ze szczególnym uwzględnieniem źródeł technogenicznych.

Literatura

- [1] Le Borgne E. Susceptibilite magnetique anormale du sol superficiel. *Ann Geophys.* 1955;11:399-419.
- [2] Heller F, Strzyszc Z, Magiera T. Magnetic record of industrial pollution in forest soils of Upper Silesia. *J Geophys Res.* 1998;103:17767-17774. DOI: 10.1029/98JB01667.
- [3] Doyle JL, Hopkins TL, Betzer PR. Black magnetic spherule fallout in the Western Gulf of Mexico. *Science.* 1976;194:1157-1159.

- [4] Thompson R, Oldfield F. *Environmental Magnetism*. London: Allan and Unwin; 1986.
- [5] Oldfield F, Tolonen K, Thompson R. History of particulate atmospheric pollution from magnetic measurements in datek Finnish peat profiles. *Ambio*. 1981;10:185-188.
- [6] Dedik AN, Hoffmann P, Ensling J. Chemical characterization of iron in atmospheric aerosols. *Atm Environ*. 1992;26A(14):2545-2548. DOI: 10.1016/0960-1686(92)90106-U.
- [7] Magiera T, Strzyszcz Z, Kapicka A, Petrovsky E. Discrimination of lithogenic and anthropogenic influences on topsoil magnetic susceptibility in Central Europe. *Geoderma*. 2005;13(3-4):299-311. DOI: 10.1016/j.geoderma.2005.02.002.
- [8] Magiera T, Jablonska M, Strzyszcz Z, Rachwal M. Morphological and mineralogical forms of technogenic magnetic particles in industrial dusts. *Atm Environ*. 2011;45(25):4281-4290. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.04.076.
- [9] Lauf RJ, Harris LA, Rawlston SS. Pyrite framboids as the source of magnetite spheres in fly ash. *Environ Sci Technol*. 1982;16:218-220. DOI: 10.1021/es00098a009.

SELECTED MAGNETIC PROPERTIES OF BOTTOM SEDIMENTS FROM THE TURAWA LAKE

Department of Land Protection, University of Opole

Abstract: The investigation was carried out on bottom sediments collected from the retention reservoir of Turawa (collected the Turawa Lake). The aim of the study was to evaluate an area extent of sediments with excess concentrations of technogenic pollutants, such as heavy metals, thus being a potential hazard to the environment. The magnetic measurements were done by the magnetic susceptibility meter of MS2D Bartington. The highest values of low field magnetic susceptibility were recorded in sediment samples from the central part of the Turawa Lake, in profiles no 12, 26, and 31. Simultaneously, a significant differentiation in vertical range of low field magnetic susceptibility was obtained, which indicated at sedimentation process of contaminants. The results of the study revealed the usefulness of application of fast and precise magnetic measurements as a preliminary indicator of pollutant accumulation sites, particularly from industrial pollution sources.

Keywords: bottom sediments, low magnetic susceptibility, retention reservoir

Ewa ŁOBOS-MOYSA¹

OCENA STOPNIA ZANIECZYSZCZENIA ZWIĄZKAMI ORGANICZNYMI KANAŁU GLIWICKIEGO I JEGO WYBRANYCH DOPŁYWÓW

THE EVALUATION OF CONTAMINATION LEVEL OF GLIWICE CHANNEL AND ITS SIDE STREAMS WITH ORGANIC COMPOUNDS

Abstrakt: Badania miały na celu określenie stopnia zanieczyszczenia różnych cieków wodnych zasilających Kanał Gliwicki na podstawie oznaczenia związków organicznych. Do badań wybrano wody powierzchniowe znajdujące się na terenie Gliwic i Zabrze: Doa (Wójtowiankę), Potok Rokitnicki, Bytomkę, Kłodnicę oraz Kanał Gliwicki. Próbki pobierano dwa razy w miesiącu w okresie zimowo-wiosenno-letnim w godzinach porannych w ciągu jednego dnia. Oznaczenie ChZT wykonano metodą dwuchromianową przy użyciu spektrofotometru NOVA 400 Merck; BZT₅ metodą manometryczną, przy użyciu buteleczek Oxi Top firmy WTW, OWO na analizatorze TN-TC multi N/C firmy Analytik Jena. Suchą masę zawiesiny oznaczano metodą wagową. Uzyskane wyniki opracowano w zależności od parametrów fizykochemicznych badanych cieków (pH, stężenia zawiesiny) oraz ich charakterystyki (długości, ilości dopływów, charakteru terenów przez które płyną).

Słowa kluczowe: naturalne ciek, zanieczyszczenia organiczne, ChZT, BZT₅, OWO

Wprowadzenie

Na terenach przemysłowych lub silnie zurbanizowanych, takich jak Górny Śląsk, wody powierzchniowe podlegają silnemu zanieczyszczeniu poprzez działalność człowieka. Głównymi źródłami zanieczyszczeń są ścieki bytowo-gospodarcze, ścieki przemysłowe, spływy z terenów zanieczyszczonych, w tym przemysłowych [1, 2]. Jednym z przykładów działalności człowieka na terenach uprzemysłowionych, mających głównie wpływ na środowisko, są kopalnie [3]. Przykładem może być rzeka Kłodnica, która od ponad 100 lat jest prawie na całej długości silnie zanieczyszczona [4].

Badania miały na celu określenie stopnia zanieczyszczenia różnych cieków wodnych będących dopływami Kanału Gliwickiego na podstawie oznaczenia związków organicznych. Ze względu na to, iż w literaturze większość badanych cieków wodnych określa się jako zanieczyszczone lub silnie zanieczyszczone, do oceny wybrano wskaźniki zanieczyszczenia ścieków, tj. BZT₅ i ChZT oraz OWO [4, 5]. Nie oznaczano utlenialności.

Metodyka badań

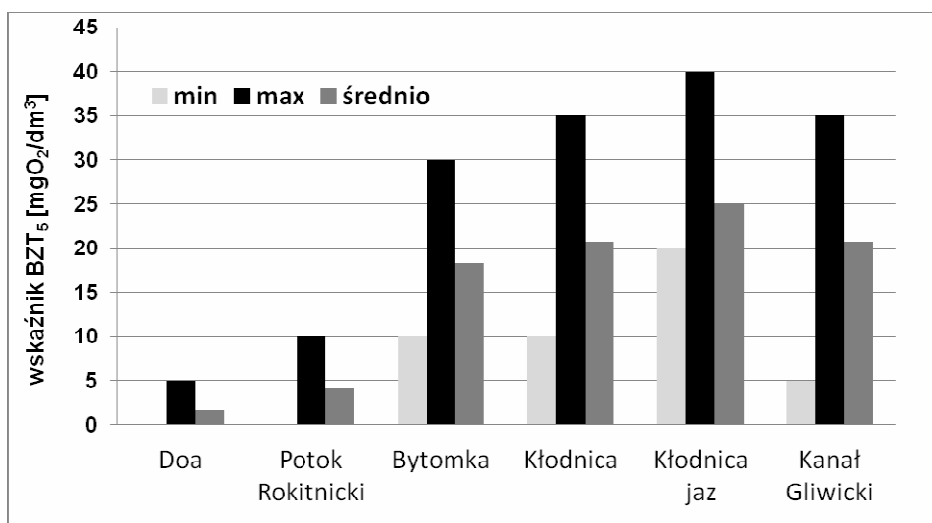
Do badań wybrano wody powierzchniowe: potoki, rzeki oraz sztuczny kanał znajdujące się na terenie gmin Gliwice i Zabrze: potok Doa (Wójtowiankę) (1 punkt pobierania N50°16'45" E18°39'0"), Potok Rokitnicki (1 punkt pobierania N50°21'54" E18°48'8"), rzekę Bytomkę (1 punkt pobierania N50°18'32" E18°46'41"), rzekę Kłodnicę (2 punkty pobierania: N50°18'37" E18°39'0" oraz jaz) i Kanał Gliwicki (1 punkt pobierania N50°20'25" E18°37'12"). Potoki Doa i Rokitnicki poprzez odpowiednio Ostropkę i Bytomkę są dopływami Kłodnicy. Kłodnica z kolei zasila wody

¹ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Akademicka 2A, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 29 81, email: ewa.lobos-moysa@polsl.pl

Kanału Gliwickiego. Próbki pobierano dwa razy w miesiącu w okresie zimowo-wiosienno-letnim w godzinach porannych w ciągu jednego dnia. Wszystkie próbki pobierano ręcznie do butelek szklanych z ciemnego szkła. Oznaczenie BZT₅ wykonywano metodą manometryczną, przy użyciu buteleczek Oxi Top firmy WTW, ChZT całkowite oraz bez zawiesiny (próbki sączone) metodą dwuchromianową na spektrofotometrze NOVA 400 Merck, OWO całkowite i bez zawiesiny (próbki sączone) z użyciem analizatora TN-TC multi N/C Analytik Jena. Parametry fizyczne: temperaturę i pH mierzono zestawem firmy Elmetron z elektrodami pomiarowymi. Suchą masę zawiesiny oznaczano metodą wagową w temperaturze 105°C.

Wyniki i ich omówienie

Analiza fizykochemiczna próbek pobranych z badanych wód powierzchniowych wykazała różny stopień ich zanieczyszczenia związkami organicznymi oznaczanymi jako BZT₅, ChZT całkowite i OWO całkowite oraz zawiesiną, pomimo że wszystkie pochodziły z terenu Górnego Śląska (rys. 1-5).

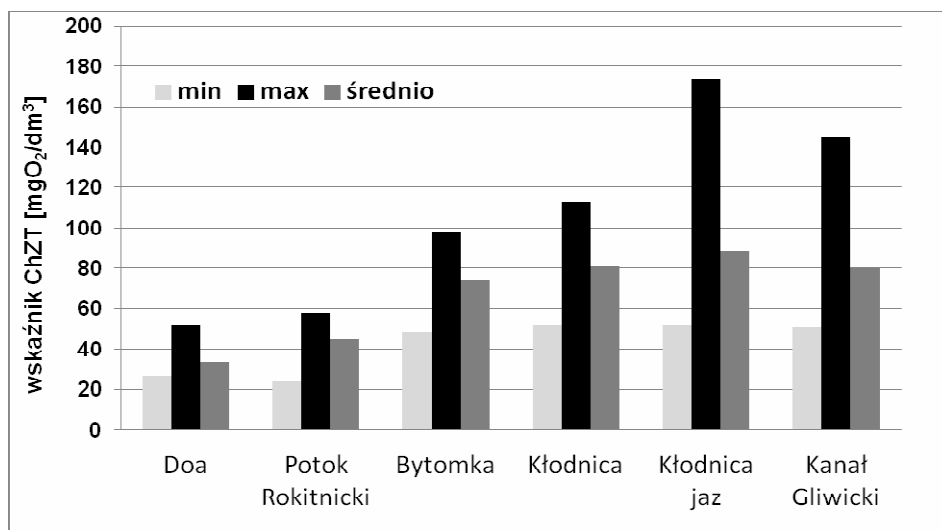


Rys. 1. Wartości wskaźnika BZT₅ dla badanych wód powierzchniowych

Fig. 1. BOD₅ of investigated surface waters

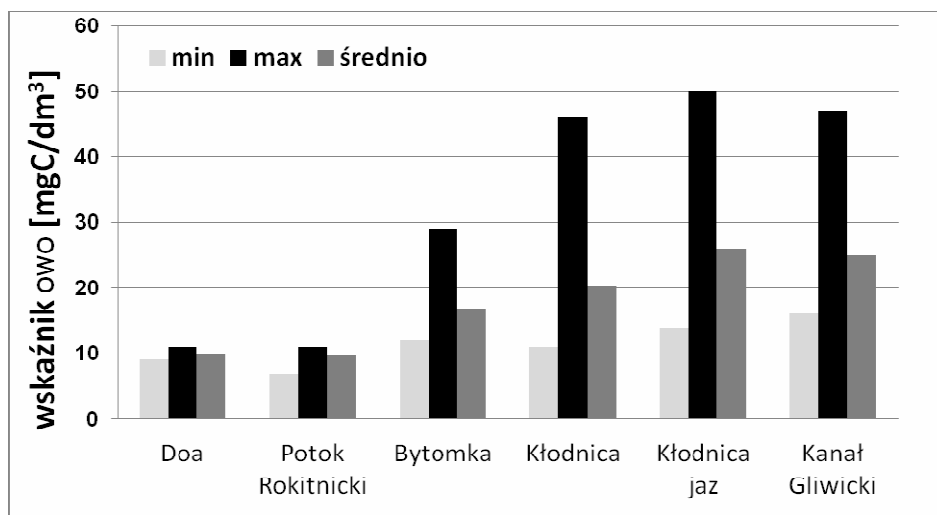
Potoki Doa i Rokitnicki charakteryzowały się najniższymi wartościami wskaźników. BZT₅ wynosiło odpowiednio do 5 mg O₂/dm³ i do 10 mg O₂/dm³, ChZT od 26,5 do 52 mg O₂/dm³ oraz od 24 do 58 mg O₂/dm³, OWO od 9 do 10 mg/dm³ oraz od 7 do 11 mg/dm³. Natomiast rzeki Bytomka i Kłodnica oraz Kanał Gliwicki były zanieczyszczonymi wodami powierzchniowymi [6, 7]. Wskaźnik BZT₅ był na tym samym poziomie i wynosił odpowiednio od 10 do 30 mg O₂/dm³, od 10 do 40 mg O₂/dm³ oraz od 5 do 35 mg O₂/dm³. Największy wpływ oddziaływania antropogennego zaobserwowano na wskaźniku ChZT. Wartość jego wahała się w granicach odpowiednio od 48 do

98 mg O_2/dm^3 , od 52 do 174 mg O_2/dm^3 oraz od 51 do 145 mg O_2/dm^3 . Zanieczyszczeniu wód powierzchniowych związkami chemicznymi towarzyszyła wysoka zawartość zawiesiny (rys. 4). Natomiast wartość parametru pH nie wskazywała na zanieczyszczenie wód (rys. 5), gdyż wynosił on od 7,26 do 8,12.



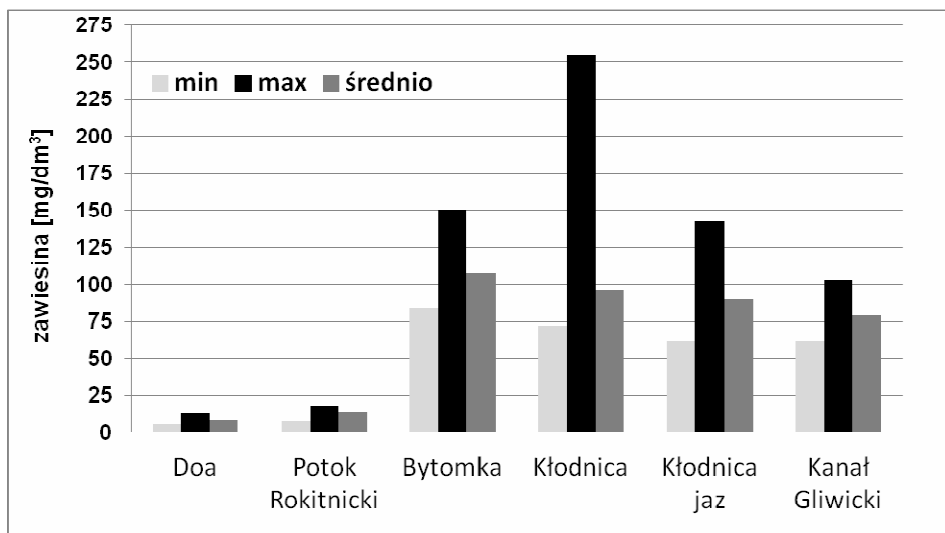
Rys. 2. Wartości wskaźnika ChZT całkowitego dla badanych wód powierzchniowych

Fig. 2. Total COD of investigated surface waters



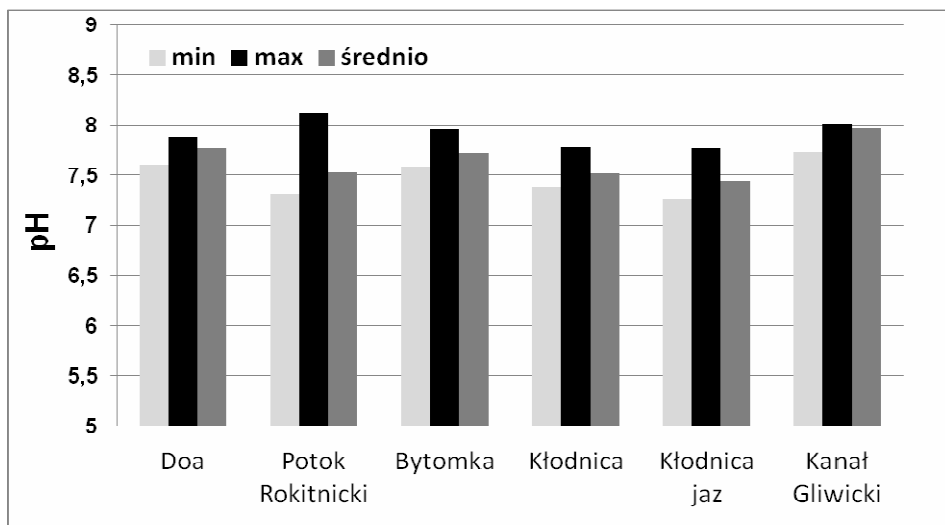
Rys. 3. Wartości wskaźnika OWO całkowitego dla badanych wód powierzchniowych

Fig. 3. TOC of investigated surface waters



Rys. 4. Zawartość zawiesiny dla badanych wód powierzchniowych

Fig. 4. Suspension of investigated surface waters



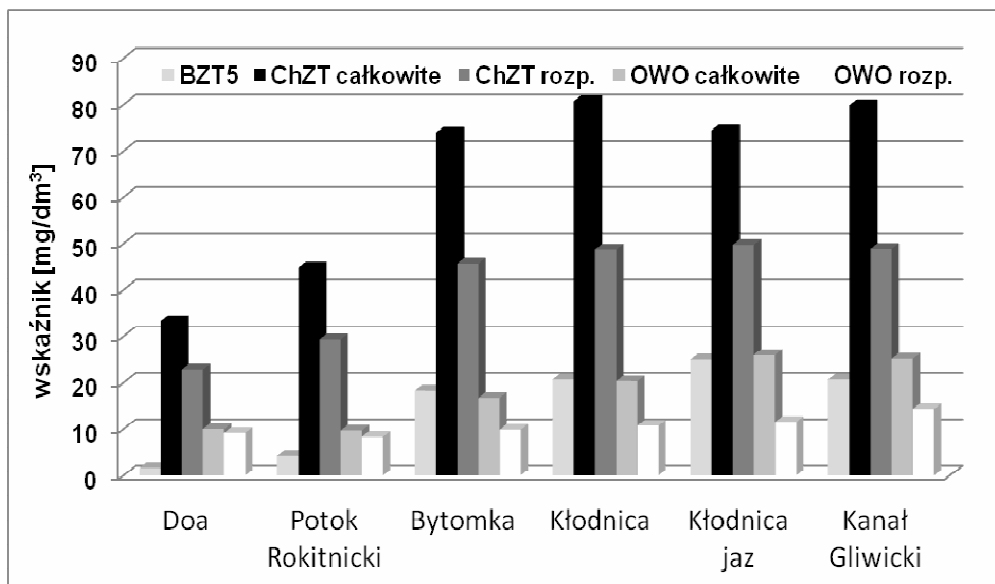
Rys. 5. Wartość pH dla badanych wód powierzchniowych

Fig. 5. pH of investigated surface waters

Na rysunku 6 zestawiono wartości średnie wskaźników zanieczyszczenia związkami organicznymi. Najmniej zanieczyszczonym ciekim okazał się potok Doa, który jest okresowo wysychającym strumieniem o długości 4 km. Płyne przez tereny rolnicze i uchodzi do Ostropki, która jest dopływem Kłodnicy. Podobnie niskie wartości uzyskano

dla Potoku Rokitnickiego, gdyż punkt pobrania wybrano w miejscu mało zaludnionym (między dzielnicami Zabrze Helenką i Rokitnicą), a do tego punktu płynie on głównie przez pola. Po przejściu przez centrum Zabrze Potok Rokitnicki, uchodząc na terenie Gliwic do Bytomki, jest już silnie zanieczyszczoną wodą powierzchniową.

Punkty pobrania próbek dla pozostałych wód powierzchniowych wybrano w rejonach zurbanizowanych, a badane ciek wodne do tego miejsca płyną przez tereny miejskie i przemysłowe. Dla Bytomki punkt pobrania wybrano w centrum Zabrze po przepłynięciu przez Bytom i Rudę Śląską, dla Kłodnicy dwa punkty: przed Centralną Oczyszczalnią Ścieków w Gliwicach i poniżej niej na jazie, po przepłynięciu przez Katowice, Rudę Śląską, Zabrze i Gliwice. Próbkę z rzek Bytomka, Kłodnica i Kanału Gliwickiego wskazują, że są to silnie zanieczyszczone wody powierzchniowe zarówno pod względem wskaźników chemicznych jakości wody (BZT_5) oraz wskaźników przemysłowych ($ChZT-Cr$) (rys. 6). Niekorzystny wpływ na stężenie wskaźnika BZT_5 w Kłodnicy mają jej dopływy, tj. zanieczyszczone wody Bytomki i Kochłówek, a wskaźnika $ChZT$: Bytomki, Potoku Bielszowickiego i Czarniawki [5, 8-10]. Podobnie jest w przypadku zawiesiny ogólnej [4].

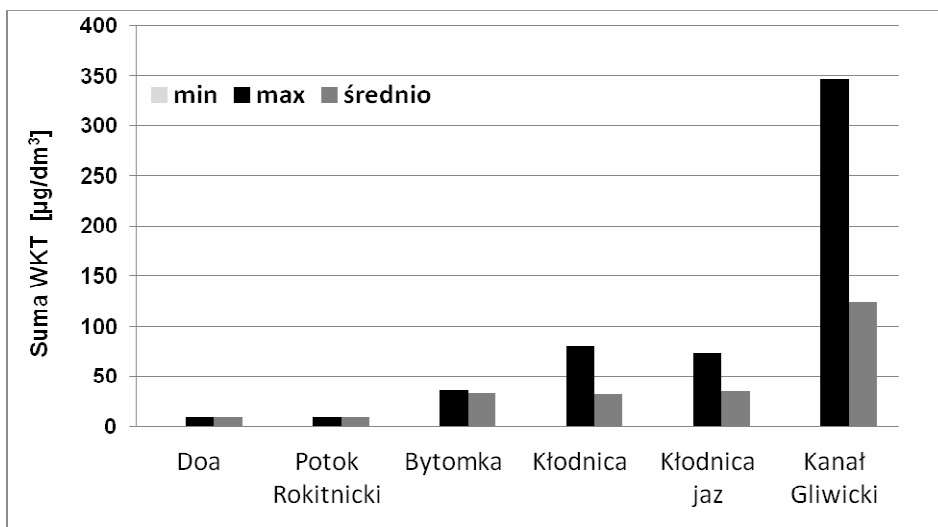


Rys. 6. Wartości średnie wskaźników zanieczyszczenia wód

Fig. 6. Average values of indicators of water pollution

Charakterystyka wód powierzchniowych poprzez oznaczanie wskaźników BZT_5 , $ChZT$ i OWO pozwoliła na określenie stopnia ich zanieczyszczenia. Są to wskaźniki ogólne, stąd też po ich analizie można jedynie określić, że do zanieczyszczenia wód doszło w wyniku działalności bytowo-gospodarczej człowieka [11]. Do wskazania konkretnych winnych takiego stanu należy wykonać analizy szeregu związków organicznych [12, 13]. W przypadku ścieków przemysłowych wyznacza się charakterystyczne związki organiczne, np. fenole, pełniące rolę tzw. wskaźników przemysłowych [5]. W przypadku

zanieczyszczenia wód nieoczyszczonymi ściekami bytowymi takimi wskaźnikami mogą być wyższe kwasy tłuszczowe, które są składnikiem m.in. jadalnych olejów i tłuszczów (rys. 7) [14, 15].



Rys. 7. Sumaryczna zawartość trzech wyższych kwasów tłuszczowych dla badanych cieków wodnych

Fig. 7. The total content of the three long-chain fatty acids of surface waters

Wnioski

- Analiza fizykochemiczna próbek pobranych z wód powierzchniowych z terenu Górnego Śląska wykazała różny stopień ich zanieczyszczenia związkami organicznymi oraz zawiesiną.
- Najmniej zanieczyszczonym ciekim okazał się potok Doa, który jest okresowo wysychającym strumieniem, płynącym przez tereny rolnicze i uchodzącym do Ostropki (dopływu Kłodnicy). Podobnie niskie wartości uzyskano dla Potoku Rokitnickiego, gdyż do punktu pobrania potok płynie przez tereny mało zaludnione. Natomiast rzeki Bytomka i Kłodnica oraz Kanał Gliwicki były zanieczyszczonymi wodami powierzchniowymi.
- Największy wpływ oddziaływania antropogenicznego zaobserwowano na wskaźniku ChZT. Zanieczyszczeniu wód powierzchniowych związkami chemicznymi towarzyszyła duża zawartość zawiesiny.
- Charakterystyka wód powierzchniowych poprzez oznaczanie wskaźników BZT₅, ChZT i OWO pozwala na ocenę stopnia ich zanieczyszczenia, natomiast jest niewystarczająca dla określenia rodzaju zanieczyszczenia. W przypadku terenów silnie zurbanizowanych i przemysłowych należy wykorzystywać specyficzne związki organiczne jako wskaźniki zanieczyszczeń wód powierzchniowych.

Literatura

- [1] Turgeon P. J Environm Protect. 2012;3:798-808. DOI: 10.4236/jep.2012.328095.
- [2] Dsikowitzky L, Schwarzbauer J, Krominus A, Littke R. Chemosphere. 2004;57:1275-1288. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.08.052
- [3] Dulias R. Landscape and Urban Planning. 2010;95:91-104. DOI: 10.1016/j.landurbplan.2009.12.006.
- [4] Nocoń W, Kostecki M, Kozłowski J. Ochr Środow. 2006;28(30):39-44.
- [5] Raport WIOŚ Katowice: Analiza zmienności stężeń wybranych wskaźników jakości wód dla wytypowanych zlewni w regionie Małej Wisły i Górnej Odry w latach 2005-2009 wraz z określeniem trendów. Katowice: styczeń 2009.
- [6] The Regulation of the Minister of Environment of 20 August 2008 on the classification method of the surface water bodies status. DzU 2008, Nr 162, poz. 1008.
- [7] Absalon D, Matysik M. Geomorphology. 2007;92:106-118. DOI: 10.1016/j.geomorph.2006.07.035.
- [8] Działosińska-Wawrzekiewicz M. Zielona Liga. 2007;6:8.
- [9] Bujok R. Archiv of Environ Protect. 2008;34:55-68.
- [10] Bujok R. Archiv of Environ Protect. 2008;34:69-78.
- [11] Liu S, Lou S, Kuang C, Huang W, Chen W, Zhang J, i in. Marine Pollut Bull. 2011;62:2220-2229. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2011.06.021.
- [12] Kueh CSW, Lam JYC. Marine Pollut Bull. 2008;57:744-757. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2008.01.044.
- [13] Makowski A, Sobczak A, Wcisło D, Adamek E, Baran W, Kostecki M. Proc ECOpole. 2009;3:87-94.
- [14] Łobos-Moysa E, Dudziak M. Inż Ochr Środow. 2011;3:275-280.
- [15] Łobos-Moysa E, Dudziak M. Inż Ochr Środow. 2011;2:167-173.

EVALUATION OF CONTAMINATION LEVEL OF GLIWICE CHANNEL AND ITS SIDE STREAMS WITH ORGANIC COMPOUNDS

Faculty of Energy and Environmental Engineering, Silesian University of Technology

Abstract: The aim of the study was to determine the level of contamination of different side streams of Gliwice Channel basing on analyses of organic compounds concentrations. Surface waters localized near two Silesian cities *ie* Zabrze and Gliwice were analyzed during the study *ie* Mao Stream (Wójtowianka) (1 sampling point), Rokitnica Stream (1 sampling point), Bytomka (1 sampling point), Kłodnica River (2 sampling points) and Gliwice Channel (1 sampling point). Water samples were collected twice a month in the winter-spring-summer period, always in the morning. COD analysis was made via dichromate method using NOVA 400 spectrophotometer by Merck. BOD₅ was determined via respirometric method with Oxi Top equipment by WTW and TOC by multi N/C Analytik Jena. Physico-chemical parameters of investigated waters *i.e.* pH and temperature were measured using Elmetron set equipped with proper electrodes. Obtained results were elaborated according to physico-chemical parameters of investigated waters (pH, suspended solid concentration) and watercourse properties (length, number of side streams, flowing area characteristic).

Keywords: natural watercourses, organic compounds, BOD₅, COD, TOC

Tomasz OLSZOWSKI¹

PORÓWNANIE METOD POMIARU DEPOZYCJI ATMOSFERYCZNEJ

COMPARISON OF THE METHODS OF ATMOSPHERIC DEPOSITION MEASUREMENT

Abstrakt: W ramach projektu badawczego sprawdzono porównywalność wyników otrzymanych przy wykorzystaniu dwóch odmiennych metod wyznaczania ilości depozycji pyłowej. Porównano wyniki opadu pyłu uzyskane przy użyciu płytek mierniczych powleczonych substancją lepiącą oraz mierników Bergerhoffa (metoda naczyniowa). Określono ilość depozycji cząstek stałych z uwzględnieniem ich składu chemicznego (Zn, Pb, Ni, Cd, Cu). Skład chemiczny oznaczono z wykorzystaniem atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Pomiary realizowano w okresie 5 miesięcy. Stwierdzono, że rezultaty otrzymane obiema metodami charakteryzują się istotnymi różnicami statystycznymi. Potwierdzono tezę, że użycie płytek mierniczych sprawdza się przy pogodzie bezdeszczowej i pozwala uchwycić głównie suchy opad pyłu, natomiast metoda naczyniowa jest ukierunkowana raczej na depozycję mokrą. Złożono postulat, aby przy określaniu ilości całkowitej depozycji atmosferycznej stosować metodę separacyjną - opartą na mierniku umożliwiającym jednoczesny, lecz odrębny pomiar ilości mokrej i suchej depozycji pyłu.

Słowa kluczowe: opad pyłu, metale ciężkie, płytki miernicze, miernik Bergerhoffa, AAS

Wprowadzenie

Ze względu na udowodniony negatywny wpływ pyłów bardzo popularnym zagadnieniem poruszającym przez autorów jest określanie stężenia i chemizmu mikro- i nanocząstek w powietrzu atmosferycznym w obrębie siedlisk ludzkich. Najczęściej wykorzystywaną techniką jest wyłapywanie drobin przy użyciu pyłomierzy automatycznych z możliwością wydzielenia udziałów frakcyjnych. Alternatywną, pośrednią metodą szacowania stopnia degradacji troposfery przyziemnej, jest określenie masy i składu chemicznego cząstek deponujących z atmosfery. Jak wykazano w pracy [1], istnieje znacząca korelacja ilości opadu pyłu ze stężeniem pyłu zawieszonego oraz obecności metali ciężkich w cząstkach zawieszonych w powietrzu względem ich zawartości w pyłe opadowym. Przy określeniu ilości depozycji pyłowej wykorzystywane są metody pułapkowe. Do najbardziej popularnych należą: wyłapywanie pyłów na powierzchniach naturalnych, powierzchniach zastępczych pokrytych substancją lepiącą, mierniki naczyniowe (np. Bergerhoffa) i pyłomierze kierunkowe [2-6]. Dotychczas, oprócz rozważań teoretycznych [7], nie podjęto praktycznego sprawdzenia porównywalności rezultatów otrzymywanych odmiennymi metodami wychwytywania cząstek stałych deponujących z atmosfery.

Artykuł prezentuje wyniki oraz wnioski z pomiarów zanieczyszczeń stałych w fazie osiadania. Celem badań było porównanie wyników otrzymanych z wykorzystaniem dwóch metod. Badania nad oceną depozycji pyłu prowadzono przy użyciu płytek mierniczych pokrytych substancją lepiącą i metody pułapkowej przy użyciu naczyń szklanych. Dla obu metod przeprowadzono analizy ilości (masy) opadu pyłu oraz poziomu średniej zawartości

¹ Katedra Techniki Ciepłej i Aparatury Przemysłowej, Politechnika Opolska, ul. S. Mikołajczyka 5, 45-271 Opole, tel. 77 449 84 57, fax 77 400 61 39, email: t.olszowski@po.opole.pl

metali ciężkich w deponujących cząstkach stałych. Hipoteza badawcza zakładała, że użycie odmiennych metod pomiaru depozycji atmosferycznej nie wpływa na wartości uzyskiwanych wyników.

Metodyka i obszar badań

Pomiary ilości depozycji prowadzone były w centrum miejscowości Kotórz Mały. Wieś zlokalizowana jest w południowo-zachodniej Polsce na Nizinie Śląskiej (województwo opolskie, powiat opolski, 50°44'17"N, 18°03'32"E). Zamieszкана przez około 1,1 tys. osób miejscowość jest typową osadą siedliskowo-rolniczą i charakteryzuje się zwartą zabudową.

Zastosowana technika przy użyciu płytek mierniczych charakteryzuje się możliwością pomiaru ilości depozycji pyłu oraz możliwością dalszej analizy składu cząstek. Pomiar ilości opadu pyłu przy użyciu płytek mierniczych wykorzystali w swych badaniach także inni Autorzy [6, 8]. Metoda jest powszechnie stosowana m.in. w Belgii i Nowej Zelandii [7]. Przygotowano płytki miernicze, które wykonano ze szkła o średnicy 80 mm i grubości 8 mm. Szklane tafle obciągnięto folią aluminiową o grubości 70 μm w sposób zapewniający uzyskanie gładkiej powierzchni, a następnie równomiernie naniesiono warstwę substancji lepiącej (biała wazelina apteczna). Przed użyciem, w celu pozbycia się nadmiaru wilgoci, substancję lepiącą umieszczono w szklanym naczyniu i wysuszono w temperaturze 100°C w czasie 24 h. Po nałożeniu wazeliny płytki suszono w czasie 20 minut w suszarce w temperaturze 42°C w celu doprowadzenia do rozpląnięcia się substancji lepiącej i uzyskania jednolitej gładkiej powierzchni. Tak przygotowane płytki opisywano, ważono z dokładnością 0,01 mg, deponowano w szczelnym pojemniku, przewożono na miejsce pomiaru i wykładano na drewnianym stojaku w metalowych koszach. Po ekspozycji płytki demontowano i składowano w szczelnych pojemnikach. Następnie, w warunkach laboratoryjnych, przy użyciu pincety pozbywano się grubszych, niezwiązanych ze stopniem zapylenia, zanieczyszczeń. W celu pozbycia się wilgoci płytki suszono w czasie 2 h w temperaturze 42°C i ważono z dokładnością podaną powyżej. Złożona niepewność standardowa z pośrednich pomiarów masy nie przekroczyła 3,1%. Różnica masy płytek po i przed ekspozycją pozwoliła określić masę opadającego pyłu. Opad pyłu wyznaczono, dzieląc masę pyłu przez iloczyn powierzchni czynnej płytki i czas trwania ekspozycji.

Dla porównania w badaniach zastosowano pułapkową metodę pomiaru opadu pyłu przy użyciu mierników typu Bergerhoff. Metodę pomiaru opadu pyłu z wykorzystaniem lejka połączonego z butlą wykorzystywali w swoich badaniach inni autorzy [9, 10]. Celem ograniczenia zjawiska resuspensji cząstek z naczynia do atmosfery użyto lejka szklanego o średnicy wlotowej 7 cm i wylotowej 2 cm. Po ekspozycji zgromadzoną wodę deszczową odparowano, a lej i słój przepłukano heksanem. Do ekstrakcji pyłów z mieszaniny użyto uprzednio wysezonowanych i zważonych bezpopiołowych (< 0,007% popiołu) sączków celulozowych Whatman. Po ekspozycji sączki suszono w czasie 2 h w temperaturze 42°C i ważono z dokładnością jak dla płytek. Różnica mas, czas ekspozycji i powierzchnia lejka pozwoliła określić ilość opadu pyłu.

W drugim etapie oznaczano skład chemiczny pyłów opadowych. W przypadku metody płytkowej, po zważeniu, w celu ekstrakcji cząstek pyłu, płytki umieszczono w naczyniu

teflonowym i wykąpano w heksanie [2]. W celu uniknięcia strat w postaci pozostałości roztworu naczynie kilkakrotnie przepłukano heksanem. Następnie, podobnie jak w przypadku metody naczyniowej, roztwór przesączono przez bezpopiołowy sączonek celulozowy Whatman. Filtr osuszono i spalono w tyglu. Pozostałości po spalaniu umieszczano w naczyniu z polietylenu i dodawano po 7 cm³ stężonego (65%) kwasu azotowego HNO₃ i 2 cm³ H₂O₂. Następnie przy użyciu zamkniętego systemu mikrofalowego (z kontrolą temperatury - 180°C) w czasie 20 minut próbki mineralizowano. Naczynia z roztworzonym materiałem ochłodzono do temperatury otoczenia, przesączono przez sączonek do kolb o pojemności 50 cm³ (objętość uzupełniono wodą destylowaną).

Dla obu metod oznaczenie metali ciężkich wykonano metodą AAS z użyciem spektrometru SOLAR M6. W tabeli 1 przedstawiono dokładność pomiaru koncentracji metali ciężkich w materiale referencyjnym. Granica oznaczalności [mg/kg] i niepewność rozszerzona [%] wynosiły odpowiednio: -0,3/11 (Cd), 0,5/21 (Cu), 1,0/20 (Ni), 2,5/13 (Pb) i 0,5/21 (Zn).

Tabela 1

Wyniki z AAS dla materiału referencyjnego

Table 1

AAS data for reference material

Pierwiastek	AAS		SRM1649a - Pył miejski		Odchylenie
	Średnia	SD	Wartość SRM	Niepewność	
	[mg/kg]				
Pb	1,13	0,07	1,24	0,004	-9,7
Ni	153,0	3,9	166,7	7	-9,0
Cu	210,3	8,2	223,7	7	-6,4
Zn	0,162	0,021	0,168	0,004	-3,7
Cd	539,0	11,6	569	21	-5,6

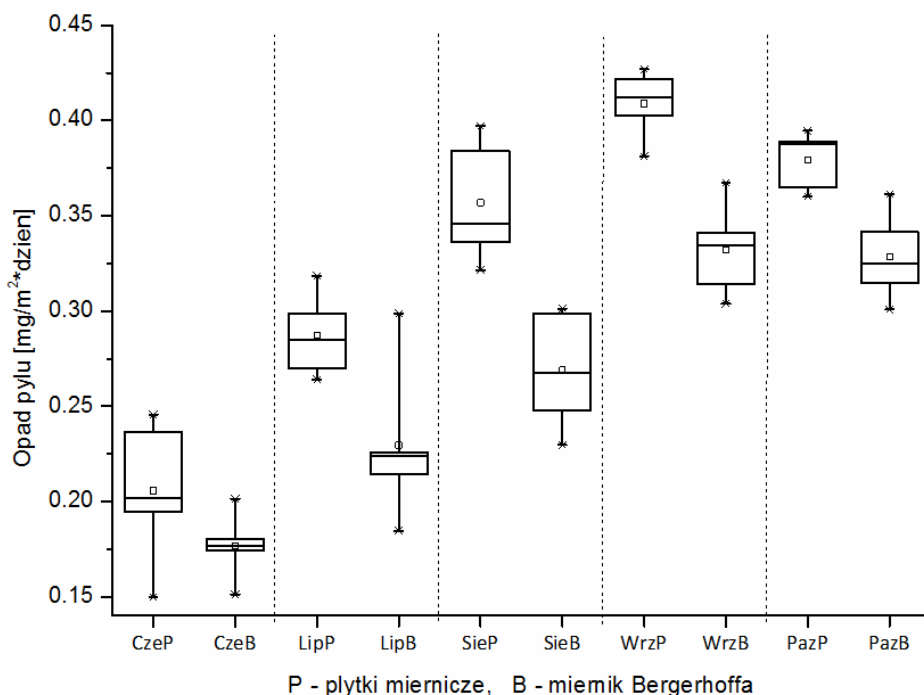
Media pomiarowe, w celu zminimalizowania wtórnej emisji z gruntu, zamontowano na wysokości 2 m. Płytki miernicze i mierniki typu Bergerhoff eksponowano w bezpośrednim sąsiedztwie przez pięć miesięcy (czerwiec - październik 2012). Płytki z substancją lepiącą (po 5 sztuk) wystawiano w seriach siedmiodniowych [11]. W przypadku metody naczyniowej zasadnicza seria pomiarowa (ekspozycja trzech mierników) odbywała się przez okres 28 dni w danym miesiącu. Dodatkowo, dla porównania z metodą płytkową, eksponowano również po dwa mierniki Bergerhoffa w seriach tygodniowych. Łącznie przeprowadzono 55 (40+15) obserwacji przy użyciu mierników Bergerhoffa i 60 przy użyciu płytek.

Dodatkowo podczas trwania eksperymentu monitorowano intensywność opadów hydrometeorów. Wykorzystano deszczomierz Hellmanna.

Rezultaty badań

Uśrednione wyniki pomiarów depozycji pyłu z zastosowaniem porównywanych metod pomiarowych przedstawiono na rysunku 1. Normatywny poziom rocznego opadu pyłu w Polsce wynosi 200 g/m², co odpowiada 0,547 g/m² dzień [12]. Uzyskane wartości wskazują, że w trakcie trwania kampanii pomiarowej nie zaobserwowano przekroczeń wartości odniesienia. Najwyższy poziom zmierzonego opadu pyłu przypadł na sierpień

(75% wartości odniesienia w przypadku pomiarów na płytkach i 60% dla pomiarów metodą naczyniową). Stwierdzono, że w zasadniczych, miesięcznych okresach pomiarowych (w przypadku mierników eksponowanych przez 7 dni - wartości sumowano) wartość opadu pyłu mierzona przy użyciu płytek była wyraźnie wyższa niż otrzymywana z wykorzystaniem mierników Bergerhoffa. Najwyższe rozbieżności (> 25%) zaobserwowano w lipcu, sierpniu i wrześniu. W ciągu całego eksperymentu, w porównaniu do wyników metody naczyniowej, wartość suchej depozycji atmosferycznej wyznaczona metodą płytkową była wyższa o 22%.

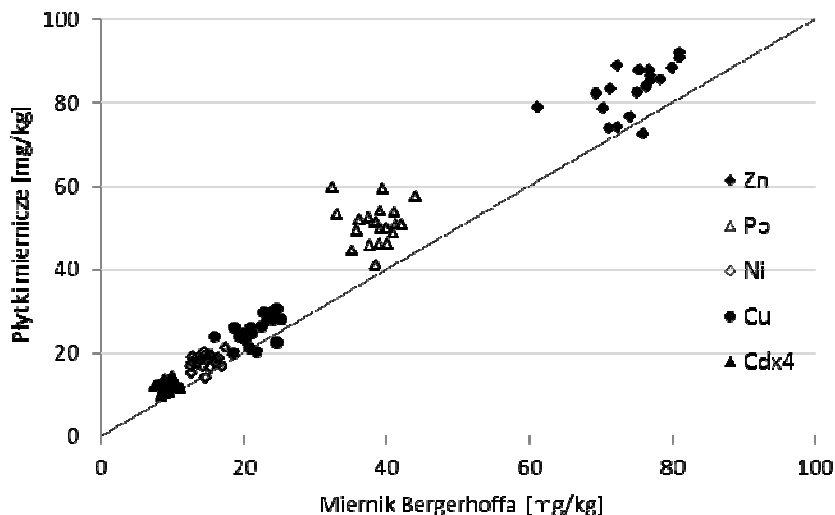


Rys. 1. Porównanie średniomiesięcznych wartości opadu pyłu. Prostokąty pokazują rangę pomiędzy pierwszym i trzecim kwartylem. „Wąsy” wychodzące z krawędzi prostokątów oddają wartość 5 i 95 percentyla wyników. Pozioma linia wewnątrz prostokątów wyznacza wartość mediany. Kwadraty wewnątrz prostokątów podają wartość średnią. Gwiazdki oznaczają punkty oddalone od wartości mediany o więcej niż 1,5 IQR

Fig. 1. Monthly average values of dust deposition. Boxes show the range between the 25th and 75th percentiles. The whiskers extend from the edge of the box to the 5th and 95th percentile of the data. The horizontal line inside indicates the median value. Squares indicates the average value. Stars indicates the points, which are away from the median of more than 1.5 IQR

Obserwacje warunków atmosferycznych wykazały, że w trakcie trwania eksperymentu ilość dni z deszczem stanowiła 22% (w tym 69% z opadami < 5 mm/m²). Łącznie w okresie od czerwca do października suma opadów atmosferycznych wyniosła 239 mm, co stanowiło 68% normy z lat 1971-2000 [13].

Dla 7-dniowych obserwacji stwierdzono incydentalne przypadki (dwa tygodnie w czerwcu i jeden w lipcu), kiedy wartość depozycji pyłowej wyznaczonej w oparciu o metodę naczyniową była wyższa niż zmierzona metodą płytkową. Wyniki te otrzymano w okresach występowania opadów atmosferycznych o średnim nasileniu rzędu 30-50 mm/m². Pył zgromadzony na płytkach opada przez połączenie pojedynczych cząstek w większą formę w wyniku grawitacji, a przy mokrym opadzie cząstki te mogą być rozpuszczone lub pozostają w kroplach. Prawdopodobne jest, że pomimo użycia substancji lepiącej intensywne opady deszczu powodują wymywanie cząstek stałych z powierzchni czynnej płytki [3]. Mniejsza ilość pyłu może też powstawać z oczyszczenia powietrza z unoszących się zanieczyszczeń w wyniku ich rozpuszczania. Juda-Rezler [14] przybliżył drogę usuwania zanieczyszczeń z powietrza poprzez ich rozpuszczenie w wodzie. Z drugiej strony, w okresie występowania dni bez opadów, poziome masy powietrza mogą powodować wywiewanie cząstek stałych z powierzchni leja osadczego miernika Bergerhoffa, co finalnie odbija się na niższych wartościach opadu pyłu uzyskiwanego metodą naczyniową [15].



Rys. 2. Zawartość metali ciężkich w pyłe opadowym

Fig. 2. Heavy metals in deposition dust

W ramach eksperymentu oznaczano obecność Zn, Pb, Ni, Cd i Cu w pyłe opadowym. Zestawienie wyników analizy AAS zaprezentowano na rysunku 2. Podobnie jak dla wartości depozycji pyłowej, w zakumulowanych na płytkach cząstkach stałych, stwierdzono większe ilości wszystkich rozpatrywanych metali ciężkich niż w pyłe osadzonym w miernikach Bergerhoffa. Największe różnice zaobserwowano dla ołowiu, kadmu i niklu (> 22%). W przypadku obu metod ma miejsce istotna korelacja dodatnia pomiędzy wyznaczoną wartością opadu pyłu a ilością oznaczanych pierwiastków ($r > 0,55$). Z wyjątkiem Pb, niemniej wyłącznie w okresach występowania opadów hydrometeorów, zaobserwowano wyższe koncentracje metali ciężkich w pyłe opadowym

wychwyconym w miernikach Bergerhoffa. Można domniemywać, iż na powierzchni płytek wzbogacony metalami ciężkimi pył łatwiej się osadza, ponieważ nie ma barier w postaci niejednorodności powierzchni czynnej miernika. Dlatego zarówno duże, średnie, jak i najmniejsze cząstki są łatwo zatrzymywane. W przypadku mierników Bergerhoffa wartości są niższe, ponieważ do wnętrza naczynia prawdopodobnie dostają się większe pyły, a najbardziej bogate w metale ciężkie [10] - drobne cząstki mają tę drogę utrudnioną ze względu na jego budowę, powodującą zawirowania powietrza w obrębie naczynia i w efekcie wywiewanie drobin. Niemniej, metoda naczyniowa znacznie ogranicza wystąpienie zjawiska resuspensji pyłu z podłoża. Niedoskonałości tej prawdopodobnie nie eliminuje używanie płytek z substancją lepiącą.

Zastosowanie dwóch, różniących się sposobem przechwytywania pyłu opadowego, metod, daje rezultaty różniące się pod względem istotności statystycznej. Taka sytuacja ma miejsce zarówno w przypadku ustalenia wartości opadu pyłu, jak również zawartości metali ciężkich w zdeponowanych cząstkach. W tabeli 2 przedstawiono wyniki testu Wilcoxona. Założoną hipotezę, że użycie odmiennych metod pomiaru depozycji atmosferycznej nie wpływa na wartości uzyskiwanych wyników, można uznać za nieprawdziwą, gdyż, z wyjątkiem incydentalnych przypadków w lipcu i czerwcu, uzyskane wartości znajdują się poniżej założonego poziomu istotności testu, tj. $\geq 0,05$.

Tabela 2

Rezultaty testu Wilcoxona dla wyników otrzymanych metodą płytkową i naczyniową

Table 2

Wilcoxon test result for vaseline plates and vessel method data

Okres pomiarowy	Opad pyłu	Zn	Pb	Ni	Cu	Cd
Czerwiec-Październik	0,004	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,001	< 0,001
Czerwiec	0,222	0,047	0,037	0,032	0,014	0,028
Lipiec	0,061	0,028	0,029	0,028	0,029	0,019
Sierpień	0,007	0,042	0,028	0,031	0,020	0,047
Wrzesień	0,007	0,032	0,028	0,029	0,034	0,023
Październik	0,015	0,029	0,026	0,019	0,014	0,026

Podsumowanie i wnioski

Doświadczenie wykazało, że sprawdzane metody dają odmienne wyniki. Jednocześnie nie można jednoznacznie stwierdzić, która z metod jest wiarygodną i dającą rezultaty najbardziej zbliżone do rzeczywistych warunków depozycji. Użycie płytek mierniczych pozwala uchwycić głównie suchy opad pyłu i sprawdza się przy pogodzie bezdeszczowej. Metoda naczyniowa jest metodą ukierunkowaną raczej na depozycję mokrą i daje pewien obraz zanieczyszczeń deponujących wraz z deszczem. Tym samym postuluje się, aby przy określaniu ilości całkowitej depozycji atmosferycznej stosować metodę separacyjną, opartą na mierniku wyposażonym w detektor deszczu i dwa naczynia osadcze, umożliwiającym osobny pomiar ilości depozycji mokrej i suchej.

Literatura

- [1] Qi J, Li P, Li X, Feng L, Zhang M. Estimation of dry deposition fluxes of particulate species to the water surface in the Qingdao area, using a model and surrogate surfaces. *Atmos Environ.* 2005;39:2081-2088. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.12.017.

- [2] Holsen TM, Sofuoglu SC, Paode RD, Sivadechathep J, Noll KE, Keeler GJ. Dry deposition fluxes and atmospheric size distributions of mass, Al and Mg measured in southern Lake Michigan during AEOLOS. *Aerosol Sci Tech.* 1998;29:281-293. PII S0278-6826(98)00035-X.
- [3] Diaz-Hernandez JL, Martin-Ramos JD, Lopez-Galindo A. Quantitative analysis of mineral phases in atmospheric dust deposited in the south-eastern Iberian Peninsula. *Atmos Environ.* 2011;45:3015-3024. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.03.024.
- [4] Azimi S, Rocher V, Garnaud S, Varrault G, Thevenot D. Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France). *Chemosphere.* 2005;61:645-651. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.03.022.
- [5] Petroff A, Mailliat A, Amielh M, Anselmet F. Aerosol dry deposition on vegetative canopies. Part I: Review of present knowledge. *Atmos Environ.* 2008;42:3625-3651. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2007.09.043.
- [6] Chu C-C, Fang G-C, Chen J-C, Yang I-L. Dry deposition study by using dry deposition plate and water surface sampler in Shalu, central Taiwan. *Environ Monit Assess.* 2008;146:441-451. DOI: 10.1007/s10661-007-0090-8.
- [7] Claeys N. Evaluation of Active and Passive Dust Deposition Techniques. Measuring Air Pollutants by Diffusive Sampling and Other Low Cost Monitoring Techniques Conference presentation. 15-17 September 2009 at the Krakow City House, Krakow, Poland. <http://www.rsc-aamg.org/Documents/Papers/Krakow/NClaeys.pdf>.
- [8] Kim E, Kalman D, Larson T. Dry deposition of large, airborne particles onto a surrogate surface. *Atmos Environ.* 2000;34:2387-2397. PII: S 1352-2310 (99) 00444-6.
- [9] Azimi S, Ludwig A, Thevenot RD, Colin J-L. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. *Sci Total Environ.* 2003;308:247-256. PII: S0048-969702.00678-2.
- [10] Avila A, Rodrigo A. Trace metal fluxes in bulk deposition, through fall and stemflow at two evergreen oakstands in NE Spain subject to different exposure to the industrial environment. *Atmos Environ.* 2004;38:171-180. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2003.09.067.
- [11] Polska Norma PN-67 Z-04010.
- [12] Rozporządzenie MŚ w sprawie wartości odniesienia niektórych substancji w powietrzu. DzU 2010, Nr 16, poz. 87.
- [13] Krajowy Zarząd Gospodarki Wodnej. Program wodno-środowiskowy kraju. Warszawa: 2010. Źródło internetowe: www.kzgw.gov.pl
- [14] Juda-Rezler K. Oddziaływanie zanieczyszczeń powietrza na środowisko. Warszawa: Oficyna Wyd Politechniki Warszawskiej; 2000.
- [15] Mijic Z, Stojic A, Perisic M, Rajsic S, Tasic M. i inni. Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. *Atmos Environ.* 2010;44:3630-3637. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.06.045.

COMPARISON OF THE METHODS OF ATMOSPHERIC DEPOSITION MEASUREMENT

Chair of Thermal Engineering and Industrial Facilities, Opole University of Technology

Abstract: The research project examined the comparability of results obtained using two different methods for estimating the deposition of dust. The results of dust deposition obtained using vaseline plates and Bergerhoff's meters (vessel method) were compared. The level of solid particles deposition with the consideration of their chemical composition (Zn, Pb, Ni, Cd, Cu) were determined. In order to determine the chemical composition of dust, Atomic Absorption Spectrometry was used. Measurements were conducted in periods of five months. It was found, that the results obtained by both methods are characterized by significant statistical differences. It has been confirmed that use of the vaseline plates for dry dust deposition measurements is more appropriate during rainless weather, on the other hand the vessel method is rather designated for wet deposition measurements. It has been proposed that for sake of determination of the total atmospheric deposition, one shall use the separation method - based on the meter that allows simultaneous but separate measurement of the wet and dry deposition of the dust.

Keywords: dust deposition, heavy metals, vaseline plates, Bergerhoff's vessel, AAS

Mariola RAJCA¹

USUWANIE ZANIECZYSZCZEŃ Z WÓD W HYBRYDOWYM REAKTORZE MEMBRANOWYM PRZY WSPÓŁDZIAŁE PROCESU MIEX[®]DOC

REMOVAL OF CONTAMINANTS FROM WATER IN HYBRID MEMBRANE REACTOR IN COOPERATION MIEX[®]DOC PROCESS

Abstrakt: Celem pracy było określenie efektywności usuwania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych z wody w hybrydowym reaktorze membranowym, w którym realizowano proces wymiany jonowej i ultrafiltracji. W badaniach wykorzystano żywicę MIEX[®] firmy Orica Watercare oraz ultrafiltracyjny moduł kapilarny zanurzeniowy ZeeWeed 1 (ZW 1), pracujący w podciśnieniu, wykonany z polifluorku winylidenu, firmy GE Power&Water. Zastosowanie wielofunkcyjnego reaktora korzystnie wpływało na efektywność usuwania zanieczyszczeń, uzyskując wodę oczyszczoną wysokiej jakości, a w odniesieniu do procesu ultrafiltracji zminimalizowano problem foulingu membrany.

Słowa kluczowe: proces MIEX[®]DOC, ultrafiltracja, reaktor membranowy, oczyszczanie wód

Wprowadzenie

W technologii membranowej praktycznym rozwiązaniem, coraz częściej branym pod uwagę w uzdatnianiu wody, są hybrydowe reaktory membranowe. Takie urządzenia łączą w sobie filtrację membranową, najczęściej mikrofiltrację i ultrafiltrację, z klasycznymi procesami oczyszczania wody. Ich podstawową zaletą jest możliwość usuwania szerokiego spektrum zanieczyszczeń o różnych frakcjach (frakcje zawieszone, koloidalne, rozpuszczone), przeciwdziałanie problemom eksploatacyjnym instalacji membranowej związanym ze zjawiskiem blokowania membran (*foulingu*), prowadzącego do spadku objętościowego strumienia permeatu, jak również mniejsza powierzchnia zajmowana w porównaniu do klasycznych urządzeń stosowanych na stacjach uzdatniania wody. Obiecującym rozwiązaniem jest połączenie wymiany jonowej z mikro- lub ultrafiltracją w jednym reaktorze hybrydowym. Na szczególną uwagę zasługuje tu zastosowanie żywicy MIEX[®], którą w łatwy sposób można utrzymywać w zawiesinie w reaktorze membranowym i równocześnie prowadzić wymianę jonową i filtrację membranową. Membrana w tym przypadku zatrzymuje cząstki żywicy w reaktorze i doczyszczająca wodę [1-5].

Celem pracy było określenie efektywności usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody w hybrydowym reaktorze membranowym, w którym realizowano proces wymiany jonowej MIEX[®]DOC i ultrafiltracji.

Metodyka badań

Obiektem badań była woda powierzchniowa pobrana z ujęcia SUW Kozłowa Góra w maju. Jakość wody w zbiorniku kształtowana jest przez wody rzeki Brynicy, stanowiące

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 29 81, 32 237 22 60, email: Mariola.Rajca@polsl.pl

główny dopływ. Zbiornik został zdefiniowany jako eutroficzny ze względu na nadmierny sezonowy rozwój glonów planktonowych, co przyczynia się do zwiększenia mętności wody i utrudnienia w jej uzdatnianiu [6]. Charakterystykę badanej wody zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1

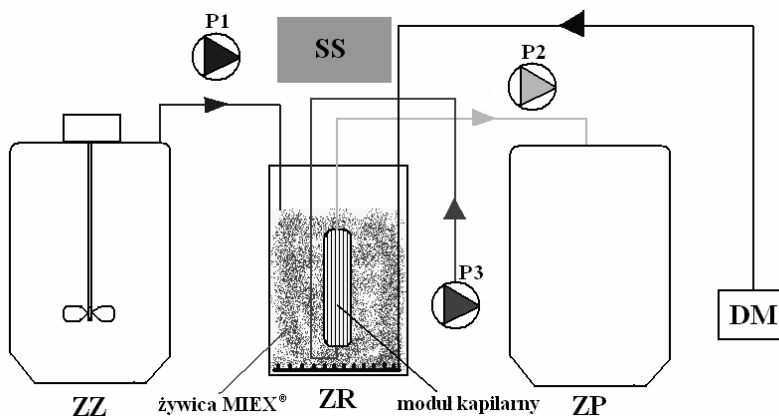
Charakterystyka wody

Table 1

Characteristic of water

Parametr	Jednostka	Ujęcie SUW Kozłowa Góra
RWO	[mg/dm ³]	13,41*
OWO	[mg/dm ³]	16,00
UV254	[1/m]	22,7*
SUVA**	[m ³ /gC·m]	1,69
Barwa	[mg Pt/dm ³]	22*
Temperatura	[°C]	22
pH	[-]	7,91
Przewodnictwo	[μS]	322
Mętność	[NTU]	20,4
Twardość og.	[mg CaCO ₃ /dm ³]	174
Zasadowość	[mmol/dm ³]	2,25
Wapń	[mg/dm ³]	32,0

RWO - rozpuszczony węgiel organiczny, OWO - ogólny węgiel organiczny, * próbki przefiltrowane przez filtr 0,45 μm, ** absorpcja specyficzna w nadfiolecie UV₂₅₄/RWO



ZZ - zbiornik zasilający, ZR - zbiornik reaktora membranowego, ZP - zbiornik permeatu, DM - dmuchawa, P1 - pompa zasilająca, P2 - pompa odbierająca, P3 - pompa płukania wstecznego, SS - szafa sterownicza

Rys. 1. Schemat hybrydowego reaktora membranowego

Fig. 1. Scheme of hybrid membrane reactor

Badania oczyszczania wody przeprowadzono w przepływowym reaktorze membranowym o pojemności 20 dm³, w którym prowadzony był proces wymiany jonowej MIEX[®]DOC i ultrafiltracji (rys. 1). W procesie ultrafiltracji zastosowano kapilarny moduł

zanurzeniowy ZeeWeed®1 (ZW1), wykonany z polifluorku winylidenu (PVDF) firmy GE Water&Process Technologies. Nominalna wielkość porów membran kapilarnych wynosiła 25 kDa, a powierzchnia czynna 0,046 m². Moduł membranowy pracował w podciśnieniu przy max. ciśnieniu transmembranowym 62 kPa z okresowym płukaniem wstecznym (bacflushing) w celu zapobiegania powstawania placka filtracyjnego i utrzymania wydajności membrany na stałym poziomie. W procesie wymiany jonowej zastosowano anionowymienną, mikroporową żywicę MIEEX® firmy Orica Watercare o rozmiarze ziaren 150 µm. Żywicę dawkowano do wody (5, 10 cm³/dm³) w postaci zawiesiny, a regenerowano 10% roztworem NaCl. Utrzymanie cząstek żywicy w zawieszeniu i dobre wymieszanie zapewniały dyfuzory napowietrzające umieszczone na dnie zbiornika reaktora. Układ przepływowy polegał na stałym odbiorze wody uzdatnionej przy równoczesnym dopływie do reaktora wody surowej (stały poziom wody w reaktorze).

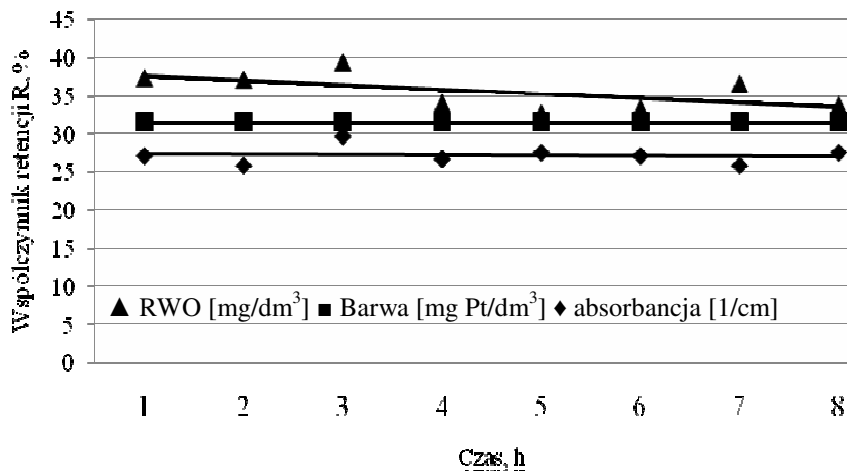
Efektywność pracy hybrydowego reaktora membranowego w oczyszczaniu wody powierzchniowej określano przez pomiar podstawowych parametrów wody: *rozpuszczonego węgla organicznego* (RWO) analizatorem HiperTOC firmy Thermo Electron Corporation, absorpcji przy długości fali $\lambda = 254$ nm spektrofotometrem UV-VIS CE 1021 firmy Cecil oraz barwy fotometrem NOVA 400 firmy Merck.

Wyniki i ich omówienie

W przeprowadzonych badaniach postawiono tezę, iż integracja procesu wymiany jonowej z zastosowaniem żywicy MIEEX z ultrafiltracją w hybrydowym reaktorze membranowym pozwala na uzyskanie większej efektywności oczyszczenia wody. W tym celu, aby udowodnić słuszność postawionej tezy, wodę powierzchniową pobraną ze zbiornika Kozłowa Góra poddano oczyszczaniu w reaktorze membranowym za pomocą wyłącznie jednostkowego procesu ultrafiltracji. Uzyskane wyniki badań przedstawiono na rysunku 2.

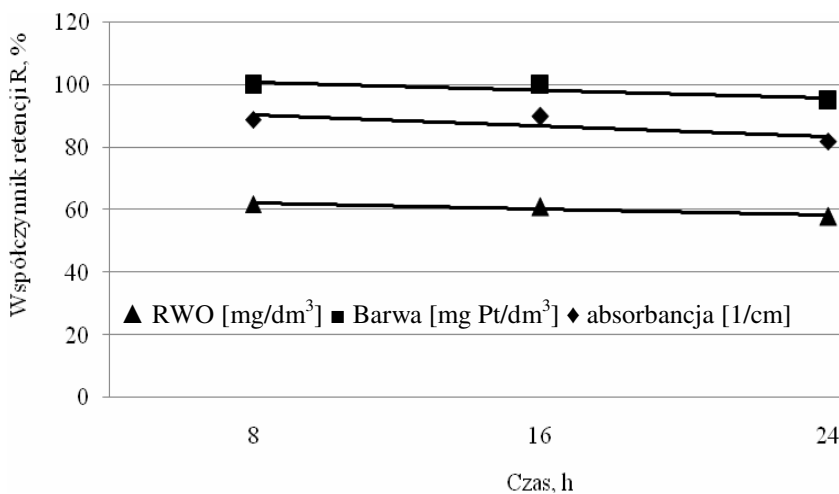
Analiza otrzymanych wyników badań wykazała, iż samodzielny proces ultrafiltracji jest mało efektywny i nieoptyczny. Membrana ultrafiltracyjna zatrzymała głównie wielkocząsteczkowe substancje nadające wodzie barwę, których ponad 30% usunięcie utrzymywało się na stałym poziomie podczas 8-godzinnej filtracji membranowej i pozwalało uzyskać wynik ok. 13 mg Pt/dm³, a więc mieszczący się w normie dla wody do picia (norma wynosi 15 mg Pt/dm³) [7]. Ze względu na wysokie stężenie rozpuszczonego węgla organicznego, ok. 8,5 mg/dm³ w permeacie, woda oczyszczona nie spełniała wymagań stawianych wodzie przeznaczonej do spożycia (norma dla OWO wynosi 5 mg/dm³). W procesie jednostkowym ultrafiltracji można było zaobserwować spadek wydajności membrany, spowodowany odkładaniem się zanieczyszczeń na powierzchni i w porach kapilar, tworząc barwną powłokę żelową na powierzchni kapilar.

Opisane obserwacje mało efektywnego procesu oczyszczania wody w jednostkowej filtracji membranowej potwierdziły słuszność zintegrowania procesu ultrafiltracji z wymianą jonową w hybrydowym reaktorze membranowym w celu poprawienia jakości wody oczyszczonej. Na rysunku 3 przedstawiono wyniki badań uzyskane dla układu hybrydowego, w którym zastosowano dawkę żywicy 5 cm³/dm³ z równoczesną ultrafiltracją (układ in-line), natomiast na rysunku 4 zamieszczono analogiczne wyniki badań z dawką żywicy 10 cm³/dm³.



Rys. 2. Zmiany współczynników retencji zanieczyszczeń od czasu w procesie jednostkowej ultrafiltracji

Fig. 2. Changes of the retention pollutant coefficients to time in ultrafiltration unit process

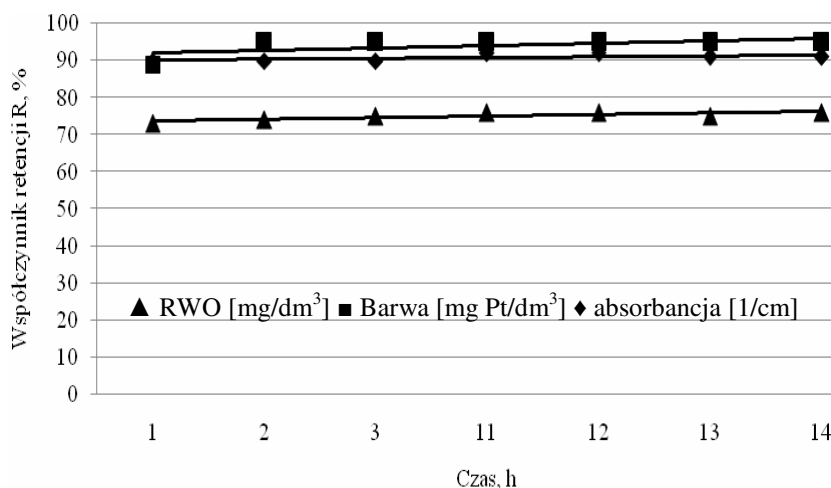


Rys. 3. Zmiany współczynników retencji zanieczyszczeń od czasu w procesie hybrydowym MIEX®DOC - UF z dawką żywicy 5 cm³/dm³

Fig. 3. Changes of the retention pollutant coefficients to time in hybrid process MIEX®DOC - UF with resin dose 5 cm³/dm³

Ze względu na wysokie stężenie rozpuszczonego węgla organicznego w wodzie surowej korzystniejszą dawką żywicy MIEX® było 10 cm³/dm³, dla której uzyskano ponad 70% obniżenie stężenia RWO w wodzie, co dało możliwość spełnienia warunku wartości normowej dla wody do picia (poniżej 5 mg/dm³). Współczynniki retencji dla barwy i absorbancji były wysokie dla obu zastosowanych dawek żywicy i wynosiły około 90%.

Hybrydowy reaktor, łączący proces MIEX[®]DOC z ultrafiltracją, przez wiele godzin pracował z dużą efektywnością oczyszczania wody (np. 24 godziny dla dawki żywicy 5 cm³/dm³), po czym w łatwy sposób odprowadzono część żywicy z układu do regeneracji, a dodano w zamian świeżej żywicy. W ten sposób reaktor hybrydowy może pracować w systemie ciągłym, bez przerw na regenerację żywicy. Łatwy i wygodny sposób dawkowania żywicy do reaktora oraz odprowadzania zużytej do regeneracji może być również przydatny podczas wahań ładunków zanieczyszczeń w wodzie surowej, podczas których można dodać większej dawki żywicy w celu oczyszczania wody na stałym, wysokim poziomie niezależnie od jakości wody dopływającej. Określenie optymalnych dawek żywicy dla różnych stężeń zanieczyszczeń w wodzie oraz stały monitoring zanieczyszczeń w wodzie surowej na stacjach uzdatniania wód z pewnością ułatwi dawkowanie żywicy do reaktora membranowego, co uchroni również membranę przed niekorzystnym zjawiskiem foulingu. Zastosowana w badaniach kapilarna membrana zanurzeniowa w niewielkim stopniu ulegała blokowaniu (współczynniki blokowania od 0,96 w procesie jednostkowej ultrafiltracji do 1,0 w procesie hybrydowym MIEX[®]DOC-UF). Intensywności zjawiska foulingu przeciwdziałało płukanie wsteczne kapilar, jak również napowietrzanie modułu, które zapobiegało odkładaniu się zanieczyszczeń na powierzchni i w porach membrany.



Rys. 4. Zmiany współczynników retencji zanieczyszczeń od czasu w procesie hybrydowym MIEX[®]DOC - UF z dawką żywicy 10 cm³/dm³

Fig. 4. Changes of the retention pollutant coefficients to time in hybrid process MIEX[®]DOC - UF with resin dose 10 cm³/dm³

Podsumowanie

Przeprowadzone badania potwierdziły zasadność postawionej tezy, iż układy hybrydowe zwiększają efektywność oczyszczania wody. Wyniki badań wskazują na przydatność wielofunkcyjnego reaktora z membraną kapilarną zanurzeniową do

efektywnego oczyszczania wody powierzchniowej ze zbiornika w Kozłowej Górze z wykorzystaniem hybrydowego układu MIEX[®]DOC-UF.

Zastosowanie przedstawionego układu w technologii oczyszczania wody może mieć duże znaczenie, gdyż w warunkach, kiedy woda powierzchniowa ma niewysoką mętność, można zastosować niższą dawkę żywicy MIEX[®], zaś w warunkach gwałtownego pogorszenia jakości wody (powódzie), kiedy mętność wody jest bardzo wysoka, można w łatwy sposób zwiększyć dawkę żywicy, dodając jej do reaktora membranowego, co z pewnością pozwoli utrzymać jakość wody oczyszczonej na stałym poziomie, pomimo sezonowych wahań ładunków zanieczyszczeń. Ponadto, połączenie zaproponowanych procesów jednostkowych w układ hybrydowy, zachodzący w wielofunkcyjnym reaktorze, zmniejsza powierzchnię urządzeń na stacji uzdatniania wody, co jest istotne zwłaszcza w przypadku małych zakładów produkcji (uzdatniania) wody.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2013 jako projekt badawczy nr N N523 61 5839.

Literatura

- [1] Kabsch-Korbutowicz M. Zaawansowane metody usuwania naturalnych substancji organicznych z wody. Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska PAN. 92, Lublin; 2012.
- [2] Rajca M. The removal of anionic contaminants from water by means of MIEX[®]DOC process enhanced with membrane filtration. W: Environmental Engineering IV - Pawłowski A, Dudzińska MR, Pawłowski L, editors. London: Taylor&Francis Group; 2013;4:77-81.
- [3] Apell J, N, Boyer T, H. Water Res. 2010;44:2419-2430. DOI:10.1016/j.waters.2010.01.004.
- [4] Huang H, Schwab K, Jacangelo J, G. Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: a review. Environ. Sci&Technol. 2009;43(9):3011-3019.
- [5] Adamski W, Majewska-Nowak K. Zastosowanie reaktorów wielofunkcyjnych do oczyszczania wody. Ochr Środow. 2010;1:3-7.
- [6] Jaguś A, Rzętała M. Influence of agricultural anthropopression on water quality of the dam reservoirs. Ecol Chem Eng S. 2011;18(3):359-367.
- [7] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. DzU z 2007 r. Nr 123, poz. 858 i zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi z dnia 20 kwietnia 2010 r.

REMOVAL OF CONTAMINANTS FROM WATER IN HYBRID MEMBRANE REACTOR IN COOPERATION MIEX[®]DOC PROCESS

Department of Environmental and Energy Engineering, Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology

Abstract: The aim of this study was to determine the effectiveness of removal of organic and inorganic contaminants from water using hybrid membrane reactor in which ion exchange and ultrafiltration processes were performed. MIEX[®] resin by Orica Watercare and immersed ultrafiltration polyvinylidene fluoride capillary module ZeeWeed 1 (ZW 1) by GE Power&Water operated at negative pressure were used. The application of multifunctional reactor had a positive effect on the removal of contaminants and enabled the production of high quality water. Additionally, in refer to single stage ultrafiltration it minimalized the occurrence of membrane fouling.

Keywords: MIEX[®]DOC process, ultrafiltration, membrane reactor, water treatment

Lech SMOCZYŃSKI¹, Kamilla Teresa MUŃSKA¹, Marta KOSOBUCKA¹
Bogusław PIEROŻYŃSKI¹, Regina WARDZYŃSKA¹ i Beata ZAŁĘSKA-CHRÓST¹

DESTABILIZACJA ŚCIEKÓW MODELOWYCH W PROCESIE KOAGULACJI CHEMICZNEJ

DESTABILIZATION OF MODEL WASTEWATER IN THE CHEMICAL COAGULATION PROCESS

Abstrakt: W niniejszej pracy przedstawiono, opisano i zinterpretowano wyniki badań laboratoryjnych procesu koagulacji-flokulacji ścieków modelowych. Zastosowane ścieki modelowe okazały się podatne na oczyszczanie metodą koagulacji chemicznej. Zastosowano i porównano dwa komercyjne koagulanty: PAC - wyprodukowany w zakładach chemicznych DEMPOL-ECO oraz PIX - wyprodukowany przez firmę KEMIPOL. Do przedstawienia i analizy uzyskanej bazy danych doświadczalnych z powodzeniem zastosowano model matematyczny w postaci wielomianu drugiego stopnia. Minimum takiej paraboli każdorazowo stanowiła dawka koagulantu precyzyjnie obliczana i traktowana jako dawka optymalna. Zastosowanie wyższej, aniżeli optymalna, dawki koagulantu prowadziło każdorazowo do obniżenia stopnia oczyszczenia koagulowanych ścieków. Szczegółowa analiza wyników usuwania mętności, zawiesin, fosforu ogólnego i zanieczyszczeń określanych w skali ChZT pokazała, że PAC skuteczniej i wydajniej, aniżeli PIX, koagulował badane ścieki modelowe.

Słowa kluczowe: koagulacja chemiczna, ścieki modelowe, dawka koagulantu

Wprowadzenie

Na dopływie do oczyszczalni ścieki poddaje się wstępnej koagulacji chemicznej. W rezultacie ciągu procesów koagulacja - agregacja - flokulacja uzyskuje się destabilizację części koloidów ściekowych. Kationy glinu bądź żelaza(III), zapewniające wstępne skoagulowanie przeciwnie naładowanych, a więc ujemnych koloidów ściekowych, pochodzą z powszechnie stosowanych koagulantów nieorganicznych [1, 2] o odpowiednich nazwach handlowych PAC (PACl) lub PIX. Agregacja i flokulacja stanowią rezultat procesów, w których cząstki utworzone podczas tzw. koagulacji skrytej formują większe agregaty - kłaczkę [3, 4]. Podstawowy problem proceduralny oczyszczania ścieków metodą koagulacji chemicznej [5, 6] stanowi wybór koagulantu oraz precyzyjne określenie jego optymalnej dawki [7, 8]. Zarówno niedomiar, jak i nadmiar koagulantu prowadzi do obniżenia jego zdolności koagulacyjnej [9, 10]. Nadmiar koagulantu prowadzić może do częściowego uwalniania skoagulowanych zanieczyszczeń ściekowych w rezultacie peptyzacji osadu utworzonego w środowisku optymalnej dawki koagulantu.

Teoretycznie w warunkach dawki optymalnej koagulantu potencjał elektrokinetyczny dzeta ζ (zwany często potencjałem zeta) koagulowanych ścieków powinien wynosić zero [9]. W praktyce jednak często maksimum oczyszczenia ścieków uzyskuje się przy wartości $\zeta \neq 0$ [11] i dlatego ciągle stosuje się empiryczną metodę wyznaczania optymalnej dawki koagulantu metodą tzw. "jar-testu" [7, 8]. Jednakże z naukowego punktu widzenia najkorzystniejsze jest precyzyjne obliczanie dawki koagulantu, korzystając z oryginalnej, szerokiej bazy danych doświadczalnych "dopasowanych" do określonego, konkretnego

¹ Katedra Chemii, Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, pl. Łódzki 4, 10-957 Olsztyn, tel. 89 523 36 86, fax 89 523 48 01, email: lechs@uwm.edu.pl

modelu matematycznego. Stąd w niniejszej pracy przedstawiono bazę danych z badań laboratoryjnych procesu koagulacji chemicznej ścieków modelowych, która z powodzeniem została dopasowana do konkretnego modelu matematycznego - paraboli.

Metodyka

Badania laboratoryjne prowadzono w 2008 roku na ściekach modelowych, otrzymywanych przez rozpuszczenie stałej, precyzyjnie odważonej odważki mleka w proszku firmy NESTLE w 2000 cm³ roztworu wodnego, w którym znajdowało się każdorazowo 10 cm³ buforu fosforanowego, stanowiącego dodatkowe źródło fosforu, ograniczającego zmiany pH. Zapasowy 1 dm³ roztworu buforu fosforanowego zawierał 8,80 g KH₂PO₄ i 101,0 g K₂HPO₄.

Do siedmiu zlewek odmierzano dokładnie po 200 cm³ świeżo przygotowanych ścieków i przeznaczoną wyłącznie do tego celu pipetą dozowano handlowy (stężony) roztwór badanego koagulantu w następujących ilościach:

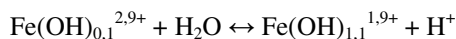
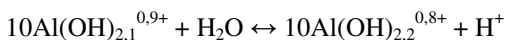
- zlewka nr 1 = 0 kropli koagulantu,
- zlewka nr 2 = 3 krople koagulantu,
- zlewka nr 3 = 5 kropli koagulantu,
- itd.

Dawki koagulantu w mg na 1 dm⁻³ ścieków obliczono, wykorzystując wyniki pomiaru objętości 100 krotek koagulantu (prowadzono każdorazowo w 5 powtórzeniach). Na podstawie takiego pomiaru określono objętość jednej kropli wraz z odchyleniem standardowym SD, wynoszącym ok. 0,2%. Po dodaniu koagulantu do ścieków układ intensywnie (ok. 150 rpm) mieszano przez ok. 15 sekund, a po upływie 30 minut sedimentacji pobierano starannie pipetą znad osadu 2 cm³ próbki ścieków do analiz i pomiarów fizykochemicznych. W próbkach oznaczano standardowo ChZT, fosfor ogólny, zawiesinę oraz pH. Pomiary i analizy wykonano za pomocą spektrofotometru HACH według standardowych procedur [12]. Test koagulacyjno-flokulacyjny dla każdego z koagulantów wykonano w siedmiu powtórzeniach, odrzucając każdorazowo 2 największe i 2 najmniejsze wartości. Z pozostałych danych każdorazowo obliczano wartość średnią i odchylenie standardowe SD. Na podstawie uzyskanych danych ustalano dawkę optymalną (patrz dalej rozdział omówienie i dyskusja wyników). W badaniach zastosowano następujące koagulanty nieorganiczne:

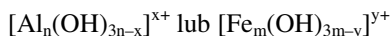
- 1) PAC - wyprodukowany w zakładach chemicznych DEMPOL-ECO w postaci wodnego roztworu o zabarwieniu jasnoszarym, gęstości 1,28 g · dm⁻³, o następującym składzie: 20,68% Al₂O₃, 6,5% Cl⁻ i 0,02% Fe,
- 2) PIX - wyprodukowany przez firmę KEMIPOL o przybliżonym wzorze chemicznym Fe₂(SO₄)₃, w postaci ciemnobrązowego 40-42% roztworu, o gęstości 1,5-1,6 g · dm⁻³, o następującym składzie: 11-12,6% Fe³⁺ i 0,2-0,75 Fe²⁺.

Omówienie i dyskusja wyników

Badane ścieki modelowe charakteryzowały się pH = 7,5. Wraz ze wzrostem dawki koagulantu Fe i Al pH ścieków obniżało się odpowiednio do pH ≈ 5,5 i pH ≈ 6,0. Obniżenie pH układu było wynikiem procesu kationowej hydrolizy zastosowanych koagulantów, np.:

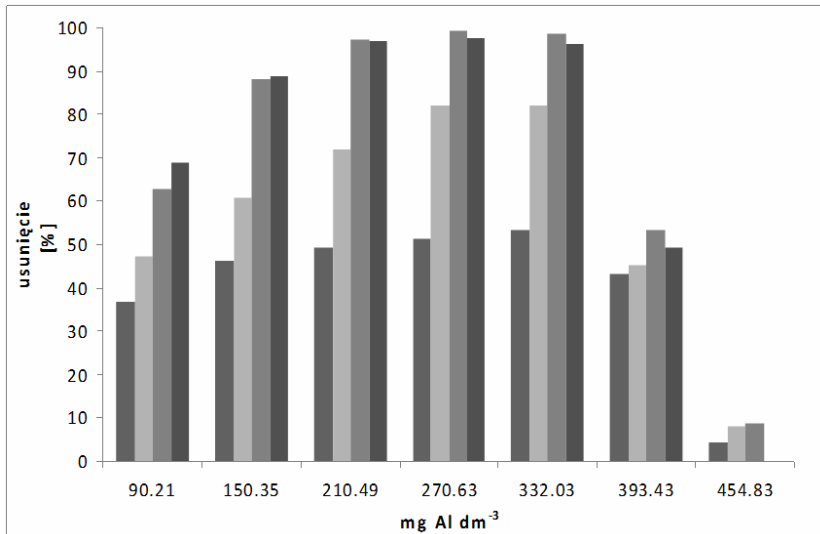


Wiele specyficznych kationów glinu i żelaza [13] może tworzyć się w koagulowanych ściekach, w zależności od ich składu i stężenia, stąd proces hydrolizy koagulantu stanowi pierwszy etap formowania w układzie (ściekach) dodatniego zolu o ogólnym wzorze:



Końcowe etapy oczyszczania ścieków metodą koagulacji chemicznej to flokulacja i w końcu separacja faz w wyniku sedymentacji (lub flotacji) powstałego osadu pokoagulacyjnego.

Zmiany stężenia kolejno: ChZT, fosforu, mętności i zawiesiny w ściekach koagulowanych za pomocą PAC-u przedstawiono na rysunku 1. Każdorazowo wraz ze wzrostem dawki jonów Al^{3+} rośnie stopień usunięcia badanych składników ścieków. Po osiągnięciu minimum stężenia odpowiadającego maksimum usunięcia dalsze zwiększanie dawki koagulantu skutkuje pogorszeniem się parametrów ścieków oczyszczonych. Taki przebieg zależności *usunięcie* = *f*(*dawki koagulantu*) jest charakterystyczny dla wielomianu II stopnia, a więc dla paraboli opisującej np. usuwanie ChZT z koagulowanych ścieków: $y = 0,14x^2 + 69,7x + 14986$. Koncepcję „dopasowania” bazy uzyskanych wyników do tego modelu matematycznego potwierdzają wysokie współczynniki determinacji R^2 osiągające wartości 0,93 i 0,98 np. dla regularnych parabol ilustrujących odpowiednio usunięcie ChZT i mętności z koagulowanych ścieków.



Rys. 1. Zmiany stężenia ChZT, fosforu, mętności i zawiesiny za pomocą PAC-u

Fig. 1. Changes in COD, total phosphorus, turbidity and suspended solids with the use of PAC

Średnia dawka optymalna PAC-u (tab. 1), wynosząca $235 \text{ mg Al dm}^{-3}$ (przy odchyleniu standardowym $\text{SD} = 5$), obliczona jako średnia wartość współrzędnej x dla

minimum paraboli (rys. 1), zapewniła całkowite usunięcie mętności i zawiesin z koagulowanych ścieków. Optymalna dawka PIX-u (tab. 1), wynosząca $452 \text{ mg Fe dm}^{-3}$ ($SD = 24$), obniżyła mętność koagulowanych ścieków do ok. 58 mg dm^{-3} oraz zawiesin do ok. 36 mg dm^{-3} (rys. 2). ChZT ścieków oczyszczanych PAC-em obniżyło się do ok. 6400, natomiast stężenie fosforu ogólnego do ok. $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (rys. 1). Optymalna dawka PIX-u (rys. 2) zapewniła obniżenie ChZT jedynie do ok. 9600, natomiast fosforu tylko do ok. 50 mg dm^{-3} .

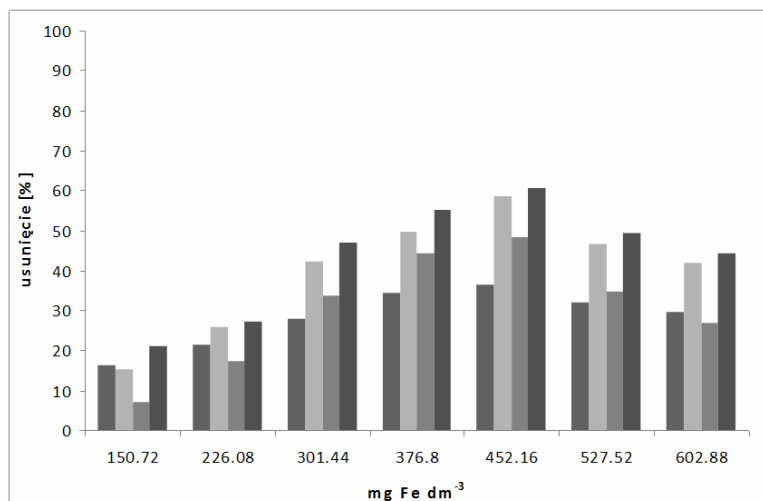
Średnie dawki optymalne w mg Al (PAC) lub Fe (PIX) na dm^3 ścieków

Tabela 1

Average optimal coagulant doses in mg Al (PAC) and Fe (PIX) per dm^3 of wastewater

Table 1

	ChZT	Fosfor	Mętność	Zawiesina	Średnia	SD
PAC	241	236	233	230	235	4,7
PIX	472	420	470	446	452	24



Rys. 2. Zmiany stężenia ChZT, fosforu, mętności i zawiesiny za pomocą PIX-u

Fig. 2. Changes in COD, total phosphorus, turbidity and suspended solids with the use of PIX

Obliczono, że 1 mg Al z PAC-u usuwał $0,3\text{--}0,4 \text{ mg}$ mętności i zawiesin, podczas gdy 1 mg Fe z PIX-u tylko $0,08 \text{ mg}$. W próbkach ścieków koagulowanych PAC-em (rys. 1) 1 mg Al usuwał 35 mg ChZT , a 1 mg Fe z PIX-u (rys. 2) usuwał jedynie 10 mg ChZT . Odpowiednie usunięcia fosforu ogólnego wyniosły $0,41 \text{ mg}$ na 1 mg Al oraz tylko $0,11 \text{ mg}$ na 1 mg Fe .

Bezpośrednie porównanie efektów oczyszczania badanych ścieków koagulowanych PAC-em i PIX-em (rys. 2) pokazuje, że niższe dawki PAC-u zapewniły korzystniejsze wyniki oczyszczania aniżeli wyższe dawki PIX-u. Wskazuje to na zróżnicowany wpływ odpowiednich anionów na koagulację: chlorkowych z PAC-u i siarczanowych(VI) z PIX-u,

a także na większe prawdopodobieństwo obecności wstępnie zhydrolizowanych form glinu w PAC-u aniżeli tychże form żelaza w PIX-ie.

Tabela 2

Efektywność optymalnych dawek PAC-u

Table 2

Effectiveness of the optimal doses of PAC

Dawka [mg Al · dm ⁻³]	Składnik ścieków [mg (skł.) · dm ⁻³]	Usunięcie [mg · dm ⁻³]	Usunięcie średnio [%]	Efektywność [mg skł./ 1 mg Al]
241	ChZT (ChZT ₀ = 14500±500)	8336	56	35
236	Fosfor (Fosfor ₀ = 110±10)	96	79	0,41
233	Mętność (Mętność ₀ = 95±5)	93	100	0,40
230	Zawiesina (Zawiesina ₀ = 70±5)	70	94	0,30

Tabela 3

Efektywność optymalnych dawek PIX-u

Table 3

Effectiveness of the optimal doses of PIX

Dawka [mg Fe · dm ⁻³]	Składnik ścieków [mg (skł.) · dm ⁻³]	Usunięcie [mg · dm ⁻³]	Usunięcie średnio [%]	Efektywność [mg skł./ 1 mg Fe]
472	ChZT (ChZT ₀ = 14500±500)	4768	34	10
420	Fosfor (Fosfor ₀ = 110±10)	47	41	0,11
470	Mętność (Mętność ₀ = 95±5)	39	39	0,08
446	Zawiesina (Zawiesina ₀ = 70±5)	36	49	0,08

Niektórzy badacze procesu koagulacji [9] wskazują jony chlorkowe jako korzystniejsze, aniżeli SO_4^{2-} , podczas flokulowania zanieczyszczeń ściekowych. Takie stanowisko może być rezultatem uproszczonej interpretacji powszechnie znanej reguły koagulacyjnej Hardy'ego i Schultza, bowiem można oczekiwać, iż „samokoagulacyjna” zdolność anionów siarczanowych(VI) pochodzących z PIX-u jest co najmniej 10-krotnie większa aniżeli jonów chlorkowych z PAC-u. Z tego punktu widzenia zol wytworzony w ściekach przez PAC jest stabilniejszy aniżeli zol wytworzony przez PIX. Destabilizacja zolu $\{\text{Al}(\text{OH})_3\}_n$ wymaga więc większej ilości ujemnie naładowanych zanieczyszczeń w procesie koagulacji ścieków aniżeli destabilizacja zolu $\{\text{Fe}(\text{OH})_3\}_n$. Podatniejszy na destabilizację zol $\{\text{Fe}(\text{OH})_3\}_n$ ma więc mniejszą zdolność „konsumowania” zanieczyszczeń ściekowych.

Wyższa zdolność koagulacyjna PAC-u, aniżeli PIX-u, może wynikać również z wielokrotnie stwierdzonej obecności w tym koagulancie jonów o wartościowości wyższej niż +3, np. $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, a w szczególności stabilnego polikationu $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ [9, 13]. Prosta ekstrapolacja reguły koagulacyjnej Hardy'ego i Schultza:

$$\text{Ka}^+ : \text{Ka}^{2+} : \text{Ka}^{3+} : \text{Ka}^{4+} : \dots \text{Ka}^{7+} = 1 : (10) 20 : 500 : 10\,000 : \dots 80\,000\,000$$

dowodzi, że nawet niewielki 0,1-procentowy dodatek powyższego polikationu „ Al_{13}^{7+} ” (z uwzględnieniem zawartości 7 jonów glinu) powinien skutkować nawet 10-krotnym wzrostem zdolności koagulacyjnej PAC-u. Stabilne polikationy Al_{13}^{7+} i inne jony glinu

(+4, +5, +6) odgrywają niezwykle ważną rolę we wstępnym i zarazem najważniejszym etapie tzw. koagulacji skrytej, gdzie skutecznie i wydajnie neutralizują ujemnie naładowane zanieczyszczenia odpowiedzialne np. za ChZT, mętność i zawiesiny ściekowe.

Wnioski

Badane ścieki modelowe okazały się podatne na oczyszczanie metodą koagulacji chemicznej. Wyniki badań laboratoryjnych były matematycznie zgodne z przebiegiem wielomianu drugiego stopnia. Z minimum paraboli precyzyjnie oblicza się wartość optymalnej dawki koagulantu. Zastosowanie wyższej, aniżeli optymalna, dawki koagulantu prowadziło każdorazowo do obniżenia stopnia oczyszczenia koagulowanych ścieków. PAC skuteczniej i wydajniej, aniżeli PIX, koagulował badane ścieki modelowe.

Literatura

- [1] Jiang JQ, Lloyd B. *Water Res.* 2002;36(6):1397-1408. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00358-X.
- [2] Pernitsky DJ, Edzwald JK. *J Water Supply Res T.* 2003;52(6):395-406.
- [3] Bottero JY, Tchoubar D, Axelos MAV, Quienne P, Fiessinger F. *Langmuir.* 1990;6(3):596-602. DOI: 10.1021/la00093a014.
- [4] Smoczyński L, Wardzyńska R. *J Colloid Interf Sci.* 1996;183(2):309-314. DOI: 10.1006/jcis.1996.0551.
- [5] Aguilar MI, Llor M, Soler O, Ortu JF. *Water Res.* 2002;36(11):2910-2919. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00508-5.
- [6] Georgiou D, Aivazidis A, Hatiras J, Gimouhopoulos K. *Water Res.* 2003;37(9): 2248-2250. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00481-5.
- [7] Clark T, Stephenson T. *Water Res.* 1998;33(7):1730-1735. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00372-8.
- [8] Rossini M, Garcia-Garrido J, Galluzzo M. *Water Res.* 1999;33(8):1817-1826. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00367-4.
- [9] Duan J, Gregory J. *Adv Colloid Interfac.* 2003;100-102:475-502. DOI: 10.1016/S0001-8686(02)00067-2.
- [10] Ratnaweera H, Overview of coagulant dosing control. *Chemical Water and Wastewater Treatment VII*, Hahn HH, Hoffman E, Ødegaard H, editors. Vol. VII, IWA Publishing, London; 2004:3-13. ISBN: 1 84339 009 4.
- [11] Xagoraki I, Harrington GW. *J Environ Eng.* 2004;130(12):1424-1432. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2004)130:12(1424).
- [12] HACH DR/2000 Spectrophotometer Handbook Procedure Manual. Hach Company, Loveland, USA; 1993.
- [13] Gerard F, Boudot JP, Ranger J. *Appl. Geochem.* 2001;16:513-529. DOI: 10.1016/S0883-2927(00)00048-2.

DESTABILIZATION OF MODEL WASTEWATER IN THE CHEMICAL COAGULATION PROCESS

Department of Chemistry, Faculty of Environmental and Agriculture
University of Warmia and Mazury in Olsztyn

Abstract: This paper discusses the results of laboratory analyses of the coagulation and flocculation of model wastewater. The investigated wastewater was susceptible to treatment by chemical coagulation. The effectiveness of two commercial coagulants, PAC produced at the DEMPOL-ECO Chemical Plant and PIX manufactured by KEMIPOL, was compared. A mathematical model relying on a second-degree polynomial was used to describe and analyze experimental data. In each case, the parabola minimum point was a precisely determined coagulant dose, regarded as the optimal dose. The application of a coagulant dose higher than the optimal dose reduced the effectiveness of wastewater treatment by coagulation. A detailed analysis of turbidity, suspended solids, total phosphorus and pollutant removal measured by the COD test revealed that PAC was a more effective and a more efficient coagulant than PIX.

Keywords: chemical coagulation, model wastewater, coagulant dose

Agnieszka SOBIANOWSKA-TUREK¹, Włodzimierz SZCZEPANIAK¹
Tadeusz MARCINKOWSKI¹ i Dorota ZAMORSKA-WOJDYŁA¹

ZAWARTOŚĆ RTĘCI I KADMU W STRUMIENIU ZUŻYTYCH BATERII CYNKOWO-WĘGLOWYCH TYP R6, STANDARD AA

CONTENT OF MERCURY AND CADMIUM IN THE STREAM OF SPENT ZINC-CARBON BATTERIES TYPE R6, STANDARD AA

Abstrakt: Dyrektywa unijna dotycząca baterii i akumulatorów oraz ich odpadów zakazuje sprzedaży baterii i akumulatorów zawierających więcej niż 0,0005% masy rtęci oraz 0,002% kadmu (z wyjątkiem baterii specjalnego przeznaczenia i ogniw guzikowych, w których zawartość rtęci nie powinna przekroczyć 2% mas.). Jednak w strumieniu baterii cynkowo-węglowych trafiających na polski rynek (a później do zakładów przetwórczych) znajduje się duża ilość takich, na których nie ma informacji o zawartości rtęci i kadmu. Ten stan rzeczy powoduje, iż przedsiębiorstwa zajmujące się recyklingiem odpadów bateryjnych zarówno metodami piro-, jak i hydrometalurgicznymi mają problemy technologiczne podczas przeróbki tych odpadów. W pracy przedstawiono próbę oszacowania ilości tych dwóch metali w poszczególnych elementach baterii cynkowo-węglowych typu R6, standard AA oraz w strumieniu zużytych baterii cynkowo-węglowych trafiających do recyklingu.

Słowa kluczowe: baterie cynkowo-węglowe, kadm, rtęć

Wprowadzenie

Zgodnie z dyrektywą dotyczącą baterii i akumulatorów oraz ich odpadów [1], wszystkie kraje członkowskie UE były zobowiązane do 26 września 2010 r. do osiągnięcia 50% poziomu recyklingu baterii stosowanych przez konsumentów. Dodatkowo musiały uzyskać 65% poziom recyklingu akumulatorów ołowiowo-kwasowych oraz 75% akumulatorów niklowo-kadmowych.

Dyrektywa ta, obowiązująca w UE od 26 września 2006 roku, ustanowiła również minimalne poziomy zbierania baterii na 25% do 26 września 2012 r. i 45% do 26 września 2016 r. W celu osiągnięcia tych poziomów producenci baterii i akumulatorów muszą ponieść koszty zbierania, przetwarzania i recyklingu odpadów baterii oraz koszty kampanii podnoszącej świadomość społeczną.

Jednocześnie dyrektywa zakazuje sprzedaży baterii i akumulatorów zawierających więcej niż 0,0005% mas. rtęci oraz 0,002% kadmu (z wyjątkiem baterii specjalnego przeznaczenia i ogniw guzikowych, w których zawartość rtęci nie powinna przekroczyć 2% mas.).

Jednak w strumieniu baterii cynkowo-węglowych trafiających na polski rynek (a później do zakładów przetwórczych) znajduje się duża ilość takich, na których nie ma informacji o zawartości rtęci i kadmu. Ten stan rzeczy powoduje, iż przedsiębiorstwa zajmujące się recyklingiem odpadów bateryjnych zarówno metodami piro-, jak i hydrometalurgicznymi mają problemy technologiczne podczas przeróbki tych odpadów.

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Wrocławska, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, tel. 71 320 24 49, email: agnieszka.sobianowska@pwr.wroc.pl

W pracy przedstawiono próbę oszacowania ilości tych dwóch metali w poszczególnych elementach baterii cynkowo-węglowych typu R6, standard AA oraz w strumieniu zużytych baterii cynkowo-węglowych trafiających do recyklingu.

Baterie cynkowo-węglowe

Charakterystyka baterii cynkowo-węglowych

Budowa baterii oraz jej ogólny skład materiałowy i elementarny ukształtowane zostały dość dawno, stąd pod tym względem nie powinno być większych różnic pomiędzy produktami poszczególnych producentów [2]. Anodę stanowi metaliczny cynk (Zn) w formie proszku, katodę elektrolitycznie wytworzony tlenek manganu (MnO_2), zmieszany z grafitem dla zapewnienia dobrego przewodnictwa elektrycznego. Elektrolitem jest stężony wodny roztwór chlorku amonu (NH_4Cl), do którego dodano tlenku cynku (ZnO), aby zapobiec roztwarzaniu cynku metalicznego. Materiały te umieszczone są w niklowanym pojemniku stalowym, pełniącym jednocześnie rolę kolektora prądu katody. Katodę (w części zewnętrznej) od anody (w części wewnętrznej) oddziela porowata, umożliwiająca swobodny ruch jonów, przegroda (papier/celofan). Kolektor prądu anody stanowi cynowany pręt mosiężny. Bateria zamknięta jest pokrywą stalową, uszczelnioną tworzywem poliamidowym i oddzieloną przegrodą kartonową od wyprowadzenia anody. Zewnętrzną osłonę baterii stanowi cienka koszulka z polichlorku winylu.

Tabela 1

Porównanie składów, podanych w literaturze, proszków bateryjnych pochodzących ze strumienia zużytych baterii cynkowo-węglowych (Zn-C) i/lub cynkowo-manganowych (Zn-Mn) w % [2-5]

Table 1

Comparison of chemical compositions, stated in the literature, of battery powders from the stream of spent zinc-carbon batteries (Zn-C) and/or zinc-manganese (Zn-Mn), in wt. % [2-5]

Źródła	Sayilgan E. i in. [2]	Kim T.-H. i in. [3]	Senanayake G. i in. [4]	Ruffino B. i in. [5]
Metale [%]				
Mn	26,60	23,9	22,7	24,1
Zn	13,24	14,9	20,8	21,3
Fe	1,58	4,00	2,56	1,09
Cr	< 0,0028	-	-	-
Al	0,44	-	-	-
K	0,15	-	-	0,97
Cl	4,26	-	-	-
Ti	0,01	-	-	-
Si	1,35	-	-	-
Na	-	-	-	-
Hg	-	-	< 0,1	-
Pb	-	-	< 0,1	-
Ni	-	-	< 0,1	0,118
Cd	-	-	-	0,033
Co	-	-	< 0,1	< 0,001
Cu	-	-	< 0,1	-

Proszek baterijny (czarna masa baterijna) jest najcenniejszym źródłem metali, dlatego w literaturze można odnaleźć szereg publikacji dotyczących jego składu chemicznego,

przeróbki i odzysku cennych składników, głównie cynku i manganu [2-5]. W tabeli 1 przedstawiono porównanie składów badanych proszków bateryjnych pochodzących ze strumienia zużytych baterii cynkowo-węglowych (Zn-C) różnych producentów. Jak widać, prawie wszystkie przebadane „czarne masy bateryjne” zawierają rtęć i kadm w ilości od kilku do kilkunastu miligramów w kilogramie frakcji. Potwierdzeniem tego stanu rzeczy mogą być wyniki badań umieszczone w pracy [6], w której autorzy przebadali proszki bateryjne różnych producentów baterii Zn-C typu R6 standard AA (Duracell, Eveready, Kodak, Heavy duty, Panasonic, Power cell, Glip 2000, Tectron, Rocket) i wykazali, że wszystkie one zawierają w swym składzie Hg i Cd w ilości od $0,31 \pm 0,01$ do $0,88 \pm 0,02\%$ Hg oraz od $0,11 \pm 0,06$ do $0,68 \pm 0,31\%$ Cd (tab. 2).

Jeżeli chodzi o pozostałe elementy zużytych baterii Zn-C typ R6 standard AA (frakcje niebędące „czarną masą baterijną”), trudno odnaleźć informacje o ich składzie chemicznym; jedynie autorzy pracy [5] zbadali dokładnie frakcję pozostałą po mechanicznym oddzieleniu masy katodowej, podając jej następujący skład: Na 659 mg/kg, K 0,380%, Ca 0,312%, Mg 503 mg/kg, Ba 175 mg/kg, Fe 0,420%, Mn 5,10%, Zn 21,8%, Ni 0,004%, Cd 0,004%, Cu 20,0 mg/kg, Cr 19,0 mg/kg, Pb 708 mg/kg i Co 0,003%.

Tabela 2
Zawartość rtęci i kadmu w czarnej masie baterijnej baterii Zn-C różnych producentów w %, za pracą [6]

Table 2
The content of mercury and cadmium in a black mass of Zn-C battery made by different producers, in wt. %, based on [6]

Producent	Metal [%]	
	Hg	Cd
Duracell	$0,58 \pm 0,03$	$0,17 \pm 0,07$
Eveready	$0,31 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,02$
Kodak	$0,84 \pm 0,01$	$0,46 \pm 0,12$
Heavy duty	$0,88 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,06$
Panasonic	$0,65 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,31$
Power cell	$0,62 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,07$
Glip 2000	$0,64 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,34$
Tecton	$0,51 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,14$
Rocket	$0,60 \pm 0,03$	$0,47 \pm 0,071$

Ilość baterii cynkowo-węglowych trafiających na polski rynek

Strumień baterii cynkowo-węglowych trafiających na polski rynek w latach 2002-2008 [7] zmienia się w znaczący sposób. W 2002 roku ilość tego typu baterii wyniosła ponad sto czterdzieści milionów sztuk, w latach 2003 i 2004 nastąpił wzrost do ponad stu siedemdziesięciu milionów sztuk, natomiast od 2005 roku można zaobserwować spadek ich udziału, do 47 milionów sztuk w roku 2008. Wynika to z wprowadzenia do sprzedaży baterii drugiego typu - baterii akumulatorowych, których czas eksploatacji przez konsumentów jest dłuższy. Jednak nie zmienia to faktu, iż alkaliczna bateria Zn-C typu R6 (standard AA) pozostaje w dalszym ciągu najpopularniejszym na rynku (nie tylko polskim) elektrochemicznym źródłem energii. Niewątpliwie związane jest to z dostępnością i niskim kosztem komponentów, dobrą charakterystyką pracy baterii, względnie niską toksycznością

reagentów, masowością wytwarzania, a w rezultacie ceną - kluczowym kryterium dla odbiorcy.

W konsekwencji te źródła energii dominują w strumieniu baterii gromadzonych w punktach selektywnej zbiórki i wydzielanych w procesach segregacyjnych.

Procedury badawcze

Badany materiał

Badany materiał stanowiło pięć zużytych baterii cynkowo-węglowych typu R6, standard AA (znakowanych dalej B_1, B_2, B_3, B_4, B_5) różnych producentów, którzy deklarowali na obudowie baterii, że ten produkt nie zawiera kadmu i rtęci (Cd, Hg „free”).

Obróbka mechaniczna

Baterie wstępnie poddawane były obróbce mechanicznej - rozdzieleniu na poszczególne elementy budowy [7]: kolektor metalowy +/-, kolektor grafitowy, obudowa stalowa lub z tworzywa sztucznego, masa katodowa, anoda cynkowa, separator z tworzywa sztucznego, separator papierowy.

Następnie, w celu wyznaczenia masowych udziałów, ważono poszczególne elementy baterii (tab. 3). Średnia masa badanych baterii wyniosła 17,0 g, a największy udział masowy miały masy katodowe (tzw. „czarne masy bateryjne”), które stanowiły średnio 56% mas. całej baterii.

Tabela 3

Masy poszczególnych elementów baterii cynkowo-węglowych B_1 - B_5

Table 3

Weight of individual elements of zinc-carbon batteries B_1 - B_5

Badane baterie	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5
Rozmiar	AA				
Typ	R6				
Elementy budowy [g]					
Kontakty metalowe (+/-)	0,50	0,41	0,50	0,47	0,45
Kolektor grafitowy	1,00	0,30	1,17	1,07	1,17
Obudowa	3,32	0,15	3,34	3,32	2,99
Masa katodowa	9,18	12,8	9,09	7,51	8,65
Anoda cynkowa	2,08	0,42	2,34	4,09	2,35
Separator:					
tworzywo sztuczne	0,50	0,39	0,47	0,45	0,49
papier	0,44	0,28	0,36	0,55	0,62

Metody analityczne

W niniejszej pracy metale (Cd, Hg) zostały oznaczone metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej, zgodnie z procedurami badawczymi opracowanymi w Laboratorium Toksykologii i Badań Środowiskowych Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej.

Rtęć oznaczano bezpośrednio z próbek bez wcześniejszego przygotowania próbki (mineralizacji) przy użyciu aparatu AMA 254 (Altec). Jest to spektrometr absorpcji

atomowej wykorzystujący technikę amalgamacji, przeznaczony do oznaczania rtęci całkowitej, niezależnie od formy jej występowania, w próbkach ciekłych i stałych. Pomiar prowadzono przy długości fali $\lambda = 254$ nm. Granica oznaczalności Hg wynosi 0,03 ng.

Kadm z roztworu oznaczano przy użyciu aparatu GBC ΣAvanta 932 po mikrofalowej mineralizacji (aparat Milestone) poszczególnych próbek. Minimalne wykrywalne stężenie Cd wynosiło 0,0022 mg/dm³.

Wyniki

Zawartość kadmu i rtęci w poszczególnych elementach badanych baterii Zn-C przedstawiono w tabelach 4 i 5.

Zawartość kadmu w poszczególnych elementach badanych baterii Zn-C

Tabela 4

The content of cadmium in individual parts of tested Zn-C batteries

Table 4

Metal	Element budowy	Zawartość Cd [mg/kg]				
		Badane baterie				
		B_1	B_2	B_3	B_4	B_5
Cd	Kontakty metalowe (+/-)	nw*	nw	nw	nw	nw
	Kolektor grafitowy	nw	nw	nw	1,5	2,8
	Obudowa	nw	nw	nw	3,6	nw
	Masa katodowa	nw	nw	nw	0,88	2,6
	Anoda cynkowa	4,4	11	11	2,9	8,0
	Separator:					
	tworzywo sztuczne	nw	4,6	0,80	0,79	nw
	papier	8,7	nw	nw	0,60	1,3

* nw - zawartość Cd poniżej granicy wykrywalności metody 0,32 mg/kg

Zawartość rtęci w poszczególnych elementach badanych baterii Zn-C

Tabela 5

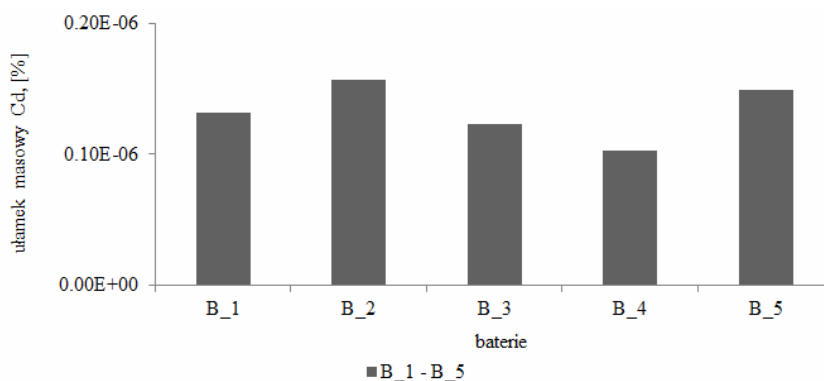
The content of mercury in individual parts of tested Zn-C batteries

Table 5

Metal	Element budowy	Zawartość Hg [mg/kg]				
		Badane baterie				
		B_1	B_2	B_3	B_4	B_5
Hg	Kontakty metalowe (+/-)	0,29	2,7	3,2	12	7,8
	Kolektor grafitowy	5,8	12	8,7	14	150
	Obudowa	33	4,0	1,9	15	31
	Masa katodowa	69	2400	950	220	8900
	Anoda cynkowa	19	77	120	25	160
	Separator:					
	tworzywo sztuczne	24	36	18	40	11
	papier	19	54	71	62	330

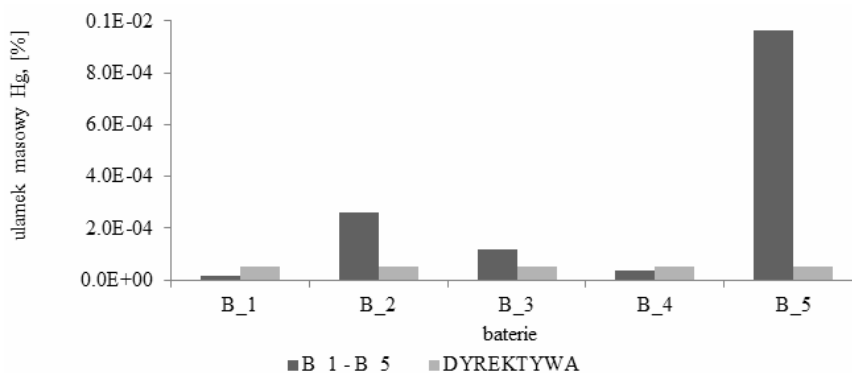
Uzyskane wyniki prezentowane na rysunkach 1 i 2 wskazują, że wszystkie badane baterie zawierają w swoich elementach rtęć oraz kadm w wykrywalnych stężeniach.

Zawartość tych dwóch, szkodliwych dla środowiska i człowieka, metali różni się jednak istotnie w poszczególnych bateriach - tabele 4 i 5. Z danych w tabeli 4 wynika, że kadmu nie zawierają (w ilościach powyżej granicy wykrywalności, równej w tym przypadku 0,32 mg/kg) jedynie kontakty metalowe +/- baterii, występuje on natomiast we wszystkich anodach cynkowych w ilościach od 8,0 mg/kg (bateria B_5) do 11 mg/kg (baterie B_2 i B_3). W bateriach B_4 i B_5 pierwiastek ten wchodzi w skład kolektorów grafitowych (B_4: 1,5 mg/kg, B_5: 2,8 mg/kg) i mas katodowych (B_4: 0,88 mg/kg, B_5: 2,6 mg/kg). Również obudowa z tworzywa sztucznego baterii B_4 zawiera Cd w ilości 3,6 mg/kg. Separatory z tworzyw sztucznych używane przez czterech producentów do produkcji baterii Zn-C (B_2, B_3, B_4, B_5) zawierają kadm na poziomie od 0,80 (B_3) do 1,6 (B_2) mg/kg.



Rys. 1. Ułamek masowy Cd w badanych bateriach B_1 - B_5 [%]

Fig. 1. Mass fraction of Cd in the tested batteries B_1 - B_5 [%]



Rys. 2. Ułamek masowy Hg w badanych bateriach B_1 - B_5 [%]

Fig. 2. Mass fraction of Hg in the tested batteries B_1 - B_5 [%]

Rtęć zawierają wszystkie elementy badanych baterii (tab. 5). Największe stężenie Hg obserwowano w masach katodowych: od 69 mg/kg w baterii B_1 do 2400 mg/kg

w baterii B_2, do których rtęć dodawana jest przez producentów, aby zapobiegać korozji anod cynkowych podczas eksploatacji baterii [8]. Najmniejsze stężenie rtęci obserwowano w kontaktach metalowych +/-, w granicach od 2,9 mg/kg dla baterii B_1 do 12 mg/kg w baterii B_4. W kolektorach grafitowych zawartość rtęci wahała się od 58 mg/kg w baterii B_1 do 150 mg/kg w baterii B_5, podobnie jak dla obudów, gdzie najmniejsze stężenie znaleziono w przypadku baterii B_3: 1,9 mg/kg, natomiast największe dla baterii B_1: 33 mg/kg. Stężenie rtęci w anodach cynkowych wynosiło od 19 do 160 mg/kg (baterie B_1 i B_5). W separatorach badanych baterii stężenie rtęci utrzymuje się na podobnym poziomie we wszystkich przypadkach (u wszystkich producentów) i wynosi średnio dla separatorów z tworzywa sztucznego 26 mg/kg oraz separatorów z papieru 110 mg/kg.

Wnioski

1. Przedstawiona na rysunku 1 sumaryczna zawartość kadmu w poszczególnych elementach badanych baterii (B_1 do B_5), odniesiona do całkowitej masy baterii zdecydowanie nie przekracza dopuszczalnej przez Dyrektywę UE wartości 0,002 % mas. Cd w każdym z analizowanych przypadków.
2. Przedstawiona na rysunku 2 sumaryczna zawartość rtęci w poszczególnych elementach badanych baterii (B_1 do B_5, odniesiona do całkowitej masy baterii) przekracza w trzech przypadkach (baterie B_2, B_3 i B_5) dopuszczalną przez Dyrektywę UE [1] wartość 0,0005% mas. Hg (w przypadku baterii B_5 drastycznie), w dwóch przypadkach norma ta jest spełniona. Wynik tego badania wskazuje na potrzebę kontroli baterii Zn-C, typ R6 standard AA wprowadzanych na rynek pod kątem zawartości rtęci, przed ich dopuszczeniem do obrotu.

Literatura

- [1] Directive 2006/66/EC of the European Parliament and of the Council of 6 September 2006 on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators and repealing Directive 91/157/EEC.
- [2] Sayilgan E, Kukrer T, Ferella F, Akcil A, Veglio F, Kitis M. Reductive leaching of manganese and zinc from spent alkaline and zinc-carbon batteries in acidic media. *Hydrometallurgy*. 2009;97:73-79. DOI: 10.1016/j.hydromet.2009.01.004.
- [3] Kim T-H, Senanayake G, Kang J-G, Sohn J-S, Rhee K-I, Lee S-W, i in. Reductive acid leaching of spent zinc-carbon batteries and oxidative precipitation of Mn-Zn ferrite nanoparticles. *Hydrometallurgy*. 2009;96:154-158. DOI: 10.1016/j.hydromet.2008.10.001.
- [4] Senanayake G, Shin S-M, Senaputra A, Winn A, Pugaev D, Avraamides J, i in. Comparative leaching of spent zinc-manganese-carbon batteries using sulphur dioxide in ammoniacal and sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy*. 2010;105:36-4. DOI: 10.1016/j.hydromet.2010.07.004.
- [5] Ruffino B, Zanetti MC, Marini P. A mechanical pre-treatment process for the valorization of useful fractions from spent batteries. *Resources, Conservation and Recycling*. 2011;55:309-315. DOI: 10.1016/j.resonrec.2010.10.002.
- [6] Guevara-Garcia JA, Montiel-Corona V. Used battery collection in central Mexico: Metal content, legislative/management situation and statistical analysis. *J Environ Manage*. 2012;95:154-157. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.09.019.
- [7] www.reba.pl, 2010.
- [8] Czerwiński A. Akumulatory, baterie, ogniwa. Warszawa: Wydawnictwo Komunikacji i Łączności; 2005.

CONTENT OF MERCURY AND CADMIUM IN THE STREAM OF SPENT ZINC-CARBON BATTERIES TYPE R6, STANDARD AA

Institute of Environmental Protection Engineering, Wrocław University of Technology

Abstract: According to EU Directive 2006/66/EC it is prohibited to sale batteries and accumulators containing more than 0.0005 wt. % mercury by weight and 0.002 wt. % of cadmium (except for special purpose batteries and button cells, in which the content of mercury should not exceed 2% by weight). In the stream of zinc-carbon batteries reaching the Polish market (and later the processing plants) there is a large number of those which do not have information about the content of mercury and cadmium. The quantitative study of these two types of metals in particular elements of the zinc-carbon batteries type R6, standard AA and in the stream of spent zinc-carbon batteries for recycling was described. Obtained results are showing that overall cadmium content in individual elements of tested batteries, referenced to the total weight of the battery does not exceed the value permissible by the EU Directive in the amount of 0.002% by weight of Cd in each of the analyzed batteries. However the overall mercury content in individual elements of tested batteries, exceeds for three of them the value permissible by the EU Directive (Directive 2006/66/EC, 2006) in the amount of 0.0005% by weight of Hg.

Keywords: zinc-carbon batteries, mercury, cadmium

Małgorzata WIDŁAK¹

OCENA ZAWARTOŚCI GLINU WYMIENNEGO I WYBRANYCH PARAMETRÓW GLEB WOJEWÓDZTWA ŚWIĘTOKRZYSKIEGO

EVALUATION OF EXCHANGEABLE ALUMINIUM CONTENT AND SELECTED SOIL PARAMETERS OF SWIETOKRZYSKIE REGION

Abstrakt: Praca obejmuje badania nad zawartością glinu wymiennego i takich parametrów, jak: odczyn i pH gleby, węgiel organiczny i liczba jodowa. Gleby na badanych stanowiskach wykazywały odczyn od bardzo kwaśnego do zasadowego (pH 3,87-7,65). Zawartość glinu wymiennego w glebie wynosiła odpowiednio: 0,09-6,3 mg/100 g, w 65% przekroczyła dopuszczalną zawartość tego pierwiastka, stanowiąc toksyczne zagrożenie dla większości roślin. Zawartość materii organicznej w przedziale 1,8-4,3% odpowiada zawartości próchnicy 3,1-7,5% w badanych próbkach. Gleba charakteryzuje się dużą zawartością próchnicy, która jest decydującym czynnikiem jej żyzności. Do celów badawczych wytypowano obszary intensywnie użytkowane rolniczo. W sześciu powiatach województwa świętokrzyskiego, zróżnicowanych położeniem geograficznym, zlokalizowano 20 punktów badawczych. Próbkę gleby pobierano wczesną wiosną przed nawożeniem i zasiewami.

Słowa kluczowe: gleba mineralna, pH, kwasowość gleby, glin wymienny, materia organiczna

Wprowadzenie

Gleba stanowi nieodnawialny element środowiska przyrodniczego, w jej skład wchodzi składniki mineralne, materia organiczna, woda, powietrze oraz żywe organizmy. Materię organiczną w środowisku naturalnym stanowią wszystkie występujące w glebie związki zawierające węgiel pochodzenia organicznego [1, 2]. Na rodzaj i dynamikę procesów zachodzących w glebie wpływa szereg czynników określanych glebotwórczymi: skała macierzysta, klimat, woda, organizmy żywe oraz czynniki antropogenne. W zależności od tego, który z wymienionych składników dominował w procesie glebotwórczym, wykształcił się określony typ gleby [3-5].

Blisko 80% powierzchni Polski pokrywa kompleks gleb brunatnych, bielcowych i pławowych, natomiast gleby bielcowe stanowią około 25% wszystkich ziem [6].

Gleby bielcowe charakteryzują się bardzo kwaśnym odczynem oraz małą zawartością próchnicy. Z kwaśnych gleb łatwo wymywane są składniki zasadowe, a ich miejsce w roztworze glebowym zajmują kationy wodoru, glinu, żelaza, manganu, które mogą stanowić toksyczne zagrożenie dla roślin.

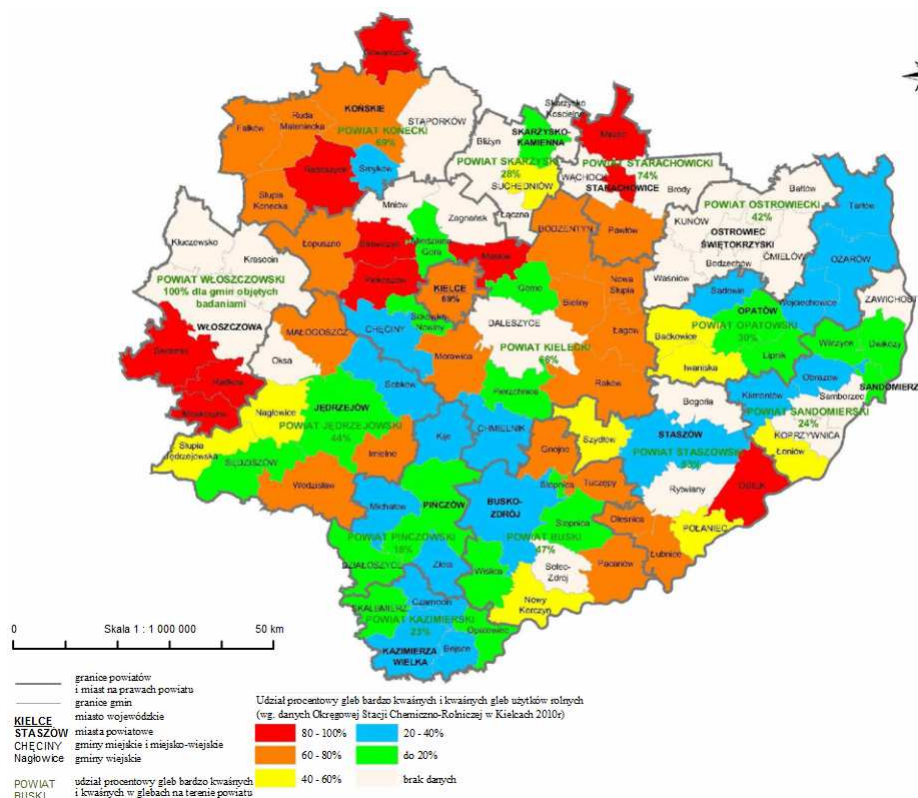
Glin w roztworze glebowym występuje w formie rozpuszczalnej i nierozpuszczalnej, a w zależności od pH gleby przyjmuje postać kationu, anionu lub cząsteczki obojętnej. Formy kationowe, zwane glinem ruchomym lub glinem wymiennym, odpowiedzialne są za kształtowanie podstawowych właściwości środowiska glebowego. Obecność glinu w glebie decyduje także o jej dużej pojemności sorpcyjnej [7-11].

¹ Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Świętokrzyska, al. 1000-lecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 342 48 07, email: mwidlak@tu.kielce.pl

Gleby województwa świętokrzyskiego

Zróżnicowanie fizyczno-geograficzne województwa ma bezpośredni wpływ na jakość gleb ze względu na różnorodność budowy geologicznej oraz skał macierzystych, z których wytworzyły się różne ich typy i rodzaje.

Generalnie w części północno-zachodniej, zachodniej i krańcach północnych województwa przeważają gleby bielicoziemne. We wschodniej i południowej części województwa zalegają na podłożu lessowym czarnoziemy i gleby brunatne, zaliczane do najżyźniejszych gleb woj. świętokrzyskiego (I i II klasa bonitacyjna). Na południowym zachodzie i południu województwa na utworach węglanowych i siarczanowych rozwinęły się rędziny i pararendziny. W obrębie wyższych wzniesień i stoków Gór Świętokrzyskich występują płytkie gleby inicjalne. W środkowej i północnej części województwa występują gleby antropogenne (Kielce i okolice, Skarżysko, Starachowice, Ostrowiec Świętokrzyski) [6, 12]. Odczyn gleb w warstwie orno-próchnicznej na terenie woj. świętokrzyskiego przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Odczyn gleb w warstwie orno-próchnicznej na terenie woj. świętokrzyskiego, Okręgowa Stacja Chemiczno-Rolnicza, Kielce 2010

Fig. 1. Soils pH in arable and humus layer in Świętokrzyskie province, Chemical-Agricultural Station in Kielce 2010

Celem pracy była ocena zawartości glinu wymiennego i wybranych parametrów gleb województwa świętokrzyskiego.

Materiał i metody

Do badań wyselekcjonowano obszary gleb intensywnie użytkowanych rolniczo z sześciu powiatów woj. świętokrzyskiego. Powiaty znajdują się w części środkowej województwa, zachodnio-północnej, zachodnio-południowej i środkowo-wschodniej.

Próbki pobrano z 20 punktów badawczych reprezentujących 10 gmin w czterech obszarach województwa, wszystkie stanowiły gleby mineralne. Lokalizację i oznaczenie pobierania materiału badawczego przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Odczyn gleb w warstwie orno-próchniczej wybranych gmin województwa świętokrzyskiego - marzec 2012 r.

Table 1

Soils pH in arable and humus layer in selected municipalities of Świętokrzyskie province - March 2012

Numer obszaru	Położenie gminy w rejonie woj. świętokrzyskiego	Oznaczenie próbki badawczej	Odczyn gleby [pH _{KCl}]
I	Rejon środkowy	1A	3,87
		1B	4,13
II	Rejon zachodnio-północny	2A	5,47
		2B	5,33
III	Rejon zachodnio-południowy	3A	7,34
		3C	5,43
		4A	4,74
		4B	7,55
		5A	5,27
		5B	5,87
IV	Rejon środkowo-wschodni	6A	7,46
		6B	4,03
		7A	5,93
		7B	5,18
		8A	7,01
		8B	4,97
		9A	7,57
		9B	6,14
		10A	7,65
		10B	6,76

Z każdego punktu badawczego pobrano próbkę reprezentatywną obejmującą profil glebowy od 0-25 cm, analizie poddawano próbki powietrzne suche [13]. Z właściwości chemicznych gleby oznaczano odczyn i pH w 1n KCl - potencjometrycznie, kwasowość wymienną i glin wymienny metodą Sokołowa, węgiel organiczny metodą Tiurina, liczbę jodową wg normy PN-83/C97555.04 [14].

Materiał badawczy pobierany z wybranych obszarów woj. świętokrzyskiego charakteryzował się zróżnicowanym procentowym udziałem gleb bardzo kwaśnych

i kwaśnych dla użytków rolnych wg danych Okręgowej Stacji Chemiczno-Rolniczej w Kielcach w 2010 r. (rys. 1).

Wyniki i dyskusja

Odczyn i pH

W glebach kwaśnych o $\text{pH}_{\text{KCl}} < 4,5$ źródłem jonów wodorowych w roztworze glebowym są jony glinu. W glebach tych glin wymienny zaabsorbowany pozostaje w równowadze z jonami Al w roztworze glebowym, które zakwaszają gleby poprzez zdolność do hydrolizy.

W glebach kwaśnych o $\text{pH}_{\text{KCl}} \sim 4,5\text{--}6,5$ źródłem jonów wodorowych w roztworze glebowym jest przede wszystkim wodór, obecny zarówno w samym roztworze glebowym, jak też zaadsorbowany przez kompleks sorpcyjny [15, 16].

W glebach obojętnych nie dominują jony kwaśne (H^+ i Al^{3+}), jony wodorotlenków glinu przekształcają się w gibbsyt:



Tabela 2

Charakterystyka materiału glebowego wykorzystanego w badaniach

Table 2

Characteristics of soil material used in the testing

Zakresy pH i odczyn gleby	Procentowy udział badanej gleby o zakresie pH	Najniższa wartość pH_{KCl} o danym zakresie pH	Zawartość Al^{3+} dla najniższych wartości pH [$\text{mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$]
(< 4,5) bardzo kwaśny	15	3,87 (< 4,5)	6,30
(4,6–5,5) kwaśny	35	4,74 (4,6–5,5)	0,72
(5,6–6,5) lekko kwaśny	15	5,87 (5,6–6,5)	0,90
(6,6–7,2) obojętny	10	6,76 (6,6–7,2)	0,18
(> 7,2) zasadowy	25	7,34 (> 7,2)	0,27

Gleby bardzo kwaśne, kwaśne i lekko kwaśne, w zakresie pH od 3,87 do 6,50 (tab. 2), stanowią 65% badanych próbek gleby z wybranych gmin woj. świętokrzyskiego. Gleby kwaśne to aż 35% obszarów badawczych. Pierwszy (rejon środkowy) i drugi (rejon zachodnio-północny) obszar badawczy to gleby o odczynie bardzo kwaśnym i kwaśnym. W obszarze trzecim (rejon zachodnio-południowy) i czwartym (rejon środkowo-wschodni) występują gleby o odczynie kwaśnym, obojętnym i zasadowym z dominacją gleb zasadowych.

Węgiel organiczny i liczba jodowa

Materia organiczna stanowi jeden z podstawowych czynników decydujących o żyzności gleby. Spełnia ona różnorodne pośrednie i bezpośrednie funkcje w kształtowaniu się fizycznych, fizykochemicznych oraz biochemicznych właściwości gleb. W obrębie glebowej materii organicznej wyróżniamy dwie podstawowe grupy substancji: humusowe (próchnicę) i niehumusowe. Próchnica ma dużą pojemność wodną, charakteryzuje się bardzo dużą pojemnością sorpcyjną, związki próchnicowe zwiększają

zdolności buforowe gleb, regulują odczyn roztworu glebowego oraz stężenie składników pokarmowych.

Zawartość próchnicy w glebach jest zróżnicowana. Gleby ze względu na zawartość w nich próchnicy możemy podzielić na gleby ubogie (0,1-1%), gleby słabo próchniczne (1,01-2%), średnio próchniczne (2,01-4%) i próchniczne (powyżej 4%). Zawartość próchnicy w poziomach akumulacyjnych gleb mineralnych Polski, w zależności od rodzaju gleby, mieści się najczęściej w granicach od 0,9 do 6,8% [4].

Jedynie materia organiczna ma zdolność wymiennego adsorbowania kationów. Gleby zasobniejsze w próchnicę są odporniejsze na wpływ zanieczyszczeń niż gleby małopróchnicowe [17, 18].

Uzyskane wyniki obejmują zawartość węgla organicznego (C_{ORG}) w przedziale od 1,8 do 4,3%, odpowiada to zawartości próchnicy w zakresie 3,1-7,5%. Badane gleby w 55% wykazały zawartość próchnicy na poziomie gleb średniopróchnicznych (tab. 3).

Tabela 3

Oznaczenie materii organicznej w warstwie orno-próchnicznej wybranych gmin województwa świętokrzyskiego - marzec 2012 r.

Table 3

Determination of organic matter in arable and humus layer in selected municipalities of Świętokrzyskie province - March 2012

Numer obszaru	Położenie gminy w rejonie woj. świętokrzyskiego	Oznaczenie próbki badawczej	Zawartość C_{ORG} [%]	Zawartość próchnicy [%]	Liczba jodowa [mg/g]
I	Rejon środkowy	1A	2,9	5,0	25
		1B	1,8	3,1	13
II	Rejon zachodnio-północny	2A	3,1	5,4	13
		2B	3,7	6,3	51
III	Rejon zachodnio-południowy	3A	2,9	4,9	38
		3C	2,0	3,5	38
		4A	2,0	3,4	121
		4B	4,3	7,5	32
		5A	2,5	4,4	95
		5B	3,4	5,9	25
IV	Rejon środkowo-wschodni	6A	3,8	6,5	25
		6B	3,4	6,3	51
		7A	2,5	4,4	51
		7B	2,2	3,8	82
		8A	3,6	6,1	44
		8B	2,5	4,4	19
		9A	1,9	3,4	44
		9B	2,4	4,2	76
		10A	2,3	3,9	69
		10B	3,7	6,4	95

Zdolności sorpcyjne gleby charakteryzuje liczba jodowa o wartościach w przedziale od 25 do 95 mg/g.

Zawartość glinu

Glin wymienny zajmuje dużą część pojemności sorpcyjnej, ponad 50%, zmieniając tym samym udział pozostałych kationów wymiennych w kompleksie sorpcyjnym. Na ogół stwierdza się, że zawartość 0,05 do 0,4 mg Al w 100 g gleby wpływa toksycznie na rozwój większości roślin w badanych glebach. Największa ilość wymiennalnych jonów H^+ i Al^{3+} występuje w poziomach humusowych. W polskich glebach zawartość wymiennalnych jonów H^+ i Al^{3+} wynosi 0,04-13,4 m.eq H^+ oraz 0,0 do 10,3 m.eq Al w 100 g gleby [10, 19-21].

Tabela 4

Kwasowość wymienna i glin wymienny w warstwie orno-próchnicznej wybranych gmin województwa świętokrzyskiego - marzec 2012 r.

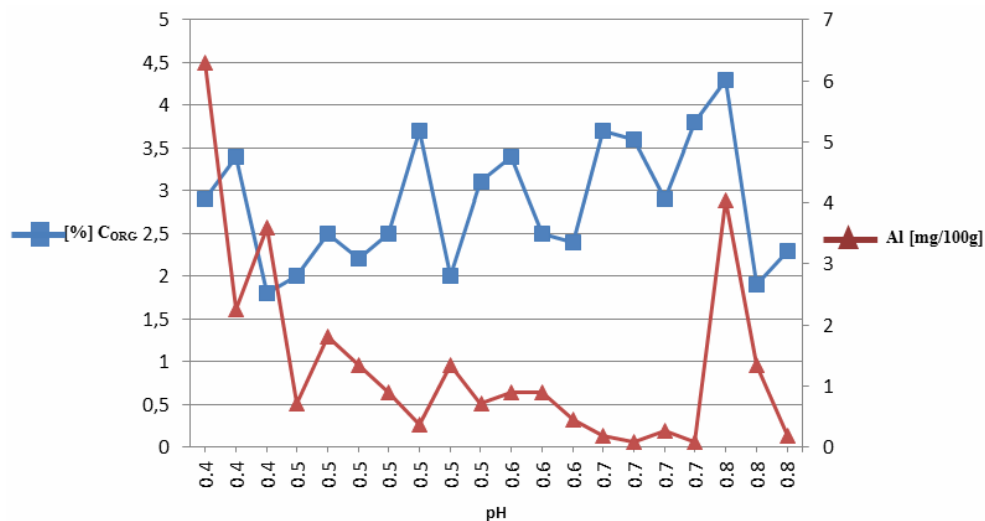
Table 4

Exchangeable acidity and exchangeable aluminum in arable and humus layer in selected municipalities of Świętokrzyskie province - March 2012

Numer obszaru	Położenie gminy w rejonie woj. świętokrzyskiego	Oznaczenie próbki badawczej	K_w [m.eq/100 g]	Al [m.eq/100 g]	Al [mg/100 g]
I	Rejon środkowy	1A	0,85	0,70	6,30
		1B	0,60	0,40	3,60
II	Rejon zachodnio-północny	2A	0,16	0,08	0,72
		2B	0,20	0,04	0,36
III	Rejon zachodnio-południowy	3A	0,11	0,03	0,27
		3C	0,3	0,15	1,35
		4A	0,16	0,08	0,72
		4B	0,50	0,45	4,05
		5A	0,30	0,10	0,90
		5B	0,12	0,10	0,90
IV	Rejon środkowo-wschodni	6A	0,10	0,01	0,09
		6B	0,45	0,25	2,25
		7A	0,20	0,10	0,90
		7B	0,25	0,15	1,35
		8A	0,11	0,01	0,09
		8B	0,3	0,20	1,80
		9A	0,25	0,15	1,35
		9B	0,20	0,05	0,45
		10A	0,10	0,02	0,18
		10B	0,15	0,02	0,18

Węgiel organiczny i glin wymienny a pH gleby

Analizując wyniki procentowe zawartości węgla organicznego oraz Al wymiennego [mg/100 g] w odniesieniu do pH badanej gleby (tab. 2-4), obserwujemy zależność: dla gleby kwaśnej, lekko kwaśnej oraz obojętnej przy wzroście zawartości węgla organicznego zmniejsza się występowanie glinu wymiennego (rys. 2).



Rys. 2. Korelacja procentowej zawartości węgla organicznego i Al wymiennego [mg/100 g] od pH badanej gleby
 Fig. 2. Correlation between percentage of organic carbon, removable aluminum and pH of tested soil

Podsumowanie

1. Gleby województwa świętokrzyskiego w 35% wykazują odczyn kwaśny.
2. Glin wymienny występujący w badanych próbkach w 65% przekroczył zawartość wpływającą toksycznie na rozwój roślin.
3. Zawartość węgla organicznego wskazuje na gleby średniopróchnicze.
4. Wzrastająca zawartość węgla organicznego zmniejsza występowanie glinu wymiennego w glebach kwaśnych i obojętnych.

Literatura

- [1] Zouboulis AI, Wu J, Katsoyiannis IA. Removal of humic acids by flotation. *Colloids & Surfaces. Part A: Physico-chemical & Eng Aspects*. 2003;231:181-193.
- [2] Gonet SS. Ochrona zasobów materii organicznej gleb. W: Rola materii organicznej w środowisku. Gonet SS, Markiewicz M, redaktorzy. Wrocław: PTSH; 2007.
- [3] Leinweber P, Schulten H-R, Körschens M. Hot water extracted organic matter: chemical composition and temporal variations in a long-term field experiment. *Biol Fertil Soils*. 1995;20:17-23
- [4] Mercik S. *Chemia rolna*. Warszawa: Wyd SGGW; 2004.
- [5] Kwiatkowska-Malina J. Analiza struktury substancji humusowych gleb po wprowadzeniu węgla brunatnego na podstawie widm fluorescencyjnych. *Inż Ochr Środow*. 2011;14(3):197-208.
- [6] Raport: Programu Ochrony Środowiska dla województwa świętokrzyskiego. Zarząd Województwa Świętokrzyskiego. Kielce: 2011.
- [7] Badora A. Wpływ pH na mobilność pierwiastków w glebach. *Zesz Probl Nauk Roln*. 2002;482:21-36.
- [8] Bezak-Mazur E. Specjacja w ochronie i inżynierii środowiska. PAN; 2004.
- [9] Gworek B. Glin w środowisku przyrodniczym a jego toksyczność. *Ochr Środow i Zasob Natural*. 2006;26:27-38.
- [10] Martyn W, Niemczuk B. Zawartość żelaza i glinu w profilach gleb rdzawych różnie użytkowanych. *Ochr Środow i Zasob Natural*. 2011;48:287-296.
- [11] Widłak M. *Rocznik Świętokrzyski, Ser. B - Nauki Przyr*. 2011;32:131-140.

- [12] Synteza: Świętokrzyski Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych w Kielcach. Program małej retencji dla województwa świętokrzyskiego. Kielce; 2006.
- [13] Namieśnik J. Trendy w analityce i monitoring środowiskowy. W: Namieśnik J, Chrzanowski W, Szpinek P, redaktorzy. Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym. CEEAM: Politechnika Gdańska; 2003; 1-32.
- [14] Polska Norma - PN -83/C97555.04. Węgłe aktywne. Oznaczenie liczby adsorpcji jodu.
- [15] Siuta J, Żukowski B. Rozwój i potencjalne zagrożenia agroekosystemów. Część I. Uwarunkowania agroekologicznego rozwoju gleb mineralnych. Ochr Środow i Zasob Natural. 2009;39:115-125.
- [16] Gorlach E, Mazur T. Chemia rolna. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2002.
- [17] Sapek B. Zapobieganie stratom i sekwestracja węgla organicznego w glebach łąkowych. Inż Ekol. 2009;21:48-61.
- [18] Huculak-Mączka M, Hoffman K, Hoffman J, Skut J. Ocena zawartości substancji humusowych w wybranych surowcach i odpadach. Proc of ECOpole. 2010;4(2):383-387
- [19] Cieśla W, Malczyk P, Kędzia W. Glin wymienny w glebach leśnych okolic zakładów azotowych we Włocławku. Chrom, nikiel i glin w środowisku. Problemy ekologiczne i metodyczne. Polska Akad Nauk Komitet Naukowy przy Prezydium PAN „Człowiek i środowisko”. Zeszyty Naukowe Ossolineum. 1993;5:205-210.
- [20] Graczyk A, Konarski J, Radomska K, Długoszek M, Sobczyńska J. Glin - nowa trucizna środowiska. Warszawa: Biblioteka Monitoringu Środowiska. 1992.
- [21] Kabata-Pendias A. Biogeochemia chromu, niklu i glinu. Chrom, nikiel i glin w środowisku. Problemy ekologiczne i metodyczne. Polska Akad Nauk Komitet Naukowy przy Prezydium PAN „Człowiek i Środowisko”. Zeszyty Naukowe Ossolineum, 1993;5:9-14.

EVALUATION OF EXCHANGEABLE ALUMINIUM CONTENT AND SELECTED SOIL PARAMETERS OF SWIETOKRZYSKIE REGION

Department of Environmental Engineering and Protection, Kielce University of Technology

Abstract: The work involves the determination of exchangeable aluminum content and parameters such as reaction, soil pH, organic carbon and iodine. Soils on the test sites showed a pH ranging from very acidic to alkaline (pH 3.87-7.65). The content of exchangeable aluminum in the soil was: 0.09-6.3 mg/100 g and 65% of Al^{3+} mg/100 g exceeded the allowable amounts of this element therefore becoming a toxic threat to most plants. Organic matter in the range 1.8-4.3%, corresponds to 3.1-7.5% humus content in samples. The soil has a high content of humus, which is crucial for its fertility. For research purposes intensively cultivated areas were selected. In six districts of region Świętokrzyskie which different in terms of geographical location, twenty research points were placed. Soil samples were collected during early spring, before fertilization and sowing.

Keywords: mineral soil, pH, soil acidity, exchangeable aluminum, organic matter

Jerzy WIECZOREK¹ i Paweł ZADROŻNY²

ZAWARTOŚĆ KADMU, OŁOWIU I CYNKU W GLEBACH BIELICOZIEMNYCH TATRZAŃSKIEGO PARKU NARODOWEGO

CONTENT OF Cd, Pb AND Zn IN PODZOLS TATRA NATIONAL PARK

Abstrakt: Badaniami objęto 12 profili gleb tatrzańskich z zaawansowanym procesem bielicowania z wyraźnie wykształconymi endopedonami *albic* i *spodic*. W większości badanych profili najwyższymi zawartościami analizowanych pierwiastków charakteryzowały się ich powierzchniowe poziomy organiczne. Na ogół zawartość Cd, Pb i Zn w endopedonach *albic* badanych gleb była niższa od analogicznych w endopedonach *spodic*. Według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów ziemi [DzU 2002, Nr 165, poz. 1359], oznaczone zawartości Pb i Zn nie przekroczyły dopuszczalnych ilości tych pierwiastków określonych dla gleb terenów chronionych. Natomiast w niektórych poziomach badanych gleb oznaczone zawartości Cd przekroczyły dopuszczalne ilości tego pierwiastka, jakie zostały określone dla gleb terenów chronionych.

Słowa kluczowe: bielicowanie, metale ciężkie, Tatrzański Park Narodowy

Wprowadzenie

Położenie Tatrzańskiego Parku Narodowego powoduje, że rejon ten jest silnie narażony na oddziaływanie zanieczyszczeń atmosferycznych, które wraz z masami powietrza docierają tu znad obszarów uprzemysłowionych południowej Polski i krajów ościennych [1, 2]. Zawarte w pyłowych zanieczyszczeniach atmosferycznych metale ciężkie pochodzenia antropogenne imitowane nad rejon Tatr deponowane są na ich terenie [3]. Tatry, podobnie jak i inne ekosystemy górskie, mogą służyć jako charakterystyczne wskaźniki zanieczyszczenia środowiska glebowego metalami ciężkimi na obszarze danego kraju [4-7].

Czynnikiem wpływającym na zawartość i rozmieszczenie metali ciężkich w profilu gleb bielicoziemnych może być przebieg samego procesu bielicowania (powstałe w jego wyniku charakterystyczne endopedony *albic* i *spodic*) oraz występowanie w nich dobrze wykształconych poziomów organicznych. Podobnie jak w przypadku związków siarki [8-13], zasobne w materię organiczną poziomy powierzchniowe, a w tlenki żelaza i glinu poziomy iluwialne, mogą być odpowiedzialne za charakterystyczne rozmieszczenie metali ciężkich w ich profilach. Celem przeprowadzonych badań było określenie zawartości i rozmieszczenia kadmu, ołowiu i cynku w profilach gleb bielicoziemnych pochodzących z zachodniej i wschodniej części Tatrzańskiego Parku Narodowego.

Materiał i metody badań

Badania zostały przeprowadzone w materiale glebowym pobranym z 12 profili gleb bielicoziemnych wytworzonych pod: świerczynami - *Plagiothecio-Piceetum (tatricum)*,

¹ Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie, al. A. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków, tel. 12 662 43 49, email: rrwieczo@cyf-kr.edu.pl

² Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie, al. A. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków, tel. 12 662 43 70, email: rzzadroz@cyf-kr.edu.pl

borówczyskami - zbiorowiskiem z *Vaccinium myrtillus* i bliźniczyskami - *Hieracio (vulgati)-Nardetum* i *Hieracio (alpini)-Nardetum* (tab. 1). Badane gleby położone były zarówno w zachodniej (profile - 1, 4, 5, 7, 9, 11), jak i wschodniej (profile - 2, 3, 6, 8, 10, 12) części Tatrzańskiego Parku Narodowego (rys. 1) na wysokościach od 930 m do 1890 m n.p.m., w różnych piętrach roślinnych: regłu dolnym, regłu górnym i piętrze subalpejskim.

Tabela 1

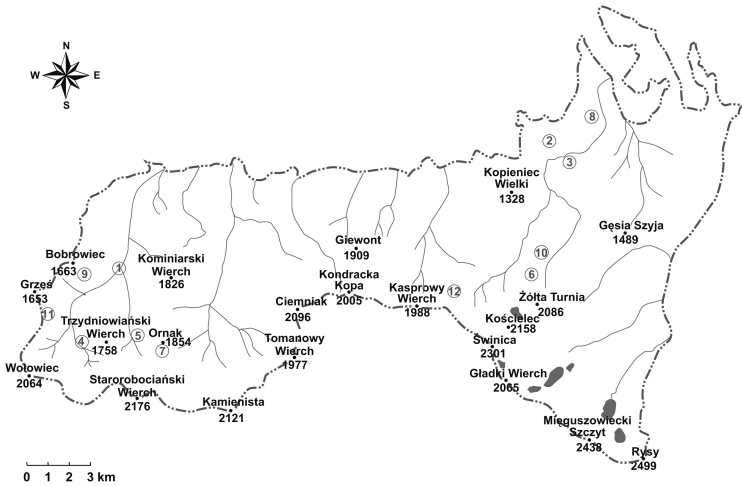
Charakterystyka badanych gleb bielicoziemnych

Table 1

Characteristic of investigated Podzols

Profil Profile	Położenie Location	Wysokość [m n.p.m.] Altitude [m a.s.l.]	Zbiorowisko Plant community	Jednostka* Unit*
1	Mały Kopieniec	1080	<i>Plagiothecio-Piceetum</i> (<i>tatricum</i>)	Albic Podzol (Endoskeletic)
2	Dolina Suchej Wody	1130		Albic Podzol (Episkeletic)
3	Kobyła	1200		
4	Jarząbcze Równieki	1360	Zbiorowisko z <i>Vaccinium myrtillus</i>	Gleyic Albic Podzol (Episkeletic)
5	Starorobociańska Równień	1380		Albic Podzol (Endoskeletic)
6	Żółta Turnia	1720		Umbric Podzol (Episkeletic)
7	Ornak	1770		
8	Niznia Palenica Pańszczykowa	930	<i>Hieracio (vulgati)-</i> <i>Nardetum</i>	Albic Podzol (Episkeletic)
9	Polana Chochołowska	1210		Albic Podzol (Endoskeletic)
10	Polana Pańszczyca	1385		Albic Podzol (Episkeletic)
11	Długi Uplaz	1590	<i>Hieracio (alpini)-</i> <i>Nardetum</i>	Umbric Podzol (Endoskeletic)
12	Beskid	1890		

*Dane dla gleb z 2006 r./World reference base for soil resources 2006



Rys. 1. Położenie badanych gleb bielicoziemnych na obszarze TPN (rys. R. Zadrozny)

Fig. 1. Location of the investigated Podzols on TPN area

W celu oznaczenia ogólnej (zblizonej do całkowitej) zawartości metali ciężkich w materiale glebowym próbki po uprzednim wysuszeniu i spopieleniu materii organicznej (4 h w temp. 450°C) roztwarzano w mieszaninie 2:1 stężonych kwasów: azotowego(V) i chlorowego(VII), a następnie rozpuszczano w kwasie solnym (1:1). Zawartość parowniczek przenoszono do kolb miarowych przy użyciu gorącej zakwaszonej wody redestylowanej. W tak przygotowanych przesączach oznaczano zawartość Cd, Pb i Zn spektrometrem emisji atomowej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-AES).

W profilach glebowych, w których w poziomach organicznych, eluwialnych i iluwialnych wydzielono ich podpoziomy, zawartość analizowanych metali została podana jako średnia ważona, gdzie wagę stanowiła miąższość podpoziomu.

Na podstawie uzyskanych wyników obliczono wskaźniki akumulacji analizowanych metali wyrażone ilorazami ich zawartości w poziomach: organicznym i eluwialnym (O/E), eluwialnym i iluwialnym (E/BC) oraz organicznym i iluwialnym (O/BC).

Wyniki i dyskusja

Badane gleby charakteryzowały się dobrze wykształconymi profilami o miąższości nieprzekraczającej 100 cm i uziarnieniem gleb lekkich (najczęściej piasków). Były to gleby bardzo kwaśne o dużej zawartości materii organicznej (w poziomach O 172,8-379,9 g C org. · kg⁻¹, a BC 14,1-60,9 g C org. · kg⁻¹) [12].

Tabela 2

Zawartość (min, max i śred.) Cd, Pb i Zn w poziomach O, E i BC badanych gleb bielicoziemnych

Table 2

Content (min, max, mean) of Cd, Pb and Zn in O, E and BC horizons of investigated Podzols

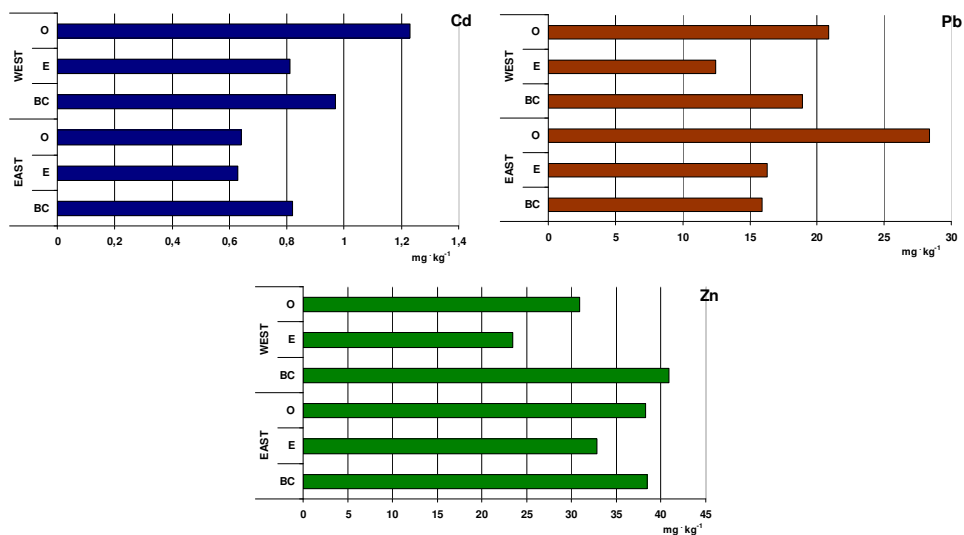
Poziom Horizon	Cd	Pb	Zn
	[mg · kg ⁻¹ s.m. (d.m.)]		
O - organiczny	0,01-4,28	8,6-44,80	15,80-60,80
	0,93	24,61	34,62
E - eluwialny	0,05-1,69	7,55-26,50	12,33-77,13
	0,72	14,39	28,13
BC - iluwialny	0,01-1,70	5,40-26,80	11,80-72,30
	0,89	17,39	39,65

Zawartość metali ciężkich we wszystkich wyodrębnionych poziomach glebowych mieściła się w stosunkowo szerokich przedziałach (tab. 2). W glebach najwięcej akumulowało się cynku 11,80-77,13 mg, następnie ołowiu 40-44,80 mg, a najmniej kadmu 0,01-4,28 mg w kg s.m. Porównując wyniki oznaczeń z maksymalnymi dopuszczalnymi stężeniami metali w glebie z obszarów podlegających ochronie przyrody podane w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi [DzU 2002, Nr 165, poz. 1359], w przypadku ołowiu i cynku nie stwierdzono nadmiernych ich ilości, natomiast zawartość kadmu w glebach niejednokrotnie była większa od wartości progowej, wynoszącej 1 mg · kg⁻¹ s.m. Oznaczone stężenia metali w poziomach organicznych były wyraźnie mniejsze od ich zawartości w wierzchniej warstwie gleb zlokalizowanych w południowej części Tatrzańskiego Parku Narodowego na terytorium Słowacji [14]. Gleby Tatr Słowackich zawierały średnio o 72% więcej kadmu, 274% ołowiu i 66% cynku. Również oznaczone

ilości badanych metali były mniejsze od analogicznych podanych przez Miechówkę [15] w rędzinach tatrzańskich.

Rozpatrując rozmieszczenie oznaczanych pierwiastków w poszczególnych profilach, stwierdzono, że na ogół największe ich ilości znajdowały się w poziomach organicznych, w poziomach eluwialnych zawartość metali była zdecydowanie mniejsza, a wzrastała (niekiedy przewyższając ilość odnotowaną w poziomie O danego profilu) w poziomach iluwialnych. Może to świadczyć o wpływie dużych ilości opadów występujących na tym terenie na przemieszczanie się pierwiastków w głąb profilu oraz mechanizmu procesu bielicowania, jaki w nich zachodzi. W badanych profilach gleb bielicoziemnych rozmieszczenie Cd, Pb i Zn było bardzo podobne do rozmieszczenia siarki oznaczonego w tych glebach [12, 13].

Analiza rozmieszczenia przestrzennego zawartości metali ciężkich wykazała, że gleby z zachodniej części TPN we wszystkich poziomach zawierały wyraźnie większe ilości kadmu w porównaniu do jego zawartości w glebach z części wschodniej, średnio w poziomach: organicznym o 92%, eluwialnym o 29% i iluwialnym o 17%. Z kolei, w poziomach organicznych gleb ze wschodniej części TPN zawartość ołowiu (o 30%) i cynku (o 23%) średnio przewyższała jego ilość oznaczoną w glebach z części zachodniej (rys. 2).

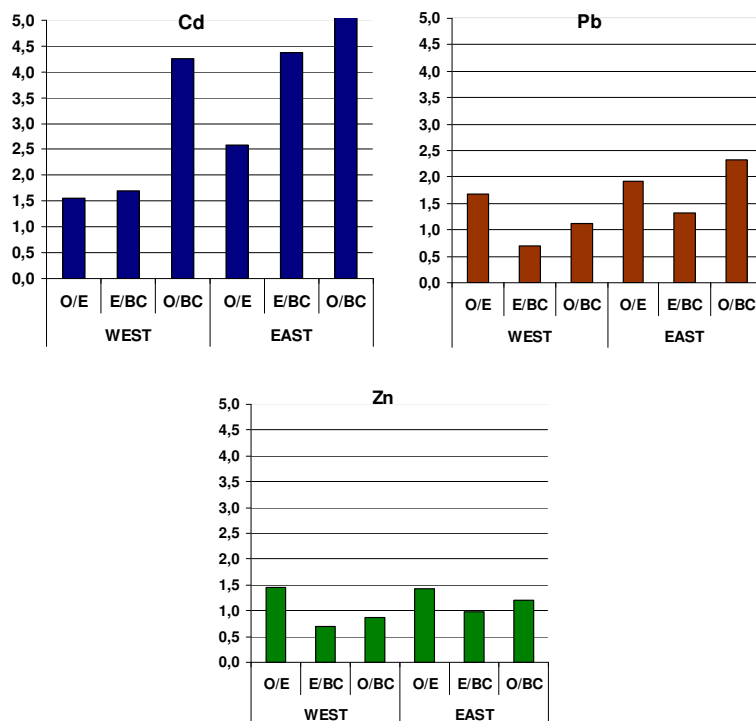


Rys. 2. Średnia zawartość analizowanych metali ciężkich w badanych glebach (WEST - część zachodnia TPN, EAST - część wschodnia TPN)

Fig. 2. The average content of investigated heavy metals in studied soils (WEST - west part of TPN, EAST - east part of TPN)

Obliczone wartości wskaźników akumulacji z podziałem na część wschodnią i zachodnią przedstawiono na rysunku 3. Spośród badanych metali ciężkich najwyższymi wartościami wskaźników akumulacji (od 1,5 do prawie 5) charakteryzował się kadm,

natomiast w przypadku ołowiu, a zwłaszcza cynku wartości te były wyraźnie niższe (w wielu przypadkach ich wartości były poniżej 1). Świadczyć to może o tym, że kadm znajdujący się w badanych glebach w znacznym stopniu jest pochodzenia antropogennego, natomiast ołów i cynk naturalnego.



Rys. 3. Średnia wartość współczynników akumulacji analizowanych metali obliczona dla O/E, E/BC i O/BC badanych gleb (WEST - część zachodnia TPN, EAST - część wschodnia TPN)

Fig. 3. The average value accumulation rates of the analyzed metals calculated for O/E, E/BC and O/BC (WEST - west part of TPN, EAST - east part of TPN)

Biorąc pod uwagę wyżej omówione wyniki badań, wydaje się, że ocena stopnia antropopresji na podstawie jedynie analizy wierzchnich poziomów gleb bielicoziemnych może być obarczona dużym błędem ze względu na ich specyficzne właściwości związane z możliwością wymywania pierwiastków do głębszych poziomów gleby, a co za tym idzie, zmniejszania kumulacji metali ciężkich w warstwie powierzchniowej.

Wnioski

1. Zawartość i rozmieszczenie analizowanych metali ciężkich w tatrzańskich glebach bielicoziemnych była warunkowana zachodzącym w nich procesem bielicowania i obecnością materii organicznej.

2. Zawartość kadmu w badanych glebach na ogół przekraczała (miejscami dość znacznie) zawartość dopuszczalną dla gleb terenów chronionych, natomiast oznaczone ilości ołowiu i cynku były poniżej wartości progowych.
3. Badane gleby z części zachodniej TPN zawierały wyraźnie większe ilości kadmu od gleb z części wschodniej.
4. Większość z badanych gleb charakteryzowała się akumulacją kadmu pochodzenia antropogenicznego, a obecne w nich ołów i cynk związane były z ich skałą macierzystą.
5. Zawartości metali ciężkich w poziomach organicznych gleb bielicoziemnych z polskiej części Tatr były wyraźnie mniejsze od ich zawartości w rędzinach tatrzańskich oraz powierzchniowej warstwie gleb ze słowackiej części Tatr.

Literatura

- [1] Schejbal-Chwastek M, Tarkowski J. *Prace Mineralogiczne*. 1988;80:1-92.
- [2] Kasina S. *Ochr Powietrza*. 1989;4:102-104.
- [3] Manecki A, Schejbal-Chwastek M, Tarkowski J. Antropogeniczne zanieczyszczenia atmosfery na obszarach parków narodowych Polski Południowej. W: *Środowisko przyrodnicze i kultura Podhala. Seminarium naukowe*. Szczawnica Zdrój, 04-06.05.1990; 184-193.
- [4] Reiners WA, Marks RH, Vitousek PM. *OIKOS*, 1975;26:264-275.
- [5] Grodzińska K, Godzik B, Szarek G. *Prądnik*. 1993;7-8;153-158.
- [6] Nicia P, Miechówka A, Gąsiorek M, Zadrozny P. *Chem Inż Ekol*. 2004;11(8):755-760.
- [7] Niemyska-Lukaszuk J, Miechówka A, Zadrozny P, Gąsiorek M. *Probl Zagosp Ziem Górskich*. 2005;52:71-77.
- [8] Skłodowski P. *Roczn Glebozn*. 1968;19(1):99-119.
- [9] Fuller R D, Dawid MB, Driscoli CT. *Soil Sci Soc Amer J*. 1985;49:1034-1040.
- [10] Gustaffson JP, Jacks G. *Environ Pollut*. 1993;81:185-191.
- [11] Bhatti JS, Foster NW, Evans L. *J Can J Soil Sci*. 1997;77:397-404.
- [12] Zadrozny P, Miechówka A, Nicia P. *Zesz Probl Post Nauk Roln*. 2007;520:571-578.
- [13] Zadrozny P, Miechówka A. *Rocz Glebozn*. 2008;59(3-4):297-301.
- [14] Rapalska M. Analiza zawartości metali ciężkich w glebach Tatrzańskiego Parku Narodowego w części słowackiej (TANAP). *Mat. V Krakowskiej Konf. Młodych Uczonych*, 23-25.09.2010. Grupa Naukowa Pro Futuro, Kraków; 327-335.
- [15] Miechówka A. Charakterystyka tatrzańskich gleb nieleśnych wytworzonych ze skał węglanowych. *Zesz Nauk AR w Krakowie, Rozprawy*, 263. Kraków: 2000, 86.

CONTENT OF Cd, Pb AND Zn IN PODZOLS TATRA NATIONAL PARK

Department of Agricultural and Environmental Chemistry, University of Agriculture in Krakow

Abstract: The study included 12 soil profiles with advanced of Tatra podzols with well-formed *albic spodic* horizons. In majority of the profiles, the highest contents of the analyzed elements were characterized by their organic surface horizons. In general, the contents of Cd, Pb and Zn in *albic* horizons of analyzed soils was lower than the corresponding *spodic* horizons. According to the Regulation of Minister of Environment from 9 September 2002 *on standards for soil quality and standards of the land* [DzU 2002 Nr. 165, poz. 1359] identified the contents of Pb and Zn did not exceed the allowable amount of these elements specified for soils of protected areas. However, in some horizons of the analyzed soils identified Cd content exceeded the permissible amounts of this element, as defined for soils of protected areas.

Keywords: podzolization, heavy metals, Tatra National Park

Justyna ZIEMIANKA¹, Paulina PAPLA², Wojciech BARAN², Ewa ADAMEK²
Andrzej SOBCZAK^{1,2} i Ilona LIPSKA²

PROCES FOTOKATALITYCZNY WYBRANYCH SULFONAMIDÓW W OBECNOŚCI TiO₂, FeCl₃ I TiO₂/FeCl₃

PHOTOCATALYTIC PROCESS OF SELECTED SULFONAMIDES IN THE PRESENCE OF TiO₂, FeCl₃ AND TiO₂/FeCl₃

Abstrakt: Powszechne stosowanie chemioterapeutyków niesie ze sobą wiele negatywnych skutków. Są one używane w weterynarii, medycynie, hodowli ryb, a także przy uprawie roślin. Sulfonamidy są przykładem takich leków. Są bakteriostatycznymi chemioterapeutykami, które obecnie są głównie stosowane w weterynarii. Gromadząc się w różnorodnych organizmach, często są wobec nich toksyczne. Poszukuje się różnorodnych metod, które mają na celu przeciwdziałanie rosnącemu zanieczyszczeniu środowiska. Jedną ze skutecznych metod jest fotokataliza, która zachodzi przy udziale katalizatora i w obecności promieniowania elektromagnetycznego. Związek organiczny poddany działaniu procesowi fotokatalitycznemu ulega rozkładowi, a następnie całkowitej mineralizacji. Celem pracy było zbadanie skuteczności procesu fotokatalitycznego w obecności wybranych sulfonamidów przy zastosowaniu wybranych układów katalitycznych. Procesy fotokatalityczne badano przy użyciu katalizatora TiO₂ P25 Degussa Aeroxide®, FeCl₃ oraz mieszaniny TiO₂/FeCl₃. Fotokataliza zachodziła we wszystkich układach katalitycznych. Stwierdzono, że mieszanina TiO₂/FeCl₃ jest najbardziej efektywnym układem katalitycznym. Dynamika procesu fotokatalitycznego była charakterystyczna dla reakcji pierwszorzędowych.

Słowa kluczowe: fotokataliza, fotokatalizator, sulfonamidy

Wprowadzenie

Sulfonamidy są jednym z przykładów chemioterapeutyków, która stale zostają wprowadzane do środowiska. Dzięki swoim właściwościom fizykochemicznym, a głównie wysokiej polarności łatwo rozprzestrzeniają się w środowisku. Leki sulfonamidowe są obecne w ściekach, glebie, wodach gruntowych i powierzchniowych. Obecnie są głównie używane w weterynarii. Często także są dodawane do pasz dla bydła i trzody chlewnej. Zwierzęta z kolei poprzez swoje wydaliny mogą łatwo rozprzestrzeniać sulfonamidy w środowisku. Leki sulfonamidowe mogą dostawać się do środowiska poprzez stosowanie herbicydów. Źródłem sulfonamidów mogą być także ścieki pochodzące z fabryk i zakładów przemysłowych. Często leki sulfonamidowe dostają się do środowiska w postaci odpadów medycznych, generowanych przez szpitale i kliniki [1-3].

Przedostanie się sulfonamidów do środowiska może być powodem zaburzenia równowagi ekosystemu wodnego. Ilość sulfonamidów trafiających do środowiska jest uzależniona od użytej dawki leku, metody jego aplikacji, gatunku leczonego zwierzęcia i jego metabolizmu. Sulfonamidy mogą okazać się toksyczne także wobec roślin. Już niskie stężenie leków sulfonamidowych może być powodem ograniczenia wzrostu i rozwoju roślin [4]. Sulfonamidy cechują się długim czasem życia w środowisku [1].

Szerokie zastosowanie sulfonamidów może być przyczyną zmian w genomie komórek bakterii, co w dalszej kolejności prowadzi do wytworzenia się oporności tych

¹ Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, ul. Kościelna 13, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 266 08 85, email: ziemianska@wp.pl

² Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec

mikroorganizmów na sulfonamidy [5-7]. Niekorzystny wpływ sulfonamidów na środowisko sprawia, że poszukiwane są metody ich skutecznego usuwania. W tym celu bada się zarówno procesy biotyczne, jak i abiotyczne [1].

W glebie sulfonamidy są inaktywowane w wyniku związania z molekułami organicznymi i mineralnymi. Ocena aktywności mikrobiologicznej gleby wskazuje, że większość sulfonamidów ulega naturalnej biodegradacji [1, 4, 8]. Z kolei opinie badaczy na temat biodegradacji sulfonamidów w ściekach są rozbieżne [9, 10]. Różnice te mogą wynikać z różnorodności mikroorganizmów, a także odmienności stosowanych metod oceny biodegradacji [1].

Jednym ze skutecznych metod usuwania sulfonamidów ze środowiska jest proces fotokatalityczny, który należy do metod zaawansowanego utleniania (AOP). Reakcja fotokatalityczna jest procesem, który zachodzi w obecności katalizatora i jest inicjowany promieniowaniem elektromagnetycznym - najczęściej z zakresu UV-VIS [11]. Fotokataliza może przebiegać w fazie gazowej, w cieczy organicznej, a także w roztworach wodnych. Wyróżnia się 6 głównych etapów tego procesu [11]:

- transport reagentów z fazy ciekłej lub gazowej do powierzchni katalizatora,
- adsorpcja na powierzchni przynajmniej jednego z reagentów,
- aktywacja katalizatora poprzez pochłonięcie kwantu promieniowania,
- reakcja powierzchniowa, w której wyniku powstaje produkt,
- desorpcja produktów z powierzchni katalizatora,
- transport produktów w fazie ciekłej lub gazowej.

Fotokataliza jest jedną z metod, dzięki którym można usuwać zanieczyszczenia ze środowiska wodnego. Jednak nie wszystkie związki mogą być usunięte. Przykładem związków, które nie są eliminowane ze środowiska, mogą być [12]:

- związki nieorganiczne: SO_3^{2-} , HSO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, PO_3^{3-} ,
- metale ciężkie: Ag^+ , Hg^{2+} , Au^{3+} .

W zależności od substratu w procesach fotokatalizy wykorzystuje się różne katalizatory. Głównie stosuje się następujące katalizatory: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS . Ze względu na wydajność najczęściej wykorzystuje się tlenek tytanu(IV). Posiada on kilka odmian polimorficznych różniących się właściwościami [13]. Szybkość reakcji fotokatalitycznych jest zależna od powierzchni TiO_2 oraz od jego właściwości strukturalnych. Wpływ na proces fotokatalizy może mieć także rozmiar cząstek TiO_2 [14].

Reakcje, które są katalizowane przez TiO_2 , są nioselektywne. Katalizator nie rozróżnia toksycznych związków od tych mniej toksycznych. Obecnie dąży się do wytworzenia specyficznych fotokatalizatorów, które będą absorbować promieniowanie słoneczne lub światło widzialne [15].

Do zwiększenia aktywności TiO_2 stosuje się domieszki różnych metali, które powodują m.in. zmianę absorpcji promieniowania przez katalizator lub zmianę szybkości przenoszenia ładunku między fazami [15]. Przykładem może być zastosowanie jonów żelaza (Fe^{3+}), które powodują przesunięcie bathochromowe, a także uczestniczą w reakcjach, takich jak [15]:

- redukcja azotu do amoniaku,
- rozkład wody przy braku N_2 ,
- fotoutlenianie toluenu w obecności O_2 ,

- utlenianie kwasów karboksylowych, 4-nitrofenoli, o-krezoli, barwników azowych.

Celem pracy było zbadanie skuteczności procesu fotokatalizy do rozkładu wybranych sulfonamidów przy użyciu katalizatora TiO_2 -P25 Degussa Aeroxide®, FeCl_3 oraz mieszaniny $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$.

Materialy i metody

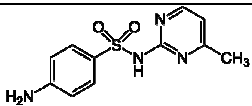
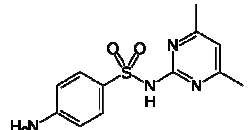
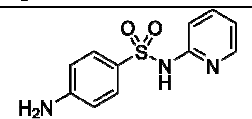
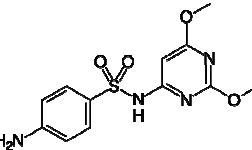
W pracy badano proces fotokatalitycznego rozkładu sulfamerazyny, sulfametazyny, sulfapirydyny oraz sulfadimetoksyny w obecności wybranych katalizatorów: TiO_2 , FeCl_3 , $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$. Charakterystykę wybranych sulfonamidów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Charakterystyka badanych sulfonamidów

Table 1

Characteristics of sulfonamides

Nazwa	Wzór	Producent	Czystość	Masa molowa [g/mol]	pKa ₁	pKa ₂
Sulfamerazyna		SIGMA	> 99%	264,30	2,1	6,9
Sulfametazyna (sulfadimidyna)		SIGMA	> 99%	278,33	2,3	7,4
Sulfapirydyna		SIGMA	> 99%	249,29	2,72	8,4
Sulfadimetoksyna		SIGMA	> 99%	310,33	2,9	6,1

Do czterech krystalizatorów o pojemności 500 cm^3 pobierano po 100 cm^3 roztworu zawierającego badany lek o stężeniu $0,1 \text{ mmol/dm}^3$. Następnie do krystalizatorów był dodawany określony katalizator, który był stosowany w następujących układach:

- 50 mg stałego TiO_2 (pH naturalne),
- 50 mg stałego TiO_2 (pH ≈ 3 , pH korygowano, dodając roztworu HCl),
- 50 mg stałego TiO_2 , $1 \text{ cm}^3 \text{ FeCl}_3$ o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ (pH ≈ 3),
- $1 \text{ cm}^3 \text{ FeCl}_3$ (pH ≈ 3).

Próbki były naświetlane za pomocą 4 lamp UVA, których natężenie mierzone na powierzchni próbek wynosiło $6,0 \text{ W/m}^2$ dla $\lambda > 400 \text{ nm}$ oraz $13,6 \text{ W/m}^2$ dla $\lambda = 315\text{--}400 \text{ nm}$. Naświetlanie próbek odbywało się przy ich ciągłym mieszaniu za pomocą mieszadeł magnetycznych i przy swobodnym dostępie powietrza atmosferycznego.

Próbki były pobierane zarówno przed, jak i po określonym czasie naświetlania. Następnie były one odwirowywane przez 5 minut z szybkością 4000 obrotów/min. Po pobraniu próbki były przechowywane w ciemności.

Po odwirowaniu próbki były analizowane metodą HPLC. Szczegółowe zestawienie warunków rozdzielania chromatograficznego podano w tabeli 2.

Tabela 2

Szczegółowe warunki rozdzielania chromatograficznego

Table 2

Detailed conditions for chromatographic separation

Nazwa substancji	Faza ruchoma	Prędkość przepływu [cm ³ /min]	Długość fali detektora [nm]	Czas retencji [min]	Równanie krzywej wzorcowej
Sulfamerazyna	AcCN (5%), bufor K ₂ HPO ₄ (10 mmol/dm ³) pH = 8,2	1,2	254	6,52	$y = 33295x$
Sulfametazyna	AcCN (10%), bufor K ₂ HPO ₄ (10 mmol/dm ³) pH = 8,2	1,2	254	8,52	$y = 32163x$
Sulfapirydyna	AcCN (10%), bufor K ₂ HPO ₄ (10 mmol/dm ³) pH = 8,2	1,2	254	8,48	$y = 27948x$
Sulfadimetoksyna	AcCN (10%), bufor K ₂ HPO ₄ (10 mmol/dm ³) pH = 8,2	1,2	254	6,17	$y = 32793x$

Na podstawie danych literaturowych przyjęto, że badane procesy degradacji fotokatalitycznej spełniają równanie kinetyczne pseudopierwszego rzędu [12]. Stałe szybkości reakcji (k) dla procesu I rzędu zostały wyznaczone w postaci współczynnika kierunkowego (a) funkcji liniowej:

$$\ln(S/S_0) = f(t)$$

gdzie: t - czas naświetlania [min], S - pole powierzchni pod pikiem odpowiadającym stężeniu leku oznaczonego po czasie t , S_0 - pole powierzchni pod pikiem odpowiadającym stężeniu początkowemu.

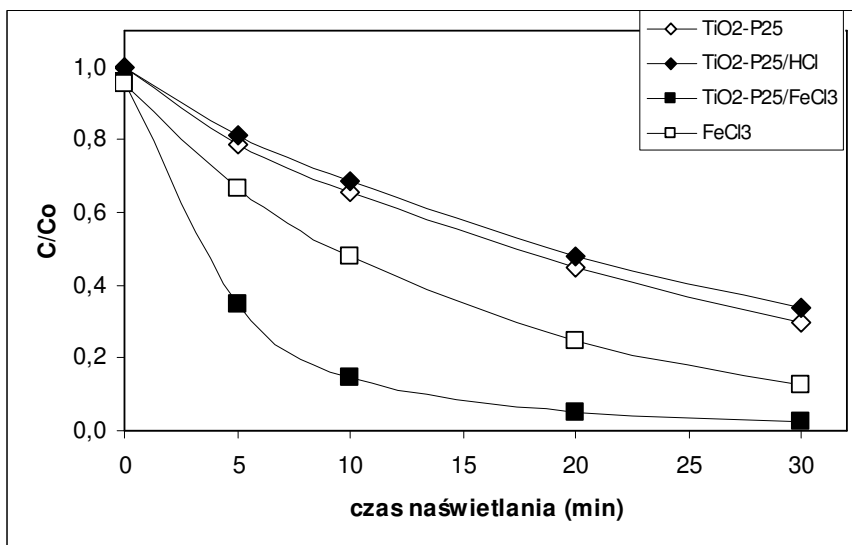
Stopień degradacji (x) był wyznaczany na podstawie równania:

$$x = (1 - C/C_0) \cdot 100\%$$

gdzie: C - stężenie leku oznaczonego po czasie t [mmol/dm³], C_0 - stężenie początkowe leku [mmol/dm³].

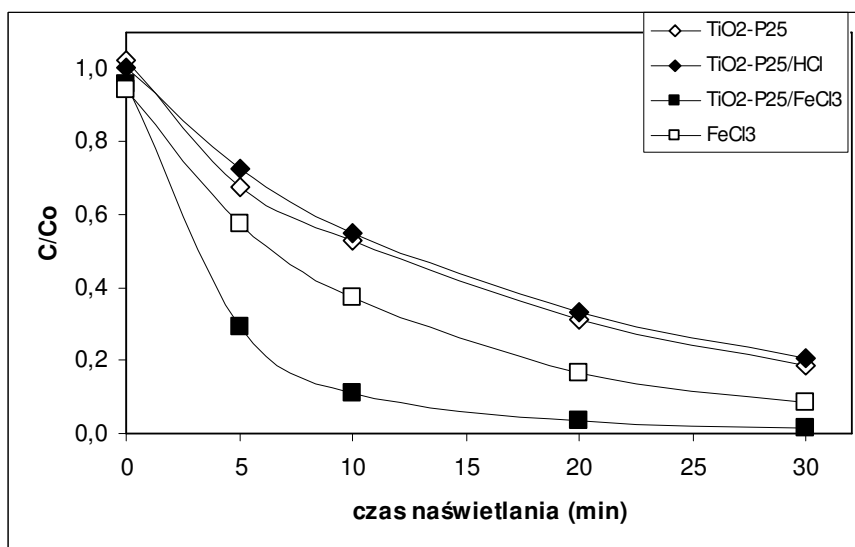
Wyniki i ich omówienie

Zaobserwowano, że sulfamerazyna ulega prawie całkowitej degradacji po 30 minutach naświetlania w obecności mieszaniny TiO₂ P25/FeCl₃. W przypadku zastosowania wyłącznie TiO₂ proces fotodegradacji zachodzi wolniej (doprowadzenie pH do wartości około 3 w próbce z TiO₂ P25 w minimalnym stopniu hamuje tę reakcję). Po 30 min degradacji uległo około 60% sulfamerazyny, podczas gdy w układzie z niekorygowanym pH degradacji uległo około 65% leku. Zmiany stężenia sulfamerazyny podczas fotokatalizy z udziałem wybranych układów katalitycznych przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Zmiany stężenia sulfamerazyny w czasie procesu fotokatalizy w obecności zastosowanych układów katalitycznych

Fig. 1. Changes in the concentration of sulfamerazine during the process of photocatalysis in the presence of the catalyst systems used



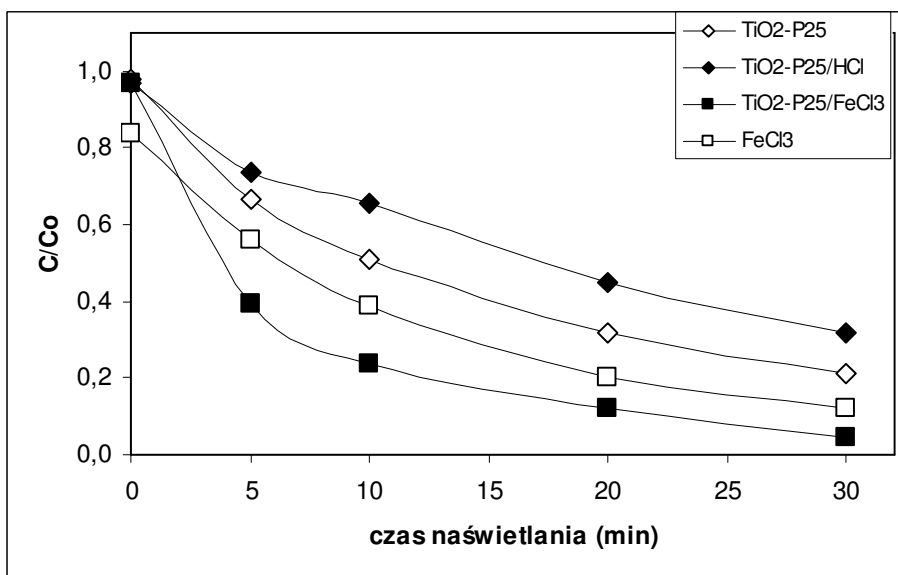
Rys. 2. Zmiany stężenia sulfametazyny w czasie procesu fotokatalizy w obecności zastosowanych układów katalitycznych

Fig. 2. Changes in the concentration of sulfamethazine during the process of photocatalysis in the presence of the catalyst systems used

W przypadku sulfametazyny zaobserwowano, że przed rozpoczęciem naświetlania stężenie leku w roztworze z FeCl_3 zmniejszyło się w niewielkim stopniu. Stężenie leku najszybciej ulegało zmniejszeniu w przypadku zastosowania jako katalizatora mieszaniny $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$. Po 20 minutach naświetlania z $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$ sulfametazyna uległa degradacji prawie w 100%. Stwierdzono także, że skorygowanie pH do wartości około 3 z TiO_2 P25 nie wpływa na fotokatalizę. W obu przypadkach po 30 min naświetlania rozkładowi uległo prawie 80% leku. Zmiany stężenia sulfametazyny przedstawiono na rysunku 2.

Przed rozpoczęciem naświetlania sulfapirydyny jej stężenie w roztworze zawierającym FeCl_3 uległo istotnemu zmniejszeniu. Podobnie jak w poprzednich przypadkach, stężenie leku najszybciej zmniejsza się przy zastosowaniu jako katalizatora mieszaniny TiO_2 P25/ FeCl_3 . Po 30 minutach naświetlania degradacji uległo ok. 98% leku. Skorygowanie pH w próbce z TiO_2 P25 jest przyczyną zahamowania procesu fotokatalizy. W próbce z niekorygowanym pH degradacji uległo 70% leku, z kolei w próbce o $\text{pH} \approx 3$ wartość ta wynosiła 60%.

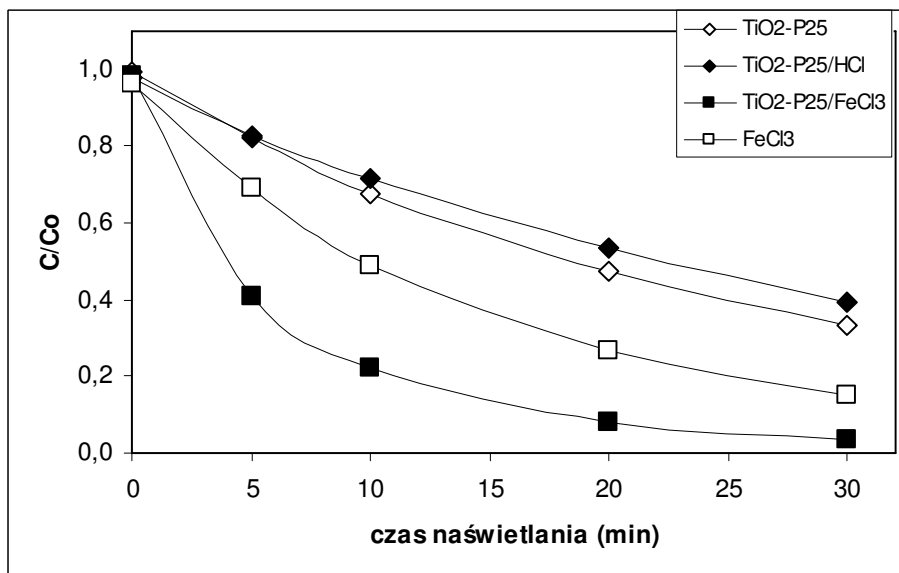
Zmianę stężenie sulfapirydyny pokazano na rysunku 3.



Rys. 3. Zmiany stężenia sulfapirydyny w czasie procesu fotokatalizy w obecności zastosowanych układów katalitycznych

Fig. 3. Changes in the concentration of sulfapyridine during the process of photocatalysis in the presence of the catalyst systems used

Kolejnym badanym lekiem była sulfadimetoksyna. Stwierdzono, że po 30 minutach naświetlania roztworu zawierającego mieszaninę TiO_2 P25/ FeCl_3 uległo degradacji prawie 95% leku. Skorygowanie pH w próbce z TiO_2 P25 jest powodem nieznacznego zahamowania procesu fotokatalizy. W próbce z niekorygowanym pH rozkładowi uległo 60% leku, podczas gdy w próbce o $\text{pH} \approx 3$ wartość ta wynosiła 55%.



Rys. 4. Zmiany stężenia sulfadimetoksyny w czasie procesu fotokatalizy w obecności zastosowanych układów katalitycznych

Fig. 4. Changes in the concentration of sulfadimethoxin during the process of photocatalysis in the presence of the catalyst systems used

Wnioski

- Wszystkie badane sulfonamidy ulegają reakcji fotokatalizy w obecności TiO_2 P25, TiO_2 P25/ FeCl_3 i FeCl_3 .
- Reakcje fotokatalizy wszystkich badanych leków przebiegają zgodnie z kinetyką pierwszego rzędu.
- Najefektywniej proces fotokatalizy przebiegał przy zastosowaniu jako katalizatora mieszaniny TiO_2 P25/ FeCl_3 .

Podziękowania

Praca została sfinansowana z umowy KNW-1-042/D/2/0.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/03/N/ST8/04084.

Literatura

- [1] Sukul P, Spiteller M. Toxicol Sci. 2006;187:67-101.
- [2] Baran W, Adamek E, Ziemiańska J, Sobczak A. J Hazard Mater. 2011;196:1-15. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.08.082.
- [3] Baran W, Adamek E, Makowski A, Sobczak A. Ecol Chem Eng A. 2012;19:1153-1171. DOI: 10.2428/ecea.2012.19(10)110.
- [4] Sarmah AK, Meyer MT, Boxall ABA. Chemosphere. 2006;65:725-759. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.03.026.

- [5] Brain RA, Johnson DJ, Richards SM, Hanson ML, Sanderson H, Lam MW. *Aquatic Toxicol.* 2004;70:23-40. DOI: 10.1016/j.aquatox.2004.06.011.
- [6] Aminov R, Mackie RI. *Microbiol Lett.* 2007;271:147-161. DOI: 10.1111/j.1574-6968.2007.00757.
- [7] Blahna MT, Zalewski CA, Reuer J, Kahlmeter G, Foxman B, Marrs CF. *J Antimicrob Chemother.* 2006;57:666-672. DOI: 10.1093/jac/dkl020.
- [8] García-Galán MJ, Díaz-Cruz MS, Barceló D. *Trends Anal Chem.* 2008;27:1008-1022.
- [9] Kay P, Blackwell PA, Boxall ABA. *Chemosphere.* 2005;60:497-507.
- [10] González O, Sans C, Esplugas S. *J Hazard Mater.* 2007;147:459-464.
- [11] Herrmann MJ. *Top Catal.* 2005;34:49-65.
- [12] Herrmann MJ, Duchamp C, Karkmaz M, Hoai BT, Lachheb H, Puzenat E. *J Hazard Mater.* 2007;146:624-629. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.095.
- [13] Herrmann MJ. *Catal Today.* 1999;53:115-129. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00107-8.
- [14] Nakata K, Fujishima A. *J Photochem Photobiol C.* 2012;13:169-189. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001.
- [15] Carp O, Huisman CL, Reller A. *Prog Solid State Chem.* 2004;32:33-177. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.00.

PHOTOCATALYTIC PROCESS OF SELECTED SULFONAMIDES IN THE PRESENCE OF TiO₂, FeCl₃ AND TiO₂/FeCl₃

¹ Institute of Occupational Medicine and Environmental Health, Sosnowiec

² Department of General and Inorganic Chemistry, Medical University of Silesia, Sosnowiec

Abstract: The widespread use of chemotherapeutic carries with it many negative effects. They are used in veterinary, medicine, fish farming and the cultivation of plants. Sulfonamides are an example of such drugs. They are bacteriostatic chemotherapeutics, which are now mainly used in veterinary medicine. Cumulating at a variety of organisms, are often toxic to them. Aim is to find a variety of methods which prevent the increasing environmental pollution. One of the most effective methods is photocatalysis, which occurs with the participation of the catalyst in the presence of electromagnetic radiation. Organic compound subjected to photocatalysis is degraded, then undergoes the total mineralization. The aim of this study was to examine the effectiveness of the process of photocatalysis in the presence of selected sulfonamides using the selected catalytic systems. Photocatalytic processes have been studied using the catalyst TiO₂-P25 Degussa Aeroxide®, and a mixture of FeCl₃ and TiO₂/FeCl₃. Photocatalysis occurred in all the catalytic systems. It was found that the mixture TiO₂/FeCl₃ is the most efficient catalytic system. The dynamics of the process of photocatalytic reaction was typical for the first order reaction.

Keywords: photocatalysis, photocatalyst, sulphonamides

Varia

INVITATION FOR ECOpole'13 CONFERENCE

CHEMICAL SUBSTANCES IN ENVIRONMENT



We have the honour to invite you to take part in the 22nd annual Central European Conference ECOpole'13, which will be held in 23-26 X 2013 (Wednesday-Saturday) in Hotel Ziemowit in Jarnoltowek, PL.

The Conference Programme includes oral presentations and posters and will be divided into four sections:

- **SI Chemical Pollution of Natural Environment and its Monitoring**
- **SII Environment Friendly Production and Use of Energy**
- **SIII Forum of Young Scientists and Environmental Education in Chemistry**
- **SIV Impact of Environment Pollution on Food and Human Health**

The Conference language is English.

Contributions to the Conference will be published as:

- abstracts on the CD-ROM (0.5 page of A4 paper sheet format)
- extended Abstracts (5-8 pages) in the semi-annual journal *Proceedings of ECOpole*
- full papers will be published in successive issues of the *Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna* (Ecol. Chem. Eng.) ser. A or S.

Additional information one could find on Conference website

ecopole.uni.opole.pl

The deadline for sending the Abstracts is **15th July 2013** and for the Extended Abstracts: **1st October 2013**. The actualized list (and the Abstracts) of the Conference contributions accepted for presentation by the Scientific Board, one can find (starting from **31st July 2013**) on the Conference website.

The papers must be prepared according to the Guide for Authors on Submission of Manuscripts to the Journals.

The Conference fee is 400 € (covering hotel, meals and transportation during the Conference). It could be reduced (to 250 €) for young people actively participating in the Forum of Young Scientists. But the colleague has to deliver earlier the Extended Abstract (5-8 pages) of his/her contribution (deadline is on **15.08.2013**), and a recommendation of his/her Professor.

Fees transferred after **1st September 2013** are 10% higher.

At the Reception Desk each participant will obtain abstracts of the Conference contributions as well as the Conference Programme recorded on electronic media (the Programme will be also published on the conference website).

After the ECOpole'13 Conference it will be possible to publish electronic version of presented contributions (oral presentations as well as posters) on this site.

Further information is available from:

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Chairperson of the Organising Committee
of ECOpole'13 Conference
University of Opole
email: Maria.Waclawek@o2.pl
and mrajfur@o2.pl
phone: +48 77 401 60 42
fax +48 77 401 60 51

Conference series

1. 1992 Monitoring'92 Opole
2. 1993 Monitoring'93 Turawa
3. 1994 Monitoring'94 Pokrzywna
4. 1995 EKO-Opole'95 Turawa
5. 1996 EKO-Opole'96 Kędzierzyn Koźle
6. 1997 EKO-Opole'97 Duszniki Zdrój
7. 1998 CEC ECOpole'98 Kędzierzyn Koźle
8. 1999 CEC ECOpole'99 Duszniki Zdrój
9. 2000 CEC ECOpole 2000 Duszniki Zdrój
10. 2001 CEC ECOpole'01 Duszniki Zdrój
11. 2002 CEC ECOpole'02 Duszniki Zdrój
12. 2003 CEC ECOpole'03 Duszniki Zdrój
13. 2004 CEC ECOpole'04 Duszniki Zdrój
14. 2005 CEC ECOpole'05 Duszniki Zdrój
15. 2006 CEC ECOpole'06 Duszniki Zdrój
16. 2007 CEC ECOpole'07 Duszniki Zdrój
17. 2008 CEC ECOpole'08 Piechowice
18. 2009 CEC ECOpole'09 Piechowice
19. 2010 CEC ECOpole'10 Piechowice
20. 2011 CEC ECOpole'11 Zakopane
21. 2012 CEC ECOpole'12 Zakopane

**ZAPRASZAMY
DO UDZIAŁU W ŚRODKOWOEUROPEJSKIEJ KONFERENCJI**



**SUBSTANCJE CHEMICZNE W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM
w dniach 23-26 X 2013 w hotelu Ziemowit w Jarnołtówku**

Będzie to dwudziesta druga z rzędu konferencja poświęcona badaniom podstawowym oraz działaniom praktycznym dotyczącym różnych aspektów ochrony środowiska przyrodniczego. Doroczne konferencje ECOpole mają charakter międzynarodowy i za takie są uznane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Obrady konferencji ECOpole'13 będą zgrupowane w czterech Sekcjach:

- **SI Chemiczne substancje w środowisku przyrodniczym oraz ich monitoring**
- **SII Odnawialne źródła energii i jej oszczędne pozyskiwanie oraz użytkowanie**
- **SIII Forum Młodych (FM) i Edukacja prośrodowiskowa**
- **SIV Wpływ zanieczyszczeń środowiska oraz żywności na zdrowie ludzi**

Materiały konferencyjne będą opublikowane w postaci:

- abstraktów (0,5 strony formatu A4) na CD-ROM-ie,
- rozszerzonych streszczeń o objętości 5-8 stron w półroczniku Proceedings of ECOpole,
- artykułów: w abstraktowanych czasopismach: Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna (Ecol. Chem. Eng.) ser. A i S oraz w półroczniku Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology (Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia).

Termin nadsyłania angielskiego i polskiego streszczenia o objętości 0,5-1,0 strony (wersja cyfrowa) planowanych wystąpień upływa w dniu 15 lipca 2013 r. Lista prac zakwalifikowanych przez Radę Naukową konferencji do prezentacji będzie sukcesywnie publikowana od 31 lipca 2013 r. na stronie internetowej konferencji:

ecopole.uni.opole.pl

Aby praca (dotyczy to także streszczenia, które powinno mieć tytuł w językach polskim i angielskim, słowa kluczowe w obydwu językach) przedstawiona w czasie konferencji mogła być opublikowana, jej tekst winien być przygotowany zgodnie z wymaganiami stawianymi artykułom drukowanym w czasopismach Ecological Chemistry and Engineering ser. A oraz S, które są dostępne w wielu bibliotekach naukowych w Polsce

i zagranicą. Zalecenia te są również umieszczone na stronie internetowej Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej

tchie.uni.opole.pl

Po konferencji zostaną wydane 5-8-stronicowe rozszerzone streszczenia wystąpień w półroczniku Proceedings of ECOpole. Artykuły te winny być przesłane do **1 października 2013 r.** Wszystkie nadsyłane prace podlegają zwykłej procedurze recenzyjnej. Koszt uczestnictwa w całej konferencji wynosi 1600 zł (w tym 23% VAT) i pokrywa opłatę za udział, noclegi i wyżywienie oraz materiały konferencyjne. Jest możliwość udziału tylko w jednym wybranym przez siebie dniu, wówczas opłata wyniesie 1100 zł i będzie upoważniała do uzyskania wszystkich materiałów konferencyjnych, jednego noclegu i trzech posiłków (śniadanie, obiad, kolacja).

Opłata dla magistrantów i doktorantów oraz młodych doktorów biorących aktywny udział w Forum Młodych może być zmniejszona do 1000 zł (w tym 23% VAT) przy zachowaniu takich samych świadczeń. Osoby te winny dodatkowo dostarczyć: rozszerzone streszczenia (5-8 stron) swoich wystąpień (do 15.08.2013 r.). Jest także wymagana opinia opiekuna naukowego.

Opłaty wnoszone po **1 września 2013 r.** są większe o 10% od kwot podanych powyżej.

Wszystkie wpłaty powinny być dokonane na konto Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej w Banku Śląskim:

BSK O/Opole Nr 65 1050 1504 1000 0005 0044 3825

i mieć dopisek ECOpole'13 oraz nazwisko uczestnika konferencji.

Streszczenia oraz program konferencji zostaną wydane na CD-ROM-ie, który otrzyma każdy z uczestników podczas rejestracji. Program będzie także zamieszczony na stronie internetowej konferencji.

ecopole.uni.opole.pl

Po konferencji będzie możliwość opublikowania elektronicznej wersji prezentowanego wystąpienia (wykładu, a także posteru) na tej stronie.

Prof. dr hab. inż. Maria Wacławek
Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego
Konferencji ECOpole'13

Wszelkie uwagi i zapytania można kierować na adres:

Maria.Waclawek@o2.pl lub mrajfur@o2.pl

tel. 77 401 60 42

fax 77 401 60 51

GUIDE FOR AUTHORS ON SUBMISSION OF MANUSCRIPTS

A digital version of the Manuscript addressed:

Professor Maria Waclawek
Editor-in-Chief
Proceedings of ECOpole
Uniwersytet Opolski
ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, Poland
phone +48 77 401 60 42, fax +48 77 401 60 51
email: maria.waclawek@o2.pl

should be sent by email to the Editorial Office Secretariat - mrjfur@o2.pl

Manuscripts should be submitted in the **MS Word format** as a standard document (.doc).

The Editor assumes, that an Author submitting a paper for publication has been authorised to do that. It is understood that the paper submitted to be original and unpublished work, and is not being considered for publication by another journal. After printing, the copyright of the paper is transferred to *Society for Ecological Chemistry and Engineering (Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej)*.

“Ghostwriting” and “guest authorship” are a sign of scientific misconduct. To counteract them, please provide information, for the Editor, on the percentage contribution of individual Authors in the creation of publications (including the information, who is the author of concepts, principles, methods, etc.) - the form to fill in, could be found on the site tchie.uni.opole.pl.

Editorial Board believes that the main responsibility for those statements bears the Corresponding Author.

Editors had to expose any detected case of ghostwriting, guest authorship as well as plagiarism to the appropriate subjects.

In preparation of the manuscript please follow the general outline of papers published in the most recent issues of *Proc. ECOpole* (published on the website tchie.uni.opole.pl). Papers submitted are supposed to be written in English or Polish and should include the title, an abstract and keywords in both languages. The manuscript should contain also text, figures, tables and reference list.

Generally, a standard scientific paper is divided into:

- Introduction: you present the subject of your paper clearly, indicate the scope of the subject, present state of knowledge on the paper subject and the goals of your paper;
- Main text (usually divided into: Experimental - you describe methods used; Results and Discussion);
- Conclusions: you summarize your paper;
- References.

The first page should include the Author's (Authors') given name(s) without titles or scientific degrees like Prof., Ph.D., etc., their affiliations, phone and fax numbers and their email addresses.

It is urged to follow the units recommended by the *Système Internationale d'Unites* (SI). Graph axis labels and table captions must include the quantity units.

Symbols recommended by the International Union of Pure and Applied Chemistry (Pure Appl Chem. 1979;51:1-41) are to be followed. Graphics (drawings, plots) should also be supplied in the form of digital vector-type files, eg CorelDraw, Excel, Inkscape or at least in a bitmap format

(TIF, JPG). Tables should be numbered. They should have brief titles and column headings. The equations should be numbered in round brackets.

Authors should provide complete, correct and properly structured references. If the article/book has **DOI number**, the author should include it in the references. DOIs are easy to find. Most publishers, if they have them, place them at the top of the article front page. The DOI number makes it easy to find the paper.

All publications cited in the text should be presented in a list of References.

Journal titles should follow the Chem. Abstr. Service recommended abbreviations.

References cited chronologically should follow the examples given below:

- [1] Lowe DF, Oubre CL, Ward CH. Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation. A Technology Practices Manual. Boca Raton: Lewis Publishers; 1999.
- [2] Fasino CR, Carino M, Bombelli F. Oxidant profile of soy standardized extract. In: Rubin R, Stryger CS, editors. Joint Meeting 2001 - Book Abstracts 2001 Year of Natural Products Research. New York: Harper and Row; 2001.
- [3] Wosiński S. Effect of composition and processing conditions of ceramic and polymer composites on the electric field shielding ability [PhD Thesis]. Poznań: Poznan University of Technology; 2010.
- [4] Trapido M, Kulik N, Veressinina Y, Munter R. Water Sci Technol. 2009;60:1795-1801. DOI: 10.2166/wst.2009.585.
- [5] Cañizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo MA, Sáez C. Chemosphere. 2007;67:832-838. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.064.
- [6] Hakala M, Nygård K, Manninen S, Huitari S, Buslaps T, Nilsson A, et al. J Chem Phys. 2006;125:084504-1-7. DOI: 10.1063/1.2273627.
- [7] Simeonov D, Spasov L, Simeonova P. Statistical calibration of model solution of analytes. Ecol Chem Eng S. Forthcoming 2013.

Please remember that every sign in the references counts.

Each publication is evaluated by at least two independent Reviewers from outside of the unit. In the case of paper written in a foreign language, at least one of Reviewers is affiliated to a foreign institution other than the Author's work.

As a rule *double-blind review process* is used (the Author(s) and Reviewers do not know their identities). In any case Editor must be sure that no conflict of interest (direct personal relationships, professional relationships, or direct scientific cooperation in the past two years) occurs between the Reviewer and the Author.

Reviewer has to fill in the Reviewers report. On its end must be an explicit request to the approval of the article for publication or its rejection.

Receipt of a paper submitted for publication will be acknowledged by email. If no acknowledgement has been received, please check it with the Editorial Office by email, fax, letter or phone.

In the case of any query please feel free to contact with the Editorial Office.

ZALECENIA DOTYCZĄCE PRZYGOTOWANIA MANUSKRYPTÓW

Praca przeznaczona do druku w czasopiśmie *Proceedings of EOPole* powinna być przesłana na adres Redakcji:

Profesor Maria Waclawek
Redakcja
Proceedings of EOPole
Uniwersytet Opolski
ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole
tel. 77 401 60 42, fax 77 401 60 51
email: maria.waclawek@o2.pl

w postaci cyfrowej w formacie Microsoft Word (ver. XP dla Windows) emailiem (mrajfur@o2.pl)

Redakcja przyjmuje, że Autor, przysyłając artykuł do druku, w ten sposób oświadcza, że jest upoważniony do tego, oraz zapewnia, że artykuł ten jest oryginalny i nie był wcześniej drukowany gdzie indziej i nie jest wysłany do druku gdzie indziej oraz że po jego wydrukowaniu copyright do tego artykułu uzyskuje Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej.

Ghostwriting i *guest authorship* są przejawem nierzetelności naukowej. Aby im przeciwdziałać, redakcja prosi o wypełnienie informacji o udziale procentowym poszczególnych Autorów w tworzeniu publikacji (w tym informacji, kto jest Autorem koncepcji, zasad, metod, itp. - formularz do wypełnienia można znaleźć na stronie internetowej tchie.uni.opole.pl). Redakcja uważa, że główną odpowiedzialność za te oświadczenia ponosi Autor przysyłający manuskrypt. Redakcja jest zobowiązana do zgłoszenia każdego wykrytego przypadku *ghostwriting* i *guest authorship* oraz plagiatu odpowiednim instytucjom.

W przygotowaniu manuskryptu należy wzorować się na postaci artykułów z najnowszych numerów *Proceedings of EOPole* (dostępne na stronie tchie.uni.opole.pl). Prace przysyłane do publikacji winny być napisane w języku angielskim lub polskim oraz zaopatrzone w abstrakty i słowa kluczowe w obu językach. Zalecamy, aby artykuł zawierał adresy i emaile oraz numery telefonów i faksów wszystkich autorów danej pracy.

Usilnie prosimy o stosowanie układu jednostek SI. Zwracamy uwagę, że osie wykresów oraz główki tabel powinny bezwzględnie zawierać jednostki stosownej wielkości. W przypadku artykułów pisanych po polsku podpisy tabel i rysunków powinny być podane w językach polskim i angielskim.

Polecamy symbolikę zalecaną przez PTChem (Symbole i terminologia wielkości i jednostek stosowanych w chemii fizycznej. Wrocław: Ossolineum; 1989; Pure Appl Chem. 1979;51:1-41).

Materiał graficzny (rysunki, wykresy) powinien być dostarczony w postaci cyfrowych plików wektorowych, np. za pomocą programów: CorelDraw, Excel, Inkscape lub przynajmniej bitowe (TIF, JPG).

Autorzy powinni zamieścić kompletną, prawidłowo przygotowaną Literaturę. Wszystkie publikacje zamieszczone w Literaturze powinny być zacytowane w treści artykułu w kolejności powołań. Jeśli artykuł / książka ma numer DOI, należy go podać. Numery DOI są łatwe do znalezienia, gdyż w większości publikacji są one umieszczone w górnej części strony tytułowej. Numer DOI umożliwia dostęp do określonej publikacji.

Tytuły czasopism należy skracać zgodnie z zasadami przyjętymi przez amerykańską *Chemical Abstracts Service*, a w przypadku polskich publikacji niepodawanych przez CAS należy stosować skrót zgodnie z zaleceniami Biblioteki Narodowej. Autor może, jeżeli uważa to za wskazane, podawać też tytuł cytowanych artykułów z czasopism.

Literaturę prosimy zamieszczać wg poniższych przykładów:

- [1] Lowe DF, Oubre CL, Ward CH. Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation. A Technology Practices Manual. Boca Raton: Lewis Publishers; 1999.
- [2] Fasino CR, Carino M, Bombelli F. Oxidant profile of soy standardized extract. In: Rubin R, Stryger CS, editors. Joint Meeting 2001 - Book Abstracts 2001 Year of Natural Products Research. New York: Harper and Row; 2001.
- [3] Wosiński S. Effect of composition and processing conditions of ceramic and polymer composites on the electric field shielding ability [PhD Thesis]. Poznań: Poznan University of Technology; 2010.
- [4] Trapido M, Kulik N, Veressinina Y, Munter R. Water Sci Technol. 2009;60:1795-1801. DOI: 10.2166/wst.2009.585.
- [5] Cañizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo MA, Sáez C. Chemosphere. 2007;67:832-838. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.064.
- [6] Hakala M, Nygård K, Manninen S, Huitari S, Buslaps T, Nilsson A, et al. J Chem Phys. 2006;125:084504-1-7. DOI: 10.1063/1.2273627.
- [7] Simeonov D, Spasov L, Simeonova P. Statistical calibration of model solution of analytes. Ecol Chem Eng S. Forthcoming 2013.

Każda publikacja jest oceniana przez dwóch zewnętrznych niezależnych Recenzentów. W przypadku pracy Autorów zagranicznych co najmniej jeden z Recenzentów jest afiliowany w instytucji zagranicznej innej niż Autorzy pracy. Zazwyczaj Autorzy i Recenzenci nie znają swoich tożsamości (double-blind process). Redakcja musi być pewna, że nie zachodzi konflikt interesów (bezpośrednie relacje osobiste, relacje zawodowe lub współpraca naukowa w ciągu ostatnich dwóch lat) między Recenzentem i Autorem. Recenzent wypełnia formularz oceny, jednoznacznie orzekając o przyjęciu pracy do publikacji lub jej odrzuceniu.

Redakcja potwierdza emailem otrzymanie artykułu do druku. W przypadku braku potwierdzenia prosimy o interwencję: emailem, faksem, listem lub telefonicznie.

PRZYGOTOWANIE DO DRUKU

Zdzisława Tasarz

Lucyna Żyła

SKŁAD KOMPUTEROWY

Aleksander Zaremba

PROJEKT OKŁADKI

Marcin Smuda

Druk: „Drukarnia Smolarski”, Józef Smolarski
ul. Sandomierska 1, 45-326 Opole
Nakład: 350 egz. + 5 nadb. aut.