

Artykuły

Papers

Wojciech BARAN¹, Ewa ADAMEK¹, Wojciech BRYLEWSKI¹ i Andrzej SOBCZAK^{1,2}

BADANIE WPLYWU MĘTNOŚCI NA KINETYKĘ PROCESU FOTOKATALITYCZNEGO*

STUDY ON THE EFFECT OF TURBIDITY ON THE PHOTOCATALYTIC PROCESS KINETICS

Abstrakt: Celem pracy było określenie, w jaki sposób zmętnienie naświetlanego roztworu wpływa na szybkość procesu fotokatalitycznej degradacji. W badaniach, jako środek wywołujący zmętnienie, wykorzystano strącony CaCO_3 . Substancja ta nie ma właściwości fotokatalitycznych, nie wpływa na potencjał redox oraz nie adsorbuje wzorcowego barwnika Acid Orange 7. Jako fotokatalizatora użyto TiO_2 - anataz firmy Riedel de Haën. Efekty reakcji fotokatalitycznej oceniano na podstawie dekoloryzacji roztworu. Stwierdzono, że szybkość badanego procesu fotokatalitycznego maleje wraz ze wzrostem stężenia zawiesiny CaCO_3 . Udowodniono, że jest to spowodowane m.in. przesłanianiem cząstek katalizatora przez zawiesinę. Jednak silnym inhibitorem procesu fotokatalitycznego prowadzonego w obecności anatazu okazał się również supernatant otrzymany z zawiesiny CaCO_3 , niezależnie od jej stężenia.

Słowa kluczowe: fotokataliza, TiO_2 , oczyszczanie ścieków, mętność

Wstęp

Proces fotokatalitycznej degradacji potencjalnie może być jedną z ważniejszych i zarazem najbardziej skutecznych metod stosowanych do oczyszczania środowiska naturalnego. Z jego pomocą można dokonywać rozkładu substancji toksycznych i opornych na biodegradację [1]. Proces ten wykorzystuje możliwość przetwarzania energii fotonu na energię chemiczną za pomocą różnego rodzaju fotokatalizatorów półprzewodnikowych. Najczęściej proces fotokatalityczny prowadzi się w obecności suspensji lub immobilizowanego TiO_2 [2-4]. Decyduje o tym przede wszystkim jego wysoka aktywność fotokatalityczna, relatywnie niska cena, brak toksyczności, a także stabilność w roztworze wodnym [2-4]. Istnieją jednak naturalne bariery chemiczne i fizyczne, które mogą zmniejszać efektywność procesu fotokatalitycznego i jak dotąd stanowią skuteczną przeszkodę w jego upowszechnieniu. Należą do nich m.in. mały, skuteczny zakres użytecznego promieniowania (w praktyce niemodyfikowany TiO_2 może wykorzystywać promieniowanie o długości fali < 400 nm) oraz mała efektywność metody w przypadku matryc zawierających duże stężenia substancji organicznych i substancji nieorganicznych o charakterze redukującym [3, 5, 6]. Reakcje fotokatalityczne prowadzone w obecności TiO_2 zaliczane są do reakcji pseudo-pierwszego rzędu. Ich szybkość (r) wyraża się równaniem [1-3]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (1)$$

¹ Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 364 15 62, email: bw-xxl@wp.pl

² Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, ul. Kościelna 13, 41-200 Sosnowiec

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

gdzie: C - stężenie substratu, k - obserwowana stała szybkości reakcji fotokatalitycznej pseudo-pierwszego rzędu.

Szybkość reakcji fotokatalitycznej w roztworach rzeczywistych można opisać za pomocą następującego równania [7]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k^* \Theta I_A = k^* \Theta I_0 e^{-l \sum_i \varepsilon_i C_i} \quad (2)$$

gdzie: k^* - stała szybkości reakcji fotokatalitycznej, Θ - stopień pokrycia powierzchni fotokatalizatora, I_A - natężenie promieniowania absorbowanego przez fotokatalizator, I_0 - natężenie promieniowania absorbowanego przez reagującą mieszaninę zawierającą fotokatalizator i rozpuszczone substraty o stężeniu C_i i molowym współczynniku adsorpcji ε . Zgodnie z prawem Lamberta-Beera, l oznacza długość drogi optycznej.

Istotną przyczyną obniżenia efektywności procesu fotokatalitycznego w rzeczywistych ściekach może być ich mętność, wywoływana przez substancje pochłaniające promieniowanie w sposób nieużyteczny (bez przetworzenia jego energii na energię chemiczną).

Celem pracy było określenie, jaki wpływ na szybkość procesu fotokatalitycznej degradacji ma zmętnienie naświetlanego roztworu. Zamierzano również ustalić, czy obserwowany efekt można opisać za pomocą równania kinetycznego.

Metodyka badań

W badaniach jako modelowy substrat wykorzystywano anionowy barwnik azowy Acid Orange 7 (AO7; Fluka; C.I. 15510) w roztworach wodnych o stężeniu 25; 50 i 100 $\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. pH roztworów barwnika wynosiło ~6,5. Stabilizowano je, każdorazowo dodając do badanych próbek 1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ równomolowej mieszaniny zawierającej KH_2PO_4 i K_2HPO_4 (POCH; cz.d.a). Zgodnie z wynikami wcześniej prowadzonych badań, barwnik ten przy $\text{pH} > 3,5$ nie powinien ulegać fotolizie oraz mierzalnej adsorpcji na powierzchni fotokatalizatora [8]. Jako środek wywołujący zmętnienie wykorzystano strącony CaCO_3 (POCH; cz). Substancja ta nie ma właściwości fotokatalitycznych, nie wpływa na potencjał redox oraz nie adsorbuje AO7. Poza tym, przy 366 nm zależność absorbancji (mętność) od zastosowanego stężenia CaCO_3 jest liniowa. Supernatant otrzymywano odwirowując zawiesinę zawierającą CaCO_3 , a następnie rozpuszczając w nim odpowiednie ilości AO7 i fosforanów. Jako fotokatalizatora używano suspensji TiO_2 - anataz (Riedel de Haën; p.a.) w ilości 1 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Reakcje fotochemiczne prowadzono, naświetlając próbki roztworu barwnika w obecności TiO_2 i CaCO_3 . W pojedynczych eksperymentach badano próbki bez dodatku katalizatora oraz w obecności mieszanin TiO_2 z CaCl_2 (POCH; cz.d.a) lub Na_2CO_3 (POCH; cz.d.a). Do naświetlania używano 4 lamp UVA (Philips Actinic BL TL 40 W/10), o maksimum przy 366 nm i natężeniu promieniowania UVA 13,6 W/m^2 oraz VIS 6,0 W/m^2 .

Próbki do analizy pobierano przed naświetlaniem oraz po określonym czasie naświetlania i odwirowywano w wirówce horyzontalnej (20 min; 4000 RPM). Efekty reakcji oceniano na podstawie obniżenia wartości Abs (dekoloryzacji) roztworu AO7

mierzonej przy 480 nm na spektrofotometrze Secomam S-750. Wartość stałej k wyznaczano jako współczynnik kierunkowy funkcji liniowej:

$$\ln \frac{Abs_0}{Abs} = f(t) \quad (3)$$

gdzie t oznacza czas naświetlania.

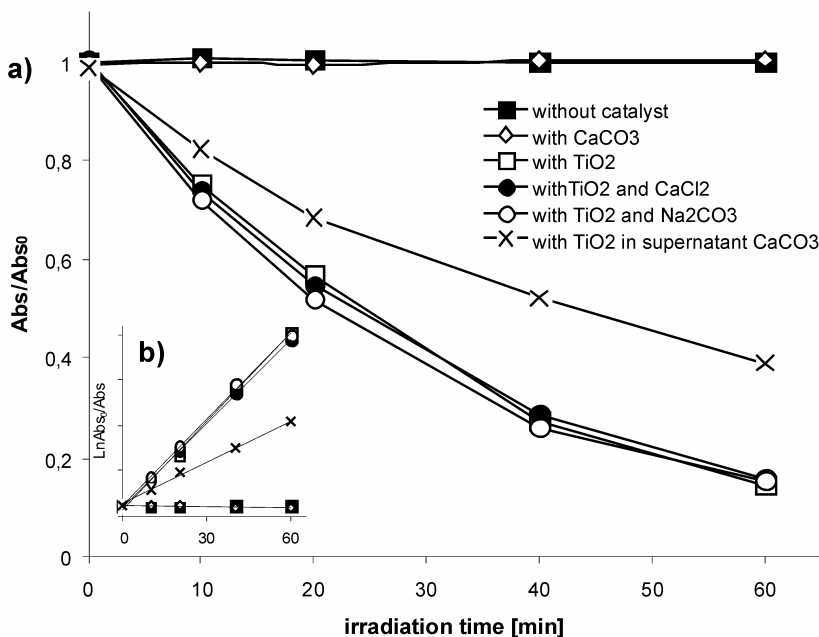
Szybkość początkową reakcji fotochemicznej obliczano ze wzoru:

$$r_0 = kC_0 \quad (4)$$

gdzie C_0 to wyjściowe stężenie barwnika.

Omówienie wyników i dyskusja

W celu określenia, jaki wpływ na uzyskiwane wyniki w planowanym eksperymencie mają inne czynniki niż mętność, badano proces fotolizy oraz fotodekoloryzacji roztworu AO7, oddzielnie w obecności CaCO_3 ($1,0 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) oraz TiO_2 ($1,0 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$). Badano także fotodekoloryzację roztworu AO7 w supernatancie otrzymanym z zawiesiny CaCO_3 ($6 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) oraz w obecności mieszanin zawierających TiO_2 i CaCl_2 ($0,0575 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) lub Na_2CO_3 ($0,0575 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Stężenia obu tych soli wyznaczono na podstawie iloczynu rozpuszczalności CaCO_3 . Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Zmiany Abs roztworu AO7 ($100 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) podczas naświetlania w zależności od składu mieszaniny reakcyjnej (a) oraz przebieg funkcji $\ln Abs_0/Abs = f(t)$ (b)

Fig. 1. The changes of Abs Acid Orange 7 solution ($100 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) during the irradiation depending on the composition of the reaction mixture (a) and the course of the function $\ln Abs_0/Abs = f(t)$ (b)

Potwierdzono, że w badanych roztworach AO7 nie ulega fotolizie oraz fotokatalitycznemu rozkładowi w obecności CaCO_3 . Poza tym nie zaobserwowano jego adsorpcji na cząstkach zawiesiny CaCO_3 i TiO_2 przed rozpoczęciem naświetlania. Dekoloryzację roztworu świadczącą o rozkładzie barwnika obserwowano wyłącznie w naświetlanych próbkach zawierających TiO_2 (rys. 1a). Proces ten zachodził zgodnie z kinetyką pierwszego rzędu (rys. 1b), a na jego przebieg nie miał wpływu dodatek CaCl_2 i Na_2CO_3 . Oznacza to, że jony Ca^{2+} oraz CO_3^{2-} pochodzące z dysocjacji CaCO_3 również nie powinny mieć wpływu na badany proces fotokatalityczny.

Fotokatalityczna dekoloryzacja roztworu AO7 prowadzona w supernatancie otrzymanym po odwirowaniu CaCO_3 zachodziła znacznie wolniej niż w wodzie destylowanej.

Ponieważ zjawisko to nie powinno być spowodowane obecnością jonów Ca^{2+} lub CO_3^{2-} , przypuszczamy, że pozostałe po odwirowaniu śladowe ilości zawieszonych nanocząstek CaCO_3 mogły doprowadzić do mechanicznego zatkania nanoporów TiO_2 i w ten sposób obniżenia jego aktywności fotokatalitycznej.

Aby wyeliminować ewentualny wpływ supernatantu na wyznaczoną zależność pomiędzy mętnością roztworu a szybkością jego fotodekoloryzacji, zbadano, jaki wpływ na reakcję fotokatalityczną ma ilość CaCO_3 użytego do przygotowania supernatantu. Rezultat tego eksperymentu przedstawiono na rysunku 2a.

Stwierdzono, że supernatant otrzymany z zawiesiny CaCO_3 w każdym badanym przypadku spowalniał szybkość rozkładu AO7, jednak efekt ten był stały, niezależny od użytej ilości CaCO_3 . Zatem ewentualne różnice szybkości reakcji obserwowane dla mieszanin zawierających różne ilości CaCO_3 najprawdopodobniej były spowodowane zmianą mętności.

W celu określenia, jaki wpływ na szybkość procesu fotokatalitycznego ma mętność naświetlanych próbek, badano proces fotodekoloryzacji roztworu AO7 przy trzech stężeniach wyjściowych (100, 50 i 25 $\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Stężenia CaCO_3 zmieniano w zakresie od 0,25 do 8,0 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Absorbancja zawiesin CaCO_3 mierzona przy 366 nm zwiększała się odpowiednio od 0,0668 do 2,497. Uzyskane rezultaty przedstawiono na rysunku 2a. W każdym przypadku zwiększanie ilości CaCO_3 powodowało hamowanie szybkości procesu fotokatalitycznego.

Zgodnie z prawem Lamberta-Beera, równanie (2) można przekształcić do następującej postaci:

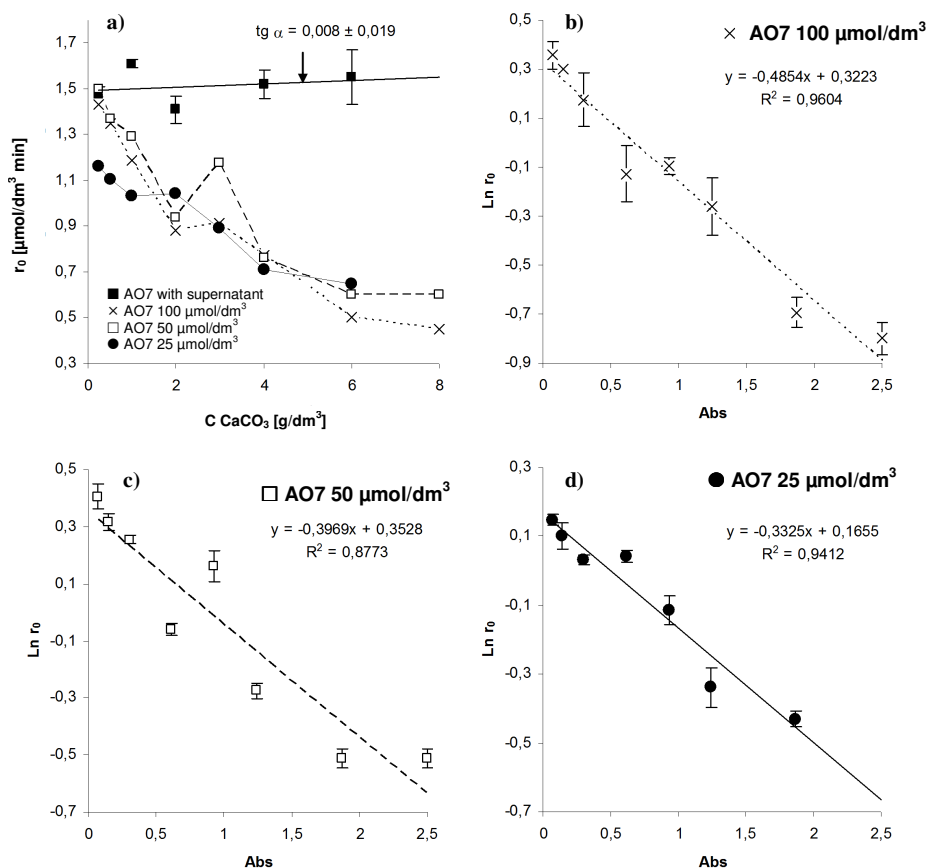
$$r = -\frac{dC}{dt} = k^* \Theta I_A = k^* \Theta I_0 e^{-bAbs} \quad (5)$$

gdzie b oznacza stały współczynnik proporcjonalności.

Dla stałego stężenia substratu iloczyn $k^* \Theta I_0$ jest wielkością stałą. Dlatego, gdy część promieniowania o natężeniu I_0 jest w sposób nieefektywny fotochemicznie absorbowana przez zawiesinę, powinna być spełniona funkcja liniowa:

$$\ln r_0 = f(Abs_{366nm}) \quad (6)$$

Wartość Abs_{366nm} jest miarą promieniowania absorbowanego przez cząstki zawiesiny (mętnością) proporcjonalną do ich stężenia. Na rysunkach 2b-d przedstawiono przebiegi zależności $\ln r_0$ od wartości Abs_{366nm} powodowanej wyłącznie dodatkiem zawiesiny CaCO_3 .



Rys. 2. Wpływ stężenia CaCO_3 (a) w zawiesinie i supernatancie oraz wartości Abs mierzonej w naświetlanej zawieszynie przy 366 nm (b, c, d) na szybkość fotokatalitycznej dekoloryzacji AO7

Fig. 2. The effect of the CaCO_3 (a) concentration in the suspension and in the supernatant, and the Abs values measured at 366 nm in irradiated suspension (b, c, d) on the rate of AO7 photocatalytic decoloration

W każdym z analizowanych przypadków można wyznaczyć ujemną zależność liniową pomiędzy wartością $Abs_{366\text{nm}}$ naświetlanego roztworu a logarytmem szybkości fotokatalitycznej dekoloryzacji zawartego w nim barwnika. Stanowi to potwierdzenie tezy, że przesłanianie cząstek katalizatora przez nieaktywne fotochemicznie cząstki zawiesiny jest jedną z istotnych przyczyn obniżenia efektywności procesu fotokatalitycznego. Fakt ten ma duże znaczenie praktyczne, ponieważ rzeczywiste, surowe ścieki często charakteryzuje wysoka mętność. W konsekwencji może to oznaczać, że w przypadku wykorzystania procesu fotokatalitycznego do ich oczyszczania osiągnąć będą bardzo niskie wydajności. Z drugiej strony zastosowanie prostego i niekosztownego etapu sedymentacji lub flokulacji poprzedzającej proces fotokatalityczny w znacznym stopniu powinno poprawić jego efektywność.

Opisane wyżej zjawisko może również stanowić pomoc w interpretacji wyników eksperymentów opisanych przez Shona i in. [6]. Badacze ci uzyskali znaczny wzrost efektywności procesu fotokatalitycznego oczyszczania ścieków, poprzedzając ten proces flokulacją.

Wnioski

Istotny, negatywny wpływ na przebieg procesu fotodekoloryzacji roztworu AO7 w obecności TiO_2 miały nieznanne składniki supernatantu otrzymanego z zawiesiny CaCO_3 , jednak efekt ten był niezależny od użytej ilości CaCO_3 . Równie istotne obniżenie szybkości reakcji fotokatalitycznej było powodowane przez wzrost mętności naświetlanej mieszaniny. Udowodniono, że przyczyną tego zjawiska było przede wszystkim przesłanianie katalizatora przez nieaktywne fotochemicznie cząstki zawiesiny.

Literatura

- [1] Robert D, Malato S. *Sci Total Environ.* 2002;291:85-97. DOI: 10.1016/S0048-9697(01)01094-4.
- [2] Carp O, Huisman CL, Reller A. *Progress Solid State Chem.* 2004;32:33-177. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001.
- [3] Herrmann JM. *Topics Catalysis.* 2005;34:49-65. DOI: 10.1007/s11244-005-3788-2.
- [4] Nakata K, Ochiai T, Murakami T, Fujishima A. *Electrochim Acta.* 2012. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.03.035.
- [5] Baran W, Makowski A, Wardas W. *Inż Ochr Środow.* 2003;6:75-85.
- [6] Shona HK, Vigneswaran S, Ngo HH, Kim J-H, Kandasamy J. *Separation Purification Technol.* 2007;56: 388-391. DOI: 10.1016/j.seppur.2007.04.023.
- [7] Adamek E, Ziemiańska J, Lipska I, Makowski A, Sobczak A, Baran W. *Physicochem Probl Mineral Process.* 2010;45:5-14.
- [8] Baran W, Adamek E, Makowski A. *Chem Eng J.* 2008;145:242-248. DOI: 10.1016/j.cej.2008.04.021.

STUDY ON THE EFFECT OF TURBIDITY ON THE PHOTOCATALYTIC PROCESS KINETICS

¹ Department of General and Inorganic Chemistry, Medical University of Silesia, Sosnowiec

² Institute of Occupational Medicine and Environmental Health, Sosnowiec

Abstract: The purpose of this study was to determine the effect of turbidity of irradiated solution on the photocatalytic degradation rate of organic pollutants in aqueous solutions. In the experiments, the precipitated CaCO_3 was used as a clouding agent. This substance has no photocatalytic properties, does not affect the red-ox potential and does not adsorb the model dye, namely Acid Orange 7. TiO_2 - anatase from Riedel-de Haën was used as photocatalyst. The results of photocatalytic reaction were assessed by the discoloration of the solution. It was found that the photocatalytic process rate decreased with increasing concentration of the CaCO_3 suspension. It is evidence that the suspended particles screen the photocatalyst surface. Additionally, a strong inhibitor of photocatalytic process carried out in the presence of anatase was the supernatant obtained from CaCO_3 suspension, regardless of its concentration.

Keywords: photocatalysis, TiO_2 , wastewater treatment, turbidity

Agnieszka BARAN¹ i Marek TARNAWSKI²

ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH ORAZ TOKSYCZNOŚĆ OSADÓW DENNYCH ZBIORNIKA W ZESŁAWICACH*

THE CONTENT OF HEAVY METALS AND TOXICITY OF BOTTOM SEDIMENTS IN THE RESERVOIR ZESŁAWICE

Abstrakt: Celem badań była ocena zawartości metali ciężkich oraz toksyczności osadów dennych zbiornika w Zesławicach (województwo małopolskie). Toksyczność osadów dennych badano z wykorzystaniem testu PhytotoxkitTM. Badane osady dennie charakteryzowały się niską toksycznością wobec roślin testowych. Rośliną, która najsilniej reagowała na substancje chemiczne zawarte w osadach dennych, było *Sorghum saccharatum*. Osady dennie zaliczono do klasy II - osady miernie zanieczyszczone metalami ciężkim.

Słowa kluczowe: osady dennie, toksyczność, PhytotoxkitTM, metale ciężkie

Osady dennie są integralną część środowiska wodnego. Pełnią ważną rolę w obiegu biogeochemicznym pierwiastków, są miejscem depozycji i chemicznych przemian wielu związków dostających się do wód oraz stanowią środowisko życia organizmów wodnych. Struktura osadów sprawia, że stanowią one naturalny geosorbent, w którym akumuluje się zanieczyszczenia wprowadzane do środowiska wodnego [1]. Pomiędzy tonią wodną a osadem ustala się stan równowagi, który w wyniku procesów naturalnych i antropogenicznych może ulegać zachwianiu i prowadzić do uwolnienia zdeponowanych wcześniej substancji chemicznych, co może ograniczać lub uniemożliwić wykorzystanie wody w gospodarce komunalnej, rolnictwie i przemyśle [2]. Skład chemiczny osadów gromadzących się w małych zbiornikach jest wypadkową działania wielu czynników. Wśród nich ważną rolę odgrywają: budowa litologiczna zlewni, rodzaj pokrywy glebowej i ukształtowanie terenu, warunki klimatyczne oraz wewnętrzne czynniki panujące w zbiorniku [3]. W obszarach zurbanizowanych skład chemiczny osadów zależy od różnych form antropopresji, są to: zrzuty ścieków przemysłowych i komunalnych, wycieki ze składowisk odpadów, zanieczyszczenia pyłowe i gazowe atmosfery. Osady, kumulujące substancje dostające się do zbiornika, stanowią tym samym ważne źródło informacji o stopniu antropopresji środowiska wodnego.

Oprócz badania składu chemicznego osadów, użytecznym narzędziem, którego zastosowanie umożliwia pełniejszą ocenę zagrożenia wynikającego z obecności substancji chemicznych w osadach dennych, ich biodostępność i interakcji, są biotesty [4]. Wielu autorów podkreśla, że badania toksyczności stanowią dobre uzupełnienie badań chemicznych w procedurach oceny jakości osadów dennych i ryzyka środowiskowego wynikającego z obecności w nich substancji chemicznych [5].

Celem badań była ocena zawartości metali ciężkich oraz toksyczności osadów dennych zbiornika w Zesławicach (województwo małopolskie).

¹ Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie, al. A. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków, tel. 12 662 43 41, email: Agnieszka.Baran@ur.krakow.pl

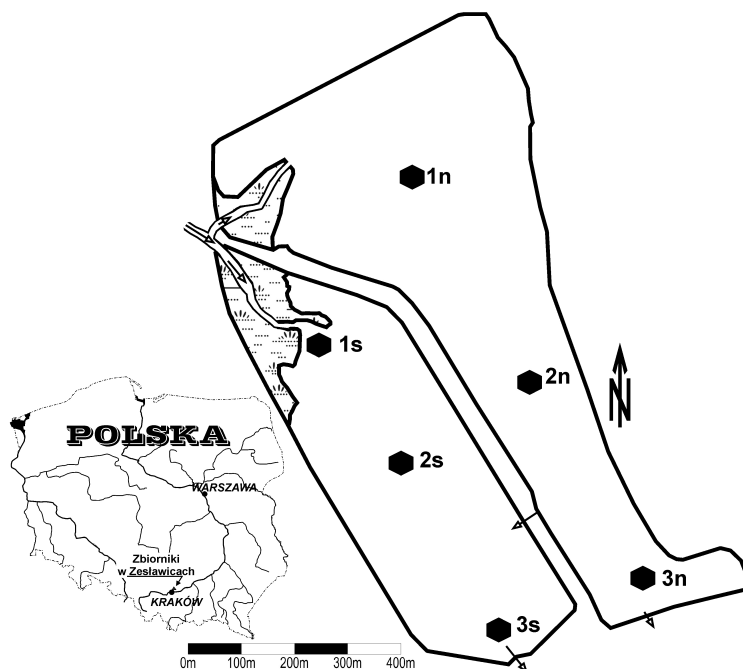
² Katedra Inżynierii Wodnej i Geotechniki, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie, al. A. Mickiewicza 24/28, 30-059 Kraków, tel. 12 662 40 52, email: rmtarnaw@cyf-kr.edu.pl

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

Material i metodyka

Charakterystyka zbiornika i pobór próbek osadów

Zespół zbiorników retencyjnych zlokalizowany jest w miejscowości Zesławice na granicy z dzielnicą Nowa Huta miasta Krakowa (rys. 1). Płynąca z Wyżyny Miechowskiej i uchodząca do Wisły w Krakowie, rzeka Dłubnia została spiętrzona w latach 1964-66 wybudowaną zaporą ziemną. Powierzchnia zlewni rzeki Dłubni do zapory w Zesławicach, znajdującej się w 8,7 km biegu rzeki, wynosi 218,1 km². Zbiornik o powierzchni zalewu 9,50 ha i maksymalnej głębokości 3,5 m może zgromadzić 228 tys. m³ wody.



Rys. 1. Miejsca poboru osadów dennych (1s, 2s, 3s - stary zbiornika, 1n, 2n, 3n - nowy zbiornik)

Fig. 1. Bottom sediments' sampling sites (1s, 2s, 3s - old reservoir, 1n, 2n, 3n - new reservoir)

W 1987 r. na lewym brzegu dobudowano dodatkowy „nowy” zbiornik, który podczas prowadzenia prac odmuleniowych w 1988 roku przejął częściowo funkcje zbiornika „starego”. Zbiornik „stary” w trakcie 22-letniej eksploatacji został zamulony w ponad 61% [6]. Od zakończenia prac funkcjonują dwa zbiorniki, co wpływa na tempo zamulania, gdyż kolejne 21 lat pracy zbiornika spowodowało utratę pojemności o niespełna 43% [6]. Zbiornik „nowy” ma pojemność 198 tys. m³ przy powierzchni zalewu 11,3 ha i średniej głębokości 1,7 m. Zasilanie zbiorników następuje z węzła wodnego - małego jazu zlokalizowanego w cofce zbiornika „starego”, gdzie kanałem rurowym ujmowana jest woda do zbiornika „nowego”. Zlewnia Dłubni jest zlewnią o przeładzie użytkowania rolniczego z niewielką ilością zakładów rzemieślniczych. Funkcje zbiorników zostały

ograniczone, obecnie zbiorniki to obiekty wędkarskie i cenne ostoje dla ptactwa. Funkcja retencji przeciwpowodziowej jest znacznie ograniczona. Materiały dotyczące zbiorników w Zesławicach można odnaleźć w pracach: Madeyski i in. [7] Michalec, Tarnawski [8], Tarnawski, Słowik-Opoka [9], Tarnawski [3].

Próbki osadów dennych pobierano wg założonego arbitralnego schematu lokalizacji punktów poboru (rys. 1), bazując na wcześniejszych wynikach badań [2, 10, 11]. Próbki pobrane były za pomocą pobieraka Ekmana z 5 punktów wokół wyznaczonej lokalizacji poboru, próbki następnie wymieszano. Pobierano wierzchnią warstwę osadu od 0-0,15 m. Osad był transportowany do laboratorium w propylenowych pojemnikach, a następnie zamrożony. Pobrano po 3 próbki z każdego zbiornika, po 1 z poszczególnych charakterystycznych stref: wlotowej, środkowej i przyzaporowej.

Analizy chemiczne

W osadach dennych oznaczono całkowitą zawartość metali ciężkich (Zn, Cd, Pb, Cu, Cr, Ni). W celu określenia całkowitej zawartości metali próbki osadów dennych roztwarzano w mieszaninach kwasów HNO_3 i HClO_3 (3 : 2). W uzyskanych przesączach zawartość metali oznaczano metodą ICP-OES z użyciem aparatu Optima 7300 DV firmy Perkin Elmer.

Toksyczność osadów dennych - Phytotoxkit™

Toksyczność osadów dennych badano z użyciem testu Phytotoxkit™. W teście tym do pomiaru toksyczności próbek wykorzystuje się trzy rośliny: *Sorghum saccharatum*, *Lepidium sativum* i *Sinapis alba*. Mierzonymi parametrami są kiełkowanie nasion roślin testowych oraz długość ich korzeni. Test przeprowadzono wg standardowej procedury podanej przez producenta [12]. Próbki osadów dennych umieszczono na płytkach testowych i następnie zwilżano je wodą destylowaną do maksymalnej pojemności wodnej. Napelnione płytki testowe osadami dennymi i odpowiednio nawilżone przykrywano papierowym filtrem i wysiano nasiona roślin testowych w ilości 10 sztuk na płytkę. Tak przygotowane płytki inkubowano w pozycji pionowej w temperaturze 25°C w ciemności przez 72 godz. Po tym czasie wykonano rejestrację obrazu z użyciem aparatu cyfrowego, a do pomiarów długości korzeni zastosowano program analizy obrazu Image Tools. Całość doświadczenia przeprowadzono w 3 powtórzeniach, dla każdej z badanej kombinacji (osad - roślina). Procentowe zahamowanie kiełkowania (*IG*) i wzrostu korzeni (*IR*) roślin testowych obliczono wg następującej formuły:

$$IG \text{ lub } IR = [(A - B)/A] \cdot 100$$

gdzie *A* to średnia dla kiełkowania nasion lub wzrostu korzeni w kontroli, natomiast *B* to średnia dla kiełkowania nasion lub wzrostu korzeni roślin w badanych osadach dennych.

Wyniki

Zawartość metali ciężkich w osadach dennych wahała się od 128,2 do 171,3 mg Zn; od 0,5 do 1,3 mg Cd; od 37,8 do 51,1 mg Pb; od 10,4 do 21,6 mg Ni, od 31,7 do 50 mg Cu oraz od 18,1 do 27,6 mg Cr · kg⁻¹ s.m. (tab. 1).

Zawartość metali ciężkich w osadach dennych

Tabela 1

Content of heavy metal in bottom sediment

Table 1

Punkt Sampling sites		Zn	SD*	Cd	SD	Pb	SD	Ni	SD	Cu	SD	Cr	SD
Zbiornik stary	1s	131,3	18,1	0,7	0,2	51,1	5,5	14,2	3,2	46,7	4,3	18,9	4,7
	2s	128,2	12,7	0,8	0,3	37,8	10,6	13,1	2,4	31,7	8,6	18,7	4,9
	3s	128,5	4,1	1,3	0,4	48,9	1,0	13,8	1,1	46,1	3,5	18,1	1,5
Zbiornik nowy	1n	137,1	10,1	0,5	0,2	50,3	6,7	10,4	7,5	39,2	1,5	19,5	2,2
	2n	140,3	913	1,2	0,3	48,9	5,5	16,6	3,3	46,1	8,6	21,9	4,9
	3n	171,3	11,1	1,1	0,2	56,4	6,8	21,6	1,9	50,0	4,7	27,6	2,8
V%		12	-	31	-	12	-	26	-	15	-	17	-

*SD - odchylenie standardowe/standard deviation

Największą zawartość Zn, Cd, Pb, Ni, Cu, Cr w osadach dennych oznaczono w punkcie 3n, a Cd w punkcie 3s, najmniejszą w punktach 2s (Zn, Pb, Cu), 3s (Cr, Cd) oraz 1n (Ni). Osady dennie pobrane ze zbiornika starego miały większą o 1 do 1,2 razy zawartość metali niż osady pobrane ze zbiornika nowego (tab. 1). Jedynie zawartość kadmu była na takim samym poziomie w obu zbiornikach.

W badaniach stwierdzono małe zróżnicowanie zawartości metali ciężkich w osadach dennych zbiornika Zesławice. Wyliczone współczynniki zmienności (CV) dla poszczególnych metali kształtowały się następująco: Zn - 12%, Cd - 31%, Pb - 12%, Cu - 15%, Ni - 26% oraz Cr - 17%. Niskie wartości współczynnika zmienności poniżej 50% mogą świadczyć o naturalnej zawartości metali ciężkich w osadach, natomiast wartości CV powyżej 50% wskazują na antropogeniczne ich źródło [13]. Według tego kryterium zawartość metali w osadach była generalnie na poziomie zawartości naturalnej. Ocenę zanieczyszczenia osadów dennych metalami ciężkimi oparto o geochemiczne klasy czystości osadów dennych opracowane przez Bojakowską [14]. Według tego kryterium, 100% pobranych próbek osadów zaliczono do klasy II, tj. osad miernie zanieczyszczony [14], szczególnie ze względu na zawartości miedzi, ołowiu oraz kadmu. Zawartość metali oceniono również przy wykorzystaniu Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzaju oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony [15]. Zgodnie z tym kryterium, osady nie były zanieczyszczone metalami ciężkimi.

W tabeli 2 przedstawiono wyniki oceny toksyczności osadów dennych. Wpływ osadów dennych na reakcję organizmów testowych zależał zarówno od miejsca pobrania próbki, jak i badanej reakcji testowej. Zahamowanie kiełkowania nasion roślin testowych wyniosło od -6 do 21% (*Lepidium sativum*), od 0 do 12% (*Sinapis alba*), 0 do 17% (*Sorghum saccharatum*). Rośliną, u której zaobserwowano największą inhibicję kiełkowania, była *Sinapis alba*, a najmniejszą u *Lepidium sativum*. Kiełkowanie roślin testowych było w największym stopniu zahamowane w osadach dennych pobranych w punktach 2n i 3n oraz w punkcie 1s. Procentowe zahamowanie wzrostu korzeni roślin testowych wyniosło od -2 do 17% u *Lepidium sativum*, od -23 do 9% u *Sinapis alba* oraz 0 do 17% u *Sorghum saccharatum*. Największą inhibicję wzrostu korzeni wykazano dla

Sorghum saccharatum, a najmniejszą dla *Sinapis alba*. Wzrost korzeni roślin był w największym stopniu zahamowany w osadach pobranych w punkcie 1s oraz 1n.

Tabela 2

Toksyczność osadów dennych wobec roślin testowych

Table 2

Toxicity of bottom sediment for test plants

Punkt Sampling sites		Inhibicja kiełkowania [%] Germination inhibition [%]			Inhibicja wzrostu korzeni [%] Roots growth inhibition [%]		
		Ls ¹	Sa	Ss	Ls	Sa	Ss
Zbiornik stary	1s	-6	12	10	16	9	27
	2s	-7	3	3	-1	-22	-3
	3s	-5	10	0	2	-7	-13
Zbiornik nowy	1n	-6	3	0	17	4	11
	2n	21	10	7	-2	-13	-2
	3n	8	0	17	1	-23	-16

¹ Ls - *Lepidium sativum*, Sa - *Sinapis alba*, Ss - *Sorghum saccharatum*

W licznych badaniach stwierdzono, że procentowy efekt toksycznych $PE < 20\%$ świadczy o braku istotnego efektu toksycznego, próbka jest nietoksyczna, gdy procentowy efekt toksyczny mieści się pomiędzy $20\% \leq PE < 50\%$, uważa się próbkę za niskotoksyczną. Za toksyczne uznaje się próbki, których procentowy efekt toksyczny mieści w granicach $50\% \leq PE < 100\%$ [4, 16]. W badaniach wykazano, że większość badanych próbek osadów dennych (2s, 3s, 1n, 3n) była nietoksyczna. Dwie próbki osadów dennych (1s, 2n) były niskotoksyczne. Uzyskane wyniki można tłumaczyć tym, że na obszarze zlewni rzeki Dłubni brak jest dużych zakładów przemysłowych, istnieją tylko niewielkie zakłady rzemieślnicze, niestanowiące zagrożenia dla wód rzeki. Chemiczne i biologiczne zanieczyszczenia wody mogą być efektem nielegalnych zrzutów ścieków z gospodarstw lub spływających z pól uprawnych źle stosowanych nawozów sztucznych. Gromadzenie w zbiorniku zwłaszcza związków azotu i fosforu prowadzi do intensyfikacji zjawiska eutrofizacji zalewu [3, 11], co mogło wpłynąć na intensywny wzrost korzeni roślin w zastosowanym teście.

W badaniach wielu autorów wykazano przydatność testu PhytotoxkitTM w ocenie toksyczności osadów dennych [5, 17-21]. Oceniając czułość zastosowanych roślin w teście, stwierdzono, że najczęściej reakcji toksycznych odnotowano wobec *Sorghum saccharatum*. Otrzymane wyniki są zgodne z badaniami innych autorów, m.in. Czerniawska-Kusza i in. [17], Czerniawska-Kusza, Kusza [18], Mamindy-Pajany i in. [5]. W wielu badaniach wykazano, że wzrostu korzeni jest czulszym parametrem oceny toksyczności metali ciężkich, kompostów, osadów ściekowych niż kiełkowanie [22-24]. Przeprowadzone badania nie potwierdziły powyższej zależności, ponieważ osady denne w większym stopniu wpłynęły na inhibicję kiełkowania niż na inhibicję wzrostu korzeni wszystkich roślin testowych (tab. 2). W badaniach Trojanowskiej [19] stwierdzono wysoką toksyczność osadów dennych wyrażoną zarówno inhibicją kiełkowania, jak i inhibicją wzrostu korzeni roślin.

Podsumowując, w celu identyfikacji stopnia zanieczyszczenia osadów dennych istotne jest przeprowadzenie, obok analiz chemicznych, również oceny ekotoksyczności osadów

z zastosowaniem biotestów jako biosensorów zmian w ekosystemach wodnych. W niniejszych badaniach przyjęto za cel ocenę toksyczności osadów dennych przy pomocy biotestu PhytotoxkitTM. Specyfika testu pomija niepraktyczne i pracochłonne czynności związane z kiełkującymi nasionami występujące w wielu oznaczeniach fitotoksyczności, jak również umożliwia bezpośredni pomiar długości korzeni i pędów w specjalnych pojemnikach testowych metodą analizy obrazu. Biotesty z wykorzystaniem szybko kiełkujących nasion wybranych gatunków roślin mogą stanowić wartościowe uzupełnienie, a nawet alternatywę dla klasycznych analiz instrumentalnych. Łatwość przeprowadzania testów typu „toxkit” oraz ich uniwersalność przemawiają za ich stosowaniem w badaniach środowiskowych.

Wnioski

1. Osady denne zaliczono do klasy II - osady miernie zanieczyszczone metalami ciężkim.
2. Badane osady denne charakteryzowały się niską toksycznością wobec roślin testowych.
3. Rośliną, która najsilniej reagowała na substancje chemiczne zawarte w osadach dennych, było *Sorghum saccharatum*.
4. Wykazano, że zastosowany biotest jest stosunkowo dobrą metodą do oceny toksyczności osadów dennych i może stanowić wartościowe uzupełnienie metod fizykochemicznych.

Podziękowania

Projekt realizowany w ramach dotacji celowej na prowadzenie badań naukowych lub prac rozwojowych oraz zadań z nimi związanych, służących rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich UR finansowanych w trybie konkursowym w 2012 roku. Nr tematu 4117.

Literatura

- [1] Förstner U, Salomons W. J Soil Sediment. 2010;10:1440-1452. DOI: 10.1007/s11368-010-0310-7.
- [2] Jasiewicz C, Baran A. J Elementol. 2006;11(3):367-377.
- [3] Tarnawski M. Inż Ekologiczna. 2012;31:119-128.
- [4] Mankiewicz-Boczek J, Nałecz-Jawecki G, Drobniewska A, Kaza M, Sumorok B, Izydorczyk K, et al. Ecotoxicol Environ Saf. 2008;71:830-836. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2008.02.023.
- [5] Mamindy-Pajany Y, Hamer B, Romeo M, Geret F, Galgani F, Durmisi E, et al. Chemosphere. 2011;44:1986-1994. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.10.005.
- [6] Michalec B. Określenie żywotności małych zbiorników wodnych. Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich. 2012;3(4):119-129.
- [7] Madeyski M, Tarnawski M, Jasiewicz C, Baran A. Arch Environ Prot. 2009;35(3):47-59.
- [8] Michalec B, Tarnawski M. Arch Environ Protect. 2009;35(3):73-85.
- [9] Tarnawski M, Słowik-Opoka E. Zesz Nauk AR w Krakowie, ser. Inż Środ. 2002;393:259-266.
- [10] Michalec B, Tarnawski M. Environ Protect Eng. 2008;34(3):117-124.
- [11] Tarnawski M. Environ Protect Nat Resour. 2009;38:372-379.
- [12] PhytotoxkitTM. Seed germination and early growth microtest with higher plants. Standard Operational Procedure. Nazareth, Belgium, MicroBioTest Inc, 2004;24.
- [13] Han Y, Du P, Cao J, Posmentier ES. Sci Tot Environ. 2006;355:176-186. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.02.026
- [14] Bojakowska I. Przegląd Geolog. 2001;49(3):213-219.
- [15] Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzaju oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony. DzU Nr 55, poz. 498.

- [16] Persoone G, Marsalek B, Blinova I, Törökne A, Zarina D, Manusadzian L, et al. *Environ Toxicol.* 2003;18(6):395-402. DOI: 10.1002/tox.10141.
- [17] Czerniawska-Kusza I, Cieleszczuk T, Kusza G, Cicho A. *Environ Toxicol.* 2006;21:367-372. DOI 10.1002/tox.20189.
- [18] Czerniawska-Kusza I, Kusza G. *Environ Monit Assess.* 2011;179:113-121. DOI: 10.1007/s10661-010-1722-y.
- [19] Trojanowska A. *Limnological Review.* 2010;10(3-4):173-180. DOI: 10.2478/v10194-011-0020-6.
- [20] Bedell J-P, Briant A, Delolme C, Perrodin Y. *Chemosphere.* 2003;50(3):393-402. DOI: 10.1016/S0045-6535(02)00600-8.
- [21] Devesa-Rey R, Moldes AB, Diaz-Fierros F, Barral MT. *Bull Environ Contam Toxicol.* 2008;80:225-230. DOI 10.1007/s00128-007-9350-0.
- [22] An YJ. *Environ Pollut.* 2004;127:21-26. DOI: 10.1016/S0269-7491(03)00263-X.
- [23] Baran A. *Pol J Environ Stud.* 2013;22(1):77-83.
- [24] Oleszczuk P. *Waste Manage.* 2008;28:1645-1653. DOI: 10.1016/j.wasman.2007.06.016.

THE CONTENT OF HEAVY METALS AND TOXICITY OF BOTTOM SEDIMENTS IN THE RESERVOIR ZESŁAWICE

¹ Department of Agricultural and Environmental Chemistry, ² Department of Water Engineering and Geotechnics
University of Agriculture in Krakow, Kraków

Abstract: The aim of the study was estimate the content of heavy metals and toxicity of bottom sediments in the reservoir Zesławice (Malopolska Region). Toxicity of sediments was studied using a test Phytotoxkit™. Bottom sediments were characterized by low toxicity or the test plants. Among the plant species, *S. saccharatum* appears as the most sensitive plant species. Bottom sediment samples was classified into class II, *ie* sediments moderately polluted by heavy metals.

Keywords: bottom sediment, toxicity, Phytotoxkit™, heavy metals

Elżbieta BEZAK-MAZUR¹ i Dagmara ADAMCZYK¹

WPLYW CZASU REGENERACJI NA ZDOLNOŚCI SORPCYJNE WĘGLA AKTYWNEGO WD-EXTRA*

EFFECT OF REGENERATION TIME ON ADSORPTION CAPACITY OF ACTIVATED CARBON WD-EXTRA

Abstrakt: Zużyte lub zestarzałe węgle aktywne zaliczane są do odpadów niebezpiecznych i należy poddawać je procesowi utylizacji lub odzysku. Obecnie poszukuje się prostych, skutecznych i ekonomicznych metod regeneracji zużytych sorbentów węglowych. W pracy zaprezentowano badania regeneracji zużytego w procesie adsorpcji barwników węgla aktywnego WD-extra. Zaproponowano regenerację przy użyciu reagenta Fentona, który jest doskonałym utleniaczem. W celu wyznaczenia optymalnych warunków regeneracji została ona przeprowadzona w różnym czasie, tj. 30, 60, 120, 180, 300 i 480 min. Dla zregenerowanego tym odczynnikiem węgla aktywnego zbadano jego zdolności sorpcyjne w odniesieniu do wybranych barwników. Do badań wybrano dwa barwniki kwasowe, tj. zieleni naftolową B i błękit metylowy. Stężenie obu barwników wynosiło 400 mg/dm³. Cykl adsorpcja - regeneracja został powtórzony 6-krotnie. Badaniom zdolności sorpcyjnych węgla aktywnego wyrażonych adsorpcją właściwą towarzyszyła kontrola ubytku masy adsorbentu. Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na stwierdzenie, iż wraz ze wzrostem czasu regeneracji zwiększa się ubytek masy węgla aktywnego. Po VI regeneracjach w czasie 30 min odnotowano ubytek masy ok. 5% i ok. 8%, odpowiednio dla zieleni naftolowej B i błękitu metylowego. Natomiast 6-krotna regeneracja w czasie 480 min spowodowała ubytek masy o ok. 13% (zieleni naftolowa B) i ok. 21% (błękit metylowy). Izotermny sorpcji otrzymane dla węgla regenerowanych w zróżnicowanym czasie są bardzo podobne, a odnotowany ubytek masy wraz z wydłużeniem czasu regeneracji pozwolił na stwierdzenie, że optymalnym czasem regeneracji może być 30 min.

Słowa kluczowe: węgiel aktywny, barwniki, regeneracja, reagent Fentona

Ścieki z przemysłu farbiarskiego i tekstylnego zawierają w swoim składzie barwniki (obecnie jest ponad 10 000 barwników przemysłowych o szacunkowo obliczonej produkcji 7 x 10⁵ ton rocznie na całym świecie), oleje mineralne i silikonowe, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pestycydy, detergenty, kwasy nieorganiczne, silne utleniacze, stosowane jako środki wybielające, kleje oraz alkalia [1-3].

Barwniki należą do syntetycznych lub naturalnych związków organicznych absorbujących światło widzialne w zakresie 400-700 nm, które znalazły zastosowanie do barwienia różnorodnych materiałów, tj. tkanin, papieru, skór, tworzyw sztucznych oraz kosmetyków. Większość barwników nie ulega biodegradacji, osłabiają one przenikanie światła do wody i hamują procesy fotosyntezy oraz zwiększają chemiczne i biologiczne zapotrzebowanie tlenu. Niektóre barwniki charakteryzują się działaniem toksycznym, kancerogennym lub mutagennym w stosunku do organizmów żywych i dlatego powinny być usuwane ze ścieków, zanim dotrą one do zbiorników wodnych [4-6].

Wśród metod usuwania barwników z roztworów wodnych wymienić można cztery główne rodzaje, tj. chemiczne (chlorowanie/ozonowanie, utlenianie „na mokro”, utlenianie reagentem Fentona), mechaniczne (sedymentacja, filtracja), biologiczne i fizykochemiczne (koagulacja, flokulacja, adsorpcja) [4, 7-9]. Pośród wymienionych metod adsorpcja jest

¹ Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, email: ebezak@tu.kielce.pl, dagmara.adamczyk@o2.pl

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

szeroko stosowana w procesie usuwania barwników ze ścieków [10]. Metoda ta charakteryzuje się dużą skutecznością oraz w porównaniu z innymi metodami usuwania barwników jest efektywna ekonomicznie [11].

Najpopularniejszym adsorbentem jest węgiel aktywny (granulowany lub pylisty). Do głównych parametrów decydujących o efektywności procesu adsorpcji na sorbencie węglowym zalicza się dużą powierzchnię właściwą ($800\text{--}1500\text{ m}^2/\text{g}$), pojemność adsorpcyjną, rozkład i rozmiar porów oraz charakter chemiczny powierzchni węglowej [12].

Zużyte węgle aktywne stają się odpadem niebezpiecznym, który musi być poddany procesowi utylizacji i recyklingu. Sorbenty węglowe mogą być poddawane wielokrotnej regeneracji, nie tracąc przy tym swoich zdolności sorpcyjnych. Liczba cykli regeneracji jest zależna od typu węgla aktywnego, obszaru jego wykorzystania oraz okresu pracy pomiędzy kolejnymi regeneracjami [13].

W praktyce stosowane są różnorodne metody regeneracji węgla aktywnych, tj. termiczne, chemiczne, gazowe, elektrochemiczne i elektryczne, elektrotermiczne, biologiczne, z wykorzystaniem promieni rentgenowskich lub mikrofalowych, ultradźwiękami, mieszane [13]. Obecnie coraz częściej stosuje się regenerację z wykorzystaniem tworzenia się rodników hydroksylowych, do której należą Nowoczesne (Zaawansowane) Procesy Utleniania (Advanced Oxidation Processes - AOP). Do tego celu stosuje się: nadtlenek wodoru, ozon, promieniowanie UV, ultradźwięki oraz katalizatory, np. TiO_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} - w różnych kombinacjach [14].

Jedną z metod regeneracji chemicznej z wykorzystaniem rodników hydroksylowych jest zastosowanie reagenta Fentona, składającego się z mieszaniny nadtlenu wodoru i jonów żelaza(II) [14]. Węgle aktywne katalizują proces tworzenia się rodników hydroksylowych, co jednocześnie wpływa na utlenienie zaadsorbowanych na powierzchni sorbentu węglowego zanieczyszczeń [15]. Powstające w trakcie reakcji Fentona rodniki hydroksylowe wyróżniają się bardzo wysokim potencjałem redoks ($2,7\text{ mV}$) [14]. Zaletami zastosowania reakcji Fentona są [16, 17]:

- skuteczność rozkładu związków organicznych przy łatwo dostępnych reagentach i niskich kosztach procesu,
- nie powstają żadne chlorowane związki organiczne jak w przypadku chlorowania czy ozonowania.

Doceniając możliwości regeneracji węgla, jakie daje reakcja Fentona, podjęto badania wykorzystania zregenerowanego tą metodą sorbentu węglowego WD-extra do usuwania barwników kwasowych z roztworów wodnych, tj. zieleni naftolowej B i błękitu metylowego.

Celem pracy było sprawdzenie wpływu czasu regeneracji reagentem Fentona na zdolności sorpcyjne węgla aktywnego WD-extra, którym towarzyszyła kontrola ubytku masy.

Materiał i metody badań

Charakterystyka węgla aktywnego

W eksperymencie zastosowano świeży węgiel aktywny WD-extra (Gryfskand), który jest wykorzystywany m.in. w procesie oczyszczania wody. Jest to formowany węgiel

aktywny, otrzymany z pyłu węgla kamiennego i lepiszcza poprzez prasowanie cylindrycznych granul, a następnie ich wysuszenie, karbonizowanie i aktywowanie parą wodną [18]. Według danych literaturowych [19], jego zdolności sorpcyjne, tj. powierzchnia właściwa ($1050 \text{ m}^2/\text{g}$), objętość porów ($0,95 \text{ cm}^3/\text{g}$) oraz liczba jodowa (990 mg/g), wskazują, że ten węgiel aktywny może być doskonałym sorbentem.

Charakterystyka barwników

W eksperymencie użyto dwóch barwników kwasowych, tj. błękitu metylowego i zieleni naftolowej B.

Zieleń naftolowa B, o wzorze sumarycznym $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{FeN}_3\text{Na}_3\text{O}_{15}\text{S}_3$, jest barwnikiem bardzo dobrze rozpuszczalnym w wodzie. Jej masa molowa wynosi $878,79 \text{ g/mol}$ [20].

Błękit metylowy, zwany też błękitem bawełnianym, należy do barwników triaminotrifenylometanowych o wzorze sumarycznym: $\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_3$. Barwnik ten w zależności od odczynu roztworu przyjmuje formę kwasową albo zasadową [20]. Masa molowa błękitu metylowego wynosi $799,8 \text{ g/mol}$. Jest on łatwo rozpuszczalny w wodzie, natomiast słabo rozpuszczalny w etanolu [20].

Przebieg eksperymentu

Adsorpcja na świeżym węglu aktywnym

W dwunastu kolbach stożkowych odmierzone po 2 g świeżego węgla aktywnego WD-extra. Następnie zadano do połowy kolb 100 cm^3 roztworu błękitu metylowego, a do pozostałych 100 cm^3 zieleni naftolowej B. Początkowe stężenia obu barwników wynosiły 400 mg/dm^3 . Tak przygotowane próbki wytrząsano przez 10 godzin. Po tym czasie rozdzielono fazy, tj. roztwór barwnika i zużyty sorbent. Następnie sorbent węglowy został przemity wodą destylowaną i wysuszony w suszarce.

Adsorpcja na regenerowanym węglu aktywnym

Węgiel aktywny WD-extra po procesie adsorpcji został poddany procesowi regeneracji za pomocą reagenta Fentona, który został przyrządzony w poniższy sposób: do zlewki o pojemności 1 dm^3 wiano wodę destylowaną, następnie dodano stężonego kwasu siarkowego(VI), tak aby odczyn roztworu był około 3. Do przygotowanego roztworu dodano $10 \text{ cm}^3 \text{ FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (ilość jonów żelaza $9,27 \text{ mg}$) i $1,5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$. Węgiel aktywny WD-extra zadano przygotowanym w powyższy sposób roztworem reagenta Fentona (500 cm^3), a następnie mieszano. Przeprowadzono regenerację w różnym czasie, tj. 30, 60, 120, 180, 300 i 480 min. Po wybranym czasie sorbent węglowy został przepłukany roztworem pH około 8 (woda destylowana + NaOH), po czym kilkakrotnie wodą destylowaną i ostatecznie wysuszony w suszarce. Przygotowany węgiel aktywny został ponownie użyty do przeprowadzenia adsorpcji obu barwników na węglu aktywnym WD-extra.

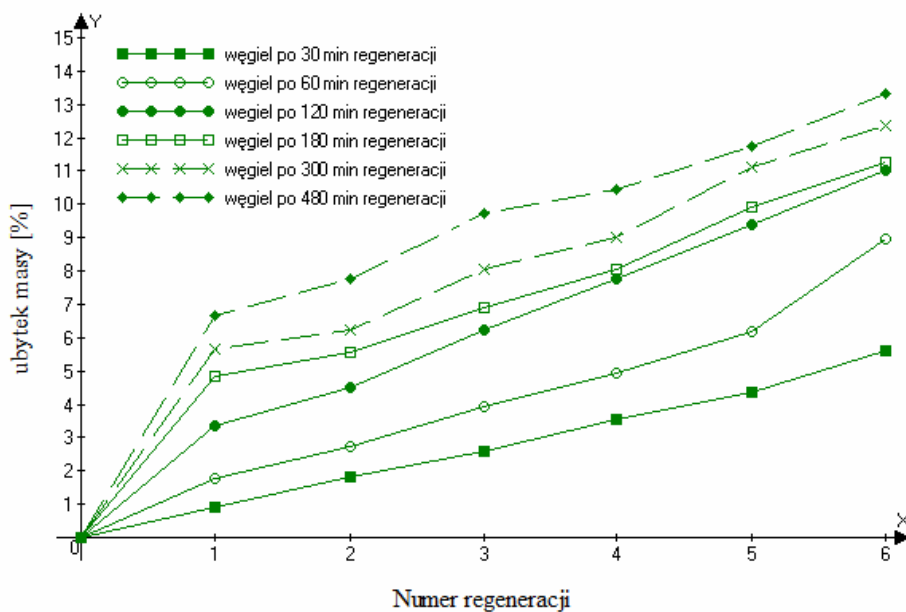
Oznaczenie stężenia barwnika

Stężenie obu barwników było oznaczane metodą spektrofotometryczną za pomocą spektrofotometru UV/VIS Marcel Media. Najpierw zarejestrowano widma dla obu

barwników. Dla zieleni naftolowej B zanotowano maksimum przy długości fali $\lambda = 715$ nm, a dla błękitu metylowego przy długości fali $\lambda = 591$ nm. Próbkę barwników po sorpcji pobierano pipetą z kolby stożkowej do plastikowej kuwety, następnie umieszczano je w spektrofotometrze i odczytywano na monitorze komputera stężenie barwnika, mierzone przy wcześniej wyznaczonej długości fali, czyli $\lambda = 715$ nm i $\lambda = 591$ nm, odpowiednio dla zieleni naftolowej B i błękitu metylowego.

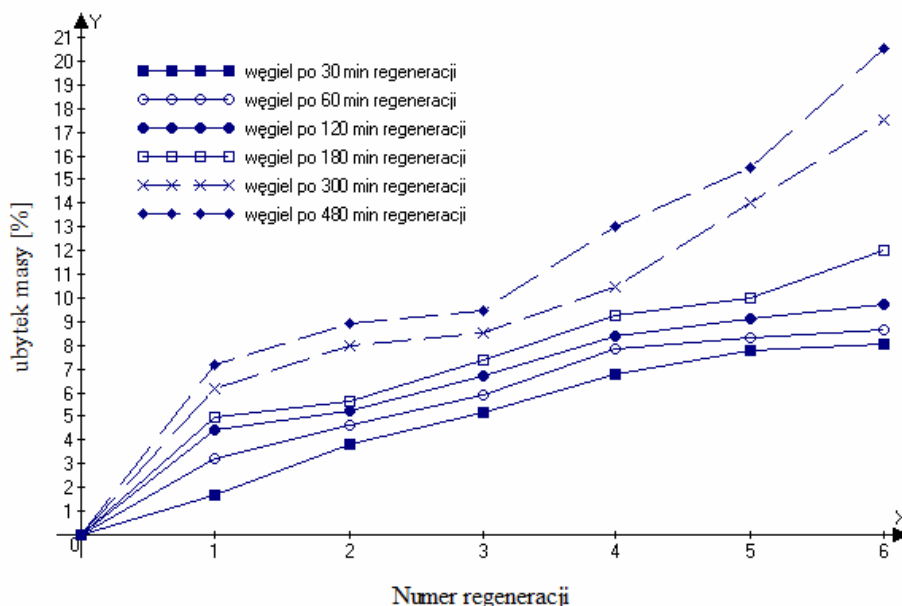
Zmiana parametrów węgla aktywnego WD-extra w czasie eksperymentu

W trakcie eksperymentu kontrolowano masę węgla aktywnego WD-extra. Na podstawie danych eksperymentalnych stwierdzono, iż wraz ze wzrostem czasu regeneracji zwiększa się ubytek masy węgla aktywnego. Rysunek 1 przedstawia ubytek masy węgla aktywnego zastosowanego do adsorpcji zieleni naftolowej B, natomiast rysunek 2 po adsorpcji błękitu metylowego.



Rys. 1. Procentowy ubytek masy węgla aktywnego WD-extra po regeneracji 30, 60, 120, 180, 300, 480 min użytego do adsorpcji zieleni naftolowej B

Fig. 1. The percentage loss in weight of active carbon to WD-extra regenerated in 30, 60, 120, 180, 300, 480 min used for the adsorption of naphthol green B



Rys. 2. Procentowy ubytek masy węgla aktywnego WD-extra po regeneracji 30, 60, 120, 180, 300, 480 min użytego do adsorpcji błękitu metylowego

Fig. 2. The percentage loss in weight of active carbon WD-extra regenerated in 30, 60, 120, 180, 300, 480 min used for the adsorption of methyl blue

Wyniki i ich analiza

W pierwszym etapie badań obliczono adsorpcję właściwą, korzystając ze wzoru [21]:

$$A = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m_C}$$

gdzie: C_0 i C_i - odpowiednio stężenie początkowe i równowagowe barwnika, V - objętość roztworu, m_C - masa suchego węgla aktywnego.

W przypadku świeżego węgla aktywnego WD-extra zastosowanego do adsorpcji zieleni naftolowej B otrzymano wartość adsorpcji właściwej wynoszącą ok. 17,87 mg/g. Zdolności sorpcyjne sorbentu węglowego po sześciu regeneracjach reagentem Fentona były niższe i adsorpcja właściwa wynosiła 15,64 mg/g (30 min), 16,67 mg/g (60 min), 16,47 mg/g (120 min), 16,55 mg/g (180 min), 16,89 mg/g (300 min) oraz 16,16 (480 min).

W przypadku świeżego węgla aktywnego WD-extra użytego do adsorpcji błękitu metylowego otrzymano wartość adsorpcji właściwej wynoszącą ok. 15,28 mg/g. Zdolności sorpcyjne węgla po sześciu regeneracjach reagentem Fentona były niższe i adsorpcja właściwa wynosiła 11,21 mg/g (30 min), 11,08 mg/g (60 min), 11,08 mg/g (120 min), 11,21 mg/g (180 min), 11,74 mg/g (300 min) oraz 11,79 (480 min).

Niekorzystnym efektem przeprowadzonej regeneracji jest ubytek masy węgla spowodowany wypłukiwaniem popiołów obecnych w porach oraz utlenianiem powierzchni właściwej węgla aktywnych zastosowanych w eksperymencie. Po sześciu regeneracjach w czasie 30 min odnotowano ubytek masy ok. 5% i ok. 8%, odpowiednio dla zieleni naftolowej B i błękitu metylowego. Natomiast 6-krotna regeneracja przez 480 min spowodowała ubytek masy o ok. 13% (zieleń naftolowa B) i ok. 21% (błękit metylowy).

Izotermy sorpcji otrzymane dla węgla regenerowanych w zróżnicowanym czasie są bardzo podobne, a odnotowany ubytek masy wraz z wydłużeniem czasu regeneracji pozwolił na stwierdzenie, że optymalnym czasem regeneracji może być 30 min.

Podsumowanie

Wyniki powyższych badań modelowych wskazują, iż adsorpcja na węglu aktywnym WD-extra może być prostą i efektywną metodą usuwania barwników. Dobre wyniki sorpcji uzyskano dla węgla świeżego WD-extra, dla którego adsorpcja właściwa wyniosła 17,87 i 15,28 mg/g, odpowiednio dla zieleni naftolowej B i błękitu metylowego. Po regeneracji reagentem Fentona zdolności sorpcyjne sorbentu węglowego WD-extra zmniejszyły się po sześciu regeneracjach, o czym świadczą wartości adsorpcji właściwej w przypadku obu barwników. Niekorzystnym zjawiskiem towarzyszącym sorpcji na regenerowanym węglu jest ubytek masy sorbentu, który po sześciu regeneracjach w czasie 30 minut wyniósł dla zieleni naftolowej B 5% (regeneracja 30 min) i 13% (regeneracja 480 min). W przypadku adsorpcji błękitu metylowego odnotowano ubytek masy 8% (regeneracja 30 min) i 21% (regeneracja 480 min). Dane eksperymentalne pozwoliły na stwierdzenie, że najkorzystniejszym czasem regeneracji węgla aktywnego WD-extra reagentem Fentona było 30 minut.

Literatura

- [1] Tan LS, Jain K, Rozaini CA. Adsorption of textile dye from aqueous solution on pretreated mangrove bark, an agricultural waste: equilibrium and kinetic studies. *J Applied Sci Environ Sanit.* 2010;5(3):283-294.
- [2] Picheta-Oleś A. The application of selected activated carbons to dye wastewater treatment. *Struct Environ.* 2010;3(2):52-58.
- [3] Santhi T, Manonmani S, Smitha T. Kinetics and isotherm studies on cationic dyes adsorption onto *Annona squamosa* seed activated carbon. *Int J Eng Sci Technol.* 2010;2(3):287-295.
- [4] Wawrzekiewicz M. Zastosowanie sorbentów różnego typu w procesie usuwania barwników z roztworów wodnych i ścieków przemysłowych. *Przemysł Chem.* 2012;91(1):45-52.
- [5] Namasivayam C, Kavitha D. Dyes Pigments. 2002;54:47-58. DOI: 10.1016/S0143-7208(02)00025-6.
- [6] Raffiea Baseri J, Palanisamy PN, Sivakumar P. Adsorption of reactive dye by a novel activated carbon prepared from *Thevetia peruviana*. *Int J Chem Res.* 2012;3(2):36-41.
- [7] Algidsawi AJK. A Study of ability of adsorption of some dyes on activated carbon from date's stones. *Aust J Basic Appl Sci.* 2011;5(11):1397-1403.
- [8] Kanawade SM, Gaikwad RW. *Int J Chem Eng Appl.* 2011;2:317-319. DOI: 10.7763/IJCEA.2011.V2.126.
- [9] Kannan N, Murugavel S. Comparative study on the removal of acid violet by adsorption on various low cost adsorbents. *Global NEST Journal.* 2008;10(3):395-403.
- [10] Bhattacharyya KG, Sharma A. Dyes Pigments. 2005;51:25-40. DOI: 10.1016/S0143-7208(01)00056-0.
- [11] Malavizhi R, Ho Y. Desalination. 2010;264:97-101. DOI:10.1016/j.desal.2010.07.010.
- [12] Bansal RC, Goyal M. Adsorpcja na węglu aktywnym. Warszawa: Wyd. Naukowo-Techniczne; 2009.
- [13] Dąbek L. Regeneracja zużytych węgla aktywnych. Kielce: Wyd. Politechniki Świętokrzyskiej; 2007.
- [14] Świdarska R, Czerwińska M, Kutz R. Utlenianie zanieczyszczeń organicznych za pomocą odczynnika Fentona. VII Konf. Nauk. pt. Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii Środowiska. Zeszyty Naukowe nr 22. Politechnika Koszalińska; 2005, 1-12.

- [15] Toledo LC, Silva ACB, Augusti R, Lago RM. *Chemosphere*. 2003;50:1049-1054. DOI: 10.1016/S0045-6535(02)00633-1.
- [16] Wąsowski J, Piotrowska A. Rozkład organicznych zanieczyszczeń wody w procesach pogłębionego utleniania. *Ochr Środow*. 2002;2(85):27-32.
- [17] Nawrocki J. Zaawansowane procesy utleniania w oczyszczaniu wody. *Ochr Środow*. 1999;3(74):31-36.
- [18] Choma J, Jaroniec M. Wykorzystanie metody termodynamicznej do charakterystyki strukturalnych i powierzchniowych właściwości węgla aktywnych. *Ochr Środow*. 2004;26(1):3-8.
- [19] Dąbek L, Ozimina E, Picheta-Oleś A. Ocena skuteczności usuwania wybranego barwnika z roztworu wodnego z wykorzystaniem węgla aktywnego i nadtlenu wodoru. *Mater. Konf. Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych*, tom 4. Zielona Góra 2010, 281-295. XIII Konf. Nauk.-Techn. Woda - ścieki - odpady w środowisku. Zielona Góra, 17-18 czerwca 2010 roku.
- [20] Lillie RD. *Conn's Biological Stains*. Baltimore, MD, USA: Williams & Wilkins; 2010.
- [21] Atkins PW. *Chemia fizyczna*, Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2001.

EFFECT OF REGENERATION TIME ON ADSORPTION CAPACITY OF ACTIVATED CARBON WD-EXTRA USED FOR THE ADSORPTION OF TWO ACID DYES

Chair of Environmental Engineering and Protection, Faculty of Civil and Environmental Engineering
Kielce University of Technology

Abstract: Worn or grown old activated carbons are classified as hazardous waste and they should be disposal or recovery. Currently simple, efficient and economical methods of regeneration of spent carbon sorbents is looked for. The paper presents a study in the regeneration of spent activated carbon WD-extra adsorption of dyes. Proposed regeneration using Fenton's reagent, which is an excellent oxidant. To determine the optimal conditions for regeneration has been carried out at different times 30, 60, 120, 180, 300 and 480 min. For this reagent's regeneration, activated carbon adsorption capacity was examined in its relation to the selected dyes. The study selected two acid dyes such as naphthol green B and methylene blue. The concentration of both dyes was 400 mg/dm³. Cycle of adsorption - regeneration was repeated 6-times. The study of the sorption capacity of activated carbon adsorption, expressed proper control of the weight loss was accompanied by the adsorbent. Results of this study has established that with increasing regeneration time increases the mass loss of activated carbon. After VI regenerations for 30 min was recorded weight loss of about 5 and 8%, respectively, for naphthol green B and methylene blue. While 6-times during regeneration of 480 min resulted in weight loss by about 13% (naphthol green B), and approximately 21% (methylene blue). Sorption isotherms obtained for carbon regenerated in different time are very similar, and the observed weight loss with prolonged regeneration time has established that the optimal recovery time can be 30 min.

Keywords: activated carbon, dyes, regeneration, Fenton's reagent

Anna CHRZAN¹

ZAWARTOŚĆ WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH W GLEBIE I KORZE SOSNY*

CONTENT OF HEAVY METALS IN SOIL AND IN PINE BARK

Abstrakt: Gleba kumuluje wiele zanieczyszczeń chemicznych, w tym również metale ciężkie. W celu oceny zanieczyszczenia środowiska pobierano próbki glebowe na czterech stanowiskach leśnych - w Lesie Mogiłskim, w Puszczy Niepołomickiej, w ok. 40-letnim zagajniku sosnowym w Parku Skałki Twardowskiego i w zagajniku w Zawadzie. Na tych stanowiskach pobierano również korę martwicową sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.), która jest popularnym drzewem w Polsce. Kora martwicowa sosny zwyczajnej jest wyjątkowo czułym biowskaźnikiem zanieczyszczenia środowiska. Badano zawartość metali ciężkich w glebie na czterech stanowiskach leśnych i w korze sosen rosnących na tych glebach. Analizy chemiczne dotyczące metali ciężkich przeprowadzono, wyznaczając zawartość ogólnych form ołowiu, kadmu, miedzi, cynku i niklu metodą AAS. Zawartości metali ciężkich w badanych glebach wynosiły odpowiednio: 0,47-2,32 ppm s.m. Cd; 9,98-73,7 ppm s.m. Pb; 72,5-224,9 ppm s.m. Zn; 6,39-15,79 ppm s.m. Ni i 7,69-10,85 ppm s.m. Cu. Wyniki badań wskazują, że stężenia metali ciężkich nie przekraczają norm określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (DzU 2002, Nr 165, poz. 1359 z dn. 4.10.2002). Zawartość ołowiu, miedzi i niklu w glebie na wszystkich stanowiskach była wyższa niż w korze rosnących na tym obszarze drzew. Stężenie kadmu było zróżnicowane na poszczególnych stanowiskach. Najwyższą zawartość Cd odnotowano zarówno w glebie (2,32 ppm s.m.), jak i w korze martwicowej sosny (1,55 ppm s.m.) na stanowisku usytuowanym w Parku Skałki Twardowskiego należącym do Bielańsko-Tynieckiego Parku Krajobrazowego w Krakowie.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, kora sosny, gleby leśne

Rozwój przemysłu, transportu i znaczny wzrost urbanizacyjny przyczyniły się do zanieczyszczenia środowiska substancjami chemicznymi, w tym również metalami ciężkimi. Metale ciężkie stanowią poważne zagrożenie dla wszystkich ekosystemów. Zwiększona zawartość metali ciężkich w glebach może wpływać szkodliwie na właściwości biologiczne gleby, stanowić potencjalne źródło zagrożenia dla roślin oraz dla wód podziemnych, a w konsekwencji powodować skażenie łańcucha pokarmowego [1-6]. Dlatego konieczne jest monitorowanie ich stężenia w poszczególnych elementach ekosystemów [7]. Rozmieszczenie i stężenie pierwiastków śladowych w glebach uzależnione jest przede wszystkim od zawartości i jakości próchnicy, od ich składu granulometrycznego, od kwasowości gleby [8-10]. Zawartość metali ciężkich w glebie w dużym stopniu jest związana z odległością od dróg, zakładów przemysłowych, z natężeniem ruchu, ukształtowaniem terenu, a także ze sposobem ich użytkowania [10-12].

Skażenie środowiska metalami ciężkimi jest aktualnym problemem globalnym i dlatego wymaga stałej kontroli i monitorowania. Do tego celu wykorzystywane są różne bioindykatory. Dobrym biowskaźnikiem zanieczyszczenia atmosfery substancjami zakwaszającymi i metalami ciężkimi jest kora drzew zarówno liściastych, jak i iglastych [10-20]. Jest ona martwą tkanką i już nie rośnie w przeciwieństwie do innych bioakumulatorów, takich jak mchy, porosty, liście różnych roślin. Zanieczyszczenia

¹ Zakład Ekologii, Badań Łowieckich i Ekoturystyki, Instytut Biologii, Uniwersytet Pedagogiczny, ul. Podbrzezie 3, 31-054 Kraków, tel. 12 662 66 96, email: annachrz871@gmail.com

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

gromadzą się na zewnętrznej warstwie kory, która jest wystawiona na długotrwałe działanie zanieczyszczonego powietrza [21]. Analizy chemiczne kory umożliwiają nie tylko zbadanie obecnej warstwy akumulacji pierwiastków i związków zanieczyszczających, ale również ocenę przebiegu tego procesu w latach poprzednich. Zarówno w Polsce, jak i w innych krajach do oceny stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego jest wykorzystywana kora sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.), popularnego w Polsce drzewa, z którego łatwo można pobrać jej zewnętrzną warstwę [11, 15, 16, 21-23]. We właściwościach fizykochemicznych kory, przede wszystkim w odczynie, zachodzą wyraźne zmiany pod wpływem zanieczyszczonego powietrza oddziałującego przez wiele lat na drzewa [16, 23]. Odczyn kory jest również zależny od gatunku, wieku, zdrowotności drzew, a także gleby, na której rosną.

Celem przedstawionych badań było porównanie kumulacji Pb, Cd, Ni, Cu i Zn w glebie i korze martwicowej sosny na czterech stanowiskach leśnych.

Materiał i metodyka

W celu oceny zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi pobierano próbki glebowe przy użyciu pobieraka glebowego o powierzchni ok. 25 cm² z głębokości 10 cm w Lesie Mogińskim położonym około 2 km od Huty im. T. Sendzimira (obecnie Arcelor Mittal Poland S.A. Oddział w Krakowie), w Puszczy Niepołomickiej, odległej ok. 20 km od Krakowa, w ok. 40-letnim zagajniku sosnowym w Parku Skałki Twardowskiego i w zagajniku w Zawadzie, położonym w pobliżu Bochni. Na tych stanowiskach pobierano również korę martwicową sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.). Zbadano odczyn gleby, jej wilgotność, odczyn kory badanych drzew oraz określono zawartość ołowiu, kadmu, cynku i miedzi w glebie i korze sosny. W miejscu pobierania próbek glebowych pobierano również korę martwicową z czterech drzew około czterdziestoletnich mających podobny rozmiar - o piersnicy od 40 do 50 cm, oddalonych od siebie o ok. 2 do 4 m. Korę pozyskiwano z pnia na wysokości 1,5 m od gruntu. Określenie toksyczności kory przeprowadzono, oceniając jej odczyn (wielkość pH), a następnie wyznaczano zawartość ołowiu, kadmu, miedzi i cynku.

W celu określenia wielkości pH próbki kory suszono w temperaturze 65°C w ciągu 3 godzin, a następnie rozdrabniano w moździerzu i mielono na proszek w młynku udarowym. Z każdej próbki odważano po 2 g sproszkowanej kory i zalewano 8 cm³ wody destylowanej. Po 48 godzinach mierzono odczyn pH-metrem typu WTW 330 [24].

Analizy chemiczne dotyczące metali ciężkich przeprowadzono, wyznaczając zawartość ogólnych form ołowiu, kadmu, miedzi, niklu i cynku metodą AAS. Wysuszone próbki kory oraz gleby (2,5 g) poddawano procesowi mineralizacji. W tym celu zalewano wysuszoną korę i osobno glebę 3 cm³ 65% kwasu azotowego, a następnie podgrzewano do temperatury 120°C i pozostawiano na 4 godziny. Po czym przesączano próbki, a przesącz przelewano do kolbek miarowych i dopełniano wodą destylowaną do objętości 25 cm³. W tak przygotowanych roztworach oznaczano zawartość metali ciężkich na absorpcyjnym spektrofotometrze atomowym (AAS firmy Cole-Parmer, BUCK 200A).

Zbadano również korelacje pomiędzy zawartością badanych metali ciężkich w glebie i w korze drzew na każdym stanowisku. Hipotezy statystyczne weryfikowano na poziomie istotności 0,05. Wyniki badań opracowano w programie Statistica 10.

Wyniki

Gleby na badanych stanowiskach różniły się odczynem, od kwaśnego do słabo zasadowego (tab. 1). Natomiast odczyn kory badanych drzew na wszystkich stanowiskach był kwaśny. Wahał się od pH 3,13 do pH 3,97 (tab. 1).

Tabela 1

pH gleby i kory sosny na badanych stanowiskach

Table 1

pH of the soil and pine bark in the studied localities

Parametry	I	II	III	IV
pH gleby	5,33 (5,12-5,6)	5,63 (5,43-5,76)	4,23 (4,15-4,32)	7,65 (7,56-7,74)
pH kory	3,97 (3,62-4,31)	3,53 (3,13-3,70)	3,13 (2,92-3,81)	3,71 (3,31-3,97)

I - zagajnik Zawada, II - Las Mogiński, III - Puszcza Niepołomska, IV - Skałki Twardowskiego

Zawartości metali ciężkich w badanych glebach wynosiły odpowiednio: 0,47-2,32 ppm s.m. Cd; 9,98-73,7 ppm s.m. Pb; 72,5-224,9 ppm s.m. Zn; 6,39-15,79 ppm s.m. Ni i 7,69-10,85 Cu ppm s.m. (tab. 2). Wyniki badań wskazują, że stężenia badanych metali ciężkich (ołowiu, kadmu, miedzi, cynku i niklu) w glebie nie przekraczają norm określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (DzU 2002, Nr 165, poz. 1359 z dn. 4.10.2002) [25]. Natomiast nieznacznie przekraczają graniczne zawartość metali dla gleb zawierających zanieczyszczenia pochodzenia antropogenicznego ustalone przez Kabatę-Pendias i in. [8]. Wynoszą one 70 mg/kg suchej masy dla ołowiu, 150 mg/kg s.m. dla cynku i 1 mg/kg suchej masy dla kadmu. Otrzymane wyniki badań w odniesieniu do kadmu, ołowiu i cynku charakteryzują się przekroczeniem tych zawartości na pojedynczych stanowiskach (Pb na III, Zn na II i Cd na IV stanowisku). Wysoką zawartość cynku wynoszącą 225 mg/kg s.m. odnotowano na stanowisku II (w glebie Lasu Mogińskiego), gdzie odczyn gleby wynosił 5,63 (tab. 1, 2).

Tabela 2

Zawartość metali ciężkich w glebie w ppm s.m.

Table 2

Content of heavy metals in the soil in ppm d.m.

Stanowisko	Pb	Zn	Cu	Cd	Ni
I	12,53	93,98	8,95	0,63	12,17
II	9,9	224,97	7,69	0,91	8,91
III	73,7	91,63	8,48	0,47	6,39
IV	59,63	72,47	10,85	2,32	15,79
wartości graniczne	100	300	150	4	100

*Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (DzU 2002, Nr 165, poz. 1359 z dn. 4.10.2002)

Zmiana odczynu gleby w znacznym stopniu wpływa na stężenie i ruchliwość cynku. Wzrastającemu pH gleby towarzyszy zmniejszenie stężenia cynku, które może być

spowodowane zwiększonym wiązaniem tego pierwiastka przez tlenki żelaza i glinu bądź też strącaniem ich do form mniej rozpuszczalnych [8].

Miedź na wszystkich stanowiskach glebowych wykazywała niskie stężenie (7,61-10,85 ppm s.m.), nieprzekraczające granicznych wartości. Najwyższą koncentrację Cd odnotowano w glebie stanowiska IV, ponad 2 ppm (tab. 2). Kadm zaliczany jest do pierwiastków śladowych szczególnie niebezpiecznych dla człowieka i całego środowiska przyrodniczego. Spośród wszystkich pierwiastków jest najbardziej podatny na bioakumulację przez rośliny z gleby i wody, a co za tym idzie włączanie do łańcucha pokarmowego [6, 8].

Tabela 3

Zawartość metali ciężkich w korze sosny w ppm s.m.

Table 3

Content of heavy metals in the pine bark in ppm d.m.

Stanowisko	Pb	Zn	Cu	Cd	Ni
I	5,61	92,98	5,13	1,29	3,87
II	5,93	83,37	5,81	0,43	5,06
III	34,38	143,3	5,42	1,05	7,34
IV	41,85	32,37	10,23	1,55	8,72

Zawartość ołowiu, miedzi i niklu w korze badanych sosen była znacznie niższa niż w glebie, na której rosły badane drzewa (tab. 2, 3). Na podstawie analizy statystycznej nie stwierdzono istotnej zależności pomiędzy koncentracją ołowiu, cynku, miedzi i niklu w glebie i korze na żadnym z badanych stanowisk (p = od 0,091 do 0,987).

Najwyższe stężenie cynku wynoszące 143 mg/kg suchej masy odnotowano na stanowisku III (tab. 3).

Według Kabaty-Pendias, zawartość tego pierwiastka w roślinach powyżej 100 mg/kg s.m. wskazuje na zanieczyszczenie środowiska. Rośliny są dobrymi akumulatorami cynku i odznaczają się dużą odpornością na wzrost jego zawartości [8]. Kłos i in. [26] podkreślają, że kumulacja wybranych metali w plechach porostów może być wynikiem różnych źródeł ich pochodzenia. Anality zawarte w aerozolu atmosferycznym mogą być lokalnie unoszone z gleby w postaci pyłu lub mogą pochodzić z dalekich emisji. Podwyższona zawartość cynku na badanym stanowisku może pochodzić ze źródeł napływowych, w tym przypadku z pyłów z Nowej Huty.

Stężenie kadmu w korze na większości stanowisk było wyższe niż w glebie i przekraczało 1 ppm (tab. 2, 3). Tylko na stanowisku II stężenie tego metalu w korze było dwukrotnie niższe niż w glebie i wynosiło 0,43 ppm. Najwyższą zawartość kadmu w korze martwicowej sosny odnotowano, podobnie jak w glebie, na stanowisku IV (2,32 ppm s.m. w glebie i 1,55 ppm s.m. w korze) (tab. 2, 3). Jednak koncentracja tego metalu nie była istotnie skorelowana z jego zawartością w korze (p = 0,881). Kadm jest stosunkowo łatwo i intensywnie pobierany przez rośliny, na ogół proporcjonalnie do stężenia w środowisku [7, 8]. Jednak tylko na stanowisku III wykazano istotną ujemną korelację pomiędzy zawartością tego pierwiastka w glebie i korze sosny (r = -0,9836, p = 0,003). Na tym stanowisku średnią koncentrację kadmu w glebie określono na 0,47 ppm s.m., a w korze stężenie wynosiło 1,05 ppm s.m. (tab. 2, 3). Taką zależność wykazano również w podobnych badaniach gleby i kory, między innymi w Chinach [17].

Większa zawartość kadmu w korze niż w glebie wskazuje, że ten metal kumulowany jest najprawdopodobniej z dopływających zanieczyszczeń atmosferycznych.

Wnioski

- Stężenia badanych metali ciężkich (ołowiu, kadmu, miedzi, cynku i niklu) w glebie nie przekraczały norm określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (DzU 2002, Nr 165, poz. 1359 z dn. 4.10.2002).
- W korze martwicowej sosny odnotowano niższą kumulację ołowiu, miedzi, niklu i cynku niż w badanej glebie.
- Wyższa zawartość kadmu w korze może wskazywać na bezpośrednią kumulację tego metalu z atmosfery (m.in. zanieczyszczenia przemysłowe, komunikacyjne).
- Nie wykazano istotnych zależności pomiędzy stężeniem badanych metali w glebie i korze.

Literatura

- [1] Alloway BJ. Heavy Metals in Soils. London: Chapman & Hall; 1995.
- [2] Nica DV, Bura M, Gergen I, Harmanescu M, Bordean DM. Bioaccumulative and conchological assessment of heavy metal transfer in a soil-plant-snail food chain. *Chem Cent J*. 2012;6(55):1-15. DOI: 10.1186/1752-153X-6-55.
- [3] Popovic D, Bozic T, Stevanovic J, Frontasyeva M, Todorovic D, Ajtic J, et al. Concentration of trace elements in blood and feed of homebred animals in Southern Serbia. *Environ Sci Pollut Int Res*. 2010;17(5):1119-1128. DOI: 10.1007/s11356-009-0274-6.
- [4] Notten MJ, Oosthoek AJ, Rozema J, Aerts R. Heavy metal concentrations in a soil-plant-snail food chain along a terrestrial soil pollution gradient. *Environ Pollut*. 2005;138(1):178-190.
- [5] Kabata-Pendias A. Soil-plant transfer of trace elements - an environmental issue. *Geoderma*. 2004;122:143-149.
- [6] Khan S, Hesham Ael-L, Qiao M, Rehman S, He JZ. Effects of Cd and Pb on soil microbial community structure and activities. *Environ Sci Pollut Int Res*. 2010;17(2):288-296. DOI: 10.1007/s11356-009-0134-4.
- [7] Degórski M. Gleba jako indykator zmian w środowisku przyrodniczym. *Przegląd Geograf*. 2005;77(1):37-55.
- [8] Kabata-Pendias A, Pendias H. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1999.
- [9] Gorlach E, Gambuś F. Potencjalne toksyczne pierwiastki śladowe w glebach (nadamiar, szkodliwość, przeciwdziałanie). *Zesz Probl Post Nauk Roln*. 2000;472:275-296.
- [10] Bojko A. Zawartość metali ciężkich w glebie, korze i liściach drzew w rejonie oddziaływania emisji huty miedzi "LEGNICA" na Dolnym Śląsku. *Chem Inż Ekol S*. 2006;13(2):277-284.
- [11] Gworek B, Dećkowska A, Pierścieniak M. Traffic pollutant indicators: Common Dandelion (*Teraxacum officinale*), Scots Pine (*Pinus sylvestris*), Small-Leaved Lime (*Tilia cordata*). *Pol J Environ Stud*. 2011;1:87-92.
- [12] Grigalavičienė I, Rutkoviėnė V, Marozas V. The accumulation of heavy metals Pb, Cu and Cd at roadside forest. *Soil. Pol J Environ Stud*. 2005;14(1):109-115.
- [13] Baslar S, Dogan Y, Yenil N, Karagoz S, Bag H. Trace element biomonitoring by leaves of *Populus nigra* L. from Western Anatolia, Turkey. *J Environ Biol*. 2005;26:665-668.
- [14] Sawidis T, Breuste J, Mitrovic M, Pavlovic P, Tsigaridas K. Trees as bioindicator of heavy metal pollution in three European cities. *Environ Pollut*. 2011;159(12):3560-3570. DOI: 10.1016/j.envpol.2011.08.008.
- [15] Samecka-Cymerman A, Kosior G, Kempers AJ. Comparison of the moss *Pleurozium schreberi* with needles and bark of *Pinus sylvestris* as biomonitors of pollution by industry in Stalowa Wola (southeast Poland). *Ecotoxicol Environ Saf*. 2006;65(1):108-117.
- [16] Pöykiö R, Perämäki P, Niemelä M. The use of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) bark as a bioindicator for environmental pollution monitoring along two industrial gradients in the Kemi-Tornio area, northern Finland. *Int J Environ Anal Chem*. 2005;85(2):127-39. DOI: 10.1080/03067310412331330758.

- [17] Kuang YW, Zhou GY, Wen DZ, Liu SZ. Heavy metals in bark of *Pinus massoniana* (Lamb.) as an indicator of atmospheric deposition near a smeltery at Qujiang, China. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2007;14(4):270-275. DOI: 10.1065/espr2006.09.344.
- [18] Dogan Y., Ugulu I, Baslar S. Turkish Red Pine as a biomonitor: A comparative study of the accumulation of trace elements in the needles and bark. *Ekoloji*. 2010;19(75):88-96. DOI: 10.5053/ekoloji.2010.751.
- [19] Kaya G, Ozcan C, Yaman M. Flame atomic absorption spectrometric determination of Pb, Cd, and Cu in *Pinus nigra* L. and *Eriobotrya japonica* leaves used as biomonitors in environmental pollution. *Bull Environ Contam Toxicol*. 2010;84(2):191-196. DOI: 10.1007/s00128-009-9865-7.
- [20] Gueguen F, Stille P, Lahd Geagea M, Boutin R. Atmospheric pollution in an urban environment by tree bark biomonitoring - part I: trace element analysis. *Chemosphere*. 2012;86(10):1013-1019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.11.040.
- [21] Marko-Worłowska M, Chrzan A, Łaciak T. Scots pine bark, topsoil and pedofauna as indicators of transport pollutions in terrestrial ecosystems. *J Environ Sci Health. Part A*. 2011;46(2):138-148. DOI: 10.1080/10934529.2010.500896.
- [22] Medwecka-Kornaś A, Kozłowska H, Gawroński S, Matysiak E. Właściwości wyciągów z kory sosny (*Pinus sylvestris* L.) jako wskaźniki zanieczyszczeń w Ojcowskim Parku Narodowym. *Fragm Flor Geobot Pol*. 1989;34(3-4):425-444.
- [23] Szczepanowicz B, Gawroński S. Wodne wyciągi kory sosny jako wskaźnik zanieczyszczenia atmosfery. *Sylvan*. 2000;144(2):107-118.
- [24] Marko-Worłowska M, Kozik R. Suggestions of student exercises on methods of measuring immission of acidifying compounds and their effects on the natural environment. *Chem Didact Ecol Metrol*. 2010;15(2):205-208.
- [25] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz jakości ziemi. *DzU* 2002, Nr 165, poz. 1359.
- [26] Klos A, Rajfur M, Waclawek M, Waclawek W. Accumulation of micro- and macroelements in mosses and lichens. *Ecol Chem Eng S*. 2008;15(3):397-423.

CONTENT OF HEAVY METALS IN SOIL AND IN PINE BARK

Institute of Biology, Pedagogical University in Krakow, Kraków

Abstract: The soil accumulates many chemical pollutants including heavy metals. In order to evaluate pollution of the environment the soil samples were taken on four forest stands in the Mogilski forest, in the Niepolomicka primeval forest, in Skalki Twardowskiego Landscape Park and in the grove in Zawada. At these stations also collected necrotic bark of the common pine (*Pinus sylvestris* L.), which is a popular tree in Poland. The outer bark of common pine is extremely sensitive biomarkers of environmental pollution. The content of heavy metals in the forest soils at four positions, and the bark of pine forest growing on these soils. Chemical analyses of heavy metals were performed by determining the contents of general forms of lead, cadmium, copper, nickel and zinc using the AAS method. The range of metals content in soils amounted to properly: 0.47-2.32 ppm d.m. Cd; 9.98-73.7 ppm d.m. Pb; 72.5-224.9 ppm d.m. Zn; 6.39-12.17 ppm d.m. Ni and 7.69-10.85 ppm d.m. Cu. The results indicate that the concentrations of heavy metals do not exceed the standards set out in the Regulation of the Minister of the Environment on soil quality standards and earth quality standards (Polish Journal of Laws DzU 2002 No. 165, item 1359 of 4 October 2002). The content of lead, copper and nickel in the studied soils were higher than in the bark of trees growing in this stations. The concentration of cadmium was varied at different positions. The highest content of Cd was observed both in the soil (2.32 ppm d.m.) and in the necrotic pine bark (1.55 ppm d.m.) in Skalki Twardowskiego Landscape Park, that is a part of Bielansko-Tyniecki Landscape Park.

Keywords: heavy metals, necrotic bark of pine, forest soil

Michał CUPIAŁ¹, Anna KLIMAS², Anna SZELAĞ-SIKORA¹, Marcin NIEMIEC³
i Jakub SIKORA¹

PROBLEM GOSPODAROWANIA SKŁADNIKAMI POKARMOWYMI ROŚLIN W GOSPODARSTWACH EKOLOGICZNYCH*

PROBLEM OF MANAGEMENT OF NUTRIENTS IN ORGAIC FARMS

Abstrakt: Celem pracy było określenie sposobu gospodarowania składnikami pokarmowymi roślin w gospodarstwach ekologicznych. Całościowe podejście do rolnictwa ekologicznego wymaga prowadzenia produkcji zwierzęcej związanej z gruntami rolnymi, czyli takiej, w której do nawożenia roślin używa się nawozu wytworzonego w gospodarstwie. Badaniami objęto 265 gospodarstw ekologicznych, zarówno w okresie przestawiania, jak, już ze statusem ekologicznym. Gospodarstwa spełniały wymagania rozporządzenia (WE) nr 834/2007 z dnia 28 czerwca 2007 r. w sprawie produkcji ekologicznej i znakowania produktów ekologicznych. Badania przeprowadzono na terenie całej Polski, głównie w województwach warmińsko-mazurskim, mazowieckim i dolnośląskim. W województwie dolnośląskim ze względu na duże powierzchnie gospodarstw obsada wynosiła zaledwie $0,07 \text{ DJP} \cdot \text{ha}^{-1}$. Natomiast w województwach małopolskim i warmińsko-mazurskim wartość ta kształtowała się w przedziale od $0,90$ do $0,96 \text{ DJP} \cdot \text{ha}^{-1}$. Średnia ilość azotu wprowadzonego wraz z nawożeniem organicznym w województwach dolnośląskim, małopolskim i warmińsko-mazurskim wynosiła odpowiednio $6,11$, $81,26$ i $76,23 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$. Dla fosforu wartości te wynoszą $2,51$, $17,04$ i $16,34 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$, a dla potasu $11,13$, $75,68$ i $72,57 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$. Istnieje realne zagrożenie permanentnego zmniejszania ilości materii organicznej i składników pokarmowych w glebach użytkowanych ekologicznie, dlatego dla realizacji filozofii rolnictwa ekologicznego należy wspierać rozwój gospodarstw prowadzących produkcję roślinną w połączeniu ze zwierzęcą.

Słowa kluczowe: rolnictwo ekologiczne, produkcja roślinna, produkcja zwierzęca, nawożenie organiczne

Problematykę wpływu nawożenia na poziom zawartości składników pokarmowych w swych pracach porusza wielu autorów, jednak w większości przypadków przedmiotem analizy są gospodarstwa konwencjonalne [1-3]. Ze względu na systematycznie zwiększającą się liczbę gospodarstw ekologicznych równie istotne jest optymalizowanie zrównoważonego systemu zarządzania rolnictwem ekologicznym. System produkcji ekologicznej uwzględnia cykle przyrody oraz utrzymuje i poprawia zdrowotność gleby, wody, roślin i zwierząt oraz równowagę między nimi i przyczynia się do utrzymania wysokiego poziomu różnorodności biologicznej. Odżywianie roślin odbywa się głównie poprzez ekosystem gleby oraz ograniczenie do minimum stosowania zasobów nieodnawialnych oraz środków zewnętrznych.

Właściwie skonstruowany płodozmian oraz stosowanie nawozów naturalnych czy organicznych i w szczególnych przypadkach nawozów mineralnych pochodzących

¹ Instytut Inżynierii Rolniczej i Informatyki, Wydział Inżynierii Produkcji i Energetyki, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie, al. A. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków, tel. 12 662 46 23, email: Michał.Cupiał@ur.krakow.pl

² TÜV Rheinland Polska Sp. z o.o., Park Kingi 1, 32-020 Wieliczka, tel. 12 288 30 90, email: anna.klimas@pl.tuv.com

³ Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Wydział Rolno-Ekonomiczny, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie, al. A. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków, tel./fax 12 662 43 41

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

z naturalnych kopalin jest podstawą utrzymania żyzności gleby, stabilności plonowania roślin w dłuższym okresie czasu i zbilansowania składników pokarmowych w gospodarstwie [4]. Do celów nawozowych wykorzystuje się szeroki asortyment tradycyjnych nawozów organicznych pochodzenia zwierzęcego i roślinnego, jak np. obornik, gnojowica, pomiot ptasi, nawozy zielone, słoma czy torf. Wzbogacają one gleby w substancję organiczną, wpływają kompleksowo na żyzność i urodzajność gleb [5].

Składniki pokarmowe wyniesione z plonem muszą być uzupełniane w formie nawożenia. Ze względu na sytuację ekonomiczną gospodarstw ekologicznych i ograniczony rozwój rynku zbytu produktów stosowanie nawożenia mineralnego ma wymiar marginalny [6]. Nawożenie nawozami organicznymi i naturalnymi jest podstawowym źródłem składników nawozowych oraz materii organicznej w gospodarstwach ekologicznych w Polsce. Rolnictwo ekologiczne jest jedną z metod produkcji rolniczej, która ma gwarantować racjonalne wykorzystanie zasobów środowiska. Do celów produkcji ekologicznej należy stworzenie zrównoważonego systemu zarządzania rolnictwem, który uwzględnia systemy i cykle przyrody oraz utrzymuje i poprawia zdrowotność gleby, wody, roślin i zwierząt oraz równowagę między nimi, a także przyczynia się do zwiększania bioróżnorodności. Odżywianie roślin w tym systemie odbywa się głównie poprzez ekosystem gleby przy ograniczeniu wykorzystania zasobów nieodnawialnych oraz środków zewnętrznych. Składniki pokarmowe wyniesione z plonem muszą być uzupełniane w formie nawożenia, aby nie doprowadzić do degradacji gleby przez wyjałowienie. Ze względu na trudną sytuację ekonomiczną gospodarstw ekologicznych determinowaną ograniczonym rozwojem rynku zbytu produktów stosowanie nawożenia mineralnego ma wymiar marginalny. Asortyment nawozów mineralnych dopuszczonych do stosowania w rolnictwie ekologicznym jest wąski, a ich ceny w przeliczeniu na czysty składnik są kilkakrotnie wyższe w porównaniu z nawozami konwencjonalnymi. Nawożenie nawozami organicznymi i naturalnymi jest więc podstawowym źródłem składników nawozowych oraz materii organicznej w gospodarstwach ekologicznych. Prawidłowy płodozmian, odpowiednie składowanie, przechowywanie i umiejętne stosowanie nawozów naturalnych jest najlepszą metodą zapobiegania niedoborom składników pokarmowych. Racjonalne gospodarowanie składnikami pokarmowymi w systemie rolnictwa ekologicznego daje pewność uzyskania dobrych efektów środowiskowych i produkcyjnych pod warunkiem wnikliwej analizy zapotrzebowania na składniki pokarmowe i stosowania nawożenia organicznego na poziomie wymagań pokarmowych uprawianych roślin [7].

Celem pracy była analiza sposobu gospodarowania składnikami pokarmowymi roślin w gospodarstwach ekologicznych oraz ocena zagrożenia zmniejszania żyzności gleby w wyniku prowadzenia produkcji w systemie rolnictwa ekologicznego.

Materiał i metody

Badania przeprowadzono w 2012 roku. Obiektami badawczymi było 265 gospodarstw prowadzących produkcję zgodną z zasadami rolnictwa ekologicznego. Były to jednostki zarówno w okresie przedstawiania, jak i ze statusem gospodarstwa ekologicznego. Gospodarstwa podlegały systemowi kontroli i certyfikacji przez upoważnioną jednostkę certyfikującą i na podstawie przeprowadzonych kontroli

w 2012 roku spełniały wymagania Rozporządzenia rady (WE) nr 834/2007 z dnia 28 czerwca 2007 r. w sprawie produkcji ekologicznej i znakowania produktów ekologicznych i uchylające rozporządzenie (EWG) nr 2092/91 [8]. Wyniki prezentowanych badań pozyskano z dokumentacji produkcyjnej prowadzonej przez poszczególnych producentów w ramach obowiązkowego prowadzenia rejestrów produkcji. Analizie poddano: 151 gospodarstw z województwa warmińsko-mazurskiego, 57 z mazowieckiego, 43 z dolnośląskiego i 14 gospodarstw z województwa małopolskiego. Średnia powierzchnia gospodarstwa wynosiła ok. 23 ha. W województwie małopolskim średnia powierzchnia gospodarstwa wynosiła ok. 5 ha, w dolnośląskim i mazowieckim ok. 20 ha oraz 28 ha w warmińsko-mazurskim. Wśród wszystkich badanych jednostek produkcyjnych nawożenie organiczne stosowano tylko w gospodarstwach prowadzących produkcję zwierzęcą, natomiast nawożenia mineralnego nie stosowało ani jedno z badanych gospodarstw. W związku z tym gospodarstwa podzielono na dwie grupy: prowadzące produkcję roślinną i zwierzęcą oraz takie, w których nie utrzymuje się zwierząt. W ramach przeprowadzonych badań dokonano analizy poziomu nawożenia oraz oszacowano ilość składników nawozowych wprowadzanych do gleby w gospodarstwach prowadzących ekologiczną produkcję. Obliczono średnią ilość składników wnoszonych z plonem. Obliczenia oparto o rzeczywiste wielkości uzyskanych plonów pozyskane z dokumentacji gospodarstwa oraz średnie zawartości składników w roślinach. Bilans składników: azotu, fosforu i potasu obliczono dla roślin mających największy udział w uprawach badanych gospodarstw, tj. dla traw i dla 4 podstawowych zbóż, a mianowicie żyta, pszenicy, jęczmienia i owsa. Sadów nie brano pod uwagę ze względu na to, że 95% ich powierzchni stanowiły sady młode.

Wyniki i dyskusja

We wszystkich województwach większość certyfikowanych gruntów rolnych jest użytkowana jako trwałe użytki zielone. W województwie dolnośląskim trwałe użytki zielone stanowią prawie 90% powierzchni, w warmińsko-mazurskim prawie 70%, natomiast w małopolskim i mazowieckim około połowy ekologicznych gruntów ornych stanowią użytki zielone. Grunty orne stanowią zaledwie od 5 do 15% powierzchni gospodarstw ekologicznych (tab. 1). Ze względu na profil produkcji na ok. 4400 ha prowadzona jest produkcja zielonki i siana, natomiast produkcja zboża prowadzona była na ok. 500 ha. Najwięcej zajmowały uprawy żyta - 290 ha oraz owsa - 140 ha. Uprawy sadownicze i jagodowe to ok. 900 ha, głównie dominują jabłonie. Wyniki badań wskazują, że żadne z gospodarstw nie stosowało nawożenia mineralnego i wśród przebadanych gospodarstw prowadzących produkcję zwierzęcą jedynym źródłem składników nawozowych był obornik, natomiast w gospodarstwach o profilu produkcji roślinnej nie stosowano żadnego nawożenia. Produkcja zwierzęca ma podstawowe znaczenie w organizacji produkcji w gospodarstwach ekologicznych, ponieważ dostarcza ona materii organicznej i składników pokarmowych dla uprawianej gleby, przyczyniając się w ten sposób do poprawy stanu gleby i zrównoważonego rozwoju rolnictwa [9]. Stosowanie nawożenia organicznego pozwala utrzymać wysoką kulturę gleby przy uzyskiwaniu dużych plonów. Z badanych gospodarstw ok. 10% prowadzi produkcję zwierzęcą, z wyjątkiem województwa mazowieckiego, gdzie żadne z badanych gospodarstw nie prowadzi

produkcji zwierzęcej. Duży udział użytków zielonych w województwie warmińsko-mazurskim sprzyjał utrzymywaniu zwierząt trawożernych (tab. 2), wśród których dominowało bydło utrzymywane na mięso.

Tabela 1

Struktura użytkowania gruntów rolnych w poszczególnych województwach w roku 2012 [ha]

Table 1

The structure of agricultural land use in selected regions in 2012 [ha]

Wyszczególnienie	Województwo				Ogółem
	dolnośląskie	małopolskie	mazowieckie	warmińsko-mazurskie	
Grunty orne (wyluczając trawy na GO)	64,38	11,46	141,38	734,07	951,29
Sady i jagodniki	27,97	22,64	380,99	471,58	903,18
Łąki i pastwiska, trawy na GO	751,92	34,63	510,39	3094,18	4391,12
Ogółem	844,27	68,73	1032,76	4299,83	6245,59

Ekologiczny sposób gospodarowania znacznie ogranicza ilość składników wprowadzanych do gospodarstwa z zewnątrz, wpływa tym samym na ich ujemne salda bilansowe [10]. Ilość azotu w nawozach organicznych nie może przekroczyć 170 kg rocznie na 1 hektar użytków rolnych, co daje przeliczenie na $2 \text{ DJP} \cdot \text{ha}^{-1}$. Określa to Dyrektywa Rady 91/676/EWG [11] dotycząca ochrony wód przed zanieczyszczeniami powodowanymi przez azotany pochodzenia rolniczego, stosowanymi w gospodarstwie. Samowystarczalność nawozową umożliwia obsada zwierząt $0,5\text{--}1,5 \text{ DJP} \cdot \text{ha}^{-1}$ (DJP - duża jednostka przeliczeniowa inwentarza żywego). W badanych gospodarstwach z produkcją zwierzęcą obsada zwierząt była zróżnicowana w poszczególnych województwach. W województwie dolnośląskim wartość ta kształtowała się na poziomie $0,07 \text{ DJP} \cdot \text{ha}^{-1}$. W województwach małopolskim i warmińsko-mazurskim wartość ta wynosiła odpowiednio: 0,96 i 0,90 $\text{DJP} \cdot \text{ha}^{-1}$. Średnia ilość azotu wprowadzonego wraz z nawożeniem organicznym w województwach dolnośląskim, małopolskim i warmińsko-mazurskim wynosiła odpowiednio: 6,11, 81,26 i 76,23 $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$. Dla fosforu wartości te wynoszą 2,51, 17,04 i 16,34 $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$, a dla potasu 11,13, 75,68 i 72,57 $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ (tab. 2). Średnie zużycie nawozów mineralnych w przeliczeniu na czysty składnik (NPK) w Polsce wynosi 114 $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$, natomiast w nawozach organicznych 49,2 $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ [12]. Wielu autorów zwraca uwagę na pozytywny wpływ gospodarowania w systemie ekologicznym na środowisko glebowe ze względu na dostarczanie składników nawozowych w nawozach organicznych [13]. Często obserwuje się jednak niekorzystne stosunki ilościowe składników pokarmowych, szczególnie przy uprawianiu roślin o większym zapotrzebowaniu na jeden ze składników [14]. Większość badań prowadzonych jest jednak w gospodarstwach towarowych, w których stosuje się regularne nawożenie. W Polsce istnieje zagrożenie pogarszania jakości gleb w gospodarstwach ekologicznych, dlatego też należy prowadzić stały monitoring zarówno gleby, jak i roślin produkowanych w gospodarstwach ekologicznych.

Analiza bilansu azotu w gospodarstwach prowadzących produkcję zwierzęcą wskazuje, że średnia ilość azotu wprowadzana z nawozami naturalnymi wynosiła 54,53 kg na 1 ha użytków rolnych w ciągu jednego roku. Średnie pobranie tego składnika wraz z plonem w tych gospodarstwach wynosiło poniżej $50 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$.

W gospodarstwach prowadzących produkcję zwierzęcą stwierdzono dodatni bilans azotu, w związku z czym nie zauważono zagrożenia zubażania gleb w ten składnik. Nawożenie azotem powinno opierać się o dodatni bilans tego pierwiastka, jednak nie powinien być on większy niż $30 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ [15]. Niedobór azotu w roślinach powoduje zmniejszenie plonowania, a niedostateczne dostarczanie go do gleby w kolejnych latach gospodarowania może przyczynić się do zubożenia gleby w ten składnik.

Tabela 2

Średnia produkcja obornika i poziom nawożenia w gospodarstwach w poszczególnych województwach

Table 2

Average production of manure and fertilizer levels on farms in selected regions

Wyszczególnienie	Województwo		
	dolnośląskie	małopolskie	warmińsko-mazurskie
Produkcja obornika [Mg · gospodarstwo ⁻¹]	47,59	441	2373
Średnia powierzchnia użytków rolnych w gospodarstwie [ha]	7,79	5,43	31,13
Obsada zwierząt [DJP · ha ⁻¹]	0,07	0,96	0,90
Dawka N [kg · ha ⁻¹]	6,11	81,26	76,23
Dawka P [kg · ha ⁻¹]	2,51	17,04	16,34
Dawka K [kg · ha ⁻¹]	11,13	75,68	72,57

Tabela 3

Bilans składników pokarmowych w gospodarstwach z produkcją zwierzęcą [kg · ha⁻¹]

Table 3

Nutrient balance in farms with livestock production [kg · ha⁻¹]

Wyszczególnienie	Azot	Fosfor	Potas
Ilość składników wynoszonych z plonem	48,56	6,88	28,72
Ilość składników wnoszonych z nawożeniem organicznym	54,53	11,96	53,13

W bilansie fosforu i potasu (tab. 3) po stronie przychodów uwzględnia się ilości tych pierwiastków zawarte w nawozach, a po stronie rozchodów ilość fosforu i potasu zbieranych z pola wraz z plonami roślin. W badanych gospodarstwach wynoszenie z plonem fosforu z poszczególnymi zbożami i sianem kształtowało się na poziomie od 6,88 w przypadku owsa do $11 \text{ kg P} \cdot \text{ha}^{-1}$ wyniesione z plonem traw na trwałych użytkach zielonych oraz gruntach ornych. Całkowita zawartość potasu w roślinach usuwanych z pola kształtowała się w zakresie od $8,31 \text{ kg P} \cdot \text{ha}^{-1}$ do 80,37. Średnia ilość fosforu i potasu wprowadzanego wraz z nawozami naturalnymi w gospodarstwach z produkcją zwierzęcą wynosiła odpowiednio $11,96 \text{ kg P} \cdot \text{ha}^{-1}$ i $53,13 \text{ kg K} \cdot \text{ha}^{-1}$. Analizując bilans tego składnika, stwierdzono, że średnio o ok. $2,91 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ więcej fosforu zostaje wprowadzone z nawozami naturalnymi w porównaniu z ilością tego pierwiastka pobraną wraz z plonem uprawianych roślin. Różnica pomiędzy ilością potasu wprowadzoną do gleby w gospodarstwach prowadzących produkcję zwierzęcą i jego ilością pobraną z plonem roślin wynosiła $28,72 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$. Średnie pobranie potasu z plonem roślin wynosiło $24,41 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$. W badanych gospodarstwach z produkcją zwierzęcą z województw małopolskiego i warmińsko-mazurskiego ilość wprowadzanych składników z nawożeniem organicznym jest wystarczająca i nie ma zagrożenia pogarszania się jakości gleb.

W województwie dolnośląskim nawożenie było niewystarczające i w warunkach prowadzenia produkcji ekologicznej w dłuższym interwale czasowym może dojść do degradacji gleb. Z ankietowanych gospodarstw tylko 10% posiadało produkcję zwierzęcą. Bilans głównych składników nawozowych w tych gospodarstwach był dodatni. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że nie ma w tych gospodarstwach zagrożenia zubażania gleby w składniki pokarmowe. We wszystkich gospodarstwach nieprowadzących produkcji zwierzęcej postępuje proces degradacji gleby związany ze zubażaniem jej w składniki pokarmowe oraz niedostateczne użycie nawozów wapniowych.

Wnioski

1. Około 90% badanych gospodarstw ekologicznych nie prowadzi produkcji zwierzęcej i nie stosuje nawożenia.
2. Gospodarstwa z produkcją zwierzęcą w województwach małopolskim i warmińsko-mazurskim cechowały się wystarczającą ilością wprowadzanych składników wraz z nawożeniem organicznym.
3. Istnieje realne zagrożenie permanentnego zmniejszania ilości materii organicznej i składników pokarmowych w glebach użytkowanych ekologicznie.
4. Dla realizacji filozofii rolnictwa ekologicznego należy wspierać rozwój gospodarstw prowadzących produkcję roślinną w połączeniu z produkcją zwierzęcą.

Podziękowania

Pracę wykonano w ramach grantu rozwojowego NR 12 0165 10.

Literatura

- [1] Ociepa A, Pruszek K, Lach J, Ociepa E. Influence of long-term cultivation of soils by means of manure and sludge on the increase of heavy metals content in soils. *Ecol Chem Eng S.* 2008;15(1):103-104.
- [2] Leszczyńska D, Kwiatkowska-Malina J. Effect of organic matter from various sources on yield and quality of plant on soils contaminated with heavy metals. *Ecol Chem Eng S.* 2011;18(4):502-507.
- [3] Radkowski A. Effect of microelement fertilization on the quality and nutritional value of the meadow sward hay part ii. the content of macroelements. *Ecol Chem Eng A.* 2011;18(12):1737-1741.
- [4] Krysztoforski M, Stachowicz T. *Plodozmian w gospodarstwie ekologicznym*. Radom: Wyd CDR;2008.
- [5] Kleiber T, Golec A, Krzesiński W. Effect of magnesium nutrition of onion (*allium cepal.*). part i. yielding and nutrient status. *Ecol Chem Eng S.* 2012;19(1):97-105. DOI: 10.2478/v10216-011-0010-2.
- [6] Hochman Z, Carberry PS, Robertson MJ, Gaydon DS, Bell LW, McIntosh PC. Prospects for ecological intensification of Australian agriculture. *European J Agronom.* 2013;44:109-123.
- [7] Tovar LG, Martin L, Gómez Cruz MA, Mutersbaugh T. Certified organic agriculture in Mexico: Market connections and certification practices in large and small producers. *J Rural Studies.* 2005;21(4):461-474.
- [8] Rozporządzenia Rady (WE) nr 834/2007 z dnia 28 czerwca 2007 r. w sprawie produkcji ekologicznej i znakowania produktów ekologicznych i uchylające rozporządzenie (EWG) nr 2092/91. 2007.
- [9] Pimentel D, et al. Environmental, energetic, and economic comparisons of organic and conventional farming systems. *BioScience.* 2005;55,7:573-582.
- [10] Barszczewski J, et al. Nitrogen, phosphorus and potassium balances in ecological farms of differential areas. *J Res and Applicat in Agricult Eng.* 2007;52(3):5-9.
- [11] Dyrektywa Rady z dnia 12 grudnia 1991 r. dotycząca ochrony wód przed zanieczyszczeniami powodowanymi przez azotany pochodzenia rolniczego (91/676/EWG) (DzU L 375 z 31.12.1991, str. 1). 1991.
- [12] Główny Urząd Statystyczny [Central Statistical Office] GUS. *Rocznik Statystyczny Rolnictwa 2012* [Statistical Yearbook of Agriculture 2012]. 2013.

- [13] Stockdale EA, Lampkin NH, Hovi M, Keatinge R, Lennartsson EKM, Macdonald DW, et al. Agronomic and environmental implications of organic farming systems *Adv Agron.* 2000;70:261-327.
- [14] Deria AM, Bell RW, O'Hara GW. Organic wheat production and soil nutrient status in a Mediterranean climatic zone. *J Sustain Agric.* 2003;21:21-47.
- [15] Carlsson F, Khanh Nam P, Linde-Rahr M, Martinsson P. Are Vietnamese farmers concerned with their relative position in society? *J Development Stud.* 2007;43(7):1177-1188.

PROBLEM OF MANAGEMENT OF NUTRIENTS IN ORGANIC FARMS

^{1,3} University of Agriculture in Krakow

² TÜV Rheinland Polska

Abstract: The aim of this study was to analyze of management of plant nutrient in organic farms. The holistic approach of organic farming requires a livestock production related to the land, that is, where the manure is used to fertilization of plants. The study included 265 organic farms, both in conversion as well as certificated farms. The study was conducted throughout the Polish, mainly in the Malopolska Province, Warmia and Mazury, Mazovia and Silesia. In Lower Silesia due to the large areas of farm value was only about $0.07 \text{ LU} \cdot \text{ha}^{-1}$. However, in the Małopolskie and Warmia-Mazury value ranged from 0.90 to $0.96 \text{ LU} \cdot \text{ha}^{-1}$. Average amount of nitrogen introduced with an organic fertilizer in Lower Silesia, Malopolska and Warmia-Mazury was respectively 6.11, 81.26 and $76.23 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$. For phosphorus, these values are 2.51, 17.04 and $16.34 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ and 11.13 for potassium, 75.68 and $72.57 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$. There is a real risk of permanently reducing the amount of organic matter and nutrients in soils organically, so to implement the philosophy of organic farming, to support the development of crop production farms combined with animal production.

Keywords: organic farming, crop production, animal production, organic fertilization

Mariusz DUDZIAK¹ i Marek GRYTA²

NANOFILTRACJA ROZTWORÓW FERMENTACYJNYCH - ZJAWISKA NIEKORZYSTNE ORAZ CZYSZCZENIE MEMBRAN

NANOFILTRATION OF FERMENTATION SOLUTIONS - UNFAVOURABLE PHENOMENA AND MEMBRANE CLEANING

Abstrakt: Oceniono intensywność niekorzystnych zjawisk występujących podczas procesu nanofiltracji roztworów fermentacyjnych oraz zbadano możliwość czyszczenia membran po filtracji membranowej. Prace prowadzono z wykorzystaniem modułu rurowego wyposażonego w membranę AFC-30. Wydajność hydrauliczną membrany badano zarówno podczas filtracji roztworów modelowych, jak i rzeczywistych. Określono warunki prowadzenia efektywnego czyszczenia zanieczyszczonej powierzchni membran.

Słowa kluczowe: nanofiltracja, roztwory fermentacyjne, obniżenie wydajności hydraulicznej membrany, czyszczenie powierzchni membran

Techniki membranowe stosuje się m.in. jako narzędzie separacyjne w procesach rozdzielania strumieni technologicznych oraz odpadowych, występujących w fazie ciekłej lub gazowej [1]. W przypadku strumieni ciekłych coraz powszechniejsze jest wykorzystanie ciśnieniowych procesów membranowych, takich jak: mikrofiltracja, ultrafiltracja, nanofiltracja i odwrócona osmoza, do izolacji poszczególnych składników, występujących w postaci zawiesiny, koloidów lub też roztworów rzeczywistych [1, 2]. Niedogodności związane z prowadzeniem procesów membranowych dotyczą przede wszystkim obniżenia wydajności hydraulicznej membran spowodowanej przez niekorzystne zjawiska towarzyszące filtracji, którymi są: polaryzacja stężeniowa, tworzenie warstwy żelowej na powierzchni membrany, akumulacja zanieczyszczeń na powierzchni membrany lub wewnątrz jej porów (fouling) oraz wytrącanie się trudno rozpuszczalnych soli tworzących osady nieorganiczne (scaling) [3-8]. Zjawiska te występują jednocześnie, a ich negatywne skutki sumują się. W ich rezultacie następuje systematyczne zmniejszanie się objętościowego strumienia permeatu w czasie pracy instalacji membranowej.

Celem niniejszej pracy była ocena intensywności zjawisk niekorzystnych oraz możliwości czyszczenia membran w nanofiltracji roztworów fermentacyjnych. W pracy nie badano właściwości separacyjnych membran w odniesieniu do filtrowanych roztworów.

Materiały i metodyka badań

W badaniach zastosowano roztwór modelowy sporządzony na bazie wody zdejonizowanej z dodatkiem bulionu w stężeniu 1 g/dm³ (typ MRS, firmy BTL Polska) oraz rzeczywisty roztwór fermentacyjny, który podczas badań wstępnych został zatężony w procesie ultrafiltracji z wykorzystaniem rurowej membrany ceramicznej o granicznej

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 Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. K. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, tel. 91 449 46 82, fax 91 449 46 86, email: marek.gryta@zut.edu.pl

masie molowej 8000 Da. Głównymi składnikami roztworu pofermentacyjnego był glicerol, 1,3-propanediol, kwas cytrynowy, kwas mlekowy i kwas octowy w stężeniu odpowiednio: 13,49, 2,44, 2,40, 0,74 i 0,52 g/dm³. W badanym roztworze występowały również niewielkie ilości soli mineralnych, tj. K₂HPO₄, KH₂PO₄, (NH₄)₂SO₄, MgSO₄·7H₂O, CaCl₂ i CoCl₂.

Nanofiltrację prowadzono z użyciem instalacji membranowej typu cross-flow z modułem rurowym wyposażonym w membranę AFC-30 firmy PCI Membrane System Inc. (USA). Charakterystykę membrany przedstawiono w tabeli 1. Filtrację przeprowadzono pod ciśnieniem transmembranowym 2,0 MPa, przyjmując prędkość liniową nadawy 3,4 m/s oraz temperaturę filtrowanego roztworu równą 20°C.

Tabela 1

Charakterystyka membrany AFC-30

Table 1

Characteristic of the AFC-30 membrane

Membrana	Graniczna masa molowa [Da]	J_v^* [m ³ /m ² s]	Usunięcie CaCl ₂ [%]
AFC-30	200	$2,31 \cdot 10^{-5}$	75

* - objętościowy strumień permeatu dla wody zdejonizowanej wyznaczony przy ciśnieniu transmembranowym 2,0 MPa z zależności $J_v = V/F \cdot t$ (V - objętość [m³]; F - powierzchnia membrany [m²]; t - czas filtracji [s])

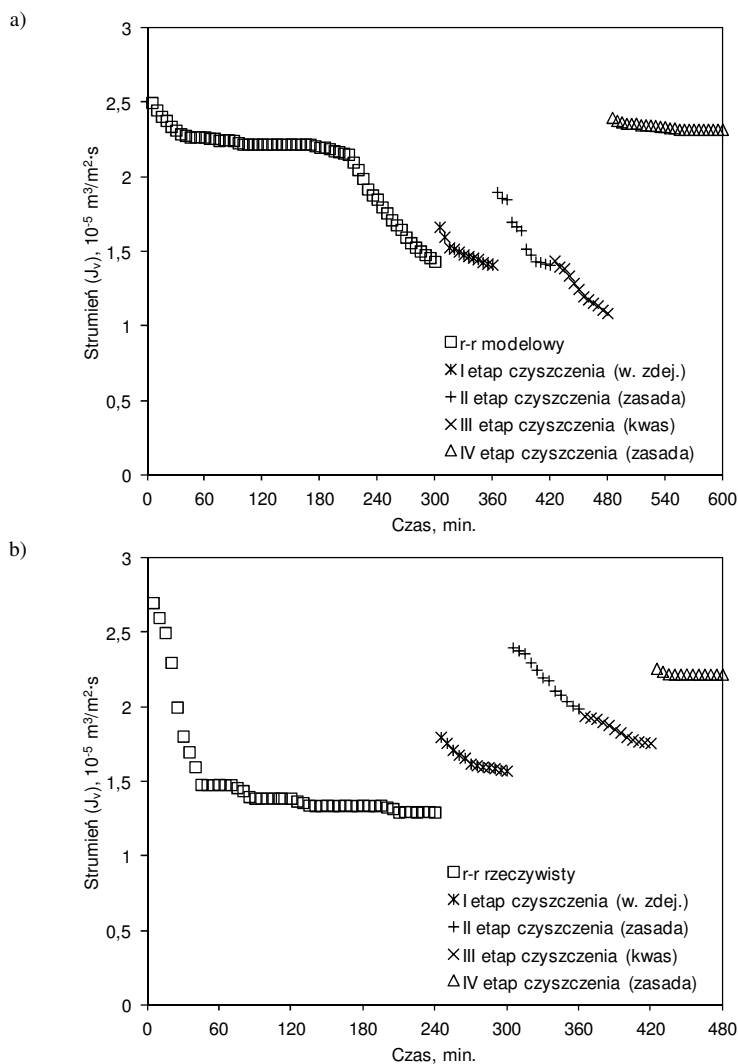
Proces czyszczenia membran prowadzono wieloetapowo, stosując płukanie wodą zdejonizowaną (I etap) oraz czyszczenie chemiczne z użyciem zarówno 1% roztworu zasady NaOH (II i IV etap), jak i 0,5% roztworu kwasu H₃PO₄ (III etap). Skuteczność czyszczenia membran określono na podstawie względnego objętościowego strumienia permeatu α , będącego ilorazem strumieni wody zdejonizowanej określonych przed i po procesie regeneracji (wartość średnia wyznaczona dla badanych cykli filtracyjnych).

Wyniki i dyskusja

Na rysunku 1 przedstawiono zmiany wydajności hydraulicznej membrany w czasie nanofiltracji badanych roztworów (a - modelowy, b - rzeczywisty) oraz po procesie ich czyszczenia. Natomiast na rysunku 2 zaprezentowano średnie wartości względnego objętościowego strumienia permeatu α charakteryzujące poszczególne filtracje.

Badania wykazały, że podczas nanofiltracji rzeczywistego roztworu fermentacyjnego następowało szybkie obniżenie wydajności hydraulicznej membrany w pierwszej godzinie filtracji. W przypadku filtracji roztworu modelowego zbliżone zjawisko występowało w czwartej godzinie prowadzenia procesu. Na podstawie tych obserwacji można sądzić, że w przypadku filtracji rzeczywistego roztworu fermentacyjnego, spośród zjawisk niekorzystnych towarzyszących filtracji membranowej, dominowało zjawisko foulingu, które zazwyczaj obserwowane jest w początkowym czasie filtracji [3]. Z kolei w przypadku filtracji roztworu modelowego mogło nastąpić gwałtowne zatrzymanie substancji organicznych na powierzchni membrany, prawdopodobnie na skutek wzrostu stężenia zanieczyszczeń w warstwie przymembranowej (zachodzące przy współdziale zjawiska polaryzacji stężeniowej), powodujące jednocześnie intensywne obniżenie jej wydajności hydraulicznej. Jednak z uwagi na tendencję bulionu, będącego podstawowym składnikiem filtrowanego roztworu, do jego szybkiego zagniwania nie można wykluczyć w tym

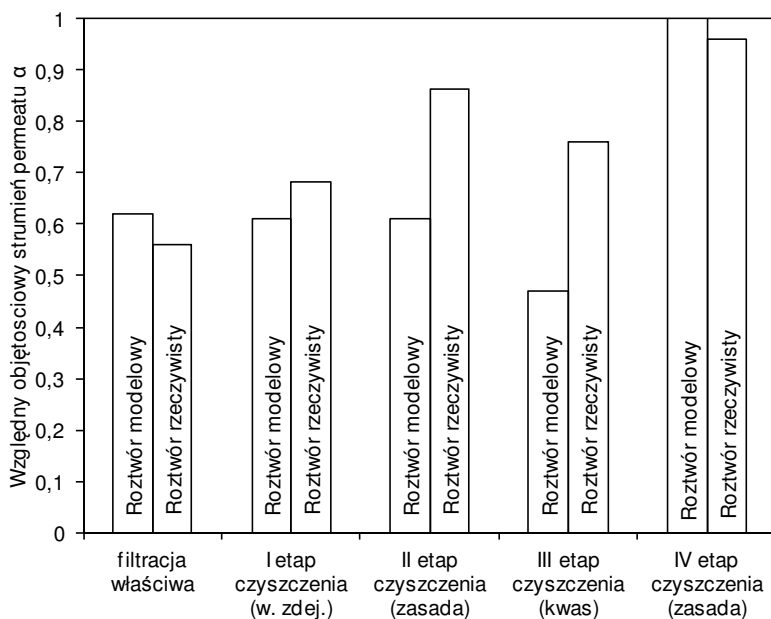
przypadku również występowania zjawiska biofoulingu membrany [9, 10]. Wartość względnej przepuszczalności membrany zależała od rodzaju filtrowanego roztworu i była nieznacznie niższa w przypadku filtracji rzeczywistego roztworu fermentacyjnego ($\alpha = 0,56$) niż wyznaczona dla filtracji roztworu modelowego ($\alpha = 0,62$).



Rys. 1. Wpływ rodzaju roztworu (a) modelowy, b) rzeczywisty) i procesu czyszczenia na wydajność hydrauliczną membrany

Fig. 1. Effect of type of solution (a) model, b) real) and cleaning process on hydraulic membrane capacity

W dalszej części pracy podjęto próbę regeneracji membran, stosując następującą kolejność wybranych środków: woda zdejonizowana (I etap), roztwór zasadowy (II etap), roztwór kwaśny (III etap) i ponownie roztwór zasadowy (IV etap). Najmniejszą efektywność w omawianym zakresie obserwowano w I etapie regeneracji, czyli podczas przemywania membrany wodą zdejonizowaną (rys. 1). Obserwowane to było zarówno w przypadku membrany użytej do filtracji rzeczywistego roztworu fermentacyjnego, jak też dla membrany, przez którą filtrowano roztwór modelowy. Należy podkreślić, że w przypadku pierwszej z wymienionych membran filtracja wody zdejonizowanej spowodowała ok. 12% wzrost jej wydajności (rys. 2). Potwierdza to wstępne przypuszczenia dotyczące występowania zjawiska foulingu, które częściowo miało charakter odwracalny. Zastosowane w dalszej kolejności chemiczne czyszczenie membran w konfiguracji zasada-kwas-zasada spowodowało znaczny wzrost wydajności obu badanych membran. W przypadku membrany, na której filtrowano rzeczywisty roztwór fermentacyjny, regeneracja wynosiła 96%, a w przypadku czyszczenia membrany po filtracji roztworu modelowego pierwotną wydajność odzyskano w 100%.



Rys. 2. Porównanie względnego objętościowego strumienia permeatu α w nanofiltracji badanych roztworów oraz po procesie czyszczenia membran

Fig. 2. Comparison of the relative volumetric permeate flux α in nanofiltration of investigated solutions and after cleaning process

Uzyskane wyniki badań potwierdzają wysoką efektywność procesu regeneracji zanieczyszczonych membran wskutek filtracji roztworów fermentacyjnych za pomocą metod chemicznych. Przemywanie membrany wodą zdejonizowaną w omawianym zakresie

okazało się praktycznie nieskuteczne. W przypadku chemicznego czyszczenia membran istotna jest odpowiednia sekwencja użytych reagentów, co może wynikać z różnego charakteru związków zanieczyszczających powierzchnię membrany (organiczne i/lub nieorganiczne). W tym przypadku roztwór zasadowy reaguje z substancją organiczną, a roztwór kwaśny z nieorganiczną i częściowo z organiczną [5]. Sekwencyjne zastosowanie powyższych reagentów w zasadniczy sposób zwiększa efektywność usuwania zanieczyszczeń z powierzchni membrany, co jest szczególnie istotne w sytuacji, gdy powstały osad ma strukturę wielowarstwową.

Wnioski

- Wydajność hydrauliczna membrany była niższa w przypadku filtracji rzeczywistego roztworu fermentacyjnego niż obserwowana dla roztworu modelowego. Wynika to z faktu, że rodzaj filtrowanego roztworu ma zasadniczy wpływ zarówno na zjawisko, jak i mechanizm blokowania porów membrany.
- Regeneracja zanieczyszczonej powierzchni membrany po filtracji roztworów fermentacyjnych wymaga zastosowania metod chemicznych w sekwencji zasada-kwas-zasada. Płukanie membrany tylko wodą zdejonizowaną w badanym przypadku było praktycznie nieskuteczne.

Podziękowania

Praca powstała w ramach współpracy naukowej pomiędzy Instytutem Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie i Instytutem Inżynierii Wody i Ścieków Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej. Badania częściowo sfinansowane zostały w ramach środków projektu nr POIG 01.01.02-00-074/09 „*Biotechnologiczna konwersja glicerolu do polioli i kwasów dikarboksylowych*”, realizowanego przez konsorcjum „*ZIELONA CHEMIA*”.

Literatura

- [1] Baker RW. Membrane Technology and Applications. Chichester: John Wiley and Sons; 2012.
- [2] Fane AGI, Schäfer A, Waite TD, Fane AG. Nanofiltration: Principles and Applications. Oxford: Elsevier; 2005.
- [3] Al-Amoudi A, Lovitt RW. J Mem Sci. 2007;303:4-28. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.06.002.
- [4] Gryta M, Bastrzyk J, Lech DP. J Chem Tech. 2012;14:97-104. DOI: 10.2478/v10026-012-0091-4.
- [5] Espinasse BP, Chae S-R, Marconnet C, Coulombel C, Mizutani C, Djafer M, et al. Desalination. 2012;296:1-6. DOI: 10.1016/j.desal.2012.03.016.
- [6] Hijnen WAM, Castillo C, Brouwer-Hanzens AH, Harmsen DJH, Cornelissen ER, van der Kooij D. Water Res. 2012;46:6369-6381. DOI: 10.1016/j.watres.2012.09.013.
- [7] Sohrabi MR, Madaeni SS, Khosravi M, Ghaedi AM. Desalination. 2011;267:93-100. DOI: 10.1016/j.desal.2010.09.011.
- [8] Madaeni SS, Sasanihoma A, Zereszki S. J Food Proc Eng. 2011;34:1535-1557. DOI: 10.1111/j.1745-4530.2009.00389.x.
- [9] Lobos-Moysa E, Dudziak M, Zoń Z. Desalination. 2009;241:43-48. DOI: 10.1016/j.desal.2008.02.029.
- [10] Lobos-Moysa E, Dudziak M, Bodzek M. Ochr Środow. 2010;32:53-56.

NANOFILTRATION OF FERMENTATION SOLUTIONS - UNFAVOURABLE PHENOMENA AND MEMBRANE CLEANING

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

² Institute of Chemical and Environment Engineering, West Pomeranian University of Technology, Szczecin

Abstract: Intensity of the unfavorable phenomenon existing during nanofiltration process of fermentation solution was determined. Membrane cleaning possibility after membrane filtration was also investigated. Tubular module with AFC-30 membrane was used. Hydraulic capacity of membrane was investigated not only during filtration ideal but also real solutions. Conditions of the effective cleaning of the polluted membrane surface were determined.

Keywords: nanofiltration, fermentation solutions, decrease of hydraulic capacity of membrane, membrane surface cleaning

Klaudiusz GRÜBEL¹, Alicja MACHNICKA¹, Ewelina NOWICKA¹
i Stanisław WACŁAWEK²

FERMENTACJA MEZOFILOWO-TERMOFILOWA OSADU DEZINTEGROWANEGO W PROCESIE HYBRYDOWYM*

MESOPHILIC-THERMOPHILIC FERMENTATION PROCESS OF WASTE ACTIVATED SLUDGE AFTER HYBRID DISINTEGRATION

Abstrakt: Hydrodynamiczna oraz chemiczna dezintegracja osadów ściekowych wpływa na poprawę efektywności procesu fermentacji metanowej, objawiającej się m.in. wzrostem produkcji biogazu oraz wydatku biogazu. Niniejszy artykuł przedstawia hybrydową destrukcję osadu czynnego recykulowanego, składającą się z kawitacji hydrodynamicznej (30 minut) oraz alkalizacji ($\text{pH} \approx 9$). W wyniku przeprowadzonych analiz rChZT osiągnęło wartość 1383 mg/dm^3 , a wydatek biogazu w dwustopniowej fermentacji mezofilowo-termofilowej wahał się od 26 do 38%.

Słowa kluczowe: dezintegracja hybrydowa, dwustopniowa fermentacja, biogaz, wydatek biogazu

Wstęp

Zastosowanie stabilizacji beztlenowej może w sposób bezpieczny i korzystny wpłynąć na poprawę utylizacji osadów ściekowych. Produktem gazowym fermentacji metanowej jest biogaz, składający się głównie z metanu oraz ditlenku węgla, który może zostać przekształcony w energię elektryczną lub ciepłą.

Procesy wstępnego traktowania osadów ściekowych, powodujące uszkodzenia lub zniszczenia ściany i/lub błony komórkowej mikroorganizmów, są bardzo przydatnym narzędziem, wykorzystywanym coraz częściej w procesach przeróbki osadów ściekowych. Efektem tych procesów jest uwalnianie trudno dostępnej materii organicznej do cieczy nadosadowej, co umożliwia szybszą jej hydrolizę w pierwszym etapie procesu fermentacji, a tym samym przyspiesza cały proces [1].

Obecnie do najbardziej dynamicznie rozwijających się technologii wstępnej przeróbki osadów należą procesy dezintegracji. Dezintegracja osadów ściekowych jest procesem wprowadzającym do osadu energię w celu rozdrobnienia i rozerwania flokuł osadu oraz zniszczenia osłon komórkowych mikroorganizmów.

Zastosowanie dezintegracji ułatwia przebieg fazy hydrolizy podczas fermentacji metanowej, a liza komórek mikroorganizmów przyczynia się do minimalizacji ilości osadów, pozostałych do ostatecznego unieszkodliwienia. Metoda ta może być również wykorzystana do poprawy efektywności procesów rozkładu biologicznego osadów ściekowych poprzez wzrost szybkości hydrolizy komórek oraz zwiększenie stopnia rozkładu substancji trudno biodegradowalnych. Inną korzyścią wynikającą z dezintegracji

¹ Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Wydział Nauk o Materiałach i Środowisku, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, tel. 33 827 91 57, email: kgrubel@ath.bielsko.pl

² Instytut Nanomateriałów, Politechnika w Libercu, Studentská 1402/2, 461 17 Liberec 1, Republika Czeska, tel. +420 485 353 006

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

osadów jest możliwość wykorzystania uwolnionych z komórek substancji jako źródła łatwo przyswajalnego węgla organicznego [2].

Istnieje wiele metod dezintegracji stosowanych w procesach przeróbki osadów ściekowych, wśród których można wyróżnić dezintegrację: ultradźwiękową [1, 6, 10], alkaliczną [2-5, 9], termiczną [3-4, 7, 11], hydrodynamiczną [5], ozonowaniem [6, 8] oraz hybrydową [3-4, 6, 8]. W naszych badaniach [2] wykazano pozytywny wpływ alkalizacji na przyrost biogazu, który wyniósł 22% w porównaniu do próbki kontrolnej. Li i in. [9] zastosowali alkalizację podczas trwania procesu fermentacji, ekstrahując 5% objętości osadu i dezintegrując go 0,1 mol/dm³ NaOH. Skutkiem tego był przyrost biogazu o 33% w porównaniu do próbki rzeczywistej. Kim i in. [4] badali dezintegrację hybrydową z użyciem alkalizacji (temperatura 60-90°C), która spowodowała zniszczenie zawiesin osadu do 75,6%, jak również zwiększenie produkcji metanu do 70,6%. Dezintegracja osadów ściekowych jest istotnym etapem m.in. w procesie stabilizacji beztlenowej, jednak może okazać się zbyt agresywna, doprowadzając do znacznego spadku produkcji biogazu, na co zwrócili uwagę Kim i in. [10].

Celem przeprowadzonych badań było przedstawienie możliwości zastosowania dezintegracji hybrydowej osadu czynnego recyrkulowanego w procesie fermentacji mezofilowo-termofilowej w celu jego higienizacji.

Materiał i metoda

Materiałem do badań był osad czynny recyrkulowany (OCR), pochodzący z miejskiej oczyszczalni ścieków w południowej Polsce, działającej zgodnie z EBNR (Enhanced Biological Nutrient Removal). Obecnie ilość oczyszczanych ścieków wynosi około 90 000 m³/d, czas retencji to około 14 dni, a stężenie płynnych zawiesin wynosi 4,3-4,7 g/dm³.

Alkalizacja

Do dezintegracji zastosowano 2 M NaOH, dodawany w ilości potrzebnej do utrzymania określonej wartości pH = 8, 9, 10 i 11 przez 30 minut. Użyta dawka wyniosła od 0,8 do 6 cm³/dm³ w zależności od uzyskanego progu pH.

Hydrodynamiczna dezintegracja

Do dezintegracji hydrodynamicznej wykorzystywano osad czynny o objętości 25 dm³. W eksperymencie użyto pompy ślimakowej tłoczącej osad pod ciśnieniem 12 bar, z wydajnością 500 dm³/h, przy zapotrzebowaniu energii 0,54 kWh. Osad cyrkulowany był ze zbiornika przez dyszę kawitacyjną o średnicy 1,2 mm. Dezintegrację hydrodynamiczną przeprowadzono dla czasów: 10, 20, 30, 40 i 50 min.

Hybrydowa dezintegracja

Dezintegrację hybrydową osadu recyrkulowanego wykonano w oparciu o dezintegrację alkaliczną dla pH ≈ 9 oraz dezintegrację hydrodynamiczną dla czasu 30 minut.

Metody analityczne

Wszystkie analizy chemiczne przeprowadzono w próbkach przed i po procesie dezintegracji, a także podczas trwania procesu fermentacji metanowej. Wartości chemicznego zapotrzebowania na tlen (rChZT) zostały ustalone zgodnie z procedurami zawartymi w Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (21st ed.) [12]. Wartość suchej pozostałości oraz suchej pozostałości organicznej określono zgodnie z Wastewater Engineering Treatment and Reuse [13].

Do oznaczeń kolorymetrycznych zastosowano spektrofotometr firmy DR LANGE Xion 500. Analizy chemiczne oznaczono w próbkach przed i po procesie dezintegracji. Przewodnictwo elektryczne oraz pH określono pH-metrem WTW firmy inoLab Level2, wyposażonego w elektrodę SenTix K1.

Fermentacja metanowa

Stabilizację beztlenową przeprowadzono w szklanych zbiornikach o pojemności 5 dm³. Bioreaktory wypełniono mieszkanką osadu przefermentowanego i niezdezintegrowanego oraz z udziałem objętościowym (20, 30, 40, 50 i 70%) osadu poddanego dezintegracji hybrydowej:

- Reaktor 1 - 70% osad niezdezintegrowany (OCR) + 30% osad przefermentowany (OP) jako inoculum - (70% OCR + 30% OP),
- Reaktor 2 - 60% OCR + 30% OP + 10% osad dezintegrowany hybrydowo (OCRD),
- Reaktor 3 - 50% OCR + 30% OP + 20% OCRD,
- Reaktor 4 - 40% OCR + 30% OP + 30% OCRD,
- Reaktor 5 - 30% OCR + 30% OP + 40% OCRD,
- Reaktor 6 - 20% OCR + 30% OP + 50% OCRD.

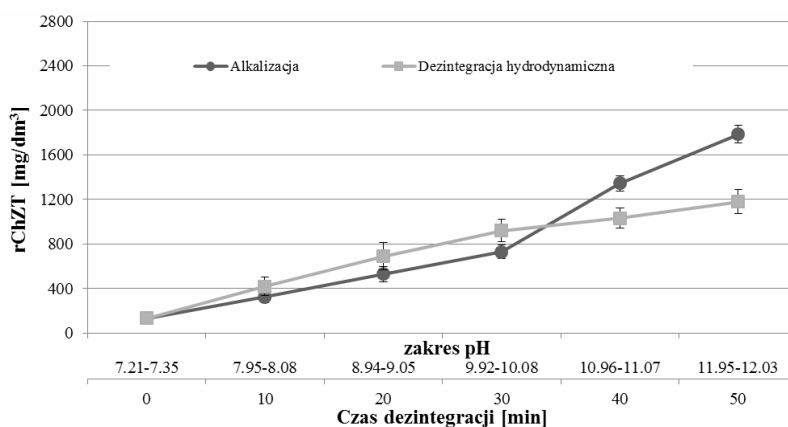
Reaktory fermentacyjne umieszczono w termostatycznych warunkach, ze stałą temperaturą ($35 \pm 1^\circ\text{C}$) oraz ($55 \pm 1^\circ\text{C}$), odpowiednio dla warunków mezofilowych i termofilowych. Proces fermentacji odbywał się przez 12 dni w warunkach mezofilowych i 13 dni w termofilowych. Objętość wytworzonego biogazu mierzono codziennie, metodą wypierania cieczy. Zamierzonym celem zrealizowanych analiz jest wykazanie wpływu procesu hybrydowej dezintegracji osadu czynnego recyrkulowanego na przebieg procesu fermentacji metanowej wyrażonej produkcją biogazu. Przedstawione wyniki zrealizowano w 4 powtórzeniach, z których obliczono średnią arytmetyczną oraz odchylenie standardowe.

Wyniki i dyskusja

W wyniku dezintegracji alkalicznej i hydrodynamicznej osadu uszkodzeniu oraz zniszczeniu uległy komórki mikroorganizmów. W efekcie tych procesów nastąpiło uwolnienie substancji organicznych oraz enzymów wewnątrzkomórkowych do fazy płynnej osadu i wzrost wartości materii organicznej wyrażonej wartościami rozpuszczonego ChZT (rChZT) (rys. 1).

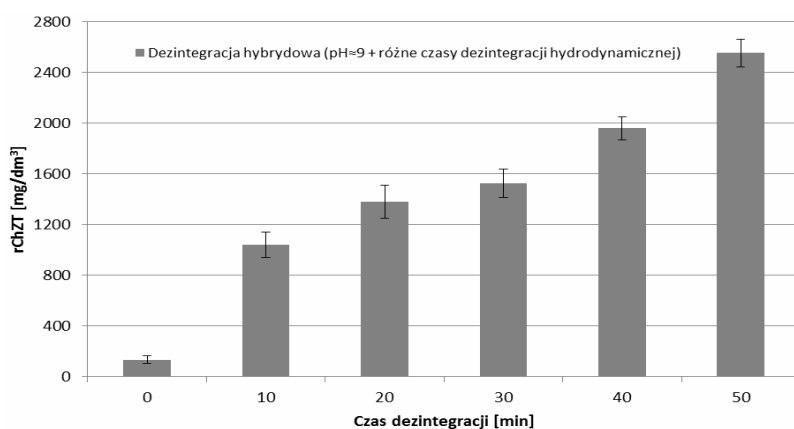
W wyniku dezintegracji hybrydowej osadu, zgodnie z oczekiwaniami, nastąpiło wzmożone uwolnienie substancji organicznych w porównaniu do zastosowania dwóch procesów dezintegracji oddzielnie (rys. 2).

Alkalizacja jest skuteczną techniką w procesach hydrolizy osadów ściekowych, na co zwróciło uwagę wielu autorów [2-5, 9]. Le i in. [1] porównali dezintegrację ultradźwiękową i alkalizację, stwierdzając, że dodanie wodorotlenku osadu do osadu w małych dawkach wpływa korzystnie na wzrost rChZT. Lee i in. [5] przeprowadzili podobne doświadczenia do opisywanych w niniejszym artykule, porównując dezintegrację ultradźwiękową z hydrodynamiczną. Ustalili, że w obu metodach zachodzi zjawisko kawitacji, jednak dezintegracja hydrodynamiczna okazała się bardziej efektywna ekonomicznie. Na rysunku 2 można zaobserwować, że alkalizacja oraz dezintegracja hydrodynamiczna powodują istotny wzrost wartości rChZT, lecz nie aż tak dużych jak przy zastosowaniu dwóch ww. metod jednocześnie, co również koresponduje z danymi przedstawionymi przez Lee i in. [5].



Rys. 1. Zmiany wartości rChZT w fazie płynnej osadu recykulowanego po dezintegracji hydrodynamicznej oraz alkalizacji

Fig. 1. Change in SCOD values in liquid phase of sludge after alkalization and hydrodynamic cavitation



Rys. 2. Zmiany wartości rChZT w fazie płynnej osadu recykulowanego po dezintegracji hybrydowej

Fig. 2. Change in SCOD values in liquid phase of sludge after hybrid desintegration

Aby zaobserwować wpływ dezintegracji hybrydowej na ilość wyprodukowanego biogazu podczas dwustopniowej fermentacji mezofilowo-termofilowej, zastosowano różne objętości osad czynny zdezintegrowanego (OCD). Zmiany w produkcji biogazu umieszczono w tabeli 1.

Tabela 1

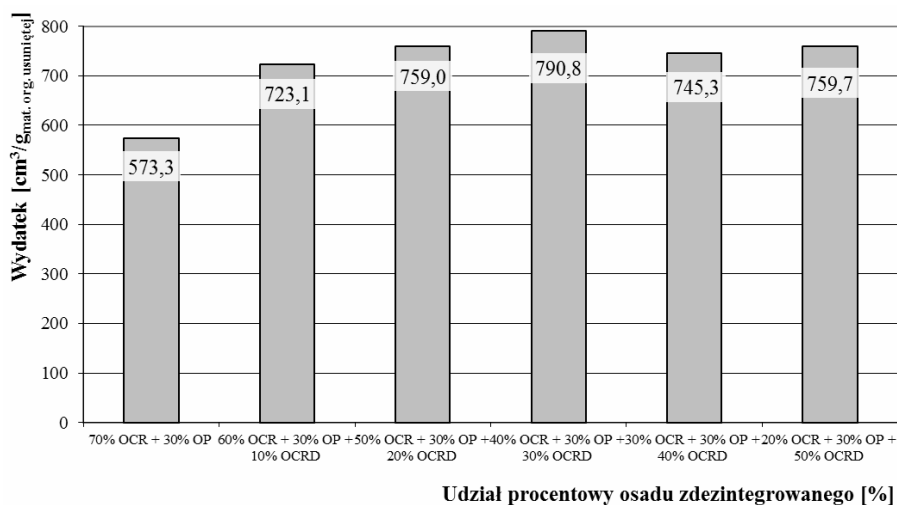
Ilość wyprodukowanego biogazu po dwustopniowej fermentacji

Table 1

Biogas production after two-stage anaerobic digestion

Objętość osadu	Metoda dezintegracji		
	Alkalizacja (pH ≈ 9)	Hydrodynamiczna dezintegracja (30 min)	Hybrydowa dezintegracja (alkalizacja pH ≈ 9 + 30 min hydrodynamicznej dezintegracji)
			Ilość wyprodukowanego biogazu po dwustopniowej fermentacji [cm ³]
70% OCR + 30% OP	2450	2450	2450
60% OCR + 30% OP + 10% OCRD	2500	2657	3093
50% OCR + 30% OP + 20% OCRD	2816	2980	3458
40% OCR + 30% OP + 30% OCRD	3133	3302	3819
30% OCR + 30% OP + 40% OCRD	3327	3502	4056
20% OCR + 30% OP + 50% OCRD	3331	3573	4196

gdzie: OCR - osad czynny recykulowany, OP - osad przefermentowany, OCD - osad czynny recykulowany po dezintegracji



Rys. 3. Zmiany wydatku w porównaniu do różnych ilości dodanego OCD

Fig. 3. Changes in yield of biogas after addition of various amounts of desintegrated sludge

Miarą efektywności fermentacji osadów jest produkcja biogazu oraz wydatek, wyrażający się ilością wyprodukowanego gazu z jednostki masy usuniętych substancji

organicznych. Badania realizowane w ramach niniejszej pracy zmierzały do oceny możliwości intensyfikacji procesu fermentacji metanowej osadu czynnego recyrkulowanego przez dodatek 10, 20, 30, 40 i 50% osadu zdeintegrowanego hybrydowo. Rysunek 3 przedstawia wpływ dawki osadu czynnego zdeintegrowanego na wydatek produkcji biogazu.

Porównując otrzymane wyniki, można wywnioskować, że wartość otrzymanego wydatku biogazu poszczególnych dawek osadu dezintegrowanego była za każdym razem większa w porównaniu do próbki kontrolnej. Dodanie 10, 20, 30, 40 i 50% osadu czynnego po dezintegracji hybrydowej spowodowało wzrost wydatku od 26 do 38%. Z uzyskanych doświadczeń wynika, że najkorzystniejszą dawką objętościową okazała się mieszanina z udziałem 30% osadu dezintegrowanego hybrydowo (wzrost o 38%).

Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że alkalizacja oraz dezintegracja hydrodynamiczna i hybrydowa są odpowiednimi metodami w przeróbce osadów ściekowych.

Najważniejsze wnioski są następujące:

1. Samodzielne zastosowanie alkalizacji i hydrodynamicznej dezintegracji ma istotny wpływ na uwolnienie substancji organicznej do cieczy naosadowej. Zmiana pH do ok. 12 spowodowała wzrost rChZT o 1552 mg/dm³, a 50-minutowa dezintegracja hydrodynamiczna zwiększyła wartość rChZT o 1048 mg/dm³.
2. Hybrydowa dezintegracja znacznie zwiększyła wartość rChZT w porównaniu do metod zastosowanych osobno. Wzrost wartości rChZT o 2424 mg/dm³ został zaobserwowany przy jednoczesnym użyciu alkalizacji (pH ≈ 12) i hydrodynamicznej dezintegracji (50 min), a w porównaniu do samej alkalizacji (pH ≈ 12) wzrost ten wyniósł tylko 624 mg/dm³.
3. Zwiększenie udziału osadu poddanego dezintegracji podczas procesu stabilizacji beztlenowej skutkowało zwiększoną produkcją biogazu. Próbką z udziałem 50% objętościowo osadu po dezintegracji hybrydowej osiągnęła najwyższy przyrost produkcji biogazu - 1746 cm³ (lepsza wydajność o 71%).
4. Zaobserwowany został również wzrost wydatku w każdej próbce z dodatkiem OCRD. Najwyższy wydatek osiągnięto w próbce z udziałem 30% objętościowo osadu zdeintegrowanego hybrydowo.

Podziękowania

Praca powstała w trakcie realizacji projektu Routes UE (Kontrakt nr 265156, 7PR 2007-2013 Działanie [ENV.2010.3.1.1-2] *Innovative system solutions for municipal sludge treatment and management*.

Literatura

- [1] Le TN, Julcour-Lebigue C, Delmas H. Ultrasonics Sonochem. 2013;20:1203-1210. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2013.03.005.
- [2] Grübel K, Machnicka A, Wacławek S. Ecol Chem Eng S. 2013;20:343-351. DOI: 10.2478/eces-2013-0025.
- [3] Penaud V, Delgenès JP, Moletta R. Enzyme and Microb Technol. 1999;25:258-263. DOI: 10.1016/S0141-0229(99)00037-X.
- [4] Kim J, Youngseob Y, Lee Ch. Bioresour Technol. 2013;144:194-201. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.06.115.

- [5] Lee I, Han JI. *Ultrasonics Sonochem.* 2013;20:1450-1455. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2013.03.006.
- [6] Yang SS, Guo QW, Cao LG, Zheng SH, Ren QN. *Bioresour Technol.* 2013;124:347-354. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.08.007.
- [7] Gianico A, Braguglia MC, Mininni G. *Bioresour Technol.* 2013;143:96-103. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.05.069.
- [8] Cheng JCh, Hong AKP. *Bioresour Technol.* 2013;142:69-76. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.04.058.
- [9] Li H, Zou S, Li Ch, Jin Y. *Bioresour Technol.* 2013;140:187-191. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.04.093.
- [10] Kim HD, Cho KS, Lee KM, Kim SM. *Bioresour Technol.* 2013;143:660-664. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.06.058.
- [11] Yan Y, Chen H, Xu W, He Q, Zhou Q. *Biochem Eng J.* 2013;70:127-134. DOI: 10.1016/j.bej.2012.10.011.
- [12] Rice EW, Baird RB, Eaton AD, Clesceri LS. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (21st edition). Washington: American Public Health Association; 2012.
- [13] Tchobanoglous G, Burton FL, Stensel HD. *Wastewater Eng: Treatment and Reuse* (4th edition). Metcalf & Eddy Inc.; 2002.

MESOPHILIC-THERMOPHILIC FERMENTATION PROCESS OF WASTE ACTIVATED SLUDGE AFTER HYBRID DISINTEGRATION

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

² Institute for Nanomaterials, Advanced Technology and Innovation, Technical University of Liberec

Abstract: The previously received results of individual processes of hydrodynamic and alkaline disintegration were decisive significant for the conducted research task. The combination of hydrodynamic cavitation (30 minutes duration of the process) and alkaline (pH $\approx$ 9) to the destruction of activated sludge caused a significant release of organic matter about 1383 mg/dm³ in comparing to individual processes. Such increase in the SCOD value resulted in a significant growth the efficiency of biogas yield in a two-stage mesophilic-thermophilic processes. The increase of yield was from 26 to 38% depending on the volume of disintegrated sludge.

Keywords: hybrid disintegration, two stage fermentation, biogas, yield of biogas

Barbara HERMAN¹, Robert BICZAK¹ i Piotr RYCHTER¹

ZMIANY SKŁADU MINERALNEGO I PLONOWANIA PORA POD WPLYWEM NAWOŻENIA AZOTEM, FOSFOREM I POTASEM*

MINERAL COMPOSITION AND YIELD OF LEEK UNDER THE INFLUENCE OF NITROGEN, PHOSPHORUS AND POTASSIUM FERTILIZATION

Abstrakt: W przeprowadzonym doświadczeniu wazonowym przebadano wpływ nawożenia azotem (25, 50, 75, 100, 150 mg · kg⁻¹ gleby), fosforem (20, 50, 75, 100 mg · kg⁻¹ gleby), potasem (30, 75, 100, 150 mg · kg⁻¹ gleby) i łącznego nawożenia tymi składnikami (NPK) na plon suchej masy pora (*Allium porrum* L.) oraz zawartość składników mineralnych (N-ogółem, fosforu, potasu, wapnia i magnezu). Zastosowane kombinacje nawozowe prowadziły do zwiększenia plonu suchej masy pora, największy wzrost plonu wystąpił pod wpływem łącznego nawożenia azotem, fosforem i potasem (NPK). Zastosowane w doświadczeniu nawożenia w sposób istotny wpłynęły także na skład mineralny liści pora. Badania wykazały ponadto, że optymalne dawki nawożenia ze względu na zawartość składników mineralnych różnią się od dawek optymalnych ze względu na plon.

Słowa kluczowe: nawożenie mineralne, por, plon, skład mineralny roślin

Warzywa i owoce odgrywają ważną rolę w odżywianiu ludzi, są niskokaloryczne i jednocześnie są źródłem cennych dla zdrowia składników odżywczych, takich jak witaminy i składniki mineralne, które muszą być dostarczane do organizmu z pożywieniem [1-3]. Wzrost konsumpcji warzyw i owoców prowadzi do redukcji zachorowań, dlatego też są one ważnym składnikiem diet [4-8]. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) zaleca spożywanie warzyw i owoców w ilości co najmniej 400 g dziennie [8].

Por jest ważnym handlowo warzywem intensywnie uprawianym w Europie. W Unii Europejskiej powierzchnia uprawy pora wynosi około 30 tysięcy hektarów, w tym w samej Polsce około 6-7 tysięcy. Por jest cennym warzywem o wysokiej wartości odżywczej oraz dużych walorach smakowych i dietetycznych. W świeżej masie zawiera: 5,0-11,2% węglowodanów, 1,6-2,2% białka, 1,0-3,2% błonnika pokarmowego, witaminę C, witaminy grupy B oraz wiele składników mineralnych, takich jak: potas, wapń, magnez [9, 10].

W celu uzyskania wysokich plonów warzyw stosuje się różne zabiegi agrotechniczne, w tym nawożenie mineralne [11-15]. Nawożenie mineralne, podnosząc plon, może jednocześnie prowadzić do zmiany jakości warzyw [12-14, 16-18], w tym do zmiany zawartości składników mineralnych [15, 19-22].

Celem prezentowanej pracy było określenie wpływu wzrastających dawek azotu, fosforu i potasu oraz zróżnicowanych poziomów łącznego nawożenia tymi składnikami (NPK) na plon suchej masy i skład mineralny liści pora (zawartość N-ogółem, fosforu, potasu, wapnia i magnezu) oraz wyznaczenie optymalnych dawek nawożeń ze względu na plon i zawartość składników mineralnych.

¹ Katedra Biochemii i Technologii Bioproduktów, Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, tel. 34 361 51 54, fax 34 366 53 22, email: b.herman@ajd.czest.pl, r.biczak@ajd.czest.pl, p.rychter@ajd.czest.pl

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

Metodyka badań

Trzyletnie doświadczenia z porum (*Allium porrum* L.) odmiany Alaska przeprowadzono w wazonach plastikowych o powierzchni 0,15 m² napełnionych 10 kg gleby (piasek gliniasty mocny - pgm) o zawartości próchnicy 1,2% i pH (KCl) 6,8. Wyjściowa zasobność podłoża w składniki mineralne (próba kontrolna N₀P₀K₀) wynosiła: 12 mg N, 52 mg P₂O₅, 60 mg K₂O i 76 mg MgO na 1 kg gleby. Rośliny pora uprawiane były z rozsady wyprodukowanej na rozsadniku i sadzonej w fazie 3-4 liści (4 rośliny na wazon), w okresie uprawy utrzymywano stałą wilgotność podłoża, na poziomie 70% połowej pojemności wodnej.

Nawożenie fosforem (NaH₂PO₄ · 2H₂O) oraz potasem (KCl) przeprowadzono jednorazowo, przedwegetacyjnie w końcu kwietnia, natomiast nawożenie azotem (NH₄NO₃) w dwóch dawkach, pierwszą przedwegetacyjnie w końcu kwietnia, drugą zaś pogłównie w końcu czerwca. Zastosowane w eksperymencie dawki nawożenia azotem, fosforem i potasem oraz łącznego nawożenia NPK podano w tabeli 1.

Tabela 1

Dawki nawożenia mineralnego [mg · kg⁻¹ gleby]

Table 1

Doses of mineral fertilization [mg · kg⁻¹ soil]

Zastosowane nawożenie		I termin nawożenia			II termin nawożenia		
		N	P	K	N	P	K
Próba kontrolna	N ₀ P ₀ K ₀	-	-	-	-	-	-
Nawożenie azotem	N ₂₀ P ₀ K ₀	10	-	-	10	-	-
	N ₅₀ P ₀ K ₀	25	-	-	25	-	-
	N ₇₅ P ₀ K ₀	37,5	-	-	37,5	-	-
	N ₁₀₀ P ₀ K ₀	50	-	-	50	-	-
	N ₁₅₀ P ₀ K ₀	75	-	-	75	-	-
Nawożenie fosforem	N ₀ P ₂₀ K ₀	-	20	-	-	-	-
	N ₀ P ₅₀ K ₀	-	50	-	-	-	-
	N ₀ P ₇₅ K ₀	-	75	-	-	-	-
	N ₀ P ₁₀₀ K ₀	-	100	-	-	-	-
Nawożenie potasem	N ₀ P ₀ K ₃₀	-	-	30	-	-	-
	N ₀ P ₀ K ₇₅	-	-	75	-	-	-
	N ₀ P ₀ K ₁₀₀	-	-	100	-	-	-
	N ₀ P ₀ K ₁₅₀	-	-	150	-	-	-
Nawożenie azotem, fosforem i potasem	N ₂₀ P ₂₀ K ₃₀	10	20	30	10	-	-
	N ₅₀ P ₅₀ K ₇₅	25	50	75	25	-	-
	N ₇₅ P ₇₅ K ₁₀₀	37,5	75	100	37,5	-	-
	N ₁₀₀ P ₁₀₀ K ₁₅₀	50	100	150	50	-	-

Pełnego nawożenia NPK dokonano w stosunku zbliżonym lub równym 2:2:3, zalecanym w uprawach pora.

Każde z czterech doświadczeń zostało założone metodą kompletnej randomizacji w pięciu powtórzeniach i obejmowało łącznie z kontrolą 6 obiektów w przypadku nawożenia azotem oraz po 5 obiektów w pozostałych rodzajach nawożeń. Łączna liczba roślin badanych w jednym obiekcie wynosiła 20 sztuk.

Skład mineralny liści pora oznaczono w wysuszonych próbkach materiału roślinnego pobranych przy zbiorze warzyw w końcu września, wyniki podano w g · kg⁻¹ suchej masy

roślin. Poziom N-ogólnego i fosforu oznaczono na autoanalyzerze II firmy „Bran+Luebbe” po mineralizacji materiału roślinnego w bloku mineralizacyjnym Kjeldatherm KB 20 firmy „Gerard”. Zawartość potasu, wapnia i magnezu oznaczono na spektrofotometrze absorpcji atomowej AAS Spektra 400 firmy „Varian” po mineralizacji próbek roślinnych w mineralizatorze mikrofalowym firmy „CEM-MDS 2000”. W czasie zbioru oznaczono ponadto plon suchej masy [g s.m. wazon⁻¹].

Na podstawie uzyskanych wyników określono zależności pomiędzy plonem suchej masy pora i poziomem składników mineralnych (N, P, K, Ca i Mg) a wielkością dawki nawożenia - x (N, P, K, NPK). Do opisu zależności zastosowano funkcję wielomianową 2° o ogólnej postaci: $y = a + bx + cx^2$, a dawki optymalne obliczono z zależności: $x_{opt} = -b/2c$.

Ocenę istotności otrzymanych wyników przeprowadzono, wykorzystując analizę wariancji (test F Fishera-Snedecora), a wartości NIR_{0,05} obliczono testem Tukeya.

Wyniki badań

Przeprowadzone badania wykazały znaczne zmiany plonu suchej masy pora pod wpływem nawożenia azotem, fosforem i potasem oraz łącznego nawożenia NPK. Zastosowane kombinacje nawozowe, z wyjątkiem nawożenia potasem w najwyższej dawce (N₀P₀K₁₅₀), prowadziły do zwiększenia plonu suchej masy, przy czym odnotowane zmiany w dużym stopniu uzależnione były od rodzaju nawożenia i wielkości dawki (tab. 2, rys. 1).

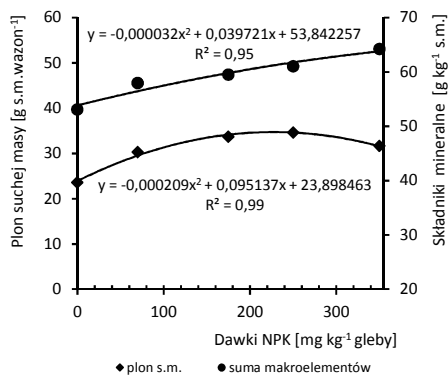
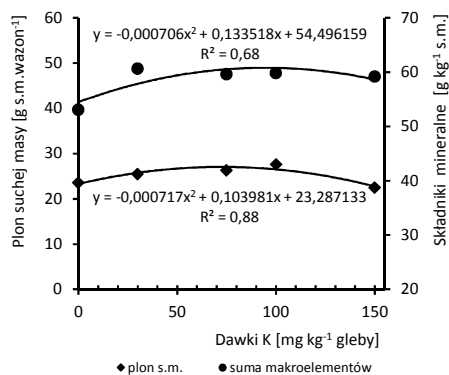
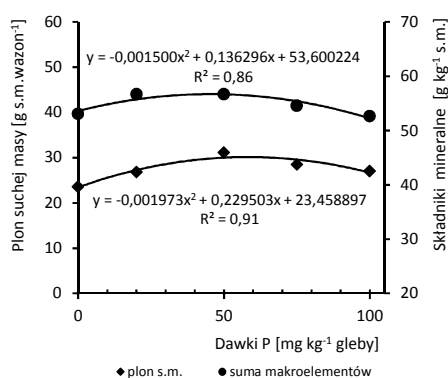
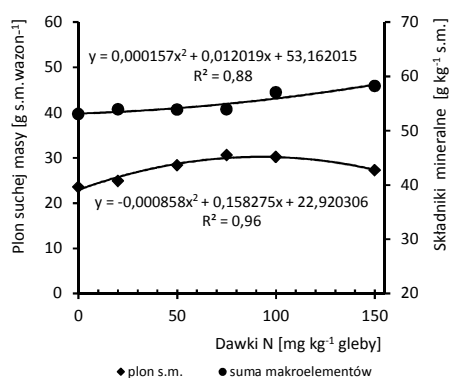
Tabela 2
Wpływ nawożenia azotem, fosforem i potasem oraz pełnego nawożenia NPK na plon suchej masy pora

Table 2

Effect of nitrogen, phosphorus, potassium and NPK fertilization on dry matter yield of leek

Zastosowane nawożenie	Plon suchej masy [g s.m. wazon ⁻¹]			
	I rok badań	II rok badań	III rok badań	średnia
	Próba kontrolna			
N ₀ P ₀ K ₀	22,79	27,43	20,44	23,55
	Nawożenie azotem			
N ₂₀ P ₀ K ₀	24,96	28,35	21,37	24,89
N ₅₀ P ₀ K ₀	27,90	32,89	24,18	28,32
N ₇₅ P ₀ K ₀	31,40	34,69	25,83	30,64
N ₁₀₀ P ₀ K ₀	30,87	32,80	26,98	30,22
N ₁₅₀ P ₀ K ₀	26,99	28,41	26,26	27,22
średnia	28,42	31,43	24,92	28,26
NIR _{0,05}	dla lat - 2,43 dla poziomów nawożenia - 1,72			
	Nawożenie fosforem			
N ₀ P ₂₀ K ₀	25,78	29,20	25,39	26,79
N ₀ P ₅₀ K ₀	29,97	32,15	31,22	31,11
N ₀ P ₇₅ K ₀	28,33	30,83	26,35	28,50
N ₀ P ₁₀₀ K ₀	26,91	28,90	25,29	27,03
średnia	27,75	30,27	27,06	28,36
NIR _{0,05}	dla lat - 2,18 dla poziomów nawożenia - 1,69			
	Nawożenie potasem			
N ₀ P ₀ K ₃₀	24,94	27,94	23,52	25,47
N ₀ P ₀ K ₇₅	26,48	30,04	22,23	26,25
N ₀ P ₀ K ₁₀₀	28,69	31,11	23,05	27,62

N ₀ P ₀ K ₁₅₀	20,62	25,01	21,74	22,46
średnia	25,18	28,52	22,63	25,45
NIR _{0,05}	dla lat - 2,69 dla poziomów nawożenia - 2,08			
Nawożenie azotem, fosforem i potasem				
N ₂₀ P ₂₀ K ₃₀	29,44	31,91	29,42	30,26
N ₅₀ P ₅₀ K ₇₅	31,88	33,94	35,19	33,67
N ₇₅ P ₇₅ K ₁₀₀	33,76	34,23	35,84	34,61
N ₁₀₀ P ₁₀₀ K ₁₅₀	30,83	30,70	33,43	31,65
średnia	31,48	32,69	33,47	32,55
NIR _{0,05}	dla lat - 3,82 dla poziomów nawożenia - 2,96			



Rys. 1. Krzywe reakcji pora na nawożenie azotem, fosforem, potasem oraz NPK. N_{opt}, K_{opt}, P_{opt}, NPK_{opt} - optymalne dawki nawożeń ze względu na plon suchej masy

Fig. 1. The response of leek to nitrogen, phosphorus, potassium and NPK fertilization. N_{opt}, K_{opt}, P_{opt}, NPK_{opt} - optimum doses for the dry matter yield

Największy wzrost plonu suchej masy wystąpił przy pełnym nawożeniu mineralnym azotem, fosforem i potasem. Najkorzystniejsze okazały się średnie z zastosowanych dawek NPK: N₅₀P₅₀K₇₅ i N₇₅P₇₅K₁₀₀, w przypadku których stwierdzono odpowiednio 43

i 47% wzrost plonu. Znaczny wzrost plonu suchej masy odnotowano także pod wpływem nawożenia azotem oraz fosforem, największe zmiany wystąpiły przy średnich z zastosowanych dawek nawożenia. Dla nawożenia azotem $N_{75}P_0K_0$ wzrost plonu kształtował się na poziomie 30%, a dla nawożenia fosforem $N_0P_{50}K_0$ - 32%. Najmniejsze zmiany plonu suchej masy wystąpiły pod wpływem nawożenia potasem, i w tym przypadku najkorzystniejsze okazały się średnie z zastosowanych dawek $N_0P_0K_{75}$ i $N_0P_0K_{100}$, w wyniku których stwierdzono 11 i 17% wzrost plonu.

Przeprowadzone w oparciu o funkcję wielomianową 2^o obliczenia, dotyczące zależności między plonem suchej masy a zastosowanymi dawkami nawożenia mineralnego, pozwoliły na ustalenie optymalnych dawek poszczególnych składników w uprawie pora (tab. 3). Najwyższy plon suchej masy pora może zapewnić nawożenie następującymi dawkami nawozów: N - 92 mg kg⁻¹ gleby, P - 58 mg kg⁻¹ gleby, K - 73 mg kg⁻¹ gleby, a przy łącznym ich stosowaniu dawka 228 mg kg⁻¹ gleby. Najwyższy plon suchej masy można otrzymać przy pełnym nawożeniu azotem, fosforem i potasem, zastosowanym w dawce optymalnej.

Tabela 3

Funkcje wielomianowe wpływu dawki nawożenia x (N, P, K, NPK) na plon suchej masy pora (y)

Table 3

Polynomial function of the effect of fertilization rate x (N, P, K, NPK) on dry matter of leek (y)

Nawożenie	Funkcja wielomianowa 2 ^o	Dawki optymalne [mg kg ⁻¹ gleby]	Plon suchej masy dla dawki optymalnej [g s.m. wazon ⁻¹]
N	$y = 22,920306 + 0,158275x - 0,000858x^2$	92	30,22
P	$y = 23,458897 + 0,229503x - 0,001973x^2$	58	30,13
K	$y = 23,287133 + 0,103981x - 0,000717x^2$	73	27,06
NPK	$y = 23,898463 + 0,095137x - 0,000209x^2$	228	34,73

Wyniki przeprowadzonych badań dowiodły, że nawożenie mineralne modyfikuje nie tylko plon, lecz także skład mineralny liści pora (tab. 4a i 4b, rys. 1). Zawartość poszczególnych pierwiastków: N-ogólnego, fosforu, potasu, wapnia i magnezu w liściach pora uzależniona była zarówno od roku badań, jak i od rodzaju oraz dawki nawożenia mineralnego (tab. 4a i 4b).

Istotny wzrost poziomu N-ogółem w liściach pora, tym większy, im wyższe były dawki nawozu, odnotowano podczas jednostronnego nawożenia azotem oraz przy pełnym nawożeniu azotem, fosforem i potasem. W roślinach nawożonych azotem w dawce największej ($N_{150}P_0K_0$) wystąpił około 28% wzrost poziomu N-ogółem w odniesieniu do roślin kontrolnych, nienawożonych, a w przypadku łącznego nawożenia NPK w najwyższej dawce ($N_{100}P_{100}K_{150}$) wzrost ten wynosił około 27%. Wyższym poziomem N-ogółem cechowały się także rośliny pora nawożone fosforem w trzech niższych dawkach, najwyższy 17% wzrost zawartości azotu odnotowano przy dawce $N_0P_{50}K_0$. Nawożenie potasem prowadziło ogólnie do obniżenia poziomu N-ogółem w liściach pora, przy czym zmiany były niewielkie.

Największe zmiany zawartości fosforu odnotowano pod wpływem nawożenia tym pierwiastkiem i nawożenia azotem, w miarę wzrostu dawek tych nawożeń obserwowano wzrost poziomu fosforu w roślinach. Najwyższym poziomem fosforu cechowały się rośliny

nawożone azotem w wyższych dawkach $N_{100}P_0K_0$ i $N_{150}P_0K_0$, odnotowano odpowiednio 25 i 28% wzrost zawartości fosforu. Nawożenie fosforem w wyższych dawkach ($N_0P_{75}K_0$ i $N_0P_{100}K_0$) prowadziło średnio do 12% wzrostu poziomu tego pierwiastka w liściach pora. Podwyższonym poziomem fosforu cechowały się także rośliny pora nawożone łącznie NPK, najwyższy, około 8%, wzrost wystąpił przy średnich z zastosowanych dawek $N_{50}P_{50}K_{75}$ i $N_{75}P_{75}K_{100}$. Nawożenie potasem nie spowodowało istotnych zmian w poziomie fosforu, z wyjątkiem najwyższej dawki $N_0P_0K_{150}$, przy której odnotowano około 17% obniżenie zawartości fosforu w liściach pora.

Tabela 4a

Wpływ nawożenia na skład mineralny liści pora (zawartość N-ogółem, P i K)

Table 4a

Effect of fertilization on mineral composition in the leaves of the leek (N-total, P and K contents)

Zastosowane nawożenie	N-ogólny [g · kg ⁻¹ s.m.]				P [g · kg ⁻¹ s.m.]				K [g · kg ⁻¹ s.m.]			
	I rok badań	II rok badań	III rok badań	średnia	I rok badań	II rok badań	III rok badań	średnia	I rok badań	II rok badań	III rok badań	średnia
Próba kontrolna												
N ₀ P ₀ K ₀	21,63	19,50	19,33	20,15	2,28	2,13	2,66	2,34	20,81	19,16	18,22	19,40
Nawożenie azotem												
N ₂₀ P ₀ K ₀	22,61	19,30	19,66	20,52	2,21	2,19	2,35	2,25	20,99	20,53	19,03	20,18
N ₅₀ P ₀ K ₀	22,54	20,16	21,12	21,27	2,31	2,06	2,65	2,34	21,73	18,81	17,54	19,36
N ₇₅ P ₀ K ₀	24,56	21,38	21,34	22,43	2,53	2,30	2,77	2,53	19,40	16,94	15,98	17,44
N ₁₀₀ P ₀ K ₀	25,01	23,94	26,17	25,04	3,06	2,53	3,21	2,93	18,73	16,07	14,74	16,51
N ₁₅₀ P ₀ K ₀	26,16	25,97	25,19	25,77	3,03	2,71	3,22	2,99	18,56	16,16	14,99	16,57
średnia	24,18	22,15	22,70	22,99	2,63	2,36	2,84	2,61	19,88	17,70	16,46	18,01
NIR _{0,05}	dla lat - 1,69				dla lat - 0,20				dla lat - 0,94			
	dla poziomów nawożenia - 1,20				dla poziomów nawożenia - 0,14				dla poziomów nawożenia - 0,66			
Nawożenie fosforem												
N ₀ P ₂₀ K ₀	23,33	21,56	22,68	22,52	2,29	2,23	2,72	2,41	21,11	20,24	19,01	20,12
N ₀ P ₅₀ K ₀	24,98	21,19	24,75	23,64	2,43	2,18	2,73	2,45	21,38	19,21	17,90	19,50
N ₀ P ₇₅ K ₀	22,11	20,66	21,81	21,53	2,58	2,54	2,81	2,64	20,64	19,93	18,71	19,76
N ₀ P ₁₀₀ K ₀	21,06	19,93	18,26	19,75	2,62	2,53	2,66	2,60	20,78	19,15	18,83	19,59
średnia	22,87	20,84	21,88	21,86	2,48	2,37	2,73	2,53	20,98	19,63	18,61	19,74
NIR _{0,05}	dla lat - 1,92				dla lat - 0,19				dla lat - 0,75			
	dla poziomów nawożenia - 1,49				dla poziomów nawożenia - 0,15				dla poziomów nawożenia - 0,58			
Nawożenie potasem												
N ₀ P ₀ K ₃₀	21,53	19,60	22,68	21,27	2,36	2,11	2,75	2,41	26,61	25,46	25,65	25,91
N ₀ P ₀ K ₇₅	21,69	18,99	19,47	20,05	2,16	2,14	2,69	2,33	26,55	26,13	27,03	26,57
N ₀ P ₀ K ₁₀₀	20,44	19,20	19,23	19,62	2,26	2,04	2,48	2,26	27,93	28,55	27,72	28,07
N ₀ P ₀ K ₁₅₀	19,81	18,35	18,10	18,75	2,01	1,88	1,94	1,94	28,58	29,05	28,43	28,69
średnia	20,87	19,04	19,87	19,93	2,20	2,04	2,47	2,24	27,42	27,30	27,21	27,31
NIR _{0,05}	dla lat - 1,59				dla lat - 0,26				dla lat - 1,32			
	dla poziomów nawożenia - 1,23				dla poziomów nawożenia - 0,20				dla poziomów nawożenia - 1,03			
Nawożenie azotem, fosforem i potasem												
N ₂₀ P ₂₀ K ₃₀	25,15	22,84	21,80	23,26	2,43	2,31	2,44	2,39	22,44	20,58	20,08	21,03
N ₅₀ P ₅₀ K ₇₅	25,51	23,46	23,48	24,15	2,52	2,33	2,81	2,55	22,91	21,94	20,24	21,70
N ₇₅ P ₇₅ K ₁₀₀	26,83	23,95	23,64	24,81	2,52	2,46	2,58	2,52	23,83	22,38	23,49	23,23
N ₁₀₀ P ₁₀₀ K ₁₅₀	26,45	24,89	25,68	25,67	2,46	2,39	2,50	2,45	25,46	26,54	25,79	25,93
średnia	25,99	23,79	23,65	24,47	2,48	2,37	2,58	2,48	23,66	22,86	22,40	22,97
NIR _{0,05}	dla lat - 1,01				dla lat - 0,16				dla lat - 1,63			
	dla poziomów nawożenia - 0,78				dla poziomów nawożenia - 0,16				dla poziomów nawożenia - 1,26			

Tabela 4b

Wpływ nawożenia na skład mineralny liści pora (zawartość Ca i Mg)

Table 4b

Effect of fertilization on mineral composition in the leaves of the leek (Ca and Mg contents)

Zastosowane nawożenie	Ca [g · kg ⁻¹ s.m.]				Mg [g · kg ⁻¹ s.m.]			
	I rok badań	II rok badań	III rok badań	średnia	I rok badań	II rok badań	III rok badań	średnia
Próba kontrolna								
N ₀ P ₀ K ₀	10,01	9,11	9,65	9,59	1,58	1,49	1,64	1,57
Nawożenie azotem								
N ₂₀ P ₀ K ₀	10,33	9,09	8,88	9,43	1,58	1,47	1,63	1,56
N ₅₀ P ₀ K ₀	9,99	9,17	8,94	9,37	1,58	1,46	1,59	1,54
N ₇₅ P ₀ K ₀	10,55	9,93	9,63	10,04	1,49	1,44	1,58	1,50
N ₁₀₀ P ₀ K ₀	11,40	10,55	11,47	11,14	1,45	1,40	1,55	1,47
N ₁₅₀ P ₀ K ₀	11,96	10,83	11,60	11,46	1,43	1,39	1,56	1,46
średnia	10,85	9,91	10,30	10,29	1,51	1,43	1,58	1,51
NIR _{0,05}	dla lat - 0,61 dla poziomów nawożenia - 0,43				dla lat - 0,04 dla poziomów nawożenia - 0,03			
Nawożenie fosforem								
N ₀ P ₂₀ K ₀	11,03	9,15	10,06	10,08	1,53	1,49	1,58	1,53
N ₀ P ₅₀ K ₀	10,51	9,20	9,22	9,64	1,41	1,43	1,50	1,45
N ₀ P ₇₅ K ₀	9,63	8,92	9,01	9,19	1,45	1,43	1,48	1,45
N ₀ P ₁₀₀ K ₀	9,99	8,68	9,11	9,26	1,43	1,40	1,52	1,45
średnia	10,29	8,99	9,35	9,54	1,46	1,44	1,52	1,47
NIR _{0,05}	dla lat - 0,52 dla poziomów nawożenia - 0,40				dla lat - 0,05 dla poziomów nawożenia - 0,04			
Nawożenie potasem								
N ₀ P ₀ K ₃₀	10,18	8,99	9,59	9,59	1,53	1,41	1,46	1,47
N ₀ P ₀ K ₇₅	9,73	8,68	9,68	9,36	1,36	1,30	1,34	1,33
N ₀ P ₀ K ₁₀₀	8,24	8,24	9,14	8,54	1,30	1,25	1,39	1,31
N ₀ P ₀ K ₁₅₀	8,07	8,20	9,33	8,53	1,33	1,23	1,31	1,29
średnia	9,06	8,53	9,44	9,01	1,38	1,30	1,38	1,35
NIR _{0,05}	dla lat - 0,81 dla poziomów nawożenia - 0,62				dla lat - 0,07 dla poziomów nawożenia - 0,05			
Nawożenie azotem, fosforem i potasem								
N ₂₀ P ₂₀ K ₃₀	10,05	9,83	9,69	9,86	1,43	1,29	1,45	1,39
N ₅₀ P ₅₀ K ₇₅	10,18	9,13	9,82	9,71	1,36	1,28	1,42	1,35
N ₇₅ P ₇₅ K ₁₀₀	9,86	8,85	8,83	9,18	1,30	1,21	1,36	1,29
N ₁₀₀ P ₁₀₀ K ₁₅₀	9,29	8,46	8,87	8,87	1,28	1,22	1,31	1,27
średnia	9,85	9,07	9,30	9,41	1,34	1,25	1,39	1,33
NIR _{0,05}	dla lat - 0,44 dla poziomów nawożenia - 0,34				dla lat - 0,03 dla poziomów nawożenia - 0,03			

Najwyższym poziomem potasu cechowały się rośliny pora nawożone tym pierwiastkiem. Obserwowany wzrost zawartości potasu w roślinach był tym większy, im wyższa była dawka nawozu i przy najwyższej z zastosowanych dawek (N₀P₀K₁₅₀) wynosił około 48% w odniesieniu do roślin nienawożonych. Istotny wzrost poziomu potasu w liściach pora odnotowano także pod wpływem łącznego nawożenia NPK, zmiany były tym większe, im wyższa była dawka nawozu. Najwyższa z dawek NPK (N₁₀₀P₁₀₀K₁₅₀) spowodowała około 34% wzrost zawartości potasu. Nawożenie fosforem także prowadziło do zwiększenia poziomu potasu w roślinach, przy czym zmiany nie były już tak istotne.

Jednostronne nawożenie azotem, z wyjątkiem dawki najniższej ($N_{20}P_0K_0$), prowadziło natomiast do obniżenia poziomu potasu w liściach pora. Przy najwyższych dawkach ($N_{100}P_0K_0$ i $N_{150}P_0K_0$) zaobserwowany spadek wynosił około 15% w porównaniu do roślin nienawożonych.

Spośród zastosowanych nawożeń jedynie nawożenie azotem w wyższych dawkach prowadziło do istotnego podwyższenia poziomu wapnia w liściach pora. Odnotowano około 16% wzrost zawartości wapnia dla dawki $N_{100}P_0K_0$ i 19% dla dawki $N_{150}P_0K_0$. Nawożenie fosforem nie wpłynęło w istotny sposób na poziom wapnia w roślinach. Pozostałe kombinacje nawozowe przy niższych dawkach nie powodowały istotnych zmian zawartości wapnia w roślinach, a przy wyższych prowadziły do obniżenia poziomu tego pierwiastka. Największy, około 11%, spadek zawartości wapnia wystąpił pod wpływem najwyższej dawki potasu ($N_0P_0K_{150}$).

Wszystkie z zastosowanych kombinacji nawozowych prowadziły natomiast do obniżenia zawartości magnezu w liściach pora, przy czym ogólnie zmiany były tym większe, im wyższe były dawki nawozu. Najmniejsze zmiany poziomu magnezu wystąpiły pod wpływem nawożenia azotem; przy najwyższej dawce ($N_{150}P_0K_0$) odnotowano około 7% spadek. Największy spadek zawartości magnezu w liściach pora wystąpił pod wpływem nawożenia potasem i łącznego nawożenia NPK. Dla nawożenia potasem w dawce najwyższej ($N_0P_0K_{150}$) spadek poziomu magnezu wynosił około 18%, a dla nawożenia NPK w dawce najwyższej ($N_{100}P_{100}K_{150}$) około 19% w odniesieniu do roślin kontrolnych, nienawożonych.

Przedstawione na rysunku 1 dane wskazują na przebieg zależności między plonem suchej masy a sumaryczną zawartością składników mineralnych w liściach pora. Wyliczone, z przebiegu funkcji wielomianowej 2°, optymalne dawki nawożenia ze względu na sumaryczną zawartość składników mineralnych (tab. 5) nie pokrywają się z dawkami optymalnymi ze względu na plon (tab. 3).

Tabela 5

Funkcje wielomianowe wpływu dawki nawożenia x (N, P, K, NPK) na zawartość składników mineralnych ($N + P + K + Ca + Mg$) w liściach pora (y)

Table 5

Polynomial function of the effect of fertilization rate x (N, P, K, NPK) on mineral elements content ($N + P + K + Ca + Mg$) in the leaves of the leek leaves (y)

Nawożenie	Funkcja wielomianowa 2°	Dawki optymalne [mg · kg ⁻¹ gleby]	Zawartość składników mineralnych dla dawki optymalnej [g · kg ⁻¹ s.m.]
N	$y = 53,162015 + 0,012019x + 0,000157x^2$	-	-
P	$y = 53,600224 + 0,136296x - 0,001500x^2$	45	56,70
K	$y = 54,496159 + 0,133518x - 0,000706x^2$	95	60,81
NPK	$y = 53,842257 + 0,039721x - 0,000032x^2$	621	66,17

W przypadku jednostronnego nawożenia fosforem oraz łącznego nawożenia NPK obliczone dawki optymalne ze względu na sumaryczną zawartość analizowanych składników mineralnych były wyższe od optymalnych dawek ze względu na plon suchej masy pora. Dla jednostronnego nawożenia potasem obliczone dawki optymalne ze względu

na sumaryczną zawartość analizowanych składników mineralnych były natomiast niższe od optymalnych dawek ze względu na plon.

Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że podobnie jak w przypadku plonu suchej masy najkorzystniejsze ze względu na poziom składników mineralnych jest nawożenie pora łącznie azotem, fosforem i potasem, jednak należy zwrócić uwagę, że obliczona dawka optymalna ze względu na sumaryczną zawartość składników mineralnych jest 2-3 krotnie wyższa od optymalnej dawki ze względu na plon suchej masy.

Analiza wyników i ich omówienie

Warzywa odgrywają ważną rolę w odżywianiu ludzi, co sprawia, że uprawa ich jest ważną gałęzią gospodarki rolnej [1]. Nawożenie jest jednym z głównych czynników plonotwórczych, stosowanie nawozów nieorganicznych i organicznych ma w ostatnich latach wielkie znaczenie w produkcji warzyw [13, 15, 23]. Nawozy mineralne mogą stanowić ważne źródło składników pokarmowych niezbędnych do prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin [24-26]. Azot jest niezbędny dla wzrostu roślin i jest nadal jednym z głównych czynników ograniczających plon [22, 23, 27], jest głównym składnikiem odżywczym wymaganym dla optymalnego wzrostu pora [28]. Fosfor i potas, obok azotu, są także podstawowymi makroelementami niezbędnymi dla wzrostu roślin, pozwalającymi na uzyskiwanie wysokiego plonu dobrej jakości [17, 29].

Wyniki wielu badań wskazują na silne uzależnienie uzyskiwanego plonu warzyw [14, 15, 22, 26, 28, 30] czy plonu suchej masy [15, 26, 28, 30] od zastosowanego nawożenia mineralnego. Przeprowadzone badania z porą wykazały wzrost plonu suchej masy pod wpływem zastosowanych nawozów azotem, fosforem i potasem, przy czym obserwowany wzrost w dużym stopniu uzależniony był od rodzaju nawożenia i wielkości dawki. Najwyższe plony suchej masy pora w prezentowanych badaniach otrzymano dla nawozów zastosowanych w dawkach optymalnych, wyższe poziomy nawożenia należy uznać za nieskuteczne. Spośród zastosowanych kombinacji nawozowych najkorzystniejsze okazało się łączne nawożenie azotem, fosforem i potasem. Otrzymane wyniki są zgodne z wcześniejszymi doniesieniami, w których zwraca się uwagę, że dla uzyskania wysokich plonów ważne jest zachowanie odpowiedniej proporcji poszczególnych składników pokarmowych [18, 19, 23, 30] oraz że stosowanie wysokich dawek nawozów mineralnych w intensywnej produkcji warzywniczej często prowadzi do spadku plonów [14, 18, 23] czy plonu suchej masy [19, 31].

W chwili obecnej znaczną uwagę zwraca się na jakość spożywanych warzyw, która ściśle jest skorelowana z poziomem wielu składników organicznych i mineralnych, wpływających na ich wartość zdrowotną i odżywczą [16, 17, 32-36]. O jakości warzyw decyduje m.in. zawartość takich makroelementów, jak: azot, fosfor, potas, wapń i magnez z uwagi na funkcje, jakie pełnią te pierwiastki w organizmie człowieka [36-41].

Jakość spożywanych warzyw w dużym stopniu zależy od nawożenia stosowanego podczas ich uprawy [14, 15, 30, 35]. Nawożenie mineralne może prowadzić do zmiany składu chemicznego warzyw [14, 15, 22, 27], w tym poziomu składników mineralnych [15, 22, 24, 42-44].

W prezentowanych badaniach zastosowane kombinacje nawozowe w znaczny sposób oddziaływały na skład mineralny liści pora, bardzo istotne zmiany wystąpiły w poziomie

azotu ogółem, fosforu i potasu. Wzrost zawartości N-ogółem i fosforu zaobserwowano pod wpływem jednostronnych nawożeń azotem i fosforem oraz przy pełnym nawożeniu NPK. Istotny wzrost zawartości potasu wystąpił pod wpływem jednostronnego nawożenia tym pierwiastkiem i przy łącznym nawożeniu NPK. Wyniki innych badań także dowodzą o stymulującym wpływie nawożenia azotem [22, 42, 45-47], fosforem [45, 48] oraz pełnego nawożenia NPK [19, 49] na poziom azotu ogółem w roślinach uprawnych. O wzroście zawartości fosforu i potasu w roślinach uprawnych po zastosowaniu nawożeń wzbogacających podłoże w te pierwiastki także donoszono już wcześniej [41, 45, 47, 50]. O stymulującym wpływie nawożenia azotem na poziom fosforu w warzywach świadczą wynik badań, jakie przeprowadzili Ouda i Mahadeen [15], podczas gdy Akanbi i in. [30] oraz Roy i in. [23] donoszą o wzroście poziomu fosforu i potasu pod wpływem NPK.

Poziom wapnia i magnezu w testowanych roślinach pora także uzależniony był od zastosowanych nawożeń mineralnych, przy czym zmiany nie były już tak duże jak zmiany poziomu azotu ogółem, fosforu i potasu. Najkorzystniejsze ze względu na poziom wapnia okazało się nawożenie azotem, powodujące wzrost zawartości Ca, a najmniej korzystne nawożenie potasem, które prowadziło do spadku zawartości Ca. Wszystkie kombinacje nawozowe prowadziły natomiast do obniżenia zawartości magnezu w liściach pora, przy czym ogólnie zmiany były tym większe, im wyższe były dawki nawozu. Najmniejsze zmiany zawartości Mg wystąpiły pod wpływem nawożenia azotem. Podobne wyniki, jak w przeprowadzonych badaniach, uzyskali White i in. [47], którzy donoszą o wzroście poziomu Ca w roślinach nawożonych azotem. Wang i in. [36] wskazują natomiast na obniżenie stężenia Ca i Mg w roślinach uprawnych pod wpływem nawożeń.

Zwiększenie plonów poprzez stosowanie nawozów mineralnych ma zróżnicowany wpływ na stężenie składników mineralnych w zależności od różnych czynników, w tym składu nawozu [47]. Analiza sumarycznej zawartości składników mineralnych (N, P, K, Ca, Mg) w liściach pora pozwala wnioskować, że podobnie jak w przypadku plonu suchej masy najkorzystniejsze ze względu na poziom składników mineralnych jest pełne nawożenie pora azotem, fosforem i potasem. Należy jednak zwrócić uwagę, że w przypadku tej kombinacji nawozowej obliczona dawka optymalna ze względu na sumaryczną zawartość składników mineralnych jest 2-3 krotnie wyższa od optymalnej dawki ze względu na plon suchej masy. Wyliczone, optymalne dawki nawożenia ze względu na poziom składników mineralnych nie pokrywają się z dawkami optymalnymi ze względu na plon suchej masy także w przypadku jednostronnych nawożeń azotem, fosforem czy potasem. O tym, że optymalne dawki nawożenia, ze względu na plon, nie zawsze prowadzą do najwyższej jakości roślin uprawnych, świadczą także wyniki innych badań [18, 19, 42, 51, 52].

Wnioski

1. Zastosowane kombinacje nawożenia mineralnego NPK prowadziły do zwiększenia plonu suchej masy pora, przy czym obserwowany wzrost uzależniony był zarówno od rodzaju nawożenia, jak i wielkości dawki.
2. Najwyższe plony suchej masy pora otrzymano dla nawożeń zastosowanych w dawkach optymalnych, wyższe poziomy nawożenia należy uznać za nieskuteczne. Spośród

zastosowanych kombinacji nawozowych najkorzystniejsze okazało się łączne nawożenie azotem, fosforem i potasem.

3. Pełne nawożenie azotem, fosforem i potasem okazało się także najkorzystniejsze ze względu na poziom składników mineralnych w liściach pora.
4. Wyliczone, z przebiegu funkcji wielomianowej 2^o, optymalne dawki nawożenia ze względu na sumaryczną zawartość składników mineralnych różnią się od dawek optymalnych ze względu na plon suchej masy.

Literatura

- [1] Dalal M, Dani RG, Kumar PA. *Sci Hortic.* 2006;107:215-225. DOI:10.1016/j.scienta.2005.10.004.
- [2] Gębczyński P, Lisiewska Z. *Innovative Food Sci Emerging Technol.* 2006;7:239-245. DOI:10.1016/j.ifset.2006.02.005.
- [3] Rico D, Martín-Diana AB, Barat JM, Barry-Ryan C. *Trends Food Sci Technol.* 2007;18:373-386. DOI:10.1016/j.tifs.2007.03.011.
- [4] Darmon N, Darmon M, Mailliot M, Drewnowski A. *J Am Diet Assoc.* 2005;105:1881-1887. DOI:10.1016/j.jada.2005.09.005.
- [5] Zhang X, Shu X-O, Xiang Y-B, Yang G, Li H, Gao J, et al. *Am J Clin Nutr.* 2011;94:240-6. DOI: 10.3945/ajcn.110.009340.
- [6] Hung H-Ch, Joshipura KJ, Jiang R, Hu FB, Hunter D, Smith-Warner SA, et al. *J Natl Cancer Inst.* 2004;96(21):1577-1584. DOI: 10.1093/jnci/djh296.
- [7] Hoefkens C, Sioen I, De Henauw S, Vandekinderen I, Baert K, De Meulenaer B, Devlieghere F, Van Camp J. *Food Chem.* 2009;113:799-803. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.06.049.
- [8] Diet, nutrition and the prevention of chronic diseases. Report of a Joint WHO/FAO Expert Consultation. WHO Technical Report Series 916. Geneva: World Health Organization, 2003.
- [9] Kołota E. *Uprawa pora.* Hortpress; 2004.
- [10] Grzelak-Błaszczak K, Kołodziejczyk K, Bądelek E, Adamicki F. *Eur Food Res Technol.* 2011;232:1027-1033. DOI:10.1007/s00217-011-1476-y.
- [11] Chen Q, Zhang X, Zhang H, Christie P, Li X, Horlacher D, et al. *Nutr Cycling Agroecosyst.* 2004;69:51-58.
- [12] Workneh TS, Osthoff G. *Afr J Biotechnol.* 2010;9(54):9307-9327.
- [13] Stefanelli D, Goodwin I, Jones R. *Food Res Int.* 2010;43:1833-1843. DOI:10.1016/j.foodres.2010.04.022.
- [14] Felczyński K, Elknor K. *Veg Crops Res Bull.* 2008;68:111-125. DOI: 10.2478/v10032-008-0010-7.
- [15] Ouda BA, Mahadeen AY. *Int J Agric Biol.* 2008;10(6):627-632. DOI: 10.1016/j.ijab.2008.10.6-627-632.
- [16] Oke M, Paliyath G. *Fertilizing Crops to Improve Human Health: a Scientific Review. Volume 2: Functional Foods.* IPNI, Norcross, GA, USA; IFA, Paris, France. 2012:175-190.
- [17] Jifon J, Lester G, Stewart M, Crosby K, Leskovar D, Patil B. *Fertilizing Crops to Improve Human Health: a Scientific Review. Volume 2: Functional Foods.* IPNI, Norcross, GA, USA; IFA, Paris, France. 2012:191-214.
- [18] Gurgul E, Kołota E, Herman B, Biczak R. *Zesz Nauk AR Wrocław. Rolnictwo LXXIII.* 1998;347:143-153.
- [19] Biczak R, Herman B, Rychter P. *Proc ECoPole.* 2011;5(1):161-171.
- [20] Reddy NS, Bhatt G. *Plant Foods Hum Nutr.* 2001;56:1-6.
- [21] Čustić M, Poljak M, Čoga L, Čosić T, Toth N, Pecina M. *Plant Soil Environ.* 2003;49(5):218-222.
- [22] Dzida K, Jarosz Z, Michałojć Z. *J Elem.* 2012;17(1):19-29. DOI: 10.5601/jelem.2012.17.1.02.
- [23] Roy SS, Khan MS, Pall KK. *J Exp Sci.* 2011;2(1):32-37.
- [24] Makinde SO, Usilo MI, Makinde EA, Ayeni LS. *Res J Bot.* 2011;6:150-156. DOI: 10.3923/rjb.2011.150.156.
- [25] Seran TH, Srikrishnah S, Ahamed MMZ. *J Agric Sci.* 2010;5(2):64-70. DOI:10.4038/jas.v5i2.2783.
- [26] Olaniyi JO, Ojetayo AE. *J Anim Plant Sci.* 2011;12(2):1573-1582.
- [27] Almodares A, Jafarinia M, Hadi MR. *Am-Eurasian J Agric Environ Sci.* 2009;6(4):441-446.
- [28] Karić L, Vukašinović S, Žnidarčič D. *Acta Agric Slov.* 2005;85(2):219-226.
- [29] Akinrinde EA. *Pak J Nutr.* 2006;5(4):387-397.
- [30] Akanbi WB, Adebooye CO, Togun AO, Ogunrinde JO, Adeyeye SA. *World J Agric Sci.* 2007;3(4):508-516.
- [31] Uwah DF, Eneji AE, Eshiet UJ. *Int J Agric Sci.* 2011;3(1):54-61.
- [32] Kader AA. *J Sci Food Agric.* 2008;88:1863-1868. DOI: 10.1002/jsfa.3293.

- [33] Oboh G. Pak J Nutr. 2005;4(4):226-230.
- [34] Grusak MA. Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol. 1999;50:133-61.
- [35] Lu HJ, Ye ZQ, Zhang XL, Lin XY, Ni WZ. Phys Chem Earth. 2011;36:387-394. DOI:10.1016/j.pce.2010.03.030.
- [36] Wang Z-H, Li S-X, Malhi S. J Sci Food Agric. 2008;88(1):7-23. DOI: 10.1002/jsfa.3084.
- [37] Soetan KO, Olaiya CO, Oyewole OE. Afr J Food Sci. 2010;4(5):200-222.
- [38] White PJ, Broadley MR. Trends Plant Sci. 2005;10(12):586-593. DOI:10.1016/j.tplants.2005.10.001.
- [39] Ekholm P, Reinivuo H, Mattila P, Pakkala H, Koponen J, Happonen A, et al. J Food Compos Anal. 2007;20:487-495. DOI:10.1016/j.jfca.2007.02.007.
- [40] Hanif R, Iqbal Z, Iqbal M, Hanif S, Rasheed M. J Agric Biol Sci. 2006;1(1):18-22.
- [41] Nielsen F. Fertilizing Crops to Improve Human Health: a Scientific Review. Volume 2: Functional Foods. IPNI, Norcross, GA, USA; IFA, Paris, France. 2012:123-142.
- [42] Gülser F. Sci Hort. 2005;106:330-340. DOI:10.1016/j.scienta.2005.05.007.
- [43] Yoldas F, Ceylan S, Mordogan N, Esetlili BC. Afr J Biotechnol. 2011;10(55):11488-11492. DOI: 10.5897/AJB10.2535.
- [44] Guerrero C, Faleiro ML, Pita P, Beltrão J, Brito J. European Water. 2005;11(12):9-16.
- [45] Awad MA, de Jager A. Sci Hort. 2002;92:265-276.
- [46] Schulte auf'm Erley G, Kaul HP, Kruse M, Aufhammer W. Eur J Agron. 2005;22:95-100. DOI: 10.1016/j.eja.2003.11.002
- [47] White PJ, Bradshaw JE, Finlay M, Dale B, Ramsay G, Hammond JP, et al. HortScience. 2009;44(1):6-11.
- [48] Zafar M, Abbasi MK, Rahim N, Khaliq A, Shaheen A, Jamil M, et al. Afr J Biotechnol. 2011;10(74):16793-16807. DOI: 10.5897/AJB11.1395
- [49] Ayeni LS. New York Science Journal. 2010;3(4):1-11.
- [50] Soumaré M, Tack FMG, Verloo MG. Biores Technol. 2003;86:15-20.
- [51] Aydin I, Uzun F. Eur J Agron. 2005;23:8-14. DOI: 10.1016/j.eja.2004.08.001.
- [52] Kołota E, Czerniak K. Acta Sci Pol., Hortorum Cultus. 2010;9(2):31-37.

MINERAL COMPOSITION AND YIELD OF LEEK UNDER THE INFLUENCE OF NITROGEN, PHOSPHORUS AND POTASSIUM FERTILIZATION

Institute of Chemistry, Environment Protection and Biotechnology, Jan Długosz University in Częstochowa

Abstract: In the pot experiments, the effect of mineral fertilization using nitrogen (25, 50, 75, 100, 150 mg · kg⁻¹ of the soil), phosphorus (20, 50, 75, 100 mg · kg⁻¹ soil), potassium (30, 75, 100, 150 mg · kg⁻¹ soil) as well different levels of complex NPK fertilization on the dry matter yield of leek (*Allium porrum* L.) and mineral elements content (N-total, phosphorus, potassium, calcium, magnesium) has been investigated. Applied fertilizer combinations increased the dry matter yield of leek, the highest crop has been harvested for complex NPK fertilization. Fertilizer applied in the experiment which significantly affected the mineral composition of leek leaves. Moreover, fertilizing rates optimal for mineral elements content and yield of leek was different.

Keywords: mineral fertilization, leek, yield, mineral plants composition

Krystyna HOFFMANN¹, Marta HUCULAK-MĄCZKA¹, Adrian JUSTYNIARSKI¹
i Maciej KANIEWSKI¹

OCENA FIZYKOCHEMICZNA ODPADOWEJ OGRODNICZEJ WEŁNY MINERALNEJ*

PHYSICO-CHEMICAL ASSESSMENT OF WASTE GARDEN ROCKWOOL

Abstrakt: Przedstawiono wyniki badań dotyczące możliwości wtórnego wykorzystania ogrodniczej wełny mineralnej zastosowanej w uprawie pomidorów, ogórków i goździków. Celem prowadzonych badań było określenie pozostałej w podłożu zawartości fosforu i azotu po zakończonym cyklu uprawowym. W opracowaniu tematu skoncentrowano się głównie na uwzględnieniu zasad zrównoważonego rozwoju w rolnictwie. Wdrożenie tych zasad w aspekcie ochrony środowiska możliwe jest poprzez użycie zalegających na wysypiskach odpadów poprodukcyjnej ogrodniczej wełny mineralnej oraz osiągnięcie celów gospodarczych związanych z wykorzystaniem pozostałości stosunkowo drogich składników pokarmowych stosowanych w pożywkach nawozowych. Zawartość fosforu i azotu zanalizowano w próbkach po rocznej wegetacji przy zastosowaniu typowych preparatów nawozowych stosowanych przy uprawie pomidorów, ogórków i goździków. Przed badaniem próbki zostały poddane procesowi suszenia w temperaturze 30°C, zmielenia i wyodrębnieniu frakcji o uziarnieniu 0,40 mm. Fosfor całkowity analizowano w próbkach, po uprzedniej mineralizacji, metodą spektrofotometryczną, wykorzystując żółty kompleks fosforowanadowo-molibdenowy. Azot całkowity oznaczono metodą Kjeldahla. Do oceny możliwości ponownego zastosowania w ogrodnictwie zmierzono również pH oraz zasolenie. Otrzymane wyniki badań wskazują na możliwość wtórnego wykorzystania ogrodniczej wełny mineralnej w nawożeniu.

Słowa kluczowe: ogrodnicza wełna mineralna, fosfor, azot, nawozy, pH, wilgotność

Ciągle zwiększająca się populacja ludności na kuli ziemskiej wymusza stosowanie coraz nowocześniejszych metod i technologii upraw rolniczych i ogrodniczych. Postęp w tym zakresie związany jest ze stosowaniem nowych metod upraw, sposobów nawożenia i komponentów nawozowych oraz środków ochrony roślin. Niestety, tak intensywny rozwój wpływa na degradację i zanieczyszczenie środowiska [1, 2]. Idealnym rozwiązaniem wydaje się być zastosowanie w opracowywaniu nowych technologii zasad zrównoważonego rozwoju, czyli znalezienie równowagi pomiędzy celami społecznymi, ekonomicznymi i ekologicznymi planowanych przedsięwzięć [3-5].

Aktualnie w celu zwiększenia intensywności plonowania, szczególnie w ogrodnictwie, stosuje się uprawy szklarniowe na specjalnie przystosowanych podłożach. Ważnym aspektem jest dobór podłoża pod uprawy, umożliwiający kontrolę jak największej liczby parametrów wpływających na plonowanie i jakość uprawy [6, 7]. W ogrodnictwie stosuje się najczęściej podłoża oparte na wełnie mineralnej, kermazycie, torfie, korze, trocinach, włóknach kokosowych, piankach poliuretanowych i polifenolowych [8-11]. Jednym z najczęściej stosowanych podłoży jest wełna mineralna lub jej mieszanina z odpowiednimi dodatkami [12].

Światowe nakłady finansowe w 2006 r. na produkcję wełny mineralnej budowlanej i ogrodniczej wynosiły 21 969 mln dolarów amerykańskich, gdy w 2011 r. nakłady te

¹ Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 20 65, email: krystyna.hoffmann@pwr.wroc.pl

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

wynosiły już 25 466 mln dolarów amerykańskich. W Polsce nakłady finansowe na produkcję wełny wzrosły z 169,83 mln dolarów amerykańskich w 2006 r. do 200,31 mln dolarów amerykańskich w 2011 r., co stanowiło 3,15% nakładów w Europie i 0,79% na świecie [13].

Wełna mineralna, znana również pod nazwą wełna skalna, jest otrzymywana przez stapianie skał bazaltowych i przekształcanie wytopu w włókna poprzez wyciąganie, walcowanie. Otrzymane w ten sposób włókna, o niewielkiej średnicy, rozdmuchiwane są gorącym powietrzem, w wyniku czego otrzymuje się włókna o średnicy rzędu μm . Ze względu na małą gęstość i przewodność cieplną oraz porowatość i dogodne możliwości obróbki, takie jak cięcie czy formowanie, początkowo wełna mineralna stosowana była w budownictwie jako izolator cieplny [14-16]. Pod koniec XX w. opracowano metody modyfikacji właściwości, umożliwiające zastosowanie jej w uprawach ogrodnictwa. Zaletami ogrodnictwa wełny mineralnej są: możliwość kontroli pH, temperatury, wilgotności. W porównaniu z podłożami organicznymi ogrodnictwa wełna mineralna charakteryzuje się lepszymi właściwościami ochronnymi przed patogenami [17].

Uprawy roślin prowadzi się na podłożu z ogrodnictwa wełny mineralnej uformowanej w odpowiednie bloki, małe startery upraw, maty bądź małe kostki zabezpieczone odpowiednio foliami przed stratami wody i roztworów nawozowych. Sposób uprawy różni się w zależności od gatunku roślin. Główne różnice są w stosowanych nawozach, porowatości używanej wełny oraz wilgotności [6]. Właściwości te determinują usieciowanie systemów korzennych roślin. Wełna stosowana jest często do dwu- lub kilkukrotnej uprawy, co zwiększa jakość wybranych gatunków roślin [7].

Problemem stosowania w ogrodnictwie wełny mineralnej jest jej utylizacja oraz wtórne użycie. Nie ma obecnie metody, która kompleksowo rozwiązywałaby ten problem. Znana jest możliwość wtórnego zastosowania ogrodnictwa wełny mineralnej poprzez traktowanie jej parą wodną. Niestety, tak regenerowana wełna nie ma takich właściwości fizykochemicznych jak wełna produkcyjna [18].

Materiały i metody

Celem niniejszych badań było określenie możliwości ponownego wykorzystania odpadowej wełny mineralnej w nawożeniu. W odpadowej ogrodnictwa wełnie mineralnej, po zakończeniu procesu wegetacji, znajdują się pewne ilości cennych składników nawozowych zawartych w pożywce, a niewykorzystanych przez rośliny. Ich zawartość jest ważna ze względu na opracowanie metod ponownego jej użycia. Wełna mineralna zawiera różne składniki pokarmowe zależne od rodzaju uprawy. Do badań zastosowano wełnę mineralną po zakończeniu upraw pomidorów, ogórków oraz goździków. Dla porównania zanalizowano również produkcyjną ogrodnictwa wełnę mineralną. W próbkach określono zawartość całkowitego fosforu i azotu oraz pH i wilgotność. Wełna mineralna zawierała resztki korzeni, ich ilość różniła się w zależności od gatunku uprawianych roślin:

- uprawa ogórków - duże ukorzenienie, wyraźne systemy korzenne,
- uprawa pomidorów - wiele drobnych pozostałości po korzeniach,
- uprawa goździków - niewielkie ukorzennienie, bardzo mała ilość pozostałości korzennych.

Podłoże ogrodnicze przygotowano do analizy poprzez suszenie w temperaturze 30°C, a następnie mechaniczne rozcieranie na sicie o średnicy 0,40 mm. W efekcie otrzymano drobne, pylące włókienka.

Oznaczenie fosforu w postaci P_2O_5 wykonano metodą spektrofotometryczną według PN-88/C-87015 *Metody oznaczania fosforanów*, wykorzystując barwny kompleks fosforu z mieszaniną wanadomolibdenową. Próbkę analizowano aparatem Jasco V-630 przy długości fali równej 430 nm względem wcześniej przygotowanej krzywej wzorcowej. Przed oznaczeniem wykonano operację mineralizacji próbek, stosując 1 g próbki czystej wełny, wełny po uprawie ogórków, pomidorów oraz goździków. Mineralizację przeprowadzono, wykorzystując mieszaninę stężonych kwasów azotowego(V) i siarkowego(VI) w stosunku 2:3 [19].

Oznaczenie azotu całkowitego przeprowadzono według PN-EN 13654-1:2002 *Oznaczanie azotu Część 1: Modyfikowana metoda Kjeldahla*, poprzez redukcję azotanów do azotu amoniakalnego przy zastosowaniu proszku chromu i mineralizację stężonym kwasem siarkowym(VI). Następnie przeprowadzono destylację powstałej mieszaniny poreakcyjnej i roztwór zawierający oddestylowany amoniak oznaczono metodą miareczkową [20].

Oznaczanie pH przeprowadzono, stosując próbki o masie 1 g w 20 cm³ wody. Pomiaru dokonano po godzinie od przygotowania próbek [21].

Wilgotność wyznaczono z różnicy masy próbki przed i po wysuszeniu w czasie 24 godzin w temperaturze 105°C [22].

Omówienie wyników badań

W tabeli 1 umieszczono wyniki analiz wilgotności i pH badanych próbek wełny mineralnej wykonanych według Polskich Norm.

Wyniki analizy wilgotności i pH próbek ogrodniczej wełny mineralnej
przed i po skończonym cyklu uprawowym

Tabela 1

Results of moisture and pH analysis of garden rockwool
before and after completed crop cycle

Table 1

Nazwa próbki (Sample name)		Wilgotność (Moisture) [% mas.]	pH
Produkcyjna wełna mineralna (Postprocess rockwool)		0,1	6,34
Odpadowa ogrodnicza wełna mineralna (Waste garden rockwool)	Po uprawie pomidorów (After cultivation of tomatoes)	77,4	6,56
	Po uprawie goździków (After cultivation of carnations)	1,0	6,76
	Po uprawie ogórków (After cultivation of cucumbers)	66,7	5,25

Odczyn waty mineralnej przed cyklem oraz po cyklach upraw goździków i pomidorów jest zbliżony do obojętnego. Jedynie wata mineralna wykorzystana do uprawy ogórków wykazuje słabo kwasowy odczyn.

Zawartość wody w analizowanych próbkach była zróżnicowana i zależała od czasu ich przechowywania oraz od rodzaju uprawy. Poprodukcyjna wata mineralna praktycznie nie zawierała wilgoci.

W tabeli 2 umieszczono wyniki analiz zawartości fosforu i azotu całkowitego badanych próbek odpadowej wełny mineralnej wykonanych według Polskich Norm.

Tabela 2

Zawartość fosforu i azotu całkowitego w ogrodniczej wełnie mineralnej
po skończonym cyklu uprawowym

Table 2

Content of total phosphorus and nitrogen in garden rockwool
after completed crop cycle

Odpadowa ogrodnicza wełna mineralna (Waste garden rockwool)	Zawartość P ₂ O ₅ całkowitego (Content of total P ₂ O ₅) [% mas.]	Zawartość azotu całkowitego (Content of total nitrogen) [% mas.]
Po uprawie pomidorów (After cultivation of tomatoes)	2,37	0,60
Po uprawie goździków (After cultivation of carnations)	4,59	0,34
Po uprawie ogórków (After cultivation of cucumbers)	1,34	0,57

Największą zawartość fosforu całkowitego pozostałego w odpadowej wełnie mineralnej zaobserwowano w podłożu po uprawie goździków, najmniejszą po uprawie ogórków.

Największą zawartość azotu całkowitego wykazują podłoża po uprawach ogórków i pomidorów. Zawartość azotu w wacie mineralnej po uprawie goździka jest nieznacznie większa od zawartości azotu w wacie poprodukcyjnej.

Wnioski

W zależności od rodzaju prowadzonych upraw zawartość fosforu i azotu w odpadowym, inertnym podłożu ogrodniczym z wełny mineralnej po skończonym cyklu uprawowym istotnie się różni. Główne różnice uzależnione są od składu pożywki, różnego zapotrzebowania roślin na składniki odżywcze, wilgoci i pH. Na zawartość fosforu i azotu wpływa również masa pozostałego w wełnie układu korzennego roślin, który zawiera także pewne ilości składników pokarmowych. Najbardziej bogata w fosfor okazuje się wełna mineralna po uprawie goździków, zaś największą zawartość azotu stwierdzono po uprawach pomidorów i ogórków.

Wstępne badania nad ilością pozostałości składników mineralnych zawartych w odpadowym podłożu ogrodniczym z wełny mineralnej wskazują na możliwość zastosowania jej w produkcji nawozów.

Literatura

- [1] Kajdan-Zysnarska I, Matuszak E, Nowak D, Matuszewski J, Oryś A, Ratajczak J. Ochrona środowiska w gospodarstwie rolnym. Poradnik dla doradcy. Radom: Centrum Doradztwa Rolniczego w Brwinowie Oddział w Poznaniu; 2006.
- [2] Hoffmann K, Hoffmann J. Przemysł Chem. 2003;82(8/9):837-939.

- [3] Hoffmann J, Radosiński E. *Pol J Chem Tech.* 2007;9(4):8-13. DOI: 10.2478/v10026-007-0080-1.
- [4] Hoffmann J, Skut J, Skiba T, Hoffmann K, Huculak-Mączka M. *Proc of ECOpole.* 2011;5(2):537-542.
- [5] Hoffmann K, Skut J, Hoffmann J. *Perspektywy wykorzystania surowców fosforowych o niskiej zawartości P₂O₅ w procesie produkcji preparatów nawozowych.* W: *Zrównoważona produkcja i konsumpcja surowców mineralnych.* Kraków: IGSMiE PAN; 2011.
- [6] Stępowaska A, Elkner K. *Zesz Nauk - Akad Tech Rol im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich Bydg., Rol.* 2001;46(234):123-129.
- [7] Piróg J, Gembia R. *Zesz Nauk - Akad Tech Rol im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich Bydg., Rol.* 2001;46(234):109-115.
- [8] Piróg J, Bykowski G, Krzesiński W. *Acta Sci Pol. Hortorum Cultus.* 2010;9(4):99-109.
- [9] Pawlińska A, Komosa A. *Rocz Akad Rol w Poznaniu.* 2004;CCCLVI:173-180.
- [10] Hoffmann K, Hoffmann J. *Am J Agri & Bio Sci.* 2007;2(4):254-259.
- [11] Górecki H, Hoffmann K, Hoffmann J, Szyklorz B. *Chem Inż Ekol.* 2000;7(5):439-445.
- [12] Nurzyński J. *Acta Agroph.* 2006;7(3):681-690.
- [13] Parker PM. *The 2006-2011 World Outlook for Mineral Wool Manufacturing.* France: ICON Group International Inc.; 2012.
- [14] Itewi M. *Am J Environ Sci.* 2011;7(2):161-165. DOI: 10.3844/ajessp.2011.161.165.
- [15] Nofal OM, Zihlif AM. *J Reinf Plast Compos.* 2010;29(17):2636-2646. DOI: 10.1177/0731684409357258.
- [16] Nielsen ER, Augustesen M, Ståhl K. *Mater Sci Forum.* 2007;558-559(2):1255-1260, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.558-559.1255.
- [17] Carlile WR. *Control of Crop Diseases.* Cambridge University Press; 1995.
- [18] Morgan L. *Tomatoes in Rockwool.* Urban Garden Magazine; 2010.
- [19] PN-88/C-87015 *Metody oznaczania fosforanów.*
- [20] PN-EN 13654-1:2002 *Środki poprawiające glebę i podłoże uprawowe. Oznaczanie azotu Część 1: Modyfikowana metoda Kjeldahla.*
- [21] PN-EN-13037:2002 *Środki poprawiające glebę i podłoże uprawowe. Oznaczanie pH.*
- [22] PN-EN-13040:2009 *Środki poprawiające glebę i podłoże uprawowe. Przygotowanie próbki do analiz chemicznych i fizycznych, oznaczanie zawartości suchej masy, wilgotności oraz gęstości objętościowej próbki laboratoryjnie zagęszczonej.*

PHYSICO-CHEMICAL ASSESSMENT OF WASTE GARDEN ROCKWOOL

Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers, Chemistry Faculty, Wrocław University of Technology

Abstract: Results of research regarding possibilities of reusing garden rockwool applied for tomatoes, cucumbers and carnations crops were presented. The aim of the research was to determine a residual content of phosphorus and nitrogen after completed crop cycle. In these studies, main focus was on applying the rules of Sustainable Development in agriculture. The purposes of environmental protection connected with the waste post-process rockwool management, which is deposited on dumping sites, as well as economic goals connected with recycling of the expensive residual nutrients used in fertilizer media were taken into consideration. Phosphorus and nitrogen contents were analyzed in samples collected from a one-year vegetation process with application of typical fertilizers used in tomatoes, cucumbers and carnations crops. The samples were dried at a temperature of 30°C and ground to separate a fraction of particles diameter less or equal to 0.40 mm before the analysis. Total phosphorus was examined in samples, after wet mineralization, using a spectrophotometric method based on a vanadate-molybdate yellow complex. Total nitrogen was examined by Kjeldahl's method. Salinity and pH were also measured to estimate the possibility of reusing the rockwool in gardening. The results obtained in this investigation indicate the feasibility of reusing of garden rockwool in fertilizing.

Keywords: gardening mineral wool, phosphorus, nitrogen, fertilizer, pH, moisture

Józef HOFFMANN¹, Marta HUCULAK-MĄCZKA¹, Agnieszka MATUSIAK¹
i Radosław SZYMCAK¹

BADANIE MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA WODY DO EKSTRAKЦИИ AZOTU I FOSFORU Z ODPADOWEJ WEŁNY MINERALNEJ*

STUDIES ON THE POSSIBILITY OF THE USE OF WATER TO EXTRACTION NITROGEN AND PHOSPHORUS FROM MINERAL WOOL WASTE

Abstrakt: W pracy przedstawiono wstępne wyniki badań nad możliwością pozyskiwania nawozu płynnego z odpadowej wełny mineralnej stosowanej w uprawach hydroponicznych. Wełna mineralna jest podłożem inertnym wykorzystywanym w uprawach pod osłonami. Ze względu na aspekty środowiskowe oraz wzrastające zapotrzebowanie na produkty żywnościowe metody hydroponiczne oparte na stosowaniu odpowiednio dobranych podłoży znajdują coraz szersze zastosowanie. Zwiększenie produkcji warzyw i roślin ozdobnych uzyskiwanych tą metodą prowadzi jednakże do problemów dotyczących ochrony środowiska. Głównym problemem jest w tym przypadku utylizacja poprodukcyjna wełny mineralnej. Odpad ten zawiera pewne ilości pożywki stosowanej w uprawie roślin. Ceny komponentów stosowanej pożywki są na tyle wysokie, że interesującym rozwiązaniem wydaje się być wypłukanie składników pokarmowych wybranymi ekstrahentami i wytworzenie nowego produktu nawozowego. Zaproponowany sposób pozyskiwania mikro- i makroelementów dla roślin z odpadowej wełny mineralnej składa się z następujących etapów: suszenia w temperaturze 30°C w czasie 24 h - w celu usunięcia zawartej wody, rozdrabniania i wyodrębnienia frakcji cząstek o wymiarach 0,40 mm, ekstrakcji składników pokarmowych i rozdzielenia faz. Jako ekstrahent składników nawozowych w przedstawionych badaniach zastosowano wodę. Badania te obejmowały wpływ czasu oraz stosunku fazy ciekłej do fazy stałej na proces ekstrakcji. W otrzymanej fazie ciekłej zanalizowano zawartość fosforu i azotu całkowitego. W tym celu wykorzystano metody analizy zgodne z dyrektywą UE dotyczącą analityki podłoży uprawowych. Fosfor oznaczono metodą spektrofotometryczną z wytworzeniem barwnego kompleksu wanadofosforomolibdenowego, azot całkowity zmodyfikowaną metodą Kjeldahla.

Słowa kluczowe: odpadowa wełna mineralna, uprawa hydroponiczna, utylizacja

Zwiększone zapotrzebowanie na produkty żywnościowe wymaga zintensyfikowania produkcji rolnej, np. stosując specjalistyczne nawozy mineralne lub określone metody uprawowe. Ze względu na aspekty środowiskowe oraz założenia zrównoważonego rozwoju, zakładającego rozwój uwzględniający potrzeby obecnego pokolenia przy zapewnieniu możliwości rozwoju przyszłych pokoleń, nawozy stosowane w rolnictwie powinny w minimalnym stopniu wpływać na środowisko [1]. Metodą umożliwiającą określenie oddziaływania produktu na środowisko jest LCA (Life Cycle Assessment), oceniająca jego wpływ na aspekty środowiskowe od momentu jego wytworzenia do momentu końcowego zagospodarowania [2, 3]. Przeprowadzając analizę cyklu życia (LCA), można określić i podjąć środki w celu minimalizacji negatywnego wpływu na środowisko w dowolnym momencie życia produktu. Stosowanie tradycyjnych nawozów, szczególnie ich nadmiaru w stosunku do potrzeb, może powodować zanieczyszczenie gleb i wód. Problem ten występuje w mniejszym stopniu przy stosowaniu nawozów płynnych,

¹ Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 39 30, email: jozef.hoffmann@pwr.wroc.pl

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

w których składniki odżywcze zawarte są w łatwo przyswajalnej formie (rozpuszczonej, chelatów, zawieszin) [1, 4, 5].

W 2011 roku produkcja warzyw w Polsce wynosiła około 5,5 miliona ton, w tym 771 tysięcy ton pochodziło z upraw pod osłonami. Był to wynik o około 12% wyższy niż rok wcześniej. Szacuje się, że polska produkcja stanowi 8,5% rynku UE i istnieją możliwości dalszego jej zwiększenia [6]. Pod osłonami (w szklarniach i w tunelach foliowych) najczęściej uprawiane są pomidory, papryka, ogórek oraz rośliny ozdobne. W uprawach szklarniowych wykorzystywane są podłoża organiczne (torf, trociny, słoma, włókno kokosowe), podłoża inertne (wełna mineralna, keramzyt, perlit, pumeks, gąbka poliuretanowa) oraz ich mieszanki [7, 8]. Z doniesień literaturowych wynika, że do najbardziej opłacalnych podłoży inertnych należy wełna mineralna, dająca największe plony przy stosunkowo zmniejszonym zapotrzebowaniu na pożywkę [7, 9].

Odnosząc się do danych pochodzących z dokumentu referencyjnego BAT dla przemysłu szklarskiego, roczna produkcja wełny mineralnej do celów rolniczych wynosi w Unii Europejskiej około jednego miliona ton o wartości 4 miliardów złotych. Największymi producentami na europejskim rynku są: ROCKWOOL® wraz ze spółką GRODAN®, produkującą wełnę mineralną dla celów rolniczych, wspólnie posiadając blisko 50% udziału w rynku [10, 11]. Zastosowanie wełny mineralnej jako podłoża w sektorze upraw pod osłonami zwiększa zapotrzebowanie na ten produkt w Polsce i na świecie. Wzrost zainteresowania wełną mineralną stosowaną zarówno w budownictwie, jak i ogrodnictwie można zaobserwować poprzez rozwój produkcji w Polsce. Firma Rockwool Polska Sp. z o.o. w 2009 roku otworzyła kolejny, oprócz działającego od 1994 roku zakładu w Cigacicach, zakład w Małkini [10].

Wełna mineralna jest to przetworzony materiał powstały w wyniku topienia skały pochodzenia wulkanicznego, np. bazaltu, w piecu rozgrzanym do temperatury około 1500°C. Płynny materiał transportowany jest do komory rozwłókniania, gdzie pod wpływem strumienia powietrza i szybkiego obrotu dysków powstają włókna zastygniętej skały. Grubość oraz długość włókien można modelować, regulując parametry przepływu gazu, szybkości obrotu dysków lub ilości podawanej płynnej skały. Podczas procesu produkcji dodawane są związki poprawiające właściwości fizyczne produktu: odpowiednią gęstość, wytrzymałość oraz porowatość. Wykorzystywane w tym celu jako lepiszcze są żywice fenylowo-formaldehydowe oraz polieter glikolowe jako środki poprawiające chłonność wody wełny mineralnej. Zastosowanie tych związków jest konieczne, aby uzyskać produkt odpowiedni do upraw hydroponicznych [12, 13].

Hydroponika jest metodą upraw roślin wykorzystującą inertne podłoże stabilizujące roślinę, zapewniając możliwość wzrostu systemu korzennego oraz magazynujące łatwo dostępną wodę wraz z substancjami odżywczymi. Dzięki właściwościom fizykochemicznym wełny mineralnej, takim jak: duża porowatość, brak powinowactwa włókien do substancji odżywczych, duża pojemność powietrzna i wodna, a także odporność na rozwój czynników chorobotwórczych, ten rodzaj podłoża wybierany jest najchętniej do upraw tego typu [14].

Zastosowanie wełny mineralnej jako inertnego podłoża hydroponicznego poprzez optymalizację dostarczanych ilości wody i pożywki w zależności od rośliny pozwala na ich mniejsze zużycie niż w przypadkach upraw glebowych. Zmniejsza to występowanie szkodliwej akumulacji substancji odżywczych w podłożu i jej negatywnego wpływu na

roślinę. W celu pełnego wykorzystania wymienionych właściwości oraz dodatkowego zmniejszania kosztów upraw, dzięki ich usprawnieniu oraz zmniejszeniu zużycia energii, wymagane jest odpowiednie dobranie metody prowadzenia upraw. Wełna mineralna pozwala na zastosowanie wielu wariantów zamkniętego systemu upraw, których głównym kryterium podziału jest sposób rozprowadzenia i doprowadzenia pożywki do podłoża. Przykładem może być DFT - Deep Flow Technique lub NFT - Nutrient Film. W systemie DFT warstwa pożywki o głębokości od 4 do 6 cm, czyli roztwór wody wraz z substancjami odżywczymi, jest dzięki pracy pompy tłoczony przez podłoże, z którego roślina pobiera wymaganą ilość mikro- i makroelementów, a następnie spływa do zbiornika zbiorczego. Natomiast NFT polega na zapewnieniu stałego kontaktu korzenia z cienkim filmem pożywki przy eksponowanej powierzchni korzenia na działanie powietrza [14, 15].

W uprawach hydroponicznych, oprócz odpowiednio dobranego podłoża, metody dozowania pożywki, czasu uprawy, metody uprawy, ważne jest, aby stosowana pożywka uwzględniała potrzeby uprawianej rośliny [10, 16]. Prawidłowo skomponowana pożywka charakteryzuje się odpowiednią zawartością makroelementów w postaci związków: azotu, fosforu, wapnia, siarki, potasu, magnezu oraz mikroelementów: chloru, żelaza, manganu, boru, cynku, miedzi, molibdenu, sodu, seleniu. Najważniejszą rolę w metabolizmie rośliny odgrywają: azot, fosfor, potas, wapń, magnez oraz żelazo [17].

Zawartość makro- i mikroelementów w standardowej pożywce stosowanej w uprawach hydroponicznych [14]

Tabela 1

The content of macro and micronutrients in the standard medium used in hydroponics [14]

Table 1

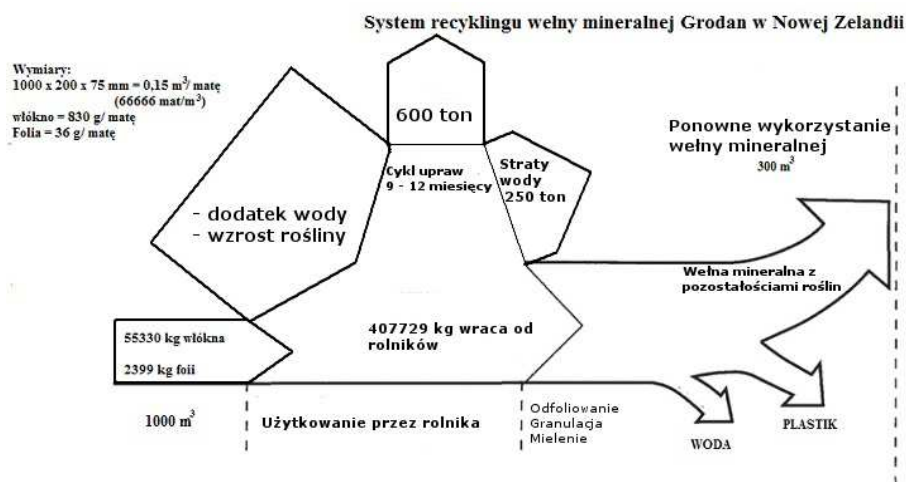
Pierwiastek	Forma przyswajalna	Zawartość w pożywce [mg/dm ³]	Zawartość w pożywce [% mas.]
Makroelementy			
Wapń	Ca ²⁺	40-200	0,004-0,020
Magnez	Mg ²⁺	10-50	0,001-0,005
Azot	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	50-200	0,005-0,020
Fosfor	HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻	5-50	0,0005-0,005
Potas	K ⁺	50-200	0,005-0,020
Siarka	SO ₄ ²⁻	5-50	0,0005-0,005
Mikroelementy			
Bor	H ₃ BO ₃	0,1-0,3	0,0001-0,0003
Miedź	Cu ⁺ , Cu ²⁺	0,001-0,01	0,00001
Żelazo	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	0,5-3	0,0005-0,003
Mangan	Mn ²⁺	0,1-1,0	0,0001-0,001
Molibden	MoO ₄ ²⁻	0,01-0,1	0,00001-0,0001
Cynk	Zn ²⁺	0,01-0,1	0,00001-0,0001

Składowanie odpadowej wełny mineralnej, pomimo iż jest stosunkowo łatwym rozwiązaniem, nie jest sposobem najlepszym. Wzrost zapotrzebowania na żywność zwiększył potrzebę intensyfikowania produkcji rolnej. Uprawy bezglebowe z wykorzystaniem wełny mineralnej jako podłoża umożliwiają uzyskanie z małej powierzchni uprawnej stosunkowo dużych plonów (50 m³, czyli około 3000 mat podłoża z wełny mineralnej pozwala uzyskać zbiór około 350 tysięcy kilogramów pomidorów lub

milion sztuk ogórków) [10]. Wzrost produkcji i rosnące koszty utylizacji skłoniły firmy oraz naukowców do poszukiwania nowych rozwiązań w zakresie utylizacji powstającego odpadu. W wyniku prac pojawiły się nowe metody ich utylizacji:

- wykorzystanie odpadu jako surowca do produkcji wełny mineralnej,
- wykorzystanie jako dodatek do gleb,
- wykorzystanie jako dodatek do podłoży bezglebowych,
- wykorzystanie do produkcji cegieł,
- wykorzystanie do rekultywacji gleb po działalności górniczej,
- wykorzystanie w uprawie grzybów.

Dotychczasowy główny sposób utylizacji, polegający na składowaniu odpadu na wysypisku, jest niezadowalający. Ze względu na niską gęstość odpad ten zajmuje dużo miejsca, zwiększając koszty jego utylizacji. W Wielkiej Brytanii oraz w Holandii wprowadza się metody zawrotu zużytej wełny mineralnej do procesu jej produkcji lub produkcji cegieł [9, 14]. Generuje to pewien przychód dla firmy zajmującej się recyklingiem materiałowym.



Rys. 1. Wykres Sankeya systemu recyklingu odpadowej wełny mineralnej zaproponowanego w Nowej Zelandii [9]

Fig. 1. Sankey diagram of proposed rockwool recycling system for New Zealand [9]

Rysunek 1 prezentuje wykres Sankeya uzyskany w wyniku przeprowadzenia analizy środowiskowej oceny cyklu życia LCA wełny mineralnej. Przedstawia on trzy etapy uznane przez autorów z Nowej Zelandii za kluczowe na drodze recyklingu wełny mineralnej. Pierwszym etapem jest dystrybucja wełny mineralnej, która powinna wiązać się z edukacją rolnika lub hodowcy o konieczności odpowiedniego obchodzenia się z materiałem i jego utylizacją. Podczas użytkowania podłoża wełna mineralna zwiększa swoją masę przez zachowanie pewnej ilości wody i substancji odżywczych. Kolejnym etapem jest przekazanie odpadowej wełny mineralnej do odbiorcy zajmującego się jej wstępnym przygotowaniem do dalszego wykorzystania. Rolnik powinien materiał

wysuszyć oraz wstępnie oczyścić z pozostałości roślin i opakowań z tworzywa sztucznego. Trzeci etap to przekazanie odpadu do miejsca jego przerobu lub ponownego wykorzystania [9].

Stale rosnące ceny substratów do produkcji nawozów oraz ze względu na aspekty środowiskowe konieczne jest poszukiwanie nowych surowców do produkcji nawozów. Dotychczasowe metody utylizacji odpadowej wełny mineralnej stosowanej w uprawach hydroponicznych nie uwzględniają wykorzystania pozostającej w odpadowej wełnie mineralnej pewnej ilości pożywki oraz zawartych w niej cennych substancji mineralnych. Wprowadzenie metody odzyskującej substancje nawożące pomiędzy etapem drugim a trzecim, w przedstawionym na rysunku 1 systemie, pozwoliłoby na stworzenie dodatkowego źródła przychodu i bardziej kompleksową utylizację odpadowej wełny mineralnej wykorzystywanej w uprawach hydroponicznych.

Materialy i metody

Celem wstępnych badań, prezentowanych w tej pracy, było określenie możliwości uzyskania nawozów ciekłych na bazie roztworu powstałego po wypłukaniu wodą pozostałości komponentów pożywki z odpadowej wełny mineralnej, stosowanej w celach ogrodnich. W ramach badań określono wpływ czasu i stosunku fazy ciekłej FC do stałej FS w kontroli wydajności procesu. Do badań wykorzystywano odpadową wełnę mineralną po uprawach hydroponicznych ogórka, pomidora oraz goździka, w postaci mat pochodzących z gospodarstw z terenu powiatu kaliskiego w Wielkopolsce.

Próbki odpadu poprodukcyjnej wełny mineralnej przed procesem ekstrakcji zostały wysuszone w temperaturze 30°C w czasie jednej doby. Suchy i kruchy materiał został rozdrobniony do frakcji o średnicy 0,40 mm. Tak przygotowany materiał poddano analizie na zawartość azotu i fosforu całkowitego. Wykonane analizy zostały przeprowadzone zgodnie z zaleceniami CEN TC 223 WG 4 N31A. Wyniki pomiarów zamieszczono w tabeli 1.

Zawartość fosforu oznaczono metodą spektrofotometryczną z wytworzeniem barwnego kompleksu wanadofosforomolibdenowego. Próbki wełny mineralnej o masie 1 g poddawano mineralizacji w mieszaninie kwasu solnego (12,5 cm³) oraz kwasu azotowego (37,5 cm³) i ogrzewano przez pół godziny od momentu wrzenia. Po mineralizacji roztwór rozcieńczano i pobierano próbkę 10 cm³ do analizy. Absorbancję mierzono w kuwecie kwarcowej o grubości warstwy absorpcyjnej równej 1 cm przy długości fali 430 nm aparatem Jasco V-630 [18].

Zawartość azotu oznaczono zmodyfikowaną metodą Kjeldahla, polegającą na przeprowadzeniu zawartych w próbce form azotu w formę amonową i oznaczeniu w destylacie azotu metodą miareczkową. Próbkę o masie 1 g umieszczono w kolbie Kjeldahla, dodano 4 cm³ kwasu siarkowego, 0,5 g tiosiarczanu sodowego i 1,1 g mieszaniny katalitycznej. Całość ogrzewano w aparacie do mineralizacji azotu przez 2 godziny. Roztwór po schłodzeniu poddawano destylacji i odwrotnemu miareczkowaniu za pomocą NaOH jako titranta [19].

Proces wypłukiwania prowadzono w temperaturze pokojowej w wytrząsarce laboratoryjnej, stosując 5 g rozdrobnionego odpadu wełny mineralnej i założoną ilość wody. Parametry prowadzenia procesu zamieszczono w tabeli 1. Do separacji faz po

procesie ekstrakcji wykorzystano wirówkę laboratoryjną MPW-360 firmy Mechanika Precyzyjna. Zastosowano czas wirowania 10 minut i 2000 obrotów na minutę.

Wyniki

W tabeli 1 przedstawiono zestawienie parametrów procesu wypłukiwania pozostałości pożywki zastosowanej w uprawach hydroponicznych oraz wyniki analiz fosforu i azotu w fazie stałej i ciekłej próbek przed i po procesie ekstrakcji.

Tabela 2

Zestawienie wyników analiz fosforu i azotu w odpadowej wełnie mineralnej oraz w fazie ciekłej uzyskanej w wyniku ekstrakcji substancji odżywczych z wykorzystaniem wody jako ekstrahentu

Table 2

Summary of results of the analysis of phosphorus and nitrogen in mineral wool waste and in the liquid phase obtained from extraction of nutrients using water as an extractant

Odpadowa wełna mineralna	Czas ekstrakcji [h]	Stosunek fazy ciekłej do fazy stałej	Zawartość azotu w odpadowej wełnie mineralnej [% mas.]	Zawartość fosforu w odpadowej wełnie mineralnej [% mas.]	Zawartość azotu w fazie ciekłej po ekstrakcji [% mas.]	Zawartość fosforu w fazie ciekłej po ekstrakcji [% mas.]
Po uprawie pomidora	2	5:1	0,60	4,59	0,048	0,045
		10:1			0,011	0,008
	24	5:1			0,015	0,04
		10:1			0,029	0,02
Po uprawie ogórka	2	5:1	0,57	1,34	0,044	0,009
		10:1			0,013	0,005
	24	5:1			0,035	0,02
		10:1			0,020	0,01
Po uprawie goździka	2	5:1	0,34	2,37	0,013	0,024
		10:1			0,011	0,012
	24	5:1			0,012	0,04
		10:1			0,011	0,02

Analizując otrzymane wyniki, zamieszczone w tabeli 1, można stwierdzić, że największą zawartość azotu w fazie ciekłej po ekstrakcji wodą wykazuje odpadowa wełna po cyklu uprawy pomidora. Najwyższe zawartości azotu otrzymano we wszystkich próbkach fazy ciekłej dla ekstrakcji trwającej 2 godziny przy stosunku fazy ciekłej do fazy stałej równej 5:1.

Wnioski

W zależności od rodzaju upraw w odpadowej wełnie mineralnej pozostają różne ilości użytej do nawożenia roślin pożywki. Wyniki badań wskazują, że ilości te są na tyle duże, że celowe wydaje się ich odzyskanie i powtórne wykorzystanie.

W przedstawionych badaniach wstępnych jako ekstrahentu składników nawozowych użyto wody. Otrzymane zawartości składników pokarmowych wymywanych z odpadowej ogrodniczej wełny mineralnej, w warunkach prowadzenia eksperymentów, są stosunkowo

niskie. Uzasadnione wydaje się być, w celu zwiększenia wydajności, prowadzenie dalszych badań z zastosowaniem jako ekstrahentu wody przy zmianie parametrów procesu ekstrakcji oraz substancji chelatujących.

Podziękowania

Praca finansowana ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w latach 2013-2016 w ramach Projektu Badań Stosowanych o nr PBS1/A9/19/2013.

Literatura

- [1] Borowiec M, Hoffmann K, Hoffmann J. *Przem Chem.* 2010;89(4):312-316.
- [2] Hoffmann J, Radosiński E. *Pol J Chem Technol.* 2007;9(4):8-13. DOI: 10.2478/v10026-007-0080-1.
- [3] Hoffmann K, Skut J, Skiba T, Hoffmann J. *Ecol Chem Eng A.* 2012;19(3):301-309. DOI: 10.2428/ecea.2012.19(03)032.
- [4] Hoffmann J, Hoffmann K. *Przemysł Chem.* 2006;85(8/9):827-830.
- [5] Mikła D, Hoffmann K, Hoffmann J. *Proc ECOpole.* 2008;2(1):227-230.
- [6] Główny Urząd Statystyczny. *Rocznik statystyczny rolnictwa 2011.* Zakład Wydawnictw Statystycznych; 2012.
- [7] Pawlińska A, Komosa A. *Roczn Akad Rol w Poznaniu CCCLVI* 2004:173-180.
- [8] Argo WR, Biernbaum JA. *Hort Sci.* 1995;30(3):535-538.
- [9] Bussel WT, McKennie S. *New Zeal J. Crop Hort.* 2004;32:29-37. DOI: 10.1080/01140671.2004.9514277
- [10] <http://www.grodan.pl>; 2012.
- [11] *Best Available Techniques in the Glass Manufacturing Industry* 2007.
- [12] Novitskii AG, Efremov MV. *Refract Ind Ceramic.* 2006;47(2):121-124. DOI: 10.1007/s11148-006-0069-y.
- [13] Balkevičius V, Christauskas J, Gailius A, Špokauskas A, Siaurys V. *Materials Sci - Poland.* 2007;(25):209-217.
- [14] Raviv M, Lieth JH. *Soilless Culture: Theory and Practice.* Amsterdam: Elsevier; 2008.
- [15] Van Os. *Acta Hort.* 1994;361:194-200.
- [16] ROCKWOOL INTERNATIONAL A/S, Hedehusene, DK: *Method of making particulate material.* WO 2010/149655 A1.
- [17] Marschner C. *J Plant Physiol.* 1996;(148):765-765.
- [18] PN-88/C-87015 *Metody oznaczania fosforanów.*
- [19] PN-EN 13654-1:2002 *Środki poprawiające glebę i podłoża uprawowe - Oznaczanie azotu - Część 1: Modyfikowana metoda Kjeldahla.*

STUDIES ON THE POSSIBILITY OF THE USE OF WATER TO EXTRACTION NITROGEN AND PHOSPHORUS FROM MINERAL WOOL WASTE

Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers, Chemistry Faculty, Wrocław University of Technology

Abstract: This paper presents preliminary results of studies on possibility of production of liquid fertilizer from waste rockwool used in hydroponic cultivation. Rockwool is an inert growing media, used in greenhouses crops. Due to environmental aspects and growing demand on food products hydroponic methods, based on the use of suitable growing media, are getting more widely applied. Nevertheless growing production of vegetables and ornamental plants, using this growing media, is connected with environmental problems connected with waste garden rockwool management. The waste product contains significant amounts of nutrient applied in plants production. Furthermore prices of medium components reached such high level, that method of leaching nutrients by selected extractants and production of a new fertilizer product seems to be an interesting solution. Proposed process of recycling micro- and macronutrients from waste rockwool consist of the following stages: drying at 30°C for 24 h, grinding and sieving to obtain certain particle size fraction (< 0.40 mm), leaching nutrients and phase separation. Water was the extractant of fertilizer components used in presented process. This study included

an influence of time and liquid to solid phase ratio on leaching process. The post-extraction product was separated by centrifugation. The liquid phase was analyzed for nitrogen and phosphorus content. Analytical methods used for determination of physicochemical properties and concentration of fertilizer components were compatible with UE directive. The phosphorus content was analyzed by spectrophotometric method based on formation of yellow complex of vanadate-molybdate reagent with orthophosphate ions, whereas the nitrogen content was analyzed by modified Kjeldahl's method.

Keywords: mineral wool waste, hydroponic cultivation, utilization

Andrzej JAGUŚ¹, Janusz KOZAK¹ i Mariusz SKRZYPIEC¹

WYSTĘPOWANIE METALI ŚLADOWYCH W GLEBACH GÓRSKICH - BADANIA W REJONIE MASYWU MAGURKI WILKOWICKIEJ*

OCCURRENCE OF TRACE METALS IN MOUNTAIN SOILS: A STUDY IN THE MAGURKA WILKOWICKA RANGE

Abstrakt: Występowanie pierwiastków śladowych w środowisku jest ważnym wskaźnikiem zanieczyszczenia antropogenicznego. Badano zawartość metali w glebach terenów górskich, postrzeganych na ogół jako tereny niezanieczyszczone. W 2011 roku pobrano i przeanalizowano 50 próbek glebowych z rejonu Magurki Wilkowskiej, oznaczając pH oraz zawartości: As, Ba, Cr, Sn, Zn, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Pb i Hg. Odczyn określono w granicach pH 3,7-8,8, natomiast stężenia metali były następujące (w ppm): As - do 38,7, Ba - 19,8-265,0, Cr - 13,4-44,9, Sn - do 13,5, Zn - 49,2-1504,0, Cd - do 6,71, Co - do 10,7, Cu - 2,93-54,2, Mo - poniżej 5, Ni - 7,44-30,9, Pb - 14,7-346,0, Hg - 0,041-0,85. Stwierdzono, że stężenia wielu metali przekraczały poziomy uznawane za naturalne. Dodatkowo stężenia As, Zn i Pb nierzadko przekraczały wartości dopuszczalne dla gruntów rolniczych i leśnych, określone w polskich przepisach prawnych. Niektóre metale (np. Co) występowały w większych ilościach w sąsiedztwie terenów zurbanizowanych u podnóża masywu. Z kolei gleby w najwyższej położonych partiach badanego obszaru, zajęte przez łąki górskie, wyróżniało zanieczyszczenie arsenem i ołowiem. Badania wykazały też istnienie zależności pomiędzy stężeniami metali a odczynem gleb. Przykładowo wyższe stężenia rtęci notowano w glebach kwaśnych, a baru w glebach zasadowych.

Słowa kluczowe: tereny górskie, użytkowanie ziemi, zakwaszenie gleb, zanieczyszczenie gleb, metale śladowe

Metale śladowe są składnikiem środowisk glebowych na całym świecie jako pochodna chemizmu skały macierzystej oraz procesów geologicznych i glebotwórczych [1]. Są one zazwyczaj zasorbowane przez cząstki mineralne (np. minerały ilaste, wodorotlenki żelaza) i organiczne (np. związki humusowe), przy czym ich immobilizacja (unieruchomienie) bądź mobilność zależy od wielu czynników [2], między innymi od odczynu gleby. W sytuacji naturalnego pochodzenia ich stężenia są niskie (z wyjątkiem lokalnych koncentracji uwarunkowanych litologicznie) i nie stanowią zagrożenia dla organizmów żywych. Jednak powszechne wpływy antropogenne, zwłaszcza depozycja zanieczyszczeń z atmosfery [3], ale też np. gospodarka nawozowa bądź stosowanie środków ochrony roślin, często prowadzą do niebezpiecznego nagromadzenia tych substancji w glebach. Obecność metali śladowych jest zatem dobrym indykatorem nasilenia oddziaływań antropogenicznych na środowisko glebowe. Monitoring zanieczyszczenia metalami ma duże znaczenie dla bezpieczeństwa ekologicznego, gdyż zanieczyszczenia te wpływają negatywnie na aktywność biologiczną gleb (i co za tym idzie produktywność), a także mogą przedostawać się do tkanek roślin [4]. Koncentrację metali w glebach Polski cechuje duże zróżnicowanie przestrzenne [5], co uzasadnia potrzebę oceny zanieczyszczenia na poziomie lokalnym.

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

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

W przeprowadzonych badaniach analizowano zawartość metali śladowych w glebach górskich masywu Magurki Wilkowieckiej (szczyt sięga 909 m n.p.m.). Masyw ten stanowi zachodni skraj pasma Beskidu Małego [6], w rejonie miasta Bielsko-Biała (rys. 1). Badaniami objęto partie szczytowe masywu oraz jego południowo-zachodnie skłony (rys. 1), opadające ku Bramie Wilkowieckiej (oddzielającej Beskid Mały od Beskidu Śląskiego) i rozlokowanej tam miejscowości Wilkowice. Celem prac było rozpoznanie występowania metali śladowych w glebach górskich, różnie eksponowanych na wpływy antropogenne. Celem była również ocena stopnia ewentualnego zanieczyszczenia gleb metalami w kontekście weryfikacji powszechnego postrzegania obszarów górskich jako niezanieczyszczone.



Rys. 1. Lokalizacja obszaru badań (zaznaczono jako czworobok). Źródło: Google Earth

Fig. 1. Location of the study area (marked as a tetragon). Source: Google Earth

Metody

Na badanym obszarze pobrano 50 próbek glebowych (z głębokości do 10 cm) o masie 200-300 g, które umieszczono w bawełnianych workach. Miejsca pobrania dobrano tak, aby cechowało je zróżnicowanie wysokościowe (od partii szczytowych oddalonych od terenów zurbanizowanych do zagospodarowanego podnóża masywu) oraz użytkowe (grunty leśne, łąkowe, orne, nieużytki itp.). Próbki, po przetransportowaniu do laboratorium, wysuszone do stanu powietrzno suchego, następnie usunięto z nich części przeszkadzające (np. szkło, kamienie, korzenie), zhomogenizowano w moździerzu agatowym oraz przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm, zgodnie z metodyką

państwowego monitoringu środowiska [5]. Tak przygotowany materiał poddano analizom na odczyn oraz zawartość 12 metali śladowych (As, Ba, Cr, Sn, Zn, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Hg), wymienionych w rozporządzeniu ministra środowiska, określającym standardy jakości gleby [7].

Odczyn próbek glebowych oznaczono w wodzie destylowanej (kwasowość czynna) według następującej procedury: 1) zalanie 10 g gleby 50 cm³ wody destylowanej; 2) wytrząsanie przez 5 minut; 3) pozostawienie próbek na 20 godzin; 4) wytrząsanie przed pomiarem; 5) pomiar elektrometryczny pH-metrem firmy VWR.

Do oznaczenia zawartości 11 metali (metoda nie obejmuje rtęci) z każdej próbki odważono po 0,5 g materiału. Został on zalany 12 cm³ wody królewskiej w specjalnej tubie teflonowej (równolegle przygotowano próbkę zerową z certyfikowanym materiałem odniesienia). Materiał w tubach mineralizowano w rotorze mineralizatora mikrofalowego Mars firmy CEM. Po mineralizacji zawartość tub przeniesiono do pojemników plastikowych i uzupełniono wodą destylowaną do objętości 50 cm³. Końcowego oznaczenia dokonano metodą atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie (ICP-OES) z wykorzystaniem spektrometru firmy VARIAN.

Oznaczenie zawartości rtęci przeprowadzono, wykorzystując analizator Ra-915+ (spektrometr absorpcji atomowej) firmy LUMEX. W przypadku próbek glebowych do analizatora stosowano przystawkę RP-91C, w której następuje piroliza, polegająca na termicznym uwolnieniu rtęci ze stanu związanego do atomowego. Spaliny z uwolnionymi atomami rtęci są poddawane spektroskopii zeemanowskiej w urządzeniu podstawowym. Zgodnie z procedurą, równolegle z próbkami gleby przeanalizowano próbkę zerową z oczyszczonym i wyprażonym piaskiem morskim.

Wyniki i dyskusja

Wszystkie oznaczane metale zalicza się do grupy tzw. pierwiastków cyklicznych. Są one zdolne do różnorodnych i odwracalnych reakcji chemicznych - dają wielokrotnie te same charakterystyczne związki [8]. W badanych próbkach glebowych występowały w zróżnicowanych ilościach - zawartość niektórych sięgała kilkuset ppm i więcej, a niektórych nie przekraczała kilku ppm. Mimo takiej rozpiętości stężeń, każdy z nich powinien być postrzegany w kategoriach substancji niebezpiecznej toksykologicznie, a zwłaszcza te, które nie pełnią żadnych funkcji fizjologicznych, czyli arsen, kadm, ołów i rtęć [5].

Arsen (As) zarejestrowano w stężeniach do 38,7 ppm (średnio 13,7 ppm), przy czym w 3 przypadkach nie był wykrywalny (poniżej 5 ppm). Jego przeciętne zawartości w glebach różnych krajów określa się na 0,2-16,0 ppm [8], natomiast w Polsce stężenie dopuszczalne na terenach pozaprzemysłowych wynosi 20 ppm [7]. Próg ten był przekroczony w 9 spośród 50 analizowanych próbek. Stężenia ponadnormatywne występowały wbrew przewidywaniom nie w rejonie Wilkowic, lecz w najwyższych partiach badanego obszaru, tj. w strefie wierzchowinowej masywu Magurki Wilkowickiej. Dotyczyło to gleb zajętych przez górskie użytki zielone, a więc bardziej ekspozowanych na depozycję atmosferyczną w porównaniu do gleb terenów leśnych.

Bar (Ba) jest traktowany jako zanieczyszczenie, gdy występuje w glebie (na terenach pozaprzemysłowych) w stężeniu ponad 200 ppm [7]. Na badanym obszarze tylko w jednej

próbkę stwierdzono takie przekroczenie (w 4 próbkach występowało powyżej 100 ppm baru). Zakres stężeń baru wynosił od 19,8 do 265 ppm - średnio występował on w ilości 70,1 ppm. W partiach wierzchwinowych masywu stężenia raczej nie przekraczały 50 ppm, zaś wartości maksymalne były charakterystyczne dla podnóży, tj. gleb terenów zabudowanych.

Chrom (Cr) występował w ilościach od 13,4 do 44,9 ppm (średnio 24,4 ppm), które odpowiadają warunkom naturalnym [7, 8]. W rozkładzie przestrzennym nie stwierdzono prawidłowości w występowaniu chromu. Najwyższe stężenia zarejestrowano co prawda w części centralnej badanego obszaru, lecz nie korespondowały z określoną formą zagospodarowania gruntów.

Cyna (Sn), podobnie jak chrom, występowała w ilościach identyfikujących glebę jako niezanieczyszczoną [7]. W ponad 80% próbek nie została wykryta w zastosowanej metodzie (poniżej 5 ppm), a stężenie maksymalne wynosiło 13,5 ppm. Próbkę, w których określono zawartość cyny, pochodziły ze strefy wierzchwinowej masywu górskiego, zarówno z siedlisk leśnych, jak i darniowych.

Cynk (Zn) jest pierwiastkiem bardzo mobilnym w środowisku glebowym, choć bywa zakumulowany w warstwach powierzchniowych ze względu na tworzenie dość trwałych połączeń z substancją organiczną. Średnia zawartość Zn w glebach różnych krajów mieści się w granicach 30-125 ppm [8]. Według kryteriów Instytutu Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa PIB w Puławach, gleby niezanieczyszczone zawierają do 100 ppm tego metalu [5]. Na badanym obszarze cynk występował w średniej ilości 159,9 ppm (w zakresie od 49,2 do 1504 ppm), przy czym ponad 100 ppm dotyczyło 40% próbek. Przekroczenie stężenia 300 ppm, jako dopuszczalnego w glebach terenów pozaprzemysłowych [7], wystąpiło w 5 przypadkach. Zawartości ponadnormatywne były charakterystyczne dla terenów sąsiadujących z zabudową, a zatem wynikały najpewniej z depozycji pyłów metalonośnych.

Kadm (Cd) w glebach niezanieczyszczonych występuje - według IUNG - w ilości poniżej 1 ppm [5], tymczasem przekroczenie tej wartości stwierdzono w 22% próbek. Maksymalnie oznaczono 6,71 ppm, przy czym z drugiej strony w 36% próbek nie udało się oznaczyć tego metalu (stężenia poniżej 0,25 ppm). Według standardów ministerialnych [7], gleby badanego obszaru nie zawierały ponadnormatywnych ilości kadmu z wyjątkiem jednej próbki. Jest to korzystne z uwagi na bardzo łatwe pobieranie Cd z gleby przez rośliny i jego kumulowanie w tkankach na wszystkich poziomach troficznych [9].

Kobalt (Co), podobnie jak kadm, jest łatwo pobierany z gleby przez rośliny, przy czym zawartości nietoksyczne dla roślin mogą być niebezpieczne dla zwierząt i ludzi [10]. Stężenie dopuszczalne na terenach pozaprzemysłowych określono na 20 ppm [7]. Na badanym obszarze w blisko połowie próbek kobalt występował poniżej granicy wykrywalności, tj. poniżej 5 ppm. Maksymalnie oznaczono 10,7 ppm kobaltu (średnio w glebach świata jest obecny w ilości 8 ppm). Wartości najwyższe były rejestrowane w rejonie miejscowości Wilkowice, jednak nie stanowiły o zanieczyszczeniu gleb.

Miedź (Cu) w warunkach naturalnych występuje w glebach w stężeniu do 40 ppm [5], natomiast na gruntach terenów pozaprzemysłowych dopuszcza się stężenie 150 ppm [7]. W badaniach metal ten występował średnio w ilości 18,3 ppm. Próg 40 ppm został przekroczony tylko w przypadku 4 próbek (lokalizacja stanowisk u podnóża masywu) - maksymalnie oznaczono 54,2 ppm. Zarejestrowane stężenia odpowiadające warunkom

naturalnym są bezpieczne pod względem toksykologicznym. W takich warunkach miedź pełni pozytywne znaczenie dla metabolizmu roślin, biorąc udział w regulacji procesów generatywnych, fotosyntezy i oddychania.

Molibden (Mo) nie został wykryty w próbkach glebowych - jego ewentualna obecność nie przekraczała progu oznaczalności w zastosowanej metodzie, czyli 5 ppm. W związku z tym nie stwierdzono zanieczyszczenia tym metalem, które jest identyfikowane przy stężeniach powyżej 10 ppm [7].

Nikiel (Ni) zarejestrowano w próbkach glebowych w stężeniach od 7,4 do 30,9 ppm ze średnią 15,1 ppm. Takie stężenia odpowiadały zawartościom naturalnym (poniżej 50 ppm) [5] i jednocześnie dopuszczalnym w glebach terenów pozaprzemysłowych (poniżej 100 ppm) [7]. W badaniach wyższe stężenia były związane ze stanowiskami w rejonie miejscowości Wilkowice, co świadczy o pewnym wpływie antropogennym. Stężenia ponadnormatywne są spotykane zwykle jednak na terenach przemysłowych, zwłaszcza związanych z hutnictwem [8].

Ołów (Pb) słabo migruje w środowisku glebowym, stąd też w warunkach naturalnych koncentruje się raczej w poziomach związanych ze skałą macierzystą. Jako tło geochemiczne ołowiu podaje się najczęściej zawartości 25-40 ppm [8]. Nagromadzenie ołowiu w poziomach powierzchniowych jest związane z antropopresją. Efekt ten zaobserwowano w przeprowadzonych badaniach, oznaczając ołów w stężeniach od 14,7 do 346 ppm (średnio 105 ppm). W 36% próbek stężenia przekraczały zawartość dopuszczalną dla gleb terenów pozaprzemysłowych (100 ppm) [7], a w 64% zawartość uznawaną za naturalną (70 ppm) [5]. Przekroczenia były rejestrowane głównie na stanowiskach górskich użytków zielonych w najwyższych partiach masywu. Zagrożenie przedostania się ołowiu do łańcucha troficznego w ekosystemach darniowych jest jednak niewielkie, bowiem metal ten koncentruje się w korzeniach roślin (niebezpieczeństwo dotyczy głównie warzyw korzeniowych).

Rtęć (Hg) jest metalem szczególnie toksycznym, gromadzącym się w glebach (zwłaszcza w materii organicznej) i organizmach żywych [11]. Jej dopuszczalną zawartość w glebach terenów pozaprzemysłowych określono na 2 ppm [7], natomiast za naturalną zawartość przyjmuje się zakres 0,05-0,3 ppm [8]. W badanych próbkach oznaczono od 0,04 do 0,85 ppm tego metalu (średnia wyniosła 0,19 ppm). Nie stwierdzono prawidłowości w rozkładzie przestrzennym stężeń.

Dane literaturowe wskazują [8, 12], że występowanie w środowisku glebowym metali śladowych jest w dużej mierze uzależnione od odczynu gleby. Określony odczyn może bowiem sprzyjać gromadzeniu się metalu bądź jego asymilacji lub migracji poza profil glebowy. Generalnie, wraz ze wzrostem zakwaszenia wzrasta mobilność wielu metali (np. As, Zn, Cd, Co, Ni) oraz intensywność pobierania przez rośliny (np. Ba, Cr^{3+} , Zn, Cd, Cu). Odczyn większości badanych próbek (58% przypadków) był niestety bardzo kwaśny, co świadczy o zagrożeniu toksykologicznym w sytuacji występowania ponadnaturalnych stężeń metali. Zróżnicowanie odczynu gleb w przeprowadzonych badaniach wyrażał duży zakres wartości pH - od 3,7 na wierzchowinie masywu do 8,8 w rejonie jego podnóża. Skłoniło to do zestawienia zawartości metali w zależności od klasyfikacji kwasowości gleb [13] (tab. 1).

Zestawienie pozwala zauważyć, że: 1) arsen występował w większych stężeniach w glebach bardzo kwaśnych i kwaśnych; 2) największa koncentracja baru była

charakterystyczna dla gleb alkalicznych; 3) różnemu odczynowi gleb nie odpowiadało zróżnicowanie stężeń chromu; 4) koncentracja cynku była najmniejsza przy odczynie bardzo kwaśnym i stosunkowo wysoka przy odczynie obojętnym i alkalicznym (wysokie, średnie stężenie dla odczynu kwaśnego jest dyskusyjne ze względu na wystąpienie bardzo dużego, jednorazowego maksimum); 5) więcej miedzi było obecne w glebach obojętnych i alkalicznych; 6) zawartość niklu nieco rosła wraz ze wzrostem pH; 7) największe ilości ołowiu występowały w glebach bardzo kwaśnych; 8) zawartość rtęci wyraźnie obniżała się przy wzroście alkalizacji. Próba sformułowania spostrzeżeń dotyczących występowania cyny, kadmu, kobaltu i molibdenu przy różnym odczynie jest trudna ze względu na częsty brak ich wykrywalności w próbkach.

Tabela 1

Średnie zawartości metali śladowych [ppm] w glebach przy różnym odczynie

Table 1

Mean concentrations [ppm] of trace metals in soils with different pH

Klasa odczynu gleby [13]	pH w H ₂ O [13]	As	Ba	Cr	Zn
bardzo kwaśny	≤ 5,0	17,7	54,8	24,2	81,0
kwaśny	5,1-6,0	8,3	95,8	26,4	358,5
lekko kwaśny	6,1-6,7	6,6	70,2	20,7	137,9
obojętny	6,8-7,4	6,7	97,4	26,2	314,7
alkaliczny	≥ 7,5	6,7	127,0	23,9	238,5
		Cu	Ni	Pb	Hg
bardzo kwaśny	≤ 5,0	15,6	12,3	129,0	0,23
kwaśny	5,1-6,0	17,4	19,2	79,7	0,21
lekko kwaśny	6,1-6,7	9,6	15,4	43,7	0,10
obojętny	6,8-7,4	34,7	21,9	81,6	0,09
alkaliczny	≥ 7,5	34,6	21,2	58,3	0,08

Wnioski

1. Środowisko glebowe obszarów górskich południowej Polski może być zanieczyszczone niektórymi metalami śladowymi, czego dowiodły badania w rejonie masywu Magurki Wilkowieckiej.
2. Zanieczyszczenie metalami występuje zarówno w partiach wierzchowinowych na odkrytych terenach darniowych (zwłaszcza arsenem i ołowiem), jak i u podnóży masywu, w sąsiedztwie terenów zurbanizowanych (zwłaszcza cynkiem).
3. Wpływ infrastruktury komunalno-transportowej na koncentrację niektórych metali (baru, kobaltu, miedzi, niklu) jest widoczny, mimo że występują one w stężeniach nieidentyfikowanych jako zanieczyszczenie.
4. Stężenia wielu metali śladowych (np. arsenu, baru, rtęci) są zróżnicowane w glebach o różnym odczynie.
5. Gleby terenów górskich są na ogół zakwaszone, co należy traktować jako czynnik sprzyjający przenikaniu wielu metali do łańcucha pokarmowego.

Literatura

- [1] Baran S, Turski R. Degradacja, ochrona i rekultywacja gleb. Lublin: Wyd AR w Lublinie; 1996.
- [2] Dube A, Zbytniewski R, Kowalkowski T, Cukrowska E, Buszewski B. Adsorption and migration of heavy metals in soil. Pol J Environ Stud. 2001;10(1):1-10.

- [3] 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.
- [4] Wyszowska J, Kucharski J. Właściwości biochemiczne i fizykochemiczne gleby zanieczyszczonej metalami ciężkimi. *Zesz Probl Post Nauk Roln*. 2003;492:435-442.
- [5] Siebielec G, Smreczak B, Klimkowicz-Pawlas A, Maliszewska-Kordybach B, Terelak H, Koza P, et al. Monitoring chemizmu gleb ornych w Polsce w latach 2010-2012 (raport końcowy). Puławy: Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa PIB; 2012.
- [6] Kondracki J. Geografia regionalna Polski. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1998.
- [7] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. *DzU* 2002, Nr 165, poz. 1359.
- [8] Kabata-Pendias A, Pendias H. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1999.
- [9] 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.
- [10] Chaney RL, Oliver DP. Sources, potential adverse effects and remediation of agricultural soil contaminants. In: *Contaminants and the soil environment in the Australasia-Pacific Region: proceedings of the conference in Adelaide*. Naidu R, Kookana RS, Oliver DP, Rogers S, McLaughlin MJ, editors. Dordrecht-Boston: Kluwer Academic; 1996:323-359.
- [11] Carrasco-Gil S, Siebner H, LeDuc DL, Webb SM, Millán R, Andrews JC, et al. Mercury localization and speciation in plants grown hydroponically or in a natural environment. *Environ Sci Technol*. 2013;47(7):3082-3090. DOI: 10.1021/es303310t.
- [12] Ociepa E, Ociepa-Kubicka A, Okoniewska E, Lach J. Immobilizacja cynku i kadmu w glebach w wyniku stosowania substratów odpadowych. *Rocznik Ochrona Środowiska/Annual Set The Environment Protection*. 2013;15:1772-1786.
- [13] Kowalik S. Zagadnienia z gleboznawstwa dla studentów inżynierii środowiska. Skrypt nr 1654. Kraków: Akademia Górniczo-Hutnicza; 2004.

OCCURRENCE OF TRACE METALS IN MOUNTAIN SOILS: A STUDY IN THE MAGURKA WILKOWICKA RANGE

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

Abstract: Occurrence of trace elements in soils is an important indicator of anthropogenic pollution. The research concerned concentrations of trace metals in soils of mountainous regions, generally considered as non-contaminated areas. In 2011, 50 soil samples were taken from the Magurka Wilkowicka area and analyzed by determining their pH and concentrations of As, Ba, Cr, Sn, Zn, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Pb and Hg. The values of pH ranged between 3.7 and 8.8, and concentrations of metals were as follows [ppm]: As - up to 38.7, Ba - 19.8-265.0, Cr - 13.4-44.9, Sn - up to 13.5, Zn - 49.2-1504.0, Cd - up to 6.71, Co - up to 10.7, Cu - 2.93-54.2, Mo - under 5, Ni - 7.44-30.9, Pb - 14.7-346.0, Hg - 0.041-0.85. It was reported that concentrations of many metals exceeded levels which are considered natural. Furthermore, concentrations of As, Zn and Pb frequently exceeded permitted limits for agricultural and forest grounds, set forth in Polish regulations. Some metals (*eg* Co) occurred in higher concentrations near urbanized areas at the foothills of the range. Whereas soils in the highest sections of the research areas, with mountain meadows, were characterized by contamination with arsenic and lead. The research also proved correlation between concentrations of metals and pH of soils. For instance, higher concentrations of mercury were reported in acid soils, while barium - in alkaline soils.

Keywords: mountain areas, land use, soils acidification, soils pollution, trace metals

Katarzyna M. JAROMIN-GLEŃ¹ i Grzegorz ŁAGÓD¹

OCENA PRACY LABORATORYJNEGO REAKTORA TYPU SBR NA TLE ZAŁOŻEŃ PROJEKTOWYCH*

PERFORMANCE EVALUATION OF THE LABORATORY SCALE SBR ON THE BACKGROUND OF PROJECT ASSUMPTIONS

Abstrakt: Przedstawiono wyniki badań prowadzonych z wykorzystaniem reaktora typu SBR w skali laboratoryjnej, który pracował w cyklu 12-godzinny. Eksperyment prowadzony był w stałych warunkach temperaturowych, dzięki umieszczeniu komory reaktora w łaźni stabilizowanej termicznie - przy stałej temperaturze 20°C. Artykuł przedstawia wyniki badań uzyskanych podczas próbnego rozruchu reaktora typu SBR (o całkowitej objętości 10 dm³) wraz z jego danymi technologicznymi. Wyniki zestawiono także z założeniami projektowymi oraz odniesiono do regulacji prawnych dotyczących efektów oczyszczania ścieków komunalnych. Ponadto niniejsze opracowanie porusza problem wpływu obciążenia suchej masy osadu ładunkiem zanieczyszczeń na sprawność procesu oczyszczania ścieków i jednocześnie przedstawia zauważone korelacje występujące pomiędzy skutecznością redukcji poziomu poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń (ChZT, zawiesina ogólna, fosfor ogólny, azot ogólny, ogólny węgiel organiczny).

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

Wstęp

Sekwencyjne reaktory porcjowe (SBR - ang. *Sequence Batch Reactor*) są odmianą technologii oczyszczania ścieków z wykorzystaniem osadu czynnego. Technologia oczyszczania ścieków z wykorzystaniem reaktorów okresowego działania znana jest od lat dwudziestych XX wieku. Zastosowanie praktyczne tego rozwiązania rozpowszechniło się głównie w Europie, Chinach oraz w Stanach Zjednoczonych i służy do oczyszczania ścieków przemysłowych oraz komunalnych, w szczególności w obszarach charakteryzujących się niskim lub zmiennym przepływem ścieków. Stąd też klasyczne rozwiązania oraz modyfikacje technologii SBR znajdują powszechne zastosowanie w mniejszych gminach wiejskich, ośrodkach wypoczynkowych, koszarach i kasynach wojskowych oraz wielu gałęziach przemysłu, np.: mleczarskim, celulozowym i papierniczym, garbarskim i tekstylnym [1-4]. W reaktorze SBR nie trzeba stosować w ciągu technicznym urządzeń do recyrkulacji wewnętrznej i zewnętrznej oraz osadników wtórnych, zwykle nie stosuje się również osadników wstępnych. Konstrukcje tego typu zajmują mało miejsca i cechują się obniżonymi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi [5]. W związku z wymienionymi powyżej zaletami reaktory SBR służą powszechnie do badań modelowych z wykorzystaniem zarówno ścieków rzeczywistych, jak i sztucznych (syntetycznych) czy kombinacji mieszanin (ścieki rzeczywiste z dodatkiem odcieków ze składowisk odpadów lub wód z obróbki osadów) [6-9].

Reaktory SBR mogą być zaprojektowane i eksploatowane w taki sposób, aby zapewnić zespolone usuwanie związków węgla, azotu i fosforu. Proces oczyszczania realizowany

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

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

w układach typu SBR charakteryzuje się tym, że wszystkie główne etapy zachodzą w tym samym zbiorniku (komorze bioreakcji) w porządku sekwencyjnym. Eksploatacja SBR polega na zasadzie następujących kolejno po sobie operacji technologicznych (faz): napełnienia, reakcji, sedymentacji, dekantacji oraz ewentualnej fazy martwej. Fazy te mogą być odpowiednio modyfikowane dla różnych aplikacji operacyjnych [10-12].

Podczas rozruchu reaktora laboratoryjnego zwykle stosowane jest zaszczepienie komory osadem czynnym pobranym z pobliskiej oczyszczalni ścieków. W przypadku poboru osadu czynnego w postaci zagęszczonej odpływającej z osadnika wtórnego jako wody nadosadowe wykorzystać można ścieki oczyszczone odprowadzane do odbiornika. Alternatywnym rozwiązaniem może być pobranie odpowiedniej ilości osadu wraz z oczyszczanymi ściekami z komory nityfikacji, gdyż mieszanina taka charakteryzuje się stosunkowo niewielkim ładunkiem zanieczyszczeń oraz zapewnia obecność azotanów do procesu denitryfikacji na początku kolejnego cyklu pracy reaktora SBR. Ostatnim elementem operacji rozruchu bioreaktora jest wprowadzenie do komory takiej ilości ścieków surowych, która będzie odpowiadała stałemu obciążeniu hydraulicznemu komory w planowanych cyklach pracy [11, 13].

Materiał i metody

Materiałem wykorzystywanym do badań były ścieki oczyszczone w laboratoryjnym reaktorze typu SBR oraz osad czynny pełniący tam rolę czynnika procesowego. Dodatkowo analizowany był osad czynny służący zaszczepieniu układu laboratoryjnego oraz ścieki po mechanicznym oczyszczeniu pobierane z komunalnej oczyszczalni ścieków „Hajdów” w Lublinie. Wyniki analiz ścieków podczyszczonych mechanicznie wprowadzanych do instalacji laboratoryjnej stanowiły punkt odniesienia i pozwoliły określić stopień redukcji poziomu zanieczyszczeń oraz sprawność analizowanego układu oczyszczającego.

Na pełne stanowisko laboratoryjne do prowadzenia procesu oczyszczania ścieków osadem czynnym w technologii porcjowej (SBR) składają się następujące elementy:

- komory reaktora,
- system mieszania: mieszadła mechaniczne, silniki elektryczne,
- system napowietrzania: dmuchawy membranowe, przewody, dyfuzory,
- system stabilizacji temperatury.

Na potrzeby laboratoryjnego układu jako komorę reaktora zastosowano szklany pojemnik z wylewem o całkowitej objętości 10 dm^3 z oznaczoną skalą do 8 dm^3 . Pojemnik ma całkowitą wysokość $h = 0,35 \text{ m}$ oraz średnicę wewnętrzną $d = 0,21 \text{ m}$.

Układ mieszający stanowi jedno mieszadło zbudowane z dwóch łopatek, umieszczone centrycznie w osi komory, wmontowane przy dnie komory tuż nad dyfuzorem. Mieszadła wykonane są ze stali kwasoodpornej i poruszane są przez silnik elektryczny typu wolnoobrotowego z wbudowanym reduktorem i możliwością płynnej regulacji prędkości.

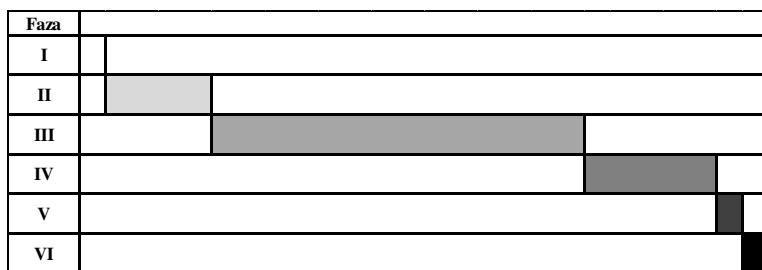
System napowietrzania obsługuje dmuchawa membranowa działająca na zasadzie tworzenia zmiennego pola elektromagnetycznego wywołującego posuwisto-zwrotny ruch pręta z magnesami i wprawia w ruch układ zaworów ssąco-tłoczących powietrze. Powietrze prowadzone jest z dmuchawy za pomocą przewodów z tworzywa sztucznego do dyfuzorów dyskowych typu średniopęcherzykowego. Strumień powietrza wprowadzany do komory

kontrolowano za pomocą rotametu z zaworem iglicowym pozwalającym na płynną regulację.

Stałą temperaturę w układzie zapewniał stabilizator temperatury, który został zaprogramowany na 20°C, działający z dokładnością $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Komora reaktora zanurzona była w łaźni wodnej, izolowanej za pomocą wełny mineralnej w celu łatwiejszego i energooszczędnego utrzymania zadanej wartości temperatury.

Rozruch reaktora polegał na umieszczeniu w komorze 3 dm³ osadu czynnego (pobranego z kanału recyrkulatu), zalaniu go do objętością 5,5 dm³ ściekami po oczyszczaniu biologicznym, pobranymi na wylocie z osadnika wtórnego, oraz uzupełnieniu do 8 dm³ surowymi ściekami pobranymi z osadnika wstępnego (po oczyszczaniu mechanicznym). W celu wstępnej oceny pracy reaktora ustalono obciążenie hydrauliczne komory na poziomie 5 dm³/d, dlatego przy 12-godzinnym cyklu pracy w fazie dekantacji odprowadzano 2,5 dm³ ścieków oczyszczonych, a w fazie napełniania do komory wprowadzano 2,5 dm³ ścieków surowych. Efekt próbnego rozruchu obserwowany był w ciągu 17 kolejnych cykli pracy reaktora [14]. Podczas ustalania harmonogramu pracy reaktora SBR korzystano z następujących źródeł literaturowych: [10, 15].

Cykl składał się z sześciu następujących po sobie faz (rys. 1): I - napełniania (30 minut - 4% całkowitego czasu cyklu (CCC)), II - mieszania (120 minut - 16,5% CCC), III - napowietrzania (420 minut - 58% CCC), IV - sedymentacji (90 minut - 13,5% CCC), V - dekantacji (30 minut - 4% CCC) oraz VI - faza martwa (30 minut - 4% CCC). Podczas fazy martwej pobierane były próbki osadu i oczyszczonych ścieków do analizy, zaś sam bioreaktor przygotowywany był do kolejnego cyklu pracy. W związku z powyższym badania efektów oczyszczania prowadzono dwa razy na dobę [14].



Rys. 1. Harmonogram pracy reaktora typu SBR

Fig. 1. The agenda of SBR reactor cycle work

Założony proces oczyszczania w bioreaktorze uwzględniał jednocześnie usuwanie związków węgla, azotu i fosforu, dlatego za kluczową fazę uznano napowietrzanie, warunkujące zapewnienie wymaganych warunków do prowadzenia procesów nityfikacji i defosfatacji. Podczas fazy napowietrzania stężenie tlenu rozpuszczonego utrzymywano na średnim poziomie 2 mg O₂/dm³.

Podstawę do wskazania zakresu prowadzonych badań stanowiły normy prawne określające najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników lub minimalne procenty redukcji zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do środowiska [16]. Wśród regulowanych wskaźników mierzono: chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT), zawiesinę ogólną,

fosfor ogólny ($P_{og.}$), azot ogólny ($N_{og.}$). Dodatkowo obserwowano wartości ogólnego węgla organicznego (OWO) oraz wskaźniki fizyczne, takie jak stężenie tlenu rozpuszczonego, odczyn pH oraz zawartość suchej masy w osadzie. Na podstawie uzyskanych wartości stężeń zanieczyszczeń w dopływie i odpływie z komory SBR-a obliczono sprawności oczyszczania ścieków w każdym cyklu.

Pomiary stężeń ChZT, zawiesiny ogólnej, fosforu ogólnego oraz azotu ogólnego w ściekach przeprowadzono za pomocą spektrofotometru HACH DR3900 firmy HACH-Lange. Badania wykonywano zgodnie z instrukcją do testów kuwetowych podaną przez producenta. Określenie stężenia OWO wykonano z wykorzystaniem automatycznego analizatora węgla TOC-5050A firmy SHIMADZU współpracującego z dedykowanym modulem wspomagającym: ASI 5000A Autosampler.

Na podstawie uzyskanych wyników dokonano obliczeń sprawności oczyszczania ścieków za pomocą laboratoryjnego reaktora SBR zgodnie ze wzorem:

$$\eta_{usn.} = \frac{S^{dopl.} - S^{odpl.}}{S^{dopl.}} \cdot 100\% \quad [\%] \quad (1)$$

gdzie: $\eta_{usn.}$ - sprawność usuwania wskaźnika zanieczyszczeń [%], $S^{dopl.}$ - stężenie w dopływie do reaktora [mg/dm^3], $S^{odpl.}$ - stężenie w odpływie z reaktora [mg/dm^3].

Kolejno, znając wartość suchej masy osadu [17], przeprowadzono obliczenia obciążenia osadu czynnego według wzoru:

$$A = \frac{Q_{SBR} \cdot ChZT_{dopl.}}{n \cdot V_{RP} \cdot Z_{RP}} \cdot \frac{t_R}{t_C} \quad [kg \text{ ChZT/kg s.m. cykl}] \quad (2)$$

gdzie: A - obciążenie [$kg \text{ ChZT/kg s.m. cykl}$], Q_{SBR} - objętość ścieków [$m^3/cykl$], $ChZT_{dopl.}$ - ładunek w dopływie do reaktora [$kg \text{ ChZT/cykl}$], t_R - czas fazy reakcji [h], t_C - czas całego cyklu [h], $n \cdot V_{RP}$ - pojemność reaktorów [m^3], Z_{RP} - stężenie osadu czynnego [$kg \text{ s.m./m}^3$].

Analizę statystyczną uzyskanych wyników, obejmującą ocenę korelacji wartości sprawności oraz obciążenia suchej masy osadu ładunkiem zanieczyszczeń, wykonano za pomocą programu Statistica PL.

Wyniki i dyskusja

Tabela 1 zawiera zestawienie sprawności obliczonych na podstawie zbadanych wartości wskaźników zanieczyszczeń wraz ze sprawnością założoną w projekcie oraz wymaganą przez rozporządzenie ministra środowiska [16]. W tabeli 1 wyróżniono kolorem szarym sprawności spełniające założenia projektowe i jednocześnie wymogi prawne, sprawności nieuwzględniane w projekcie oznaczono jako „-”, sprawności nielimitowane prze RMS oznaczono jako „*”.

Analiza zestawienia z tabeli 1, obejmującego wartości sprawności usuwania zanieczyszczeń zawartych w ściekach miejskich, pokazuje, iż proces oczyszczania w komorze reaktora SBR przy 12-godzinny harmonogramie pracy można określić jako wysokosprawny. Odnotowano osiągnięcie wymaganych sprawności oczyszczania zarówno w stosunku do założeń projektowych, jak również wymagań prawnych dla większości analizowanych wskaźników zanieczyszczeń. Jedynie w przypadku azotu ogólnego nie

spełniono powyższych warunków. Można przyjąć, iż niska sprawność usuwania N_{og} wynika z niewystarczającej ilości dostępnego węgla organicznego niezbędnego w tym procesie, jak również ze zbyt krótkiego czasu mieszania mechanicznego, podczas którego zachodzi proces denitryfikacji. Określenie, która z przyczyn ma większy wpływ na niezadowalającą efektywność usuwania ze ścieków związków azotu, wymaga dalszych badań, np. dodatku zewnętrznego źródła węgla organicznego lub/ oraz wydłużanie czasu mieszania (fazy denitryfikacji). Analizowane wartości OWO nie są limitowane w obowiązujących aktach prawnych i nie były uwzględniane na etapie projektowym.

Tabela 1

Wartości sprawności

Table 1

Efficiency values

Wskaźnik	Sprawność [%]				
	Maksymalna	Minimalna	Średnia	Projektowana	Rozporządzenie ministra środowiska
ChZT	97	85	93	90	75
Zawiesina ogólna	99	50	92	-	90
P_{og}	98	17	93	90	90
N_{og}	78	59	67	88	85
OWO	100	46	91	-	*

Tabela 2 zawiera zestawienie współczynników korelacji dla analizowanych wskaźników zanieczyszczeń ścieków. Kolorem szarym zaznaczono w niej współczynniki korelacji uznane za istotne statystycznie oraz wyróżniono korelacje silne.

Tabela 2

Współczynniki korelacji

Table 2

Correlation coefficients

Zmienna	Obciążenie [kg ChZT/ kg s.m. cykl]	ChZT [%]	Zawiesina ogólna [%]	P_{og} [%]	N_{og} [%]	OWO [%]
Obciążenie s.m.	1,000	0,426	-0,240	0,519	0,001	-0,512
ChZT	0,426	1,000	0,367	0,264	0,206	-0,325
Zawiesina ogólna	-0,240	0,367	1,000	-0,091	0,148	-0,152
P_{og}	0,519	0,264	-0,091	1,000	0,325	-0,929
N_{og}	0,001	0,206	0,148	0,325	1,000	-0,187
OWO	-0,512	-0,325	-0,152	-0,929	-0,187	1,000

Najwyższe istotne związki pomiędzy testowanymi grupami, sięgające $R = -0,929$ (korelacja może zostać uznana za silną), zaobserwowano dla sprawności usuwania fosforu ogólnego i OWO, należy zauważyć, iż jest to zależność o przebiegu odwrotnym, co oznacza, że wzrost wartości jednej zmiennej koreluje ze zmniejszaniem się wartości drugiej. Dodatkowo, zaobserwowano dwie korelacje wyraźne, ma to miejsce w przypadku obciążenia suchej masy osadu i OWO, przy $R = -0,512$ oraz sprawności usuwania fosforu

ogólnego i obciążenia suchej masy osadu, gdzie $R = 0,519$. W obu wymienionych przypadkach zależność można uznać za silną, ale nieistotną statystycznie.

Podsumowanie

Oczyszczanie ścieków metodą osadu czynnego z wykorzystaniem reaktorów typu SBR pozwala uzyskać wysoką sprawnością usuwania związków węgla oraz substancji biogenych. Harmonogramy pracy reaktorów SBR są indywidualnie tworzone, uwzględniając charakter i pochodzenie ścieków. W niniejszych badaniach zastosowano 12-godzinny cykl pracy laboratoryjnego reaktora SBR, który pozwalał uzyskać wysoką sprawność usuwania zanieczyszczeń wyrażanych jako ChZT i OWO, kolejno 98 i 91%, związków fosforu 93% oraz związków azotu 67%. Uzyskane średnie sprawności oczyszczania spełniają założenia projektowe i wymogi prawne, wyjątek stanowi wartość N_{og} , którego maksymalna uzyskana sprawność oczyszczania to 78%.

Zauważono istotny statystycznie związek wyrażony we współczynniku korelacji między sprawnością usuwania P_{og} a sprawnością usuwania OWO. Zaobserwowana zależność jest o przebiegu odwrotnym, $R = -0,929$. Występują nieistotne statystycznie zależności wpływu obciążenia suchej masy osadu ładunkiem zanieczyszczeń na efekt oczyszczania ścieków ze związków fosforu ($R = 0,519$) i ogólnego węgla organicznego przy $R = -0,512$.

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] EPA 625/R-00/008. On Site Wastewater Treatment Systems Manual: Sequencing Batch Reactor Systems; 238-242.
- [2] Ibrahim G, Abasaeed AE. Modeling of sequencing batch reactors. *Water Res.* 1995;29(7):1761-1766. DOI: 10.1016/0043-1354(94)00317-Z.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Heidrich Z. Zastosowanie reaktorów sekwencyjnych w oczyszczaniu ścieków. *Przegl Komunal.* 2004;35(7):35-38.
- [6] Cotman M, Gotvajn AZ. Comparison of different physic-chemical methods for the removal of toxicants from landfill leachate. *J Hazard Mat.* 2010;178:298-305. DOI: 10.1016/j.hazmat.2010.01.078.
- [7] Elmolla ES, Chaudhuri M. The feasibility of using combined Fenon-SBR for antibiotic wastewater treatment. *Desalination.* 2012;285:14-21. DOI: 10.1016/j.desal.2011.09.022.
- [8] Datta T, Liu Y, Goel R. Evaluation of simultaneous nutrient removal and sludge reduction using laboratory scale sequencing batch reactors. *Chemosphere.* 2009;76:697-705. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.02.040.
- [9] Yang L, Wang Z, Sun Y, Hu Z, Zhai S, Wang X, et al. Influence of various operating conditions on cleaning efficiency in sequencing batch reactor (SBR) activated sludge process. Part II: Backwash and water rinsing introduced membrane filtration process. *Desalination.* 2011;272:76-4. DOI: 10.1016/j.desal.2011.01.003.
- [10] Belia E, Smith PG. The bioaugmentation of sequencing batch reactor sludges for biological phosphorus removal. *Water Sci Technol.* 1997;35(1):19-26.

- [11] 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. *Bioresour Technol.* 2013;132:262-268. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.01.027.
- [12] 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. *Water Sci Technol.* 1997;35(1):241-247. DOI: 10.1016/S0273-1223(96)00902-X.
- [13] Kauser J, Shamia H, Tariq A. Activated sludge and other suspended culture processes. *Water Environ Res.* 2012;84(10):1029-1080. DOI: 10.2175/106143012X13407275694798.
- [14] Szaja A, Łagód G, Jaromin-Gleń KM. The effect of bioaugmentation on oxygen uptake rate in sequencing batch reactor. 5th IWA Eastern European Young and Senior Water Professional Conference. 26-28 June 2013, Kiev, Ukraine, 510-516.
- [15] Umble AK, Ketchum LH. A strategy for coupling municipal wastewater treatment using the Sequencing Batch Reactor with effluent nutrient recovery through aquaculture. *Water Sci Technol.* 1997;35(1):177-184. DOI: 10.1016/S0273-1223(96)00894-3.
- [16] 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 póź. zm.).
- [17] PN-EN 12879:2004 - Charakterystyka osadów ściekowych - Oznaczanie strat przy prażeniu suchej masy osadu.

PERFORMANCE EVALUATION OF THE LABORATORY SCALE SBR ON THE BACKGROUND OF PROJECT ASSUMPTIONS

Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: The paper presents the results of analyzes carried out on the laboratory scale SBR reactor, which worked at a 12 hour schedule. The experiment was conducted at the constant thermal conditions by placing the reactor chamber in a stabilized bath temperature - at a const temperature of 20°C. Proposed article presents the results of test run of the reactor SBR on a laboratory scale (total volume of 10 dm³) with its technological data. The results obtained relative to the project assumptions and legal regulations concerning the quality of wastewater treatment. Study raises also the problem of the impact of pollutants load onto volatile solids (F/M food to mass ratio) on the quality of wastewater treatment. Furthermore paper shows the observed correlations which exist between the removal efficiency of various pollutant indicators (COD, TSS, total phosphorus, total nitrogen, TOC).

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

Bartosz KAŻMIERCZAK¹

ANALIZA KROTNOŚCI DZIAŁANIA PRZELEWÓW BURZOWYCH*

ANALYSIS OF NUMBER OF SEWAGE DISCHARGES TO THE RECEIVER

Abstrakt: Przy projektowaniu przelewów burzowych należy uwzględnić ilościowe i/lub jakościowe kryteria ochrony wód odbiornika przed zanieczyszczeniem, wyrażone bądź to dopuszczalną liczbą zrzutów burzowych w ciągu roku (czasem ich trwania czy dopuszczalną objętością), bądź też dopuszczalnym stężeniem i/lub ładunkiem zanieczyszczeń, odprowadzanych w zrzutach burzowych do odbiornika. W przypadku przelewów burzowych obligatoryjnym kryterium ilościowym w Polsce jest limitowana wartość średniej rocznej liczby zrzutów ścieków, uzależniona od rodzaju kanalizacji oraz odbiornika. Dotychczasowe metody wymiarowania przelewów burzowych nie uwzględniają częstości zrzutów burzowych do odbiornika, jak też nie dają możliwości określenia czasu ich trwania oraz objętości, a przez to i ładunku zanieczyszczeń odprowadzanych w zrzutach do odbiorników. Symulacje działania przelewów burzowych pozwalają określić te parametry dla zaprojektowanego już przelewu i dowolnie zadanego obciążenia. Są więc cennym narzędziem wspomagającym proces projektowania tego typu obiektów, co wykazano w pracy.

Słowa kluczowe: przelew burzowy, kanalizacja ogólnospławna, modelowanie matematyczne

Wprowadzenie

Przelewy burzowe stosowane są w systemach kanalizacji ogólnospławnej w celu odciążenia hydraulicznego oczyszczalni ścieków (podczas opadów) i zmniejszenia wymiarów kanałów za przelewem [1, 2].

Przy projektowaniu przelewów burzowych należy uwzględnić ilościowe i/lub jakościowe kryteria ochrony wód odbiornika przed zanieczyszczeniem. Na świecie czy w Europie stosowane są różne wymagania w tym zakresie. W Polsce obligatoryjne jest kryterium ilościowe co do limitowanej wartości średniej rocznej liczby zrzutów, uzależnionej od rodzaju kanalizacji oraz odbiornika. Przykładowo, w komunalnej kanalizacji ogólnospławnej ścieki z przelewów burzowych mogą być odprowadzane do śródlądowych wód powierzchniowych płynących lub przybrzeżnych, o ile średnia roczna liczba zadziałań poszczególnych przelewów nie przekracza 10 [3]. Kontrola tych parametrów jest możliwa jedynie poprzez modelowanie hydrodynamiczne działania danego systemu kanalizacyjnego - wraz z przelewami burzowymi [4-7].

Tradycyjnie, w kanalizacji ogólnospławnej stosowane były przelewy boczne o niskich krawędziach, najczęściej bez urządzeń do dławienia odpływu w kierunku oczyszczalni ścieków. Sprawność hydrauliczna takich przelewów jest mała, a przez to długość krawędzi przelewowych jest znaczna, z uwagi na dużą bezwładność ścieków. Alternatywą dla tradycyjnych konstrukcji przelewów są obecnie przelewy o wysokich krawędziach z urządzeniami dławiącymi strumień odpływu do oczyszczalni. Urządzenia dławiące, takie jak: rury dławiące, układy z kolan bądź łuków czy też regulatory hydrodynamiczne, umożliwiają spiętrzenie ścieków w komorze przelewowej i w kanale dopływowym już przy

¹ Zakład Naukowy Usuwania Ścieków, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wrocławska, pl. Grunwaldzki 9, 50-377 Wrocław, tel. 71 320 36 24, email: bartosz.kazmierczak@pwr.wroc.pl

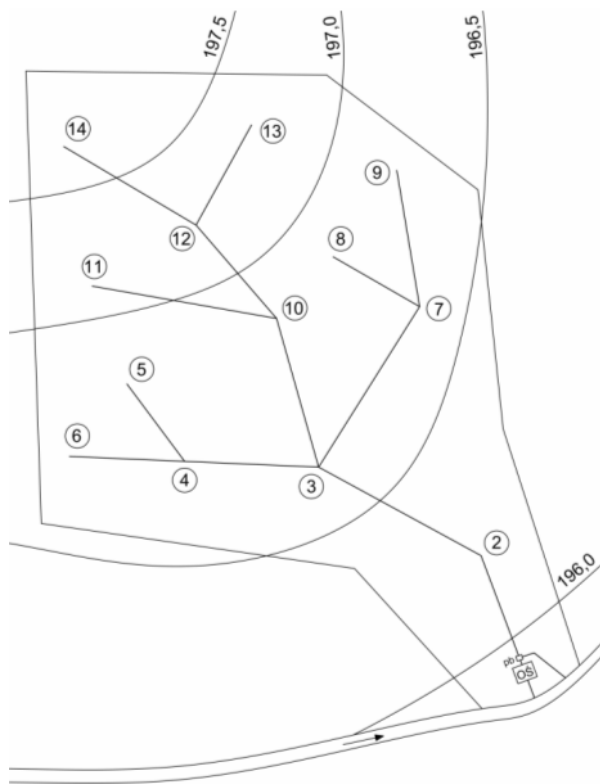
*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

strumieniu granicznym. Sprawność hydrauliczna takich przelewów jest wysoka, co przekłada się na znaczne zmniejszenie długości krawędzi przelewowych [2, 8].

W pracy symulowano działanie obu konstrukcji przelewów burzowych, zlokalizowanych w przykładowej kanalizacji ogólnospławnej. W analizach uwzględniono krotność działania przelewu w ciągu roku oraz maksymalne strumienie odpływu do oczyszczalni ścieków oraz do odbiornika.

Przedmiot i metoda badań

Na potrzeby modelowania hydrodynamicznego przykładowego systemu kanalizacyjnego zaproponowano zlewnię ogólnospławną w zabudowie mieszkaniowej o powierzchni $F = 60$ ha i średnim uszczelnieniu powierzchni 25%. Gęstość zaludnienia przyjęto na poziomie 120 mieszkańców na hektar. Jako jednostkowy (na mieszkańca) maksymalny godzinowy odpływ ścieków bytowo-gospodarczych przyjęto $q_j = 0,005 \text{ dm}^3/\text{s}$ - na podstawie zaleceń DWA-A 118 [9]. Stąd ustalono strumień ścieków pogody bezdeszczowej $Q_{sc(p.b)} = 0,054 \text{ m}^3/\text{s}$. Schemat systemu kanalizacyjnego z przelewem burzowym przed oczyszczalnią ścieków przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat ogólnospławnego systemu kanalizacyjnego

Fig. 1. Combined sewerage system diagram

Do wymiarowania kanalizacji zastosowano metodę maksymalnych natężeń (MMN) [2] z ogólnopolskim modelem opadów maksymalnych Bogdanowicz-Stachy [11], dla częstości deszczu obliczeniowego $C = 2$ lata - jak dla terenów mieszkaniowych wg [12].

Zwymiarowana sieć kanalizacji ogólnospławnej składa się z 13 odcinków o średnicach od 0,40 do 1,40 m i sumarycznej długości 3275 m. Kolektor ma długość 1365 m (od węzła 14 do przelewu burzowego - rys. 1), a czas przepływu na jego długości wynosi około 18 minut. Obliczeniowy strumień objętości ścieków dopływających do przelewu wynosi $Q_d = 1,809 \text{ m}^3/\text{s}$. Przelew burzowy zaprojektowano w dwóch wariantach konstrukcyjnych: tradycyjnej - o niskiej krawędzi (bez urządzenia dławiącego odpływ ścieków do oczyszczalni) oraz o wysokiej krawędzi (z urządzeniem dławiącym). Procedury do wymiarowania obu konstrukcji przelewów zaczerpnięto z pracy [2]. Rozdział strumieni ścieków określono na podstawie metody rozcieńczeń, przyjmując współczynnik początkowego rozcieńczenia ścieków $n_{rp} = 5$. Graniczny strumień dopływu, warunkujący rozpoczęcie zrzutu ścieków do odbiornika, wynosi $Q_{gr} = (1 + n_{rp})Q_{sc(p,b)} = 0,324 \text{ m}^3/\text{s}$. Założono, że maksymalny strumień odpływu ścieków w kierunku oczyszczalni wynosić może $Q_o = 1,4Q_{gr} = 0,454 \text{ m}^3/\text{s}$. Stąd obliczeniowy zrzut do kanału burzowego wyniesie: $Q = Q_d - Q_o = 1,355 \text{ m}^3/\text{s}$.

Dla przelewu tradycyjnego przyjęto wysokość krawędzi przelewowej równą wypełnieniu normalnemu przy granicznym strumieniu dopływu do przelewu: $p = h_n(Q_{gr}) = 0,40 \text{ m}$ (w kanale o średnicy 1,4 m i spadku dna 1,1‰). Następnie ustalono wypełnienie normalne $h_n(Q_o) = 0,65 \text{ m}$ - w kanale odpływowym (do oczyszczalni) o średnicy 0,8 m i spadku dna 1,25‰. Stąd obliczono miarodajną wysokość warstwy przelewowej (na końcu przelewu) $h_k = h_n(Q_o) - p = 0,25 \text{ m}$. Długość krawędzi przelewowej $l_p = 14,7 \text{ m}$ (przy współczynniku przepływu $\mu = 0,5$) obliczono z wzoru Engelsa:

$$Q = \frac{2}{3} \mu \sqrt{2gl_p}^{0,83} h_k^{1,67}$$

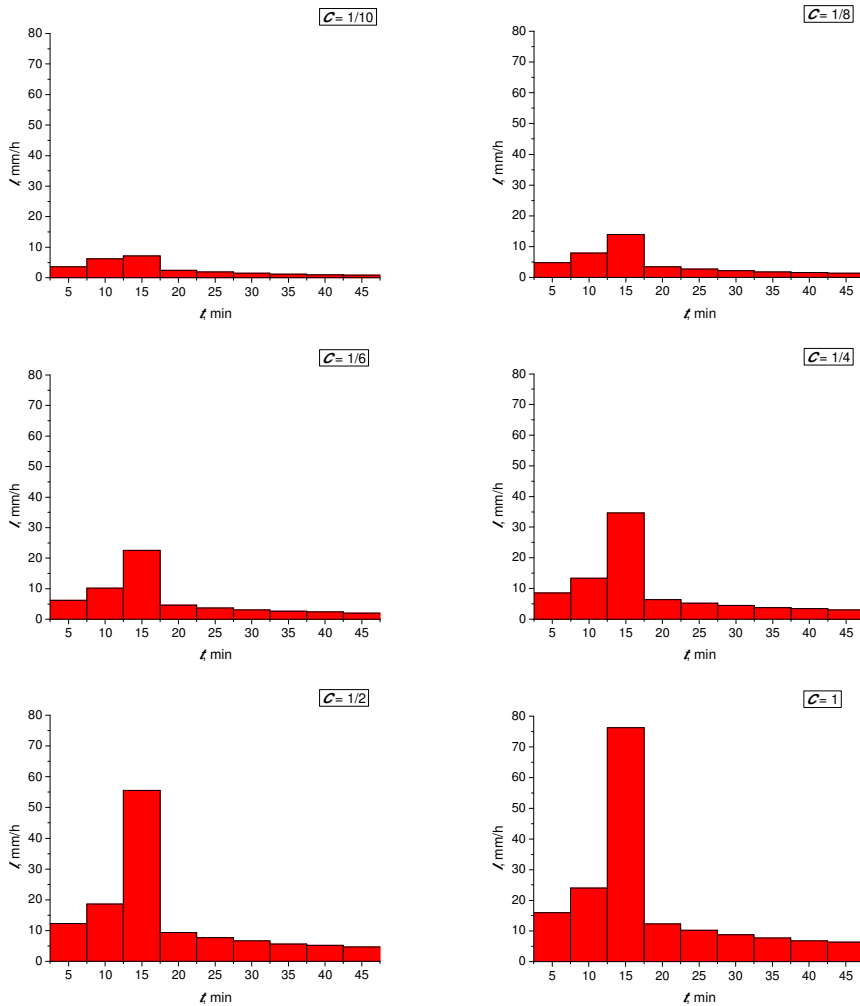
Parametry konstrukcyjne przelewu o wysokiej krawędzi - z urządzeniem dławiącym (w postaci rury dławiącej) wyznaczono za pomocą autorskiego programu *Przelew*. Przyjęto wysokość krawędzi przelewowej $p = 0,85 \text{ m}$ - jako większą od wysokości krytycznej w kanale dopływowym $h_{kr}(Q_d) = 0,72 \text{ m}$. W wyniku obliczeń iteracyjnych dobrano rurę dławiącą o średnicy 0,45 m, długości 11,0 m i spadku dna 2,5‰. Następnie rozwiązując układ równań (2), wyznaczono miarodajną wysokość warstwy przelewowej $h_m = 0,57 \text{ m}$:

$$\begin{cases} h_m = h_a + \frac{3}{5}(h_k - h_a) \\ h_k - h_a = 0,9 \frac{\alpha v_a^2}{2g} \end{cases}$$

gdzie: α - współczynnik Coriolisa w kanale dopływowym przed przelewem: $\alpha = 1,15$ [2], v_a - średnia prędkość przepływu na początku komory przelewowej przy strumieniu Q_d , zależna od h_a , m/s.

Niezbędną długość krawędzi przelewowej $l_p = 2,0 \text{ m}$ (przy $\mu = 0,534$) obliczono z wzoru Poleniego:

$$Q = \frac{2}{3} \mu \sqrt{2gl_p} h_m^{3/2}$$



Rys. 2. Histogramy opadów modelowych Eulera typu II o $t = 45$ min

Fig. 2. Histogram of Euler's model rainfall (type II) for $t = 45$ min

W literaturze brak jest modeli opadów nadających się do oceny liczby zrzutów burzowych w ciągu roku - powodowanych przez deszcze występujące częściej niż raz w roku. Przykładowo, ogólnopolski model opadów maksymalnych Bogdanowicz-Stachy ma zastosowanie dla częstości projektowych deszczów $C \geq 2$ lata, a modele probabilistyczne opracowane dla Wrocławia - $C \geq 1$ rok [10, 13]. Aby wyznaczyć liczbę

zadziałań przelewu w ciągu roku, należy zasymulować działanie systemu np. dla deszczy zdarzających się od 1 do 10 razy w roku. Na potrzeby symulacji przygotowano scenariusze opadowe w oparciu o model fizyczny na maksymalną wysokość opadów we Wrocławiu (dla $C \leq 1$ rok), podany w pracy [14]:

$$h_{\max} = -4,58 + 7,41t^{0,242} + 1,47t^{0,330} \ln C$$

Wyniki obliczeń maksymalnych wysokości opadów, o czasie trwania od 5 do 45 min i dla częstości występowania $C = 1; 0,5; 0,25; \dots; 0,1$ rok, czyli zdarzających się odpowiednio od 1, 2, 4, 6, 8 i 10 razy w roku, zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Wysokości opadów maksymalnych ($h_{\max}$ [mm])

Table 1

Maximum precipitation amount ($h_{\max}$ [mm])

Czas t [min]	Częstość deszczu C [lata]					
	1	1/2	1/4	1/6	1/8	1/10
5	6,36	4,63	2,89	1,88	1,16	0,60
10	8,36	6,18	4,00	2,73	1,82	1,12
15	9,69	7,20	4,71	3,25	2,22	1,42
20	10,72	7,98	5,24	3,64	2,50	1,62
25	11,57	8,62	5,67	3,95	2,73	1,78
30	12,30	9,17	6,04	4,20	2,91	1,90
35	12,94	9,64	6,35	4,42	3,06	2,00
40	13,51	10,07	6,63	4,62	3,19	2,08
45	14,04	10,46	6,88	4,79	3,30	2,15

Na podstawie obliczonych przedziałowych wysokości opadów maksymalnych (tab. 1) sporządzono opady modelowe Eulera typu II [4] dla Wrocławia, przedstawione na rysunku 2.

Badania symulacyjne

Symulacje hydrodynamiczne przeprowadzono w programie Storm Water Management Model (SWMM) [15]. Wybrane wyniki symulacji zestawiono w tabeli 2 (gdzie V to objętość zrzutów burzowych bezpośrednio do odbiornika), przy czym wariant I dotyczy przelewu tradycyjnego, natomiast wariant II przelewu - z dławionym odpływem.

W przypadku obciążenia zlewni modelowej deszczem o częstości występowania $C = 0,1$, tj. występującym wraz z wyższymi 10 razy w roku, wypełnienie w komorze przelewowej nie osiąga krawędzi przelewu. Zrzut ścieków do odbiornika nie występuje w przypadku I i II wariantu przelewu burzowego (tab. 2). Oba zaprojektowane przelewy burzowe działają zatem rzadziej niż 10 razy w roku.

Przelew tradycyjny - wariant I - zacznie zrzucić ścieki w przypadku obciążenia zlewni modelowej deszczem Eulera typu II o częstości $C = 1/6$, czyli statystycznie będzie działał 6 razy w roku. W przypadku deszczu o częstości występowania $C = 1$ rok strumień objętości odpływu w kierunku oczyszczalni ścieków wynosi $Q_o = 0,498 \text{ m}^3/\text{s}$. Strumień ten nieznacznie przekracza zakładany wstępnie $Q_o = 1,4Q_{gr} = 0,454 \text{ m}^3/\text{s}$ (rys. 3). Dla

większych częstotliwości występowania opadów strumień ten z pewnością jeszcze wzrośnie, co może doprowadzić do przeciążenia hydraulicznego oczyszczalni ścieków.

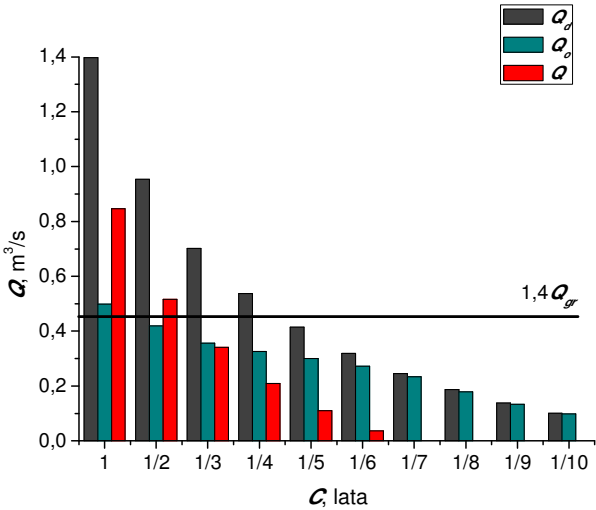
Tabela 2

Wybrane wyniki działania przelewu burzowego

Table 2

Selected results of the simulation of a storm overflow functioning

Wariant przelewu	Parametry eksploatacyjne	Częstość deszczu C [lata]					
		1	1/2	1/4	1/6	1/8	1/10
I	Q_{dmax} [m ³ /s]	1,397	0,954	0,538	0,318	0,187	0,101
	Q_{omax} [m ³ /s]	0,498	0,419	0,326	0,273	0,179	0,098
	Q_{max} [m ³ /s]	0,846	0,516	0,209	0,037	-	-
	V [m ³]	898	510	163	18	-	-
II	Q_{dmax} [m ³ /s]	1,347	0,873	0,508	0,314	0,185	0,099
	Q_{omax} [m ³ /s]	0,351	0,340	0,322	0,252	0,167	0,094
	Q_{max} [m ³ /s]	0,988	0,527	0,067	-	-	-
	V [m ³]	862	407	23	-	-	-



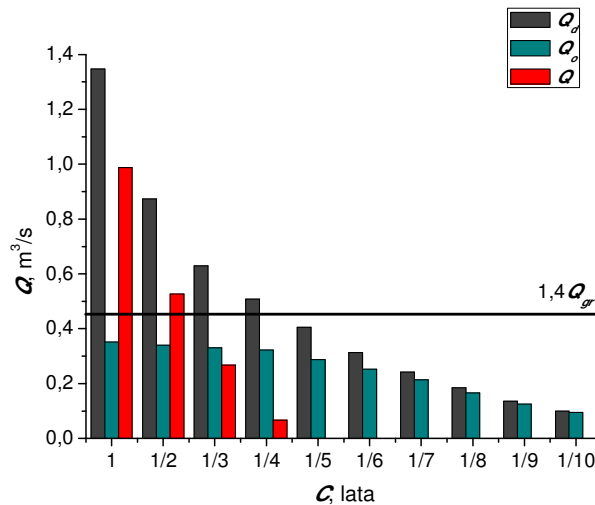
Rys. 3. Strumienie objętości Q_d , Q_o i Q dla przelewu w wariancie I

Fig. 3. Inflow Q_d , outflow Q_o and overflow Q stream for storm overflow in option I

Przelew w wariancie II zacznie zrzucać ścieki w przypadku obciążenia zlewni modelowej deszczem Eulera typu II o częstotliwości $C = 1/4$, czyli statystycznie będzie działał zaledwie 4 razy w roku. Dla $C = 1$ rok strumień objętości odpływu w kierunku oczyszczalni będzie wynosił $Q_o = 0,351$ m³/s (rys. 4), co pozwoli w lepszym stopniu chronić oczyszczalnię przed przeciążeniem hydraulicznym, wywołanym losowym wystąpieniem opadu o $C > 1$ rok.

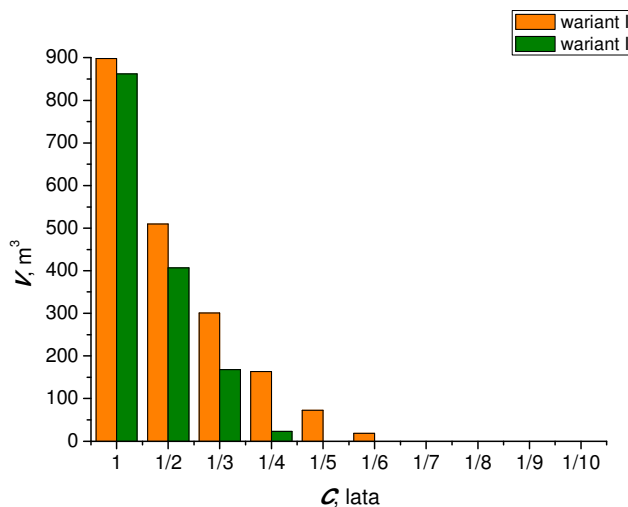
Porównując objętości zrzutów burzowych Q do odbiornika, również korzystniej wypada przelew wg wariantu II. Dla deszczu o częstotliwości występowania $C = 1$ rok objętość

zrzutu burzowego wyniesie $V = 862 \text{ m}^3$ (przy $V = 898 \text{ m}^3$ - w przypadku wariantu I). Dla deszczy o mniejszej częstotliwości występowania znacząco rośnie różnica objętości zrzutów burzowych obu przelewów - na korzyść przelewu z dławionym odpływem - wg wariantu II (rys. 5).



Rys. 4. Strumienie objętości Q_d , Q_o i Q dla przelewu w wariantie II

Fig. 4. Inflow Q_d , outflow Q_o and overflow Q stream for storm overflow in option II



Rys. 5. Objętości zrzutów burzowych z przelewów do odbiornika

Fig. 5. The volumes of sewage discharges to the receiver

Podsumowanie

Projektowanie przelewów burzowych opiera się jak dotychczas na przepływach maksymalnych - chwilowo ustalonych. Nie uwzględnia się więc zmienności strumienia ścieków w czasie. Na etapie wymiarowania takich obiektów nie można zatem odpowiedzieć na pytania, jaka jest krotkość działania przelewu, czas działania czy objętość zrzutów burzowych w roku. Odpowiedzi na te pytania uzyskać można w modelowaniu hydrodynamicznym danego systemu kanalizacyjnego.

W pracy przeprowadzono badania symulacyjne w warunkach zmiennego i niestalonego ruchu cieczy za pomocą modelu SWMM 5.0. Jako obciążenie przykładowej zlewni zastosowano opady modelowe Eulera typu II, o zmiennych częstościach występowania, w warunkach hydrologicznych Wrocławia. Wykazano, że poprawnie zwymiarowane przelewy burzowe spełniają wymagania stawiane w rozporządzeniu ministra środowiska z 2006 roku. Jednak wyniki symulacji hydrodynamicznych potwierdziły przewagę przelewów bocznych z dławionym odpływem nad konstrukcjami tradycyjnymi - bez dławienia odpływu.

Literatura

- [1] Arbeitsblatt ATV-A 111P. Richtlinien für die hydraulische Dimensionierung und den Leistungsnachweis von Regenwasser-Entlastungsanlagen in Abwasserkanälen und -leitungen. Hennef: GFA; 1994.
- [2] Kotowski A. Podstawy bezpiecznego projektowania kanalizacji. Warszawa: Seidel-Przywecki; 2011.
- [3] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi.
- [4] Kaźmierczak B, Kotowski A. Weryfikacja przepustowości kanalizacji deszczowej w modelowaniu hydrodynamicznym. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej; 2012.
- [5] Kaźmierczak B. Rocz. Ochr. Środow. 2013;15(3):2158-2174.
- [6] Schmitt T, Thomas M, Etrich N. J. Hydrol. 2004;299:300-311. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2004.08.012.
- [7] Zawilski M, Sakson G. Gaz, Woda i Technika Sanitarna. 2010;11:32-36.
- [8] Wójtowicz P, Kotowski A. J Hydraul Res. 2009;47(5):559-565. DOI: 10.3826/jhr.2009.3449.
- [9] Arbeitsblatt DWA-A118. Hydraulische Bemessung und Nachweis von Entwässerungs-systemen. Hennef: DWA; 2006.
- [10] Kotowski A, Kaźmierczak B, Dancewicz A. Modelowanie opadów do wymiarowania kanalizacji. Warszawa: Wyd. Komitet Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN. Instytut Podstawowych Problemów Techniki. Studia z zakresu inżynierii nr 68; 2010.
- [11] Bogdanowicz E, Stachy J. Maksymalne opady deszczu w Polsce. Charakterystyki projektowe. Warszawa: Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej. Materiały badawcze, Seria: Hydrologia i Oceanologia nr 23; 1998.
- [12] PN-EN 752. Drain and sewer systems outside buildings. Warszawa: PKN; 2008.
- [13] Kotowski A, Kaźmierczak B. J Hydrometeorol. 2013;14(6):1958-1965. DOI: 10.1175/JHM-D-13-01.1.
- [14] Kaźmierczak B, Kotowski A. Environ Protect Eng. 2012;38(4):127-138. DOI: 10.5277/EPE120411.
- [15] Rossman LA. Storm Water Management Model. User's Manual. Version 5.0. Cincinnati: United States Environmental Protection Agency; 2010.

ANALYSIS OF NUMBER OF SEWAGE DISCHARGES TO THE RECEIVER

Institute of Environmental Protection Engineering, Wrocław University of Technology

Abstract: While designing storm overflows, qualitative, as well as quantitative criteria of the receiver water protection must be taken into consideration. The criteria can be expressed by the allowed number of storm discharges during the year (their duration or allowed volume), or by the admissible concentration and/or the load of pollution drained off in storm discharges to the receiver. In case of storm overflows, the limited value of the average annual number of sewage discharges, depending from the type of sewerage system and the receiver constitutes an obligatory quantitative criterion in Poland. Current methods of designing storm overflows do not take into account the frequency of storm discharges to the receiver, as well as they do not offer the possibility of their duration and volume determination and thus they do not allow for the assessment of pollution load that is drained off in discharges towards receivers. The simulations of storm overflows functioning allow for determination of these parameters for already designed storm overflows. Therefore they constitute a valuable instrument supporting the process of designing this type of objects, as it has been proved in this work.

Keywords: storm overflow, combined sewage system, mathematical modelling

Szymon KOBUS¹

ŚRODOWISKOWE SKUTKI ZWIĘKSZANIA MOŻLIWOŚCI RETENCYJNYCH W EKOSYSTEMACH LEŚNYCH*

ENVIRONMENTAL EFFECT OF WATER RETENTION IN WOODLANDS ECOSYSTEMS

Abstrakt: W pracy przedstawiono wstępne wyniki badań w małych zlewniach leśnych, na których przeprowadzono zabiegi regulacji stosunków wodnych poprzez podpiętrzanie odpływów melioracyjnych. Do badań oceny skutków przeprowadzenia zabiegów technicznych wytypowano trzy leśne zlewnie eksperymentalne położone na terenie Nadleśnictwa Spychowo, zróżnicowane pod względem warunków hydrologicznych (wielkość zasilania), fizjograficznych (rodzaj zlewni), glebowych, siedliskowych oraz rozwiązań technicznych i spodziewanego efektu zabiegów regulujących stosunki wodne (zróżnicowana wysokość spiętrzenia, zasięg oddziaływania, funkcja w danym siedlisku). Badania prowadzono od września 2010 r. do czerwca 2011 r. z wyłączeniem okresu zimowego. W ramach badań zostały określone właściwości fizyczne i fizykochemiczne wód gruntowych, a także zmiany stężeń wybranych składników tych wód. Ustalenie hydrogeologicznych i hydrologicznych efektów spiętrzenia wody odbyło się na podstawie cyklicznej kontroli położenia poziomu wód gruntowych w zasięgu oddziaływania piętrzeń. W pobranych próbkach wód gruntowych co miesiąc oznaczono stężenia azotu azotanowego(V), azotu azotanowego(III), azotu amonowego, ChZT, magnezu, chlorków, siarczanów, węglanów, suchej pozostałości i substancji popielnych. Stężenia większości analizowanych składników w wodach gruntowych uległy obniżeniu po wybudowaniu piętrzeń. Jedynie koncentracje mineralnych form azotu wykazały odwrotną tendencję we wszystkich obiektach.

Słowa kluczowe: mała retencja, wody gruntowe, jakość wód, spiętrzenia w lasach

Polska jest krajem o bardzo małych zasobach wodnych, lokujących ją na przedostatnim miejscu w Europie w przeliczeniu na mieszkańca [1]. Powszechnie wiadomo, że istnieje potrzeba zwiększenia retencyjności kraju [2], nie można jednak ograniczać działań jedynie do retencji zbiornikowej. Należy objąć działaniem wszystkie możliwe do realizacji rodzaje retencji w ich kompleksowym współdziałaniu, w tym retencję gruntową [3]. W ostatnich latach w wyniku wzrostu świadomości pogłębiania się negatywnego efektu odwadniania obszaru Polski wzrosło zainteresowanie małymi zlewniami i związaną z nimi małą retencją. Obecnie powszechnie prowadzone są działania na różnych poziomach państwowej struktury organizacyjnej zmierzające do zwiększenia retencyjności siedlisk leśnych. Program małej retencji w lasach jest zgodny z proekologiczną polityką zrównoważonego rozwoju kraju [4, 5]. Mała retencja to wszelkie działania inwestycyjne i nieinwestycyjne zwiększające zdolność do gromadzenia wody w różnych miejscach, w małych obiektach oddziałujących na środowisko lokalne, a także zwiększenie retencyjności gleb poprzez zabiegi z zakresu agromelioracji i fitomelioracji. Są to przedsięwzięcia techniczne i nietechniczne powodujące wzrost ilości, ale także poprawę jakości wody poprzez spowalnianie jej obiegu i związanego z tym obiegu składników chemicznych i odtworzenie wartości krajobrazowych [6, 7].

¹ Katedra Melioracji i Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, pl. Łódzki 2, 10-719 Olsztyn, tel. 89 523 43 07, email: szymon.kobus@uwm.edu.pl

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

Celem pracy jest wstępna ocena skutków hydrologicznych i hydrochemicznych przeprowadzenia zabiegów technicznych regulujących stosunki wodne w małych zlewniach leśnych różniących się typem siedliskowym.

Materiał i metody badań

Do badań wytypowano trzy leśne zlewnie eksperymentalne położone na terenie Nadleśnictwa Spychow, zróżnicowane pod względem warunków hydrologicznych (wielkość zasilania), fizjograficznych (rodzaj zlewni), glebowych, siedliskowych oraz rozwiązań technicznych i spodziewanym efekcie zabiegów regulujących stosunki wodne (zróżnicowana wysokość spiętrzenia, zasięg oddziaływania, funkcja w danym siedlisku). Badania prowadzono od września 2010 r. do czerwca 2011 r. z wyłączeniem listopada i grudnia 2010 oraz stycznia i lutego 2011 r. Obiekt pierwszy stanowi zlewnia odpływu z jeziora Ciche. Jest to niewielki dystroficzny zbiornik o powierzchni ok. 2 ha. Na odpływie wykonano pięć przetamowań piętrzących wodę odpływu z jeziora rozmieszczonych wzdłuż rowu, w odległości około 100 m od siebie. Spiętrzenia stanowią progi drewniane, przetamowania ziemne położone są na siedlisku olsu (Ol 2), zajmującym obniżenie terenowe o powierzchni około 5 ha. Obiekt drugi stanowi zlewnia zdegradowanego torfowiska o nazwie Występ, stanowiącego siedlisko boru bagienne, przechodzącego w obniżenie na siedlisku olsu. Wzdłuż cieku melioracyjnego wykonano cztery spiętrzenia w postaci progów drewnianych. Trzeci obiekt o nazwie Spaliny stanowi siedlisko BMŚW, przechodzącego w obniżenie na siedlisku olsu. Wykonano tam pięć piętrzeń w formie zastawek dębowych. W celu obserwacji i pobrania wód gruntowych zainstalowano kilka metrów powyżej każdego spiętrzenia piezometr, w zasięgu ich największego hydrologicznego oddziaływania, i na wybranych obiektach poniżej piętrzeń. Wszystkie spiętrzenia wykonano w styczniu 2011 r. w okresie trwałego zamarznięcia gruntu.

Tabela 1

Metody oznaczania składników jakości wód gruntowych

Table 1

Methods of groundwater quality analysis

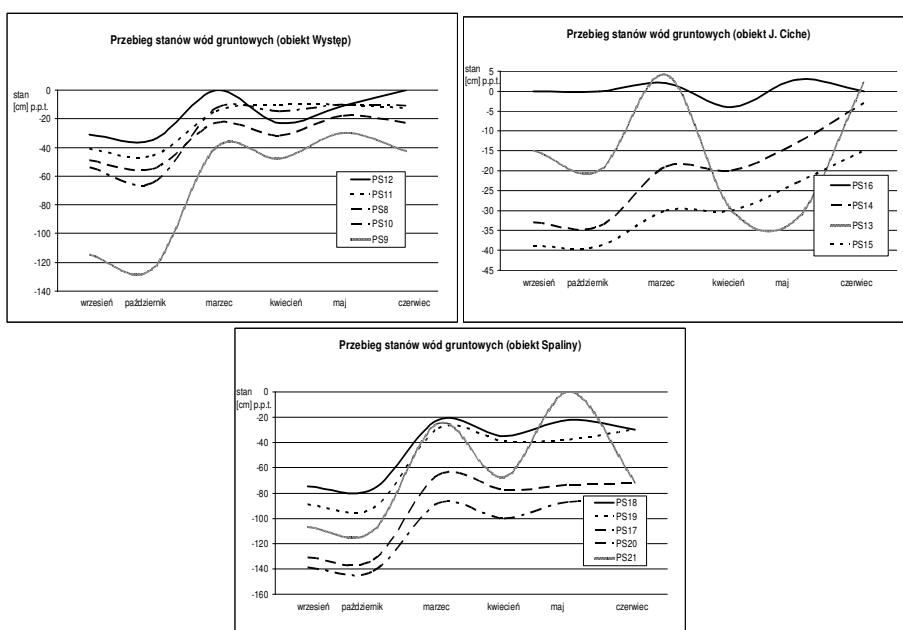
Lp.	Oznaczenie		Metoda
1	S. poz.	sucha pozostałość	Metoda wagowa (po prażeniu w 105°C)
2	S. pop.	substancje popielne	Metoda wagowa (po prażeniu w 550°C)
3	ChZT	chemiczne zapotrzebowanie tlenu	Metoda dwuchomianowa
4	N-NO ₃	azot azotanowy(V)	Kolorymetrycznie z kw. fenolodwusulfanilowym
5	N-NO ₂	azot azotanowy(III)	Kolorymetrycznie z kwasem sulfanilowym
6	N-NH ₄	azot amonowy	Metoda Nesslera
7	Mg ²⁺	magnez	Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej
8	Cl ⁻	chlorki	Metoda Mohra
9	SO ₄ ²⁻	siarczany	Nefelometrycznie
10	HCO ₃ ⁻	węglany	Metoda miareczkowa

Raz w miesiącu dokonywano pomiarów poziomów wód gruntowych w piezometrach przy użyciu sondy taśmowej. Na miejscu oznaczano niektóre właściwości wody sondą WTW MPP 350: tlen rozpuszczony [mg · dm⁻³], stężenie % tlenu, przewodnictwo elektrolityczne [μs · cm⁻¹], temperaturę [°C], odczyn pH. Wodę pobierano do plastikowych

baniaków i po przetransportowaniu do laboratorium Katedry Melioracji i Kształtowania Środowiska UWM w Olsztynie i przy użyciu powszechnie przyjętych metod oznaczano pozostałe składniki wody (tab. 1).

Wyniki

Przeprowadzone badania wykazały znaczny wzrost poziomów wolnego zwierciadła wód gruntowych w wyniku budowy piętrzeń, sięgającego od 15 (PS14) do 85 cm (PS9, PS21), co widać w marcu po spiętrzeniu wód roztopowych (rys. 1). Najwyższe wahania zwierciadła w obrębie obiektu j. Ciche wystąpiły w pierwszym piezometrze zainstalowanym w pobliżu odpływu z jeziora, co odzwierciedlało zmienność stanów wody w jeziorze.



Rys. 1. Przebieg stanów wód gruntowych przed i po spiętrzeniu odpływów melioracyjnych

Fig. 1. Water level stages before and after the constructions of damns

W niżej położonych siedliskach wystąpiły bardziej wyrównane poziomy wód, co wskazuje na dużą retencyjność obszaru. Podobnie na obszarze torfowiska Występ, wyższe wahania poziomów wody obserwowano w górnej części zlewni, niżej wystąpił bardziej wyrównany odpływ.

W wyniku podniesienia poziomu wód gruntowych powyżej wszystkich obiektów strefa saturacji przesunęła się bliżej powierzchni terenu. Lepszy kontakt płytko zalegających wód gruntowych z powietrzem atmosferycznym spowodował podniesienie się w nich koncentracji tlenu rozpuszczonego (tab. 2).

Tabela 2

Zmiany stężeń wybranych składników jakości wód gruntowych przed (jesień)
i po (wiosna) wykonaniu przetamowań

Table 2

Changes in concentrations of selected components in the groundwater before (autumn) and after (spring) damming

Obiekt	Parametr	O ₂	ChZT	EC	SO ₄	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻
	Okres	[mg·dm ⁻³]		[μs·cm ⁻¹]			
Występ	jesień	1,81	157	530	292	12,0	175,1
	wiosna	2,20	170	458	166	9,9	125,6
	lato	1,93	124	383	82	9,8	47,3
J. Ciche	jesień	1,84	214	360	17	4,7	96,9
	wiosna	1,80	173	292	64	6,1	135,0
	lato	1,85	141	370	66	5,1	126,1
Spaliny	jesień	0,44	206	518	175	8,9	94,6
	wiosna	0,48	85	465	88	8,8	95,9
	lato	0,42	146	425	184	4,1	99,4

Obiekt	Parametr	N-NO ₃	N-NO ₂	N-NH ₄	Cl ⁻	S. poz.	S. pop.
	Okres						
Występ	jesień	0,231	0,0057	1,330	19	663	408
	wiosna	0,250	0,0119	1,431	17	515	384
	lato	0,207	0,0079	1,001	11	501	276
J. Ciche	jesień	0,129	0,0093	2,634	8	726	601
	wiosna	0,145	0,0146	3,165	6	303	188
	lato	0,082	0,0059	1,652	5	252	141
Spaliny	jesień	0,156	0,0055	0,316	9	386	194
	wiosna	0,210	0,0092	0,401	13	272	172
	lato	0,096	0,0021	0,352	7	379	104

Bardziej wyraźnie dało się zaobserwować to w wodach, które przed piętrzeniem zalegały głębiej pod powierzchnią terenu (Występ, Spaliny). Natomiast na odpływie z jeziora Cichego pierwotnie wysoki poziom wody gruntowej nie uległ znacznemu podpiętrzeniu, wydłużył się jedynie czas jej retencji, co odpowiadało za bardziej wyrównany rozkład stężenia tlenu w poszczególnych okresach. Wyraźny efekt oddziaływania podniesienia zwierciadła wód gruntowych na spadek przewodnictwa elektrolitycznego wystąpił na wszystkich obiektach, co można tłumaczyć rozcieńczeniem składników rozpuszczonych wiosennymi wodami roztopowymi. Podobnie jak w przypadku tlenu, mniej wyraźny efekt zmiany składu jakościowego wody wystąpił na odpływie z j. Cichego. Istotny spadek koncentracji składników po piętrzeniu nastąpił w odniesieniu do suchej pozostałości i substancji popielnych na wszystkich obiektach. Największy spadek obserwowano w wodach na odpływie z jeziora Cichego, gdzie wiosenne stężenie s. poz. było ponad 2-krotnie niższe (303 mg · dm⁻³) od jesiennego (726 mg · dm⁻³), a stężenie subst. popielnych ponad 3-krotnie niższe (jesień 601 mg · dm⁻³, wiosna 188 mg · dm⁻³). W wodach gruntowych obiektów Występ i Spaliny następował systematyczny spadek koncentracji jonów magnezu po wybudowaniu piętrzeń. Odwrócona sytuacja występowała na spiętrzeniach odpływu z jeziora Cichego. Podobne zależności obserwowano w odniesieniu do jonów węglanowych. Jedynie w przypadku ob. Spaliny podniesienie wody gruntowej nie wykazało wyraźnego wpływu. Przemiany azotu w warunkach ograniczonych zasobów tlenowych mają zazwyczaj przebieg w kierunku redukcji. Reakcją

na podpiętrzenie wód był wzrost zawartości azotu azotanowego(III) wiosną powyżej wszystkich obiektów. Bardzo podobne tendencje odnotowano w odniesieniu do pozostałych mineralnych form azotu. Największe średnie wartości azotu azotanowego(V) wystąpiły na obszarze torfowiska Występ wiosną ($0,25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Spadek stężeń składnika następował wszędzie w okresie wegetacji. Najwyższe koncentracje azotu amonowego obserwowano w wodach odpływających z jeziora Cichego po spiętrzeniu ($1,165 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Latem stężenie tego składnika również ulegało wszędzie obniżeniu.

Wnioski

1. W wyniku budowy progów piętrzących wysokość zwierciadła wód gruntowych powyżej budowli uległa podniesieniu od 15 do 85 cm. W niżej położonych siedliskach wystąpiły mniejsze amplitudy wahań poziomów wody, co wskazuje na dużą retencyjność obszaru.
2. Stężenie tlenu w wodach gruntowych po piętrzeniu uległo podniesieniu w wyniku lepszego kontaktu strefy saturacyjnej z powietrzem atmosferycznym.
3. Stężenia większości analizowanych składników w wodach gruntowych uległy obniżeniu po wybudowaniu piętrzeń. Jedynie koncentracje mineralnych form azotu wykazały odwrotną tendencję we wszystkich obiektach.

Literatura

- [1] Liberacki D, Stachowski P. Ocena małej retencji wodnej w Puszczy Zielonka i jej otulinie. *Roczn Ochr Środow.* 2008;10: 657-678.
- [2] Przybyła C, Mrozik K. Realizacja inwestycji małej retencji w województwie wielkopolskim w latach 1998-2005. *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 2008;528:449-456.
- [3] Radczuk L, Urbański I. Modelowe rozwiązania małej retencji. *Ekopartner.* 1997;6:11-13.
- [4] Ciepielowski A. Mała retencja (cz. I). *Ekopartner.* 2000;7/8:12.
- [5] Pierzgański E. Specyfika obiektów małej retencji w lasach. *Wiad. Melior. i Łąk.* 2007;3:120-126.
- [6] Wiśniewska M. Metoda waloryzacji środowiska dla potrzeb wyboru lokalizacji obiektów małej retencji i oceny ich funkcji użytkowych. *Wiad Melior i Łąk.* 2003;2:14-15.
- [7] Mioduszeński W. Funkcje małej retencji w krajobrazie rolniczym. *Wiad Melior i Łąk.* 2010;2:66-71.

ENVIRONMENTAL EFFECT OF WATER RETENTION IN WOODLANDS ECOSYSTEMS

Department of Land Reclamation and Environmental Management
University of Warmia and Mazury in Olsztyn

Abstract: Recent years have witnessed increased awareness of the negative impacts of land drainage, which has spurred an interest in small-scale retention programs in small catchment basins in Poland. Actions taken as part of such programs at different administrative levels are aimed at improving the retention capacity of forest habitats. The effects of human-induced regulations of water conditions in small afforested catchments were studied in three experimental catchments located in the Forest Division of Sychowo, differing with respect to hydrological (water supply), physiographic (catchment type), soil and habitat conditions, as well as the applied technological solutions and their implications for water relations (damming level, range of impact, functions performed in a given habitat). The study was conducted from September 2010 to June 2011, excluding the winter season. The physical properties of soil and the ground's retention capacity in the area affected by the damming projects were determined. The hydrogeological and hydrological effects of water damming and quantitative changes in water resources were estimated based on groundwater level monitoring in the affected area. The ground water parameters were

determined according to the commonly accepted methods. The samples were tested for the following ingredients: nitrate nitrogen, nitrite nitrogen, ammonium nitrogen, magnesium, sulphates, carbonates, chlorides, COD, dry residue, ash substances. Concentrations of most of the analyzed elements in groundwater were reduced after the construction of damming. Only the concentrations of mineral nitrogen showed the opposite trend at all sites.

Keywords: water retention, ground water, water quality, forest hydrology

Beata KONOPCZYŃSKA¹, Małgorzata DYPKO¹ i Krystyna PROCHASKA¹

ZASTOSOWANIE TECHNIKI MEUF DO SEPARACJI JONÓW CHROMU(III) Z MODELOWYCH ROZTWORÓW WODNYCH CHLORANU(VII) CHROMU(III)*

APPLICATION OF MEUF TECHNIQUE FOR THE SEPARATION OF CHROMIUM(III) IONS FROM MODEL AQUEOUS SOLUTIONS CHROMIUM(III) PERCHLORATE

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki wstępnych badań nad możliwością usuwania jonów chromu(III) z roztworów micelarnych techniką MEUF. Porównano skuteczność usuwania tych jonów w procesie MEUF przy zastosowaniu modułu ultrafiltracyjnego z membraną polimerową wykonaną z octanu celulozy (CA) i polifluorku winylidenu (PVDF). Badano wpływ rodzaju materiału membrany pod względem: zwilżalności przez związki powierzchniowo czynne, wielkości strumienia oraz stopnia zatrzymania jonów chromu(III) na membranie. Potwierdzono, że w procesie klasycznej UF stopień retencji jonów metali jest niewielki. Natomiast retencja jonów w procesie MEUF jest niemal całkowita zarówno w przypadku roztworów zawierających anionowy związek powierzchniowo czynny, jak i układów z mieszaniną anionowego i niejonowego surfaktantu.

Słowa kluczowe: ultrafiltracja, krytyczne stężenie micelarne, solubilizacja, sole chromu(III)

Od wielu lat prowadzone są zaawansowane badania nad możliwością zastosowania niekonwencjonalnych technik rozdziału w obróbce ścieków przemysłowych. Szereg prac dotyczy procesu ultrafiltracji wspomaganą polimerami lub ultrafiltracji z roztworów micelarnych (ang. micellar enhanced ultrafiltration, MEUF). Ultrafiltracja z roztworów micelarnych jest obiecującą metodą zatężania/oczyszczania roztworów wodnych zarówno z jonów metali ciężkich [1], jak i małomolekularnych związków organicznych, a także zanieczyszczeń nieorganicznych [2]. MEUF jest procesem hybrydowym łączącym klasyczną technikę membranową UF ze zdolnością związków powierzchniowo czynnych do solubilizacji wybranych składników roztworów wodnych [3]. W procesie ultrafiltracji micelarnej do roztworu separowanej substancji dodawany jest roztwór surfaktantu o stężeniu przekraczającym CMC (ang. critical micellar concentration). W micelach solubilizowane są molekuly wydzielanych składników, natomiast jony separowanych metali adsorbowane są na powierzchni micel. Średnica micel jest zwykle większa od średnicy porów membrany i w wyniku ultrafiltracji micelle z solubilizatem pozostają w retencji, natomiast permeat zawiera niezsolubilizowane molekuly separowanych związków oraz pewne ilości monomerycznych molekul surfaktantu [4]. O atrakcyjności metody MEUF stanowi przede wszystkim wyeliminowanie rozpuszczalnika organicznego z separowanego układu.

Celem pracy była analiza wpływu: materiału stosowanych membran, stężenia modelowych roztworów wodnych chloranu(VII) chromu(III) oraz rodzaju i stężenia surfaktantu obecnego w separowanym roztworze na efektywność usuwania jonów chromu(III) z roztworów wodnych techniką MEUF.

¹ Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań, tel. 61 665 36 01, email: krystyna.prochaska@put.poznan.pl

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

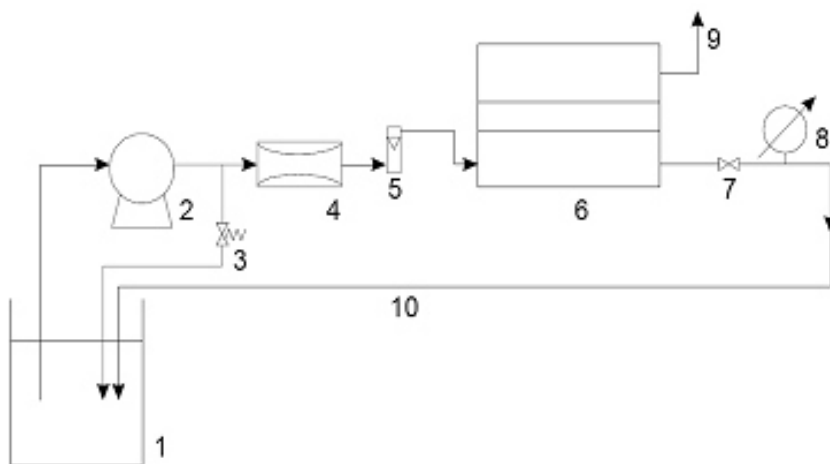
Metodyka badań

Proces ultrafiltracji micelarnej prowadzono w module OSMONICS (rys. 1), w którym membrana znajduje się pomiędzy dwoma płytami celi korpusu, wykonanymi z tworzywa sztucznego. Zakres dopuszczalnego ciśnienia transmembranowego (ΔP) stosowanego układu mieści się w przedziale 0,05-0,7 MPa. W badaniach stosowano ΔP równe 0,2 MPa. Roztwór zasilający (nadawa) pompowano za pomocą pompy dozującej typu wyporowego YD T/T D5 firmy FAPO Pompy Dozujące.

W badaniach stosowano membranę polimerową o powierzchni efektywnej równej 1,55 dm², wykonaną z octanu celulozy (CA) oraz polifluorku winylidenu (PVDF). Graniczna rozdzielczość molekularna stosowanych membran (cut-off) była równa 15 kDa.

Wyjściowe stężenie separowanych roztworów $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wynosiło: 0,01, 0,05 i 0,1 g/dm³. W procesie MEUF stosowano dwa związki powierzchniowo czynne o stężeniu 2,5 CMC: anionowy - SDS (dodecylsiarczan sodu) oraz niejonowy - Rofam10 (oksyetylenowany ester metylowy kwasów oleju rzepakowego ($\text{R}=\text{C}_{12}-\text{C}_{24}$, $n = 10$), o wzorze ogólnym $\text{RCO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OCH}_3$). Badano również układy zawierające mieszaninę obu surfaktantów w stosunku molowym 1:1. Zawartość $\text{Cr}(\text{III})$ w permeacie oznaczano spektrofotometrycznie [5], stosując aparat UV VIS SPECORD 40. Oznaczano barwne kompleksy jonów chromu(III) z EDTA przy pH ok. 4 i długości fali 540 nm.

Równowagowe napięcie powierzchniowe w układzie woda - powietrze dla obu surfaktantów oraz ich równomolowej mieszaniny zmierzono metodą oderwania pierścienia du Noüy'a z użyciem tensometru K12 firmy Krüss. W pomiarach kąta zwilżania stosowano metodę kształtu kropli. Badania wykonano na aparacie TRACKER firmy I.C. Concept.



Rys. 1. Schemat instalacji do MEUF: 1 - zbiornik nadawy, 2 - pompa, 3 - zawór przelewowy, 4 - tłumik pulsacji, 5 - rotametr, 6 - moduł membranowy OSMONICS, 7 - zawór, 8 - manometr, 9 - strumień permeatu, 10 - strumień retentatu

Fig. 1. The scheme of the experimental setup: 1 - feed vessel, 2 - pump, 3 - overflow valve, 4 - vibration damper, 5 - rotameter, 6 - membrane module OSMONICS, 7 - valve, 8 - manometer, 9 - permeate flux, 10 - retentate flux

Wyniki badań i ich omówienie

W celu określenia wartości współczynnika przepuszczalności hydrodynamicznej (L_p), charakterystycznego dla danej membrany, zbadano wpływ przyłożonego ciśnienia transmembranowego na zmianę wielkości strumienia wody destylowanej. Wartość współczynnika L_p obliczono, wykorzystując poniższe równanie:

$$L_p = \frac{J_h}{\Delta P}$$

gdzie J_h oznacza wielkość strumienia permeatu [$\text{dm}^3/\text{dm}^2 \cdot \text{h}$], natomiast ΔP - przyłożone ciśnienie transmembranowe [MPa].

Wyznaczono również dynamikę zwilżania stosowanych membran, która zmienia się w zależności od materiału membrany oraz zależna jest od rodzaju roztworu zwilżającego (rys. 2). Wartości współczynnika L_p oraz kąta zwilżania przedstawiono w tabeli 1.

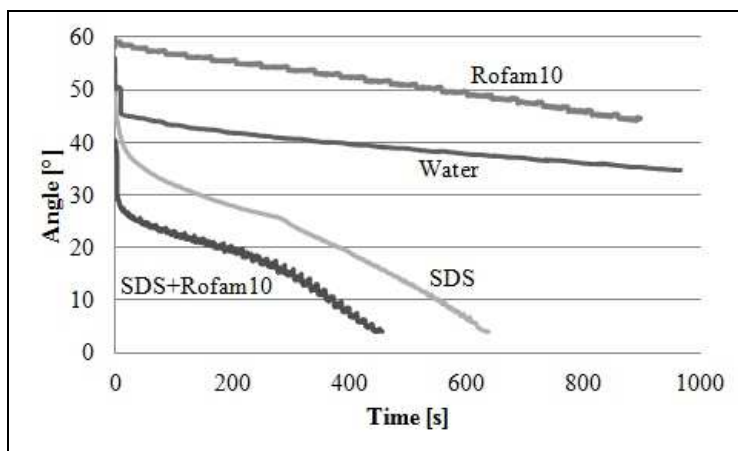
Tabela 1

Wartości współczynnika L_p dla membrany CA i PVDF oraz kąt zwilżania (θ) powierzchni membrany przez wodę i roztwory micelarne o stężeniu 5 CMC

Table 1

The values of the hydrodynamic permeability coefficient (L_p) for CA and PVDF membranes and angle (θ) the membrane surface by water and micellar solutions of a concentration of 5 CMC

Materiał membrany/membrane material	L_p [$\text{dm}^3/\text{dm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$]	θ [°] (po/after 200 s)
Octan celulozy/cellulose acetate (CA)	8,37	12,9
Polifluorek winylidenu/polyvinylidene fluoride (PVDF)	6,82	41,7

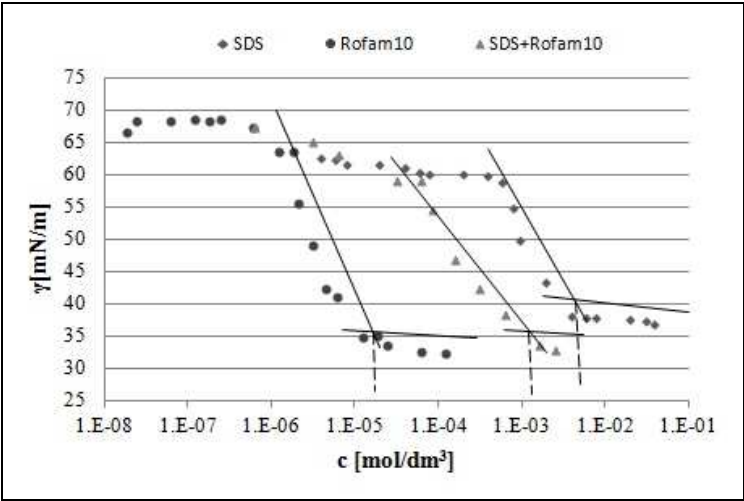


Rys. 2. Dynamiczny kąt zwilżania dla membrany PVDF

Fig. 2. The dynamic angle to PVDF membranes

Na podstawie eksperymentalnie wyznaczonych izoterm napięcia powierzchniowego dla SDS, Rofam10 oraz równopolowej mieszaniny SDS+Rofam10 (rys. 3) oszacowano wartości CMC badanych surfaktantów i ich mieszanin. Uzyskane wartości zestawiono

w tabeli 2. Wartość CMC dla układu mieszanego jest ponad 3-krotnie mniejsza w porównaniu z CMC dla anionowego surfaktantu. Oznacza to, że w układzie MEUF z mieszaniną surfaktantów sumaryczna zawartość związku powierzchniowo czynnego w roztworze może być trzykrotnie mniejsza w porównaniu do układu z SDS, co jest korzystne z ekologicznego punktu widzenia.



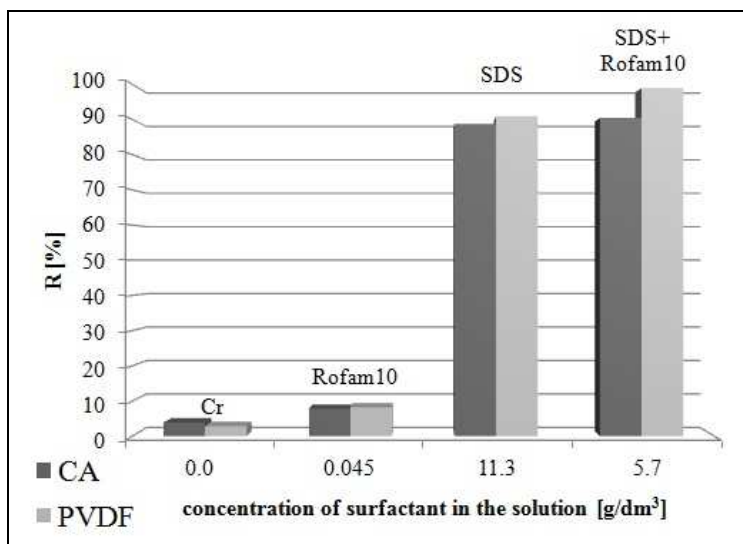
Rys. 3. Izotermy napięcia powierzchniowego w układzie powietrze - woda dla SDS, Rofam10 i równomolowej mieszaniny SDS+Rofam10
Fig. 3. Isotherms of the surface tension in the system air - water for SDS, Rofam10 and the equimolar mix of SDS+Rofam10

Tabela 2
Wartość krytycznego stężenia micelowania (CMC) dla SDS, Rofam10 oraz mieszaniny SDS+Rofam10
Table 2
The value of critical micelle concentration (CMC) for SDS, Rofam10 and a mixture of SDS+Rofam10

Surfaktant/The surfactant	CMC [g/dm³]
SDS	2,26
Rofam10	0,018
SDS+Rofam10	0,65

Porównując wartości stopnia retencji jonów Cr(III) w procesie klasycznej UF i MEUF z Rofam10, jako surfaktantem, stwierdzono, że w obu przypadkach i niezależnie od materiału zastosowanej membrany procent zatrzymania jonów metalu jest bardzo zbliżony. Na rysunku 4 przedstawiono porównanie wyników separacji wodnego roztworu Cr(ClO₄)₃ o stężeniu 0,1 g/dm³ bez udziału związku powierzchniowo czynnego, jak również w układzie MEUF z zastosowaniem surfaktantu. Porównując stopień zatrzymania jonów Cr(III) w obu zastosowanych wariantach ultrafiltracyjnych, można zauważyć, że dla klasycznej UF, niezależnie od rodzaju membrany, stopień retencji jest niski, rzędu 3-8%.

Jak należało się spodziewać, w układzie MEUF z niejonowym surfaktantem stopień zatrzymania jonów metalu również jest niewielki, rzędu 4-8%, a więc zbliżony do retencji w UF niewspomaganej micelami. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że o stopniu zatrzymania jonów chromu(III) na membranie, w procesie MEUF, decyduje stopień solubilizacji separowanego składnika w miceli bądź też, jak w przypadku wydzielania jonów metali, siła oddziaływań elektrostatycznych, stopień adsorpcji jonów metalu na jej powierzchni.



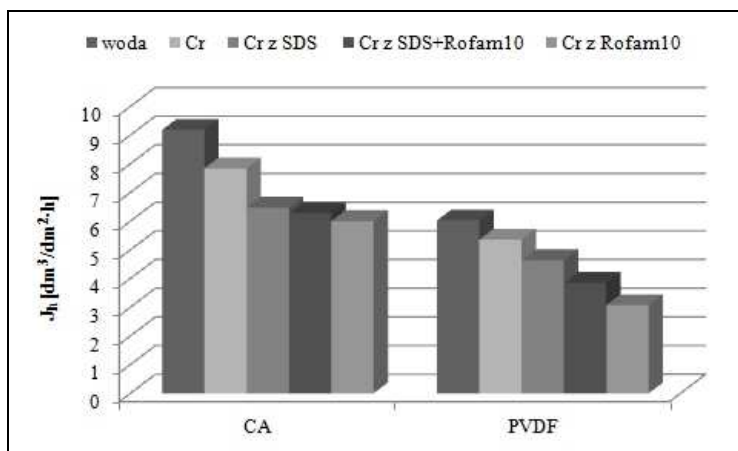
Rys. 4. Średni stopień retencji jonów Cr(III) w procesie MEUF oraz klasycznej UF roztworu $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o stężeniu wyjściowym $0,1 \text{ g/dm}^3$

Fig. 4. Average degrees of retention of Cr(III) ions from a solution of $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ initial concentration of 0.1 g/dm^3 in classical and micellar ultrafiltration

Należy zwrócić też uwagę, że dodatek do roztworu anionowego surfaktantu oraz mieszaniny SDS+Rofam10 spowodował znaczne polepszenie separacji jonów tego metalu. W procesie MEUF z mieszaniną surfaktantów uzyskano wartość retencji niemal 100% w przypadku układu z membraną wykonaną z polifluorku winylidenu, jak również ok. 90% w układzie z membraną z octanu celulozy. Na podkreślenie zasługuje fakt, że zastosowanie w procesie MEUF mieszaniny surfaktantów anionowego SDS i niejonowego Rofam10 nie tylko poprawia stopień zatrzymania jonów Cr(III), ale pozwala także obniżyć sumaryczną zawartość surfaktantu w separowanym układzie. Można zatem wnioskować o skuteczniejszej adsorpcji jonów Cr(III) na powierzchni micel utworzonych przez mieszaninę surfaktantów.

Przedstawione na rysunku 5 wyniki badań wskazują, że dodatek surfaktantu do roztworu soli chloranu(VII) chromu(III) spowodował obniżenie wartości strumienia permeatu w stosunku do wielkości strumienia wody destylowanej. Zdecydowanie wyższe strumienie otrzymano dla membrany wykonanej z octanu celulozy (CA), która charakteryzuje się większą wartością współczynnika przepuszczalności hydrodynamicznej

(L_p), w porównaniu do membrany PVDF. Dodatkowo warto zauważyć, że klasyczna ultrafiltracja odznacza się lepszą wydajnością strumienia permeatu aniżeli ultrafiltracja wspomagana micelami. Należy także podkreślić, że najmniejszą wartość strumienia zaobserwowano podczas filtracji roztworu jonów chromu(III) z udziałem Rofam10. Niejonowy surfaktant spowodował adsorpcję cząsteczek zarówno na powierzchni, jak i w porach stosowanych membran. Zjawisko to przyczyniło się do utworzenia, narastającej w czasie, warstwy filtracyjnej, której skutkiem był spadek wydajności procesu oraz zmiana właściwości separacyjnych użytych membran. Nieco wyższe wartości strumienia permeatu, dla obu badanych membran, otrzymano w układzie separowanym techniką MEUF z mieszaniną surfaktantów.



Rys. 5. Porównanie wielkości strumienia permeatu uzyskanych dla obu badanych membran polimerowych podczas ultrafiltracji klasycznej i micelarnej roztworu $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o stężeniu $0,05 \text{ g/dm}^3$

Fig. 5. Comparison of permeate flux obtained for the polymer membranes in the classical and micellar ultrafiltration solution of $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at a concentration of 0.05 g/dm^3

Podsumowanie

Przeprowadzone badania pokazują, że skuteczność usuwania jonów chromu(III) w procesie MEUF jest bardzo duża, rzędu 90-95%. Stopień zatrzymania zależy od hydrofobowości materiału zastosowanej membrany i nieznacznie maleje w układzie z bardziej hydrofilową membraną z octanu celulozy. Retencja jonów Cr(III) zależy również od rodzaju użytego surfaktantu. Dla układów MEUF z niejonowym surfaktantem retencja osiąga zaledwie 10%. Wysoki stopień zatrzymania obserwuje się dla roztworów z użyciem anionowego SDS oraz mieszaniny surfaktantów. Ponadto wprowadzenie do MEUF biodegradowalnego surfaktantu pochodzenia naturalnego nie tylko poprawia efektywność procesu, ale dodatkowo pozwala zmniejszyć sumaryczną zawartość surfaktantu w separowanym układzie.

Podziękowania

Praca finansowana z 32/067/13 DS-PB.

Literatura

- [1] Li X, Zeng GM, Huang JH, Zhang C, Fang YY, Qu YH, et al. J Membr Sci. 2009;337:92-97. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.03.030.
- [2] Witek A, Kołtuniewicz A, Kurczewski B, Radziejowska M, Hatałski M, et al. Desalination. 2006;191:111-116. DOI: 10.1016/j.desal.2005.05.02.
- [3] Juang R, Xu Y, Chen C. J Membr Sci. 2003;218:257-267. DOI: 10.1016/S0376-7388(03)00183-2.
- [4] Aoudia M, Allal N, Djennet A, Toumi L. J Membr Sci. 2003;217:81-192. DOI: 10.1016/S0376-7388(03)00128-5.
- [5] Cygański A. Chemiczne metody analizy ilościowej. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1999.

APPLICATION OF MEUF TECHNIQUE FOR THE SEPARATION OF CHROMIUM(III) IONS FROM MODEL AQUEOUS SOLUTIONS CHROMIUM(III) PERCHLORATE

Institute of Engineering and Chemical Technology, Poznan University of Technology

Abstract: The paper presents results of preliminary studies on the possibility of removal of chromium (III) ions with micellar enhanced ultrafiltration technique (MEUF). Comparison of the effectiveness of removal of Cr(III) ions in the process MEUF using modules with ultrafiltration membrane polymer is done. The effect of the type of membrane material in terms of: wetting by surfactants, the size of the flux and the degree of retention of ions of chromium(III) on the membrane was studied. It was confirmed, that in the classical UF the retention of metal ions is little. However, the retention of metal ions in MEUF process is almost total in the case of solutions containing anionic surfactant and a mixture of anionic-non-ionic surfactant.

Keywords: ultrafiltration, critical micellar concentration, solubility, salts of chromium(III)

Małgorzata KOWALSKA¹

KWASY HALOGENOOCETOWE - USUWANIE Z WODY W BIOREAKTORZE Z ENZYMAMI NATYWNymi*

THE HALOACETIC ACIDS - THE REMOVAL FROM WATER IN BIOREACTOR WITH NATIVE ENZYME

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań prowadzonych nad usuwaniem mieszaniny kwasów halogenoocetowych z wody w bioreaktorze z enzymami natywnymi. Badania prowadzono w szklanym, termostatowanym naczyniu o pojemności 1 dm³, zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne. Wykorzystywano mieszaninę enzymów izolowanych metodą Hagemana ze szczepów bakterii wyodrębnionych z mieszaniny populacji osadu czynnego, adaptowanego do rozkładu mieszaniny pięciu kwasów halogenoocetowych. Dominującymi w populacji rodzajami bakterii były: *Acinetobacter*, *Arthobacter*, *Pseudomonas* oraz *Bacillus*. Jakościowo-ilościowe oznaczenie HAA w próbkach wody prowadzono metodą HPLC z wykorzystaniem ekstrakcji HAA w eterze tert-butylo-etylowym. Biodegradacji poddawano wodny roztwór mieszaniny pięciu HAA: monochloroocetowego (MCAA), dichloroocetowego (DCAA), trichloroocetowego (TCAA), monobromoocetowego (MBAA) oraz dibromoocetowego (DBAA) o stężeniu 1 mg/dm³ każdego z nich. Celem badań było określenie optymalnej temperatury i pH środowiska reakcyjnego, przy których proces biodegradacji HAA z wykorzystaniem enzymów natywnych zachodzi najefektywniej. Stwierdzono, że temperatura, przy której należy prowadzić biodegradację, powinna mieścić się w zakresie 25-28°C, a pH - w zakresie 2,44-4,50. Po 2 godzinach prowadzenia procesu w takich warunkach z wody modelowej usunięto całkowicie kwas monochloroocetowy i monobromoocetowy, a po 3 godzinach pozostałe kwasy.

Słowa kluczowe: kwasy halogenoocetowe, enzymy natywne, biodegradacja

Wprowadzenie

Woda stosowana na cele pitne musi spełniać rygorystyczne wymagania, m.in. nie może zawierać w swoim składzie mikroorganizmów chorobotwórczych. Procesem mającym ograniczyć lub całkowicie je usunąć jest dezynfekcja. Pomimo bardzo szerokiego zastosowania tego procesu oraz zalet, jakimi się charakteryzuje, niesie ze sobą również problem produktów ubocznych powstających podczas działania środków dezynfekcyjnych na substancje organiczne i nieorganiczne zawarte w uzdatnianej wodzie. Niebezpieczeństwo związane z obecnością ubocznych produktów dezynfekcji wynika z ich potencjalnego działania rakotwórczego, mutagennego oraz teratogennego. W związku z tym opracowano metody fizyczne, chemiczne oraz biologiczne mające na celu ograniczenie ilości powstających ubocznych produktów dezynfekcji lub usunięcie związków już powstałych. Na przydatność biokatalizatorów do tych celów wpływa m.in. ich duża specyficzność działania, pozwalająca na przeprowadzenie ściśle określonych reakcji, a także naturalne pochodzenie, dzięki czemu nie wpływają one toksycznie na uzdatnianą wodę. Do eliminacji kwasów halogenoocetowych powstających podczas chlorowania wody wykorzystano właściwości enzymów występujących w organizmach żywych. Zaletą wykorzystania biokatalizatorów w procesie usuwania HAA z wody jest

¹ Zakład Chemii Sanitarnej i Procesów Membranowych, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 15 64, fax 32 237 10 47, email: małgorzata.kowalska@polsl.pl

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

możliwość regulacji ich aktywności oraz szybkości prowadzonych procesów m.in. poprzez kontrolę wpływu warunków środowiskowych, do których przede wszystkim należą temperatura oraz pH [1-4].

Kwasy halogenooctowe (HAA) powstają przede wszystkim podczas chlorowania wody zawierającej ich organiczne prekursory. Udział ilościowy HAA w TOX (suma halogenowanych związków organicznych) jest zwykle mniejszy niż trihalometanów, lecz większy niż pozostałych grup ubocznych produktów utleniania chlorem. Stężenia HAA są wprost proporcjonalne do dawki chloru i zawartości w wodzie prekursorów organicznych [4, 5]. W związku ze szkodliwością kwasów halogenooctowych, a przede wszystkim ich potencjalnym działaniem rakotwórczym, niezbędne okazało się określenie maksymalnych stężeń HAA w wodzie przeznaczonej na cele pitne. Według przepisów Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (US EPA) z 2008 roku, suma stężeń pięciu kwasów halogenooctowych (kwasu monochlorooctowego, dichlorooctowego, trichlorooctowego, monobromooctowego i dibromooctowego) nie może być większa niż 60 mg/m^3 . W przyszłości przewiduje się jednak obniżenie tej wartości do 30 mg/m^3 . Według wytycznych WHO, dotyczących jakości wody do picia dopuszczalne stężenie kwasu monochlorooctowego wynosi 20 mg/m^3 , dichlorooctowego 50 mg/m^3 , a kwasu trichlorooctowego 200 mg/m^3 [6]. W polskich wymaganiach stawianych wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi kwasy halogenooctowe nie są uwzględnione, choć jeszcze w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia, ograniczano stężenie kwasu monochlorooctowego do 30 mg/m^3 [7].

Cel i metodyka badań

Celem badań przedstawionych w niniejszej pracy było określenie optymalnych warunków prowadzenia biodegradacji mieszaniny pięciu wybranych kwasów halogenooctowych z wody za pomocą enzymów natywnych. Zakres pracy obejmował wyznaczenie temperatury i pH środowiska, przy których aktywność mieszaniny stosowanych enzymów będzie najwyższa, dzięki czemu szybkość katalizowanej przez nie reakcji będzie maksymalna. Praktyczne wykorzystanie wyznaczonych doświadczalnie parametrów pozwala na całkowite usunięcie z wody wszystkich wybranych HAA w możliwie najkrótszym czasie.

Badania prowadzono w termostатовanym, szklanym naczyniu o pojemności 2 dm^3 , wyposażonym w mieszadło magnetyczne.

Wykorzystywano mieszaninę enzymów izolowanych metodą Hagemana ze szczepów mikroorganizmów wyodrębnionych z mieszanej populacji osadu czynnego, adaptowanego do rozkładu mieszaniny pięciu kwasów halogenooctowych o stężeniu 5 mg/dm^3 każdego z nich. Dominującymi w populacji rodzajami bakterii były: *Acinetobacter*, *Arthobacter*, *Pseudomonas* oraz *Bacillus* [8, 9].

Biodegradacji poddawano wodny roztwór mieszaniny pięciu HAA: monochlorooctowego (MCAA), dichlorooctowego (DCAA), trichlorooctowego (TCAA), monobromooctowego (MBAA) oraz dibromooctowego (DBAA) o stężeniu 1 mg/dm^3 każdego z nich.

Stężenie białka aktywnego oznaczano kolorymetryczną metodą Bradforda, polegającą na barwnej reakcji białka z odczynnikiem Bio-Rad-Protein-Assay. Korzystano ze spektrofotometru UV VIS Cary 50 (Varian).

Aktywność enzymów określano, poddając ich działaniu w temperaturze 298 K, w czasie 10 minut roztwór mieszaniny kwasów o stężeniu 1 g/m³. Następnie w roztworze oznaczano stężenie kwasów i na tej podstawie określano ilość rozłożonego w tym czasie każdego z nich.

Na podstawie obliczonego stężenia ksenobiotyków określano stopień biodegradacji HAA (B_d), zgodnie z zależnością:

$$B_d = 1 - (C_k \cdot V_k) / C_p \cdot V_p \cdot 100\%$$

gdzie: B_d - stopień biodegradacji [%], C_p - stężenie początkowe kwasu [mol/dm³], C_k - stężenie końcowe (po określonym czasie) kwasu [mol/dm³], V_p - objętość początkowa badanej wody [dm³], V_k - objętość końcowa badanej wody ($V_p = V_k$).

Do oznaczeń kwasów halogenooctowych w prezentowanych badaniach zastosowano metodę US EPA 552.2 [10], a chromatografię GC-MS w analizie jakościowo-ilościowej ekstraktu. W celu wydzielenia kwasów halogenooctowych do próbki wody wprowadzano 1,5 cm³ H₂SO₄, 12 g stałego Na₂SO₄ i 3 cm³ eteru terbutylometylowego i intensywnie wytrząsano przez 5 minut w rozdzielaczu. Po rozdzieleniu frakcji organicznej pobierano 2,5 cm³ ekstraktu do szklanej próbówki i dodawano 1 cm³ 10% H₂SO₄ w CH₃OH. Tak przygotowaną próbkę w celu upochodnienia inkubowano przez 30 minut w temperaturze 50°C. Po tym czasie do roztworu dodawano 4 cm³ 10% wodnego roztworu Na₂SO₄ i przenoszono ponownie do rozdzielacza. Po rozdzieleniu warstwę organiczną poddawano analizie GC-MS.

Do oznaczeń wykorzystano chromatograf gazowy sprzężony z detektorem masowym (GC-MS, pułapka jonowa) model Saturn 2100 T, firmy Varian. Analizę ilościową prowadzono zgodnie z metodą *FS (full scan)* w zakresie mas od 50 do 250 a.m.u. Opracowana procedura umożliwia rozdział 5-składnikowej mieszaniny kwasów halogenooctowych i ich oznaczenie ilościowe w wodach na poziomie stężeń od 15 do 30 mg/m³ w zależności od związku.

W pierwszym etapie badań obserwowano wpływ temperatury na aktywność mieszaniny biokatalizatorów. Roztwory zawierające 99 cm³ badanej wody oraz 1 cm³ zawiesiny enzymów (po trzy serie dla każdej badanej temperatury) termostatowano w 18, 20, 25, 28 i 30°C przez jedną, dwie i trzy godziny. Po każdej godzinie do analizy pobierano jedną z serii próbek i oznaczano w niej stężenie każdego z kwasów. Drugi etap badań, mający określić wpływ pH środowiska na aktywność enzymów, polegał na termostatowaniu roztworów mieszaniny HAA o odczynie 2,44; 4,5; 5,5; 6,22; 7,6 (podobnie jak w przypadku badań nad wpływem temperatury - trzech serii dla każdego badanego pH) w stałej temperaturze 25°C (określonej wcześniej jako optymalna) przez 3 godziny. Ponownie, po każdej godzinie pobierano po jednej próbce z serii i oznaczano w niej stężenie HAA. Żądane odczyny mieszaniny HAA uzyskano poprzez rozpuszczenie kwasów w odpowiednich buforach.

Wyniki

Przed przystąpieniem do badań wstępnie określono aktywność enzymów wobec każdego z kwasów (w temperaturze 20°C i przy pH równym 2,48). W niniejszych badaniach pojęcie aktywność enzymatyczna kompleksu białkowego oznacza ilość rozłożonego kwasu w czasie jednej godziny. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 1. W optymalnych warunkach prowadzenia procesu biodegradacji aktywność enzymów osiąga swoją maksymalną wartość i utrzymuje się na tym poziomie aż do wyczerpania substratów.

Tabela 1

Ilość unieruchomionego białka oraz aktywność enzymów

The amount of enzyme and their activity

Table 1

Ilość białka aktywnego [mg]	Aktywność kompleksu enzymów wobec kwasu									
	MCAA		DCAA		TCAA		MBAA		DBAA	
	[g/h]	[mmol/h]	[g/h]	[mmol/h]	[g/h]	[mmol/h]	[g/h]	[mmol/h]	[g/h]	[mmol/h]
26,7	0,0431	0,456	0,0423	0,448	0,0426	0,451	0,0435	0,461	0,0421	0,446

Na podstawie wyników uzyskanych w pierwszym etapie badań dokonano analizy wpływu temperatury na aktywność enzymów katalizujących biodegradację HAA, a tym samym efektywność procesu usuwania mieszaniny kwasów halogenooctowych z wody. Zebrane wyniki przedstawiono w tabeli 2, natomiast na rysunku 1 zobrazowano zmiany stężenia sumy usuwanych kwasów halogenooctowych, zachodzące podczas procesu biodegradacji w funkcji czasu dla badanych temperatur.

Tabela 2

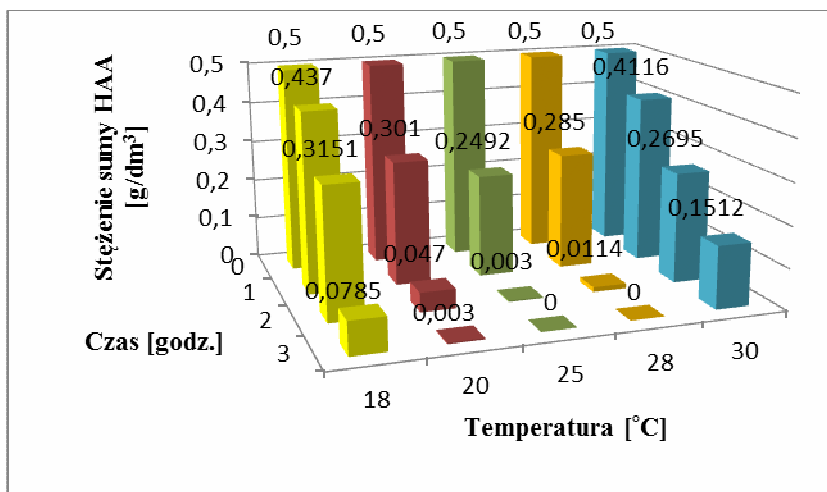
Zależność stężenia poszczególnych kwasów halogenooctowych w badanej wodzie od temperatury prowadzenia procesu w funkcji czasu

Table 2

Dependence of the concentration of haloacetic acids on the temperature in the time function

Temperatura [°C]	Czas pobrania próbki [godz.]	Stężenie MCAA [g/dm ³]	Stężenie DCAA [g/dm ³]	Stężenie TCAA [g/dm ³]	Stężenie MBAA [g/dm ³]	Stężenie DBAA [g/dm ³]
18	1	0,0785	0,0871	0,0967	0,0776	0,0971
	2	0,0574	0,0631	0,0695	0,0552	0,0699
	3	0,0141	0,0156	0,0171	0,0143	0,0174
20	1	0,0542	0,0596	0,0662	0,0539	0,0671
	2	0,0087	0,0096	0,0107	0,0078	0,0102
	3	0	0	0,0014	0	0,0016
25	1	0,0450	0,0495	0,0549	0,0448	0,0550
	2	0	0,0012	0,0009	0	0,0009
	3	0	0	0	0	0
28	1	0,0513	0,0564	0,0634	0,0502	0,0637
	2	0,0024	0,0026	0,0032	0	0,0032
	3	0	0	0	0	0
30	1	0,0741	0,0815	0,0904	0,0746	0,0910
	2	0,0485	0,0534	0,0592	0,0496	0,0588
	3	0,0273	0,0301	0,0341	0,0258	0,0339

Z analizy otrzymanych danych wynika, że efektywność usuwania HAA z wody istotnie zależy od temperatury prowadzenia procesu. Po pierwszej godzinie procesu stopień usunięcia wszystkich pięciu kwasów był następujący: w 18°C - 12,6%; w 20°C - 39,8%; w 25°C - 50,16%; w 28°C - 43%; w 30°C - 17,68%. W drugiej godzinie trwania biodegradacji stężenie sumy kwasów również zmalało we wszystkich temperaturach. Redukcja wyniosła odpowiednio: 36, 98% w 18°C; 90,6% w 20°C; 99,4% w 25°C; 97,72% w 28°C oraz 46,1% w 30°C. W trzeciej godzinie procesu uzyskano całkowite usunięcie sumy HAA w temperaturze 25 oraz 28°C. W temperaturze 18°C stopień usunięcia sumy kwasów wyniósł 84,3%, a w temperaturze 20°C - 99,4%. Najmniej efektywnie kwasy usunięte zostały w temperaturze 30°C, ich redukcja wyniosła 69,76%. Podsumowując otrzymane wyniki, stwierdzono, że temperatura, przy której należy prowadzić biodegradację, powinna mieścić się w zakresie 25-28°C, ponieważ wtedy biodegradacja zachodzi najefektywniej oraz aktywność enzymatyczna stosowanego kompleksu biokatalizatora jest największa.



Rys. 1. Zależność zmiany stężenia sumy usuwanych kwasów halogenooctowych od temperatury prowadzenia procesu w funkcji czasu

Fig. 1. The dependence of the acids concentration on time - the temperature effect

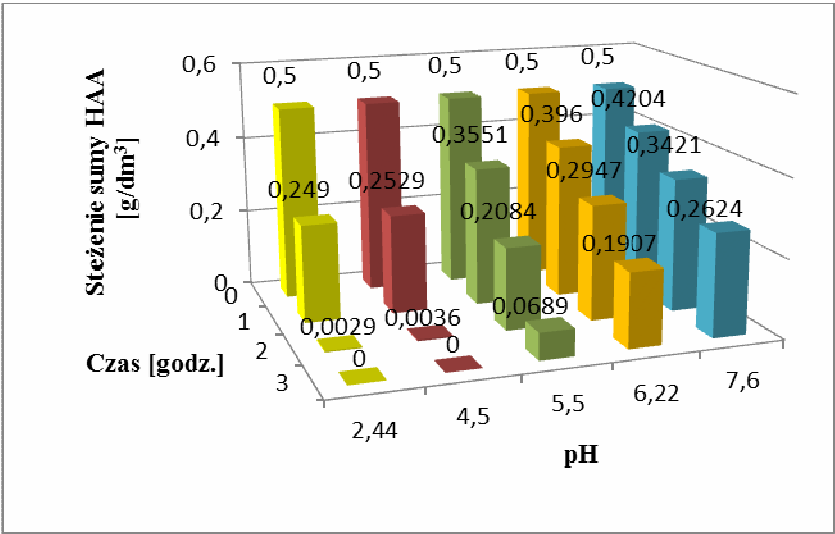
Drugi etap badań polegał na przeanalizowaniu wpływu wykładnika stężenia jonów wodorowych na aktywność enzymów natywnych rozkładających poszczególne kwasy halogenooctowe oraz ich sumę. Doświadczenie prowadzono w temperaturze 25°C - wyznaczonej wcześniej jako optymalna. Mieszaninę wody z kwasami oraz enzymami o pH równym: 2,44; 4,5; 5,5; 6,22 i 7,6 poddano termostатовaniu przez 1, 2 oraz 3 godziny. Stężenie wyjściowe kwasów MCAA, DCAA, TCAA, MBAA, DBAA wynosiło 1 mg/dm³. Uzyskane wyniki zebrano w tabeli 3, natomiast na rysunku 2 przedstawiono zmiany stężenia sumy usuwanych kwasów halogenooctowych, zachodzące podczas procesu biodegradacji w funkcji czasu dla badanych odczynów uzdatnianej wody.

Tabela 3
Zależność stężenia poszczególnych kwasów halogenooctowych od pH środowiska reakcyjnego w funkcji czasu prowadzenia procesu

Table 3

Dependence of the concentration of haloacetic acids from the pH in the time function

Odczyn próbki	Czas pobrania próbki [godz.]	Stężenie MCAA [g/dm ³]	Stężenie DCAA [g/dm ³]	Stężenie TCAA [g/dm ³]	Stężenie MBAA [g/dm ³]	Stężenie DBAA [g/dm ³]
2,44	1	0,0451	0,0493	0,0551	0,0446	0,0549
	2	0	0,0014	0,0007	0	0,0008
	3	0	0	0	0	0
4,5	1	0,0457	0,0501	0,0558	0,0452	0,0561
	2	0	0,0016	0,0011	0	0,0009
	3	0	0	0	0	0
5,5	1	0,0658	0,0715	0,0762	0,0658	0,0758
	2	0,0317	0,0422	0,0515	0,0309	0,0521
	3	0,0009	0,0124	0,0276	0,0003	0,0277
6,22	1	0,0762	0,0795	0,0818	0,0764	0,0821
	2	0,0531	0,0602	0,0641	0,0530	0,0643
	3	0,0294	0,0394	0,0462	0,0291	0,0466
7,6	1	0,0813	0,0834	0,0874	0,0804	0,0879
	2	0,0612	0,0692	0,0756	0,0596	0,0765
	3	0,0414	0,0535	0,0634	0,0395	0,0646



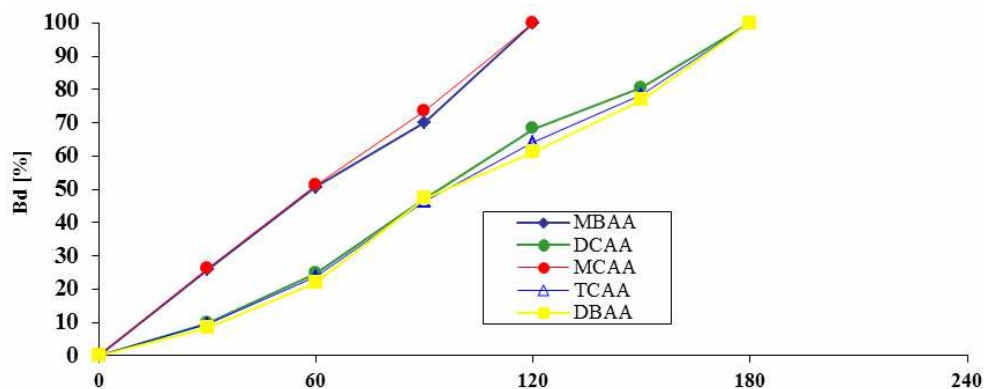
Rys. 2. Zależność zmiany stężenia sumy usuwanych kwasów halogenooctowych od pH środowiska reakcji w funkcji czasu

Fig. 2. The dependence of the acids concentration on time - the pH effect

Wyniki analiz po pierwszej godzinie prowadzenia procesu pozwalają na stwierdzenie, że wraz z obniżeniem pH wzrastał stopień usunięcia wszystkich kwasów i wynosił

odpowiednio dla pH 2,44 - 49,8%; dla pH 4,5 - 49,42%; dla pH 5,5 - 28,98%; dla pH 6,22 - 20,8% oraz dla pH 7,6 - 15,92%. W drugiej godzinie biodegradacji również zaobserwowano obniżenie stężenia sumy HAA w czasie. Dla pH 2,44 redukcja sumy kwasów wyniosła 99,42%, dla pH 4,5 - 99,28%, dla pH 5,5 - 58,32%, dla pH 6,22 - 41,06% oraz dla pH 7,6 - 31,58%. W trzeciej godzinie procesu wszystkie kwasy usunięto przy najwyższym zakwaszeniu środowiska reakcji (pH = 2,44 oraz 4,5). W pozostałych przypadkach ich stopień usunięcia wynosił: 86,22; 61,86; 47,52% dla pH 5,5; 6,22 oraz 7,6. Z uzyskanych wyników badań wynika, że najwyższy stopień biodegradacji kwasów halogenooctowych z wody otrzymano dla najniższych przebadanych wartości pH środowiska reakcji, czyli że proces usuwania mieszaniny HAA z wody należy prowadzić w środowisku kwaśnym o pH zawartym w przedziale od 2,44 do 4,5. W tych warunkach osiąga się również najwyższą wartość aktywności enzymatycznej stosowanego w procesie kompleksu enzymów.

Ostatnim etapem prowadzonych badań było określenie skuteczności procesu biodegradacji mieszaniny pięciu kwasów halogenooctowych prowadzonego w optymalnych warunkach (temperatura = 25°C i pH = 3,2). Po dwóch godzinach prowadzenia procesu w takich warunkach z wody modelowej usunięto całkowicie kwasy monochlorooctowy i monobromooctowy, a po 3 godzinach pozostałe kwasy. Przebieg procesu przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Zależność stopnia biodegradacji kwasów halogenooctowych od czasu prowadzenia procesu (warunki prowadzenia procesu: temperatura - 25°C i pH - 3,2)

Fig. 3. Dependence of the biodegradation degree of haloacetic acids on duration of ultrafiltration biodegradation (process conditions: temperature - 25°C, pH - 3.2)

Podsumowanie

Biodegradacja mieszaniny kwasów halogenooctowych z zastosowaniem enzymów natywnych jest skuteczną metodą usuwania HAA z wody. Temperatura, przy której należy prowadzić ten proces, powinna się mieścić w zakresie 25-28°C. Wyniki uzyskane podczas prowadzonych badań świadczą o tym, że stopień usunięcia kwasów halogenooctowych rośnie wraz ze wzrostem zakwaszenia środowiska reakcyjnego. Optymalnym, wyznaczonym doświadczalnie pH, przy którym należałoby prowadzić proces usuwania

mieszaniny HAA z wody, jest pH zawarte w przedziale 2,44-4,5. Podczas biodegradacji mieszaniny pięciu wybranych kwasów halogenooctowych z wody zawierającej po 1 mg/dm³ każdego z nich, z zastosowaniem wyznaczonych doświadczalnie optymalnych parametrów procesowych, po dwóch godzinach nastąpiło całkowite usunięcie: kwasu monochlorooctowego i monobromooctowego. W trzeciej godzinie usunięto wszystkie pozostałe kwasy.

Podziękowania

Praca naukowa została sfinansowana ze środków przeznaczonych na naukę w latach 2009-2011 jako projekt badawczy nr N N523 4523 36 pt. „Biodegradacja kwasów halogenooctowych w reaktorze z enzymatycznymi membranami ultrafiltracyjnymi”.

Literatura

- [1] Dojlido JR, Zbieć E. Kwasy halogenooctowe w wodzie do picia. Gaz, Woda i Technika Sanitarna. 1998;5:221-225.
- [2] Zbieć E, Dojlido JR. Uboczne produkty dezynfekcji wody. Ochr Środow. 1999;3(74):37-44.
- [3] Kucharski M, Koprowicz D. Chloroacetic acids in drinking water as ozonation and disinfection chlorine by-products. Polish J Environ Stud. 2007;16(2A):150-157.
- [4] Symons JM. Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water. J AWWA. 1975;47(67):634-642.
- [5] Peters RIB, Erkelen S, Leer EWB, Glan L. The analysis of halogenated acetic acids in dutch drinking water. Water Res. 2008;25(4):473-477.
- [6] USEPA, Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detection, Method 552.2, Rev. 1.0, 1995.
- [7] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. DzU Nr 72, 466.
- [8] Kowalska M, Dudziak M, Bohdziewicz J. Usuwanie kwasów halogenooctowych w zintegrowanym procesie biodegradacja - ultrafiltracja z zastosowaniem enzymatycznych membran kapilarnych. Ochr Środow. 2011;33(4):49-51.
- [9] Chomczyńska M, Montusiewicz A, Malicki J, Łagód G. Application of saprobes for bioindication of wastewater quality. Environ Eng Sci. 2009;26:289-295. DOI: 10.1089/ees.2007.0311.
- [10] Ahmed S, Rasul MG, Wayde N, Brown R, Hashi MA. Desalination. 2010;261:3-18. DOI: 10.1016/j.desal.2010.04.062

THE HALOACETIC ACIDS - THE REMOVAL FROM WATER IN BIOREACTOR WITH NATIVE ENZYME

Division of Sanitary Chemistry and Membrane Processes, Institute of Water and Wastewater Engineering
Faculty of Energy and Environmental Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: The results of the study on the removal of haloacetic acids mixture from water in the bioreactor with native enzymes are presented. The process is run at ambient temperature and its exploitation costs are relatively low. Haloacetic acids are one of the water disinfection byproducts. They are formed during the reaction of HAA precursors (mainly humic substances) with chlorine and its derivatives. It was found that the presence of HAA in drinking water is harmful for humans and animals. Some of haloacetic acids *ie* dichloroacetic acid and trichloroacetic acids have been proved to reveal a cancerogenic effect. Some study show that dichloroacetic acid causes neuropathy, body mass loss and liver cancer. Thus, in many countries the constant monitoring of HAA concentration in drinking water is introduced and the standards on their permissible levels in water are developed. According to US EPA recommendation from 2008, the total concentration of five haloacetic acids (*ie* monochloroacetic acid, dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, monobromoacetic acid and dibromoacetic acid) in

drinking water should not exceed 60 mg/m^3 . However, this level is planned to be decreased to 30 mg/m^3 according to the cancerogenic effect of HAA revealed on humans and animals. In the regulation of WHO on drinking water quality the permissible concentrations of monochloroacetic, dichloroacetic and trichloroacetic acids are established at 20, 50 and 200 mg/m^3 , respectively. In the latest Polish standards on drinking water quality there are no permissible levels of HAA shown, however in The Regulation of Minister of Health on the quality of drinking water for human consumption from 29.03.2007 the maximum concentration monochloroacetic acid has been established at 30 mg/m^3 . The studies were carried out in glass, thermostated reactor of volume 1 dm^3 equipped with magnetic stirrer. The mixture of enzymes isolated using Hageman method from bacteria separated from the populations of activated sludge and adapted to the decomposition of five HAA was used. The dominant populations of microorganisms were: *Acinetobacter*, *Arthobacter*, *Pseudomonas* and *Bacillus*. The qualitative-quantitative analyses of HAA in water were made using HPLC method preceded by compounds extraction with tert-butyl ethyl ether. The aqueous solution of five HAA ie monochloroacetic acid (MCAA), dichloroacetic acid (DCAA), trichloroacetic acid (TCAA), monobromoacetic acid (MBAA) and dibromoacetic acid (DBAA) of the concentration of 1 mg/dm^3 each was treated. The aim of the study was to determine the optimum temperature and pH of reaction environment at which the enzymatic biodegradation of HAA would run the most effectively. It was found that the process temperature should have been in the range of $25\text{-}28^\circ\text{C}$, while pH 2.44-4.50. Such conditions enabled the total removal of MCAA and MBAA after 2 hours of the process, while for the rest of HAA its elongation to 3 hours was necessary.

Keywords: haloacetic acids, native enzymes, biodegradation

Małgorzata KOWALSKA¹, Ewa PAWLAK¹ i Jolanta BOHDZIEWICZ¹

USUWANIE 2,4,6-CHLOROFENOLU PODCZAS ULTRAFILTRACJI Z ZASTOSOWANIEM MEMBRAN ENZYMATYCZNYCH*

REMOVAL OF 2,4,6-CHLOROPHENOL DURING ULTRAFILTRATION WITH USE OF ENZYMATIC MEMBRANES

Abstrakt: Omówiono badania prowadzone nad możliwością wykorzystania membran poliakrylonitrylowych, z zaimmobilizowanymi na ich powierzchni enzymami adaptowanymi do rozkładu fenolu i jego chloropochodnych, do usuwania tych ksenobiotyków. Procesowi ultrafiltracyjnej biodegradacji poddawano ścieki symulowane zawierające 1 milimol 2,4,6 trichlorofenolu w 1 dm³. Podczas sześciogodzinnego eksperymentu, prowadzonego z wykorzystaniem doświadczalnie wyznaczonych, optymalnych parametrów procesowych, usunięto 26,4% ksenobiotyku.

Słowa kluczowe: immobilizacja, ultrafiltracja, membrany enzymatyczne, biodegradacja, 2,4,6-trichlorofenol

Wprowadzenie

Chlorofenole powstają podczas dezynfekcji wody w wyniku chlorowania substancji humusowych oraz w wyniku foto- lub biodegradacji innych substancji chemicznych. Do środowiska przedostają się głównie ze źródeł rolniczych i w większości trafiają do wód powierzchniowych. Ich emisję do atmosfery ogranicza stosunkowo niska lotność tych związków. Głównym źródłem narażenia człowieka na toksyczne działanie chlorofenoli jest woda pitna po dezynfekcji, która zawiera 4-chlorofenol, 2,4,5-trichlorofenol bądź 2,4,6-trichlorofenol.

Cechą charakteryzującą wszystkie chlorofenole jest intensywny, charakterystyczny zapach, wyczuwalny w wodzie już na poziomie ppb. Związki te wyróżnia również nieprzyjemny smak, ponadto wykazują one właściwości toksyczne, mutagenne oraz kancerogenne. Najbardziej niebezpiecznymi z tej grupy związków są 2,4,6-trichlorofenol oraz pentachlorofenol [1-3].

Fenol jest podatny na rozkład przez mikroorganizmy - wiele szczepów bakterii potrafi wykorzystywać go jako źródło węgla i energii. Zauważono, że zaimmobilizowane (unieruchomione) szczepy bakterii usuwają znacznie większe stężenia fenolu aniżeli ma to miejsce w przypadku mikroorganizmów w stanie wolnym. Ponieważ czysty fenol okazał się związkiem dość dobrze biodegradowalnym, dlatego coraz częściej podejmowane są próby usuwania również i jego pochodnych za pomocą mikroorganizmów i enzymów zarówno natywnych, jak i unieruchomionych [4-8].

Interesującym rozwiązaniem wydaje się wykorzystanie do usuwania z wody skażonej chloropochodnymi fenolu ultrafiltracyjnych membran enzymatycznych. Charakteryzują się

¹ Zakład Chemii Sanitarnej i Procesów Membranowych, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 15 64, fax 32 237 10 47, email: małgorzata.kowalska@polsl.pl

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

one zarówno właściwościami separacyjnymi, jak i aktywnością katalityczną, na którą mają wpływ rodzaj, ilość i sposób unieruchomienia biokatalizatora [9-12].

Oprócz wielu korzyści, do których należą:

- większa odporność enzymów na działanie podwyższonej temperatury, inhibitorów i czynników chemicznych,
- łatwiejsze oddzielenie produktów reakcji od biokatalizatora,
- otrzymywanie produktów o większej czystości,
- możliwość wielokrotnego użycia enzymu,
- niskie koszty eksploatacyjne i obniżone zużycie enzymów,

immobilizacja enzymów wywołuje również nieestetyczne efekty niepożądane, takie jak zmniejszenie ich powinowactwa do substratu czy obniżenie maksymalnej szybkości katalizowanej reakcji. Zjawiska te wywołane są najczęściej trudnościami sferycznymi w dotarciu substratu do centrum aktywnego białka. O wyborze sposobu immobilizacji decyduje jednak najczęściej konieczność zachowania jak najwyższej aktywności katalitycznej enzymu [13, 14].

Cel i metodyka badań

Przeprowadzone badania miały na celu otrzymanie poliakrylonitrylowych membran ultrafiltracyjnych z unieruchomionymi na ich powierzchni białkami aktywnymi, zdolnymi do biodegradacji 2,4,6-trichlorofenolu oraz określenie możliwości zastosowania otrzymanych membran enzymatycznych do usuwania z wody tej pochodnej fenolu.

Zakres pracy obejmował:

- otrzymanie obojętnych poliakrylonitrylowych membran ultrafiltracyjnych, będących nośnikami w procesie immobilizacji enzymów,
- określenie własności transportowo-separacyjnych membran obojętnych,
- chemiczną modyfikację nośników wodzianem hydrazyny i aldehydem glutarowym,
- unieruchomienie białek aktywnych na powierzchni zmodyfikowanych membran,
- wyznaczenie charakterystyk transportowo-separacyjnych membran enzymatycznych,
- określenie wpływu parametrów operacyjnych procesu ultrafiltracji na efektywności biodegradacji 2,4,6-trichlorofenolu,
- ocenę przydatności otrzymanych membran enzymatycznych w procesie ultrafiltracyjnej biodegradacji 2,4,6-trichlorofenolu.

Badania zostały przeprowadzone w reaktorze, którym była aparatura ultrafiltracyjna firmy Nuclepore typ S-76-400, o pojemności 500 cm³ i powierzchni membrany płaskiej 38,5 cm². Reaktor pracował w układzie statycznym, a strumień przepływającej cieczy był styczny do powierzchni membrany.

Do izolacji frakcji enzymów rozkładających fenole i cyjanki użyto szczepów bakterii wyodrębnionych z mieszannej populacji drobnoustrojów osadu czynnego uzyskanego na drodze transformacji osadów organicznych po fermentacji metanowej. Adaptację drobnoustrojów prowadzono, zasilając hodowlę wzrastającymi dawkami fenolu i 2,4,6-trichlorofenolu.

Dominującymi w populacji rodzajami bakterii były: *Micrococcus Sadentarius*, *Staphylococcus Scium*, *Bacillus Cereus* oraz *Pseudomonas Putida*.

Membrany syntezowano metodą rozdziału fazowego, polegającą na wylaniu filmu o grubości 0,2 mm z jednorodnego roztworu polimeru (włókno PAN) w odpowiednim rozpuszczalniku (dimetyloformamid), a następnie żelowaniu go w wodzie w temperaturze pokojowej. Roztwory błonotwórcze różniły się procentową zawartością poliakrylonitrylu, dzięki czemu otrzymane z nich membrany płaskie, stanowiące suport do immobilizacji enzymów charakteryzowały się różną zawartością poliakrylonitrylu, a więc i przepuszczalnością.

Proces immobilizacji enzymów przeprowadzano na obojętnej membranie ultrafiltracyjnej, wcześniej poddanej modyfikacji chemicznej mającej na celu trwałe, chemiczne związanie białek z jej powierzchnią. Modyfikacja chemiczna polegała na filtrowaniu przez membranę, pod ciśnieniem 0,05 MPa, 500 cm³ 25% roztworu wodzianu hydrazyny (H₂NNH₂·H₂O), a następnie po przemyciu jej wodą destylowaną (5x1000 cm³), 500 cm³ 5% roztworu aldehydu glutarowego [15, 16].

Unieruchamianie białek aktywnych na tak przygotowanych suportach polegało na kilkukrotnym przepuszczaniu przez zmodyfikowaną membranę obojętną wodnego roztworu enzymów o stężeniu 124 mg białka/dm³, przy ciśnieniu transmembranowym 0,05 MPa, aż do momentu, gdy otrzymany permeat nie zawierał biokatalizatora. Następnie membranę aktywną przemycano solą fizjologiczną w celu usunięcia z jej powierzchni enzymów niezwiązanych trwale.

Aktywność membrany enzymatycznej określano, przepuszczając przez nią w temperaturze 298 K w czasie 10 minut ścieki modelowe o stężeniu 0,01 mol/dm³ 2,4,6-trichlorofenolu, podając ilość rozłożonego w tym czasie ksenobiotyku.

Własności transportowe membran określano, wyznaczając zależność objętościowego strumienia permeatu od ciśnienia transmembranowego. W tym celu filtrowano przez nie wodę dejonizowaną, stosując ciśnienie transmembranowe zmieniane w zakresie od 0,05 do 0,25 MPa. Objętościowy strumień permeatu (J_v) obliczono ze wzoru:

$$J_v = V_v / s \cdot t \quad [\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}] \quad (1)$$

gdzie: J_v - objętościowy strumień permeatu [$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$], V_v - objętość permeatu [m^3], s - powierzchnia membrany [m^2], t - czas [s].

Własności separacyjne membran (obojętnych i enzymatycznych) określone zostały na podstawie wyników otrzymanych podczas testowania ich roztworem dekstranu oraz ścieków symulowanych. Wodny roztworu dekstranu o nominalnej masie cząsteczkowej 200 000 (produkcji Zakładów Farmaceutycznych „Polfa” w Kutnie) i stężeniu 5 g/dm³ filtrowano pod ciśnieniem 0,15 MPa oraz intensywności mieszania 150 obr/min. Odbierano 10% nadawy, oznaczając w permeacie i retencji udziały poszczególnych mas cząsteczkowych dekstranu za pomocą chromatografu żelowego. Na podstawie zarejestrowanych chromatogramów wyznaczano zawartość dekstranu w poszczególnych przedziałach mas cząsteczkowych, na które podzielony został cały strumień nadawy i permeatu.

Obliczone wartości współczynników retencji pozwoliły na wyznaczenie przepuszczalności granicznej (cut-off) badanych membran. Charakteryzuje ona membranę poprzez wskazanie najmniejszej masy molowej wybranej substancji (w tym przypadku dekstranu), ulegającej retencji w 90%.

Dla membrany enzymatycznej dodatkowo z bilansu masy obliczano stopień biodegradacji B_d 2,4,6-trichlorofenolu:

$$B_d = [1 - (C_p V_p + C_r V_r) / C_n V_n] \cdot 100\% \quad (2)$$

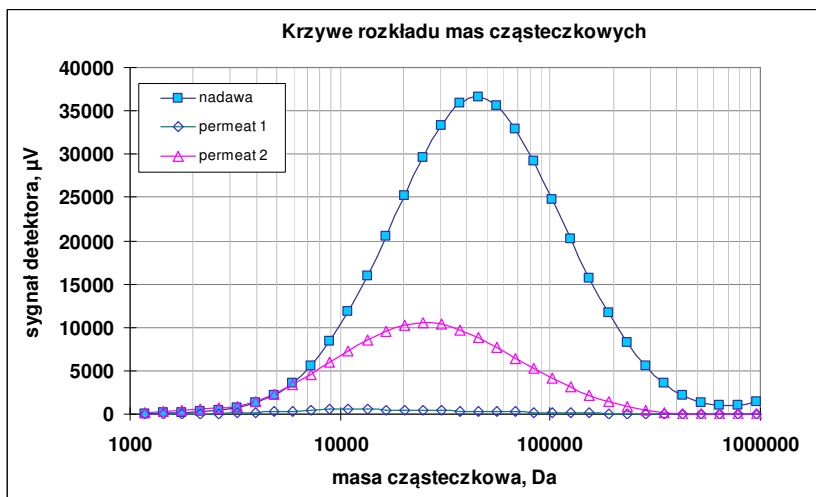
gdzie: B_d - stopień biodegradacji kwasu monobromooctowego [%], C_p - stężenie kwasu monobromooctowego w permeacie [mol/dm³], C_r - stężenie kwasu monobromooctowego w retentacie [mol/dm³], C_n - stężenie kwasu monobromooctowego w nadawie [mol/dm³], V_p - objętość permeatu [dm³], V_r - objętość retentatu [dm³], V_n - objętość nadawy [dm³].

W badaniach wyznaczano również najkorzystniejsze parametry operacyjne procesu ultrafiltracyjnej biodegradacji 2,4,6-trichlorofenolu, a mianowicie: ciśnienie transmembranowe oraz intensywność mieszania. Przy ich zastosowaniu wydajność procesu membranowego i efektywność usuwania ksenobiotyku były najwyższe.

Stężenie białka aktywnego oznaczano kolorymetryczną metodą Bradforda, polegającą na barwnej reakcji białka z odczynnikiem Bio-Rad-Protein-Assay, natomiast stężenie 2,4,6-trichlorofenolu z użyciem spektrofotometru UV VIS Carry 50 (Varian).

Wyniki badań i ich omówienie

Ostateczne wyniki badań uzyskano z zastosowaniem membrany enzymatycznej PAN-16E. Otrzymano ją na bazie obojętnej membrany poliakrylonitrylowej PAN-16 (membrana otrzymana metodą inwersji faz z roztworu błonotwórczego zawierającego 16% poliakrylonitrylu). Na zmodyfikowanej wodzianem hydrazyny i aldehydem glutarowym membranę obojętnej PAN-16 unieruchomiono 24,1 mg białka, a oznaczona aktywność enzymatyczna otrzymanej membrany PAN-16E wynosiła 0,081 milimola 2,4,6-trichlorofenolu/10 min/1 cm² powierzchni.



Rys. 1. Krzywe rozkładu mas cząsteczkowych dekstranu w nadawie i permeatach (1 - PAN-16E, 2 - PAN-16), zależność wysokości chromatogramu od masy cząsteczkowej

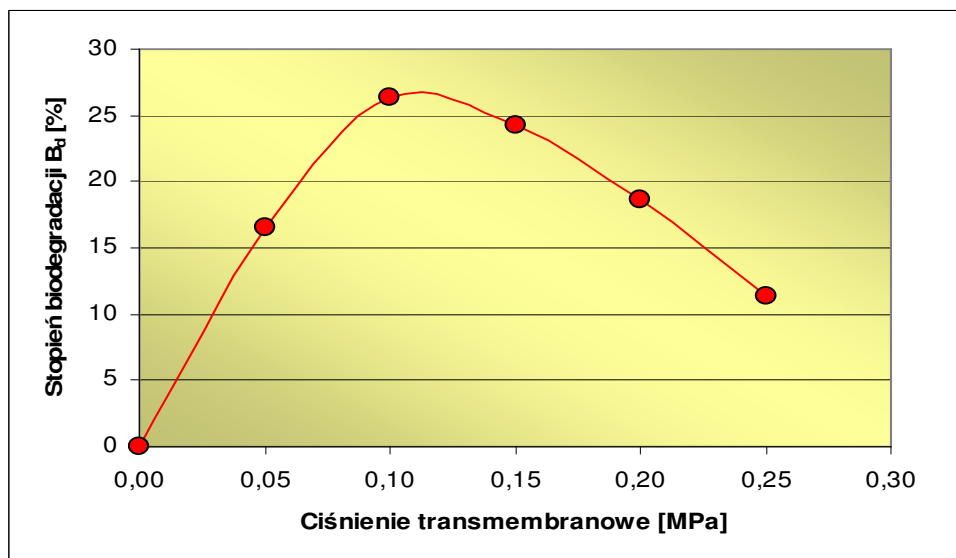
Fig. 1. The distribution curves of molecular weights of dextrane in the feed and permeates (1 - PAN-16E membranes, 2 - PAN-16 membranes). The dependence of the chromatogram height on molecular weight

Własności separacyjne membrany PAN-16E wyznaczono, filtrując przez nią roztwór dekstranu o nominalnej masie cząsteczkowej 200 000 Da i stężeniu 5 g/dm³ (ciśnienie - 0,15 MPa oraz prędkość mieszania 150 obr/min). Rozkład mas cząsteczkowych w nadawie oraz permeatach (rys. 1) wskazuje, iż o właściwościach rozdzielczych membrany enzymatycznej decyduje głównie tzw. membrana wtórna z białka aktywnego, unieruchomiona na obojętnym suporcie.

Na podstawie zależności współczynnika retencji od masy cząsteczkowej dekstranu wyznaczono cut-off, który dla membrany PAN-16E wyniósł 13,4 kDa, natomiast dla membrany obojętnej PAN-16 - 189 kDa.

Na efektywność procesu biodegradacji mają wpływ zarówno odpowiednio spreparowana membrana enzymatyczna, jak i parametry operacyjne ultrafiltracji. Należą do nich: ciśnienie transmembranowe, intensywność mieszania oraz czas trwania biodegradacji. Prowadzone badania służyły wyznaczeniu optymalnych parametrów procesu, przy których stopień usunięcia 2,4,6-trichlorofenolu byłby jak najwyższy.

Określenie optymalnego ciśnienia transmembranowego dla procesu biodegradacji 2,4,6 trichlorofenolu polegało na filtracji roztworu wodnego wyżej wymienionej pochodnej fenolu przez membranę PAN-16E przy zmiennym ciśnieniu transmembranowym, którego zakres wynosił 0,05-0,25 MPa, oraz stałej intensywności mieszania, wynoszącej 50 obr./min. Wyniki w postaci zależności stopnia biodegradacji 2,4,6-trichlorofenolu od ciśnienia transmembranowego przedstawiono na rysunku 2.

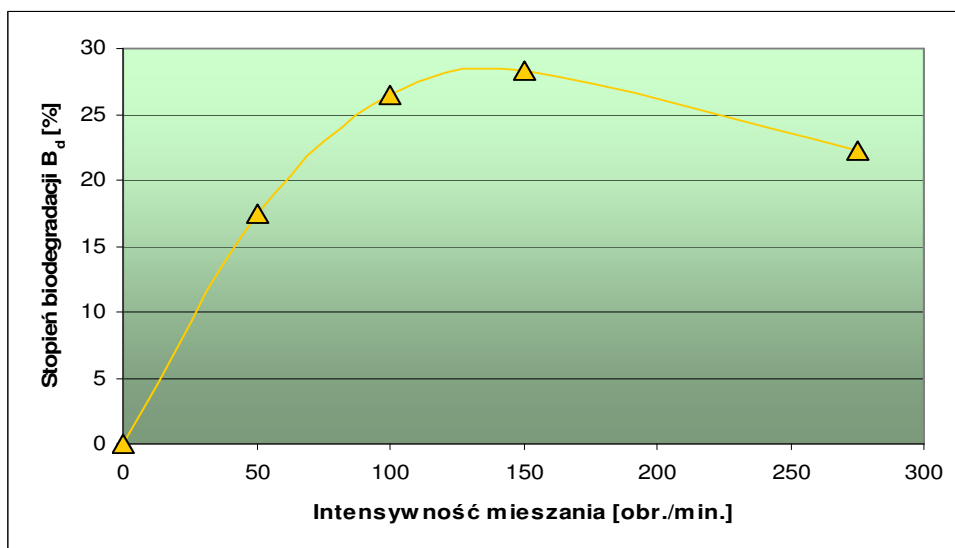


Rys. 2. Zależność stopnia biodegradacji 2,4,6-trichlorofenolu od ciśnienia transmembranowego (przy zastosowaniu membrany PAN-16E)

Fig. 2. Dependence of the biodegradation degree of 2,4,6-trichlorophenol on the transmembrane pressure (at applying PAN-16E membrane)

Najwyższy stopień biodegradacji 2,4,6-trichlorofenolu osiągnięto przy ciśnieniu 0,1 MPa, dla którego B_d badanej pochodnej fenolu wyniósł 26,4%. Jednakże, przez wzgląd na niewielką różnicę w skuteczności za optymalne uznano ciśnienie 0,15 MPa, gwarantujące znacznie większą objętość permeatu (wydajność membrany). Stopień biodegradacji osiągnięty przy tym ciśnieniu to 24,3%.

Wyznaczenie optymalnej prędkości mieszania polegało na przepuszczeniu przez membranę enzymatyczną PAN-16E ścieków modelowych przy wcześniej określonym, najkorzystniejszym ciśnieniu transmembranowym wynoszącym 0,15 MPa. Badania obejmowały zakres prędkości mieszania od 50 do 275 obr/min.



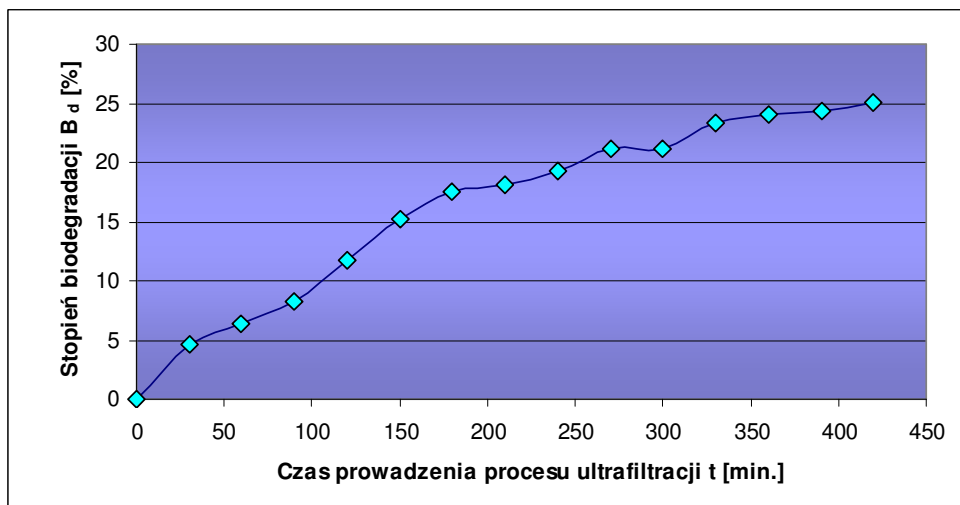
Rys. 3. Zależność stopnia biodegradacji 2,4,6-trichlorofenolu od intensywności mieszania dla stałego ciśnienia transmembranowego 0,15 MPa

Fig. 3. Dependence of the biodegradation degree of 2,4,6-trichlorophenol on the speed of stirring (at the constant pressure 0,15 MPa)

Powyższy wykres obrazuje, że dla prowadzonego procesu biodegradacji badanej pochodnej fenolu optymalną prędkością mieszania jest 150 obr/min. Najwyższy otrzymany stopień biodegradacji wyniósł 28,3%.

Największy wpływ na stopień usunięcia ksenobiotyku ma czas jego kontaktu z enzymem unieruchomionym na membranie. Ostatni etap badań polegał na określeniu, czy proces ultrafiltracyjnej biodegradacji 2,4,6-trichlorofenolu może być stosowany do usuwania tego ksenobiotyku z wody. W tym celu przez 7 godzin filtrowano przez membranę PAN-16E wodny roztwór 2,4,6-trichlorofenolu, stosując wyznaczone wcześniej optymalne parametry operacyjne procesu (ciśnienie transmembranowe 0,15 MPa i prędkość mieszania 150 obr/min). Co 30 minut pobierano do analizy próbkę nadawy, permeatu i retentatu. W próbkach oznaczano stężenie 2,4,6-trichlorofenolu. Wyniki w postaci

zależności stopnia biodegradacji ksenobiotyku od czasu prowadzenia procesu przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Zależność stopnia biodegradacji 2,4,6-trichlorofenolu od czasu prowadzenia procesu

Fig. 4. Dependence of the biodegradation degree of 2,4,6-trichlorophenol on the time of process

Otrzymane wyniki badań jasno określają, iż wraz ze wzrostem czasu kontaktu ksenobiotyku z białkiem aktywnym osadzonym na powierzchni membrany rośnie jego stopień biodegradacji. Wartość B_d po 30 minutach trwania procesu wyniosła 4,7%, natomiast po 7 godzinach już 25,1%.

Wnioski

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań laboratoryjnych sformułowano następujące wnioski:

1. Istnieje możliwość prowadzenia procesu ultrafiltracyjnej biodegradacji 2,4,6-trichlorofenolu przy użyciu poliakrylonitrylowej membrany enzymatycznej.
2. Najkorzystniejszymi, wyznaczonymi doświadczalnie, parametrami operacyjnymi procesu ultrafiltracyjnej biodegradacji 2,4,6-trichlorofenolu okazały się: ciśnienie transmembranowe 0,15 MPa i intensywność mieszania 150 obr/min.
3. Czas kontaktu 2,4,6-trichlorofenolu z białkiem aktywnym unieruchomionym na powierzchni membrany wpływa znacząco na wzrost stopnia biodegradacji ksenobiotyku. Po 30 min trwania procesu B_d wynosił 4,7%, po 210 min kształtował się na poziomie 18,1%, natomiast jego wartość po 420 min osiągnęła 25,4%.
4. Długotrwały proces biodegradacji 2,4,6-trichlorofenolu ma wpływ na niewielkie obniżenie wydajności membrany (objętościowy strumień permeatu). Przez okres pierwszych 4 godzin trwania procesu wartość J_v utrzymywała się na poziomie

$1,01 \cdot 10^{-5} \text{ (m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s)}$, jednak po kolejnych 3 godzinach zmalała do $0,97 \cdot 10^{-5} \text{ (m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s)}$.

Literatura

- [1] Manahan SE. Toksykologia środowiska - aspekty chemiczne i biochemiczne. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2006.
- [2] Jagiełło M. Wybrane metody ekstrakcji fenoli do faz stałych, *Przemysł Chem.* 2004;83(11):47-52.
- [3] Piotrowski JK. Podstawy toksykologii, Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne; 2006.
- [4] Pawlaczek-Szpilowa M. Mikrobiologia wody i ścieków. Warszawa; PWN; 1978.
- [5] Karigar Ch, Mahesh A, Nagenahalli M, Yun DJ. Phenol degradation by immobilized cells of *Arthrobacter citreus*. *Biodegradation.* 2006;17:47-55.
- [6] Kączkowski J. Podstawy biochemii. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne; 2002.
- [7] Liu YJ, Zhanga AN, Wanga XC. Biodegradation of phenol by using free and immobilized cells of *Acinetobacter* sp. XA05 and *Sphingomonas* sp. FG03. *Biochem Eng J.* 2009;44:187-192.
- [8] Santos VL, Monteiro AS, Braga DT, Santoro MM. Phenol degradation by *Aureobasidium pullulans* FE13 isolated from industrial effluents. *J Hazard Mater.* 2009;161:1413-1420.
- [9] Krajewska B. Membrany enzymatyczne. Wodociągi - Kanalizacja. 2007;6:114-119.
- [10] Berezin W, Kliaczko NL. Biotechnologia. Immobilizowane enzymy. Poznań: Wyd Nauk Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu; 1992.
- [11] Zaborski OR. Immobilized Enzymes. Cleveland, Ohio: CRP Press; 1973.
- [12] Cheryan M. Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. Basel: Technomic Publishing Company, Inc.; 1998.
- [13] Cheryan M. Ultrafiltration Handbook. Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc.; 1986.
- [14] Muller M. Basic Principles of Membrane Technology. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers; 1991.
- [15] Stengaard FF. Preparation of asymmetric Ultrafiltration membranes and modification of their properties by chemical treatment. *J Membr Sci.* 1998;36:257-275.
- [16] Vasileva N, Godjevargova T, Ivanova D, Gabrovska K. Application of immobilized horseradish peroxidase onto modified acrylonitrile copolymer membrane in removing of phenol from water. *Int J Biological Macromol.* 2009;44:190-194.

REMOVAL OF 2,4,6-CHLOROPHENOL DURING ULTRAFILTRATION WITH USE OF ENZYMATIC MEMBRANES

Division of Sanitary Chemistry and Membrane Processes
Institute of Water and Wastewater Engineering, Faculty of Energy and Environmental Engineering
Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: The purpose of this study was immobilization of a group of enzymes isolated from a bacterial strain *Pseudomonas* adapted for degradation of phenol and its chlorinated derivatives on polyacrylonitrile membranes and testing their efficiency in biodegradation of the above-mentioned xenobiotic. Ultrafiltration enzymatic membranes were tested by simulated wastewaters which contained 1 mM/dm³ 2,4,6-trichlorophenol. Carrying out ultrafiltration with assigned optimal parameters enabled an 26.4% degradation of phenol after 7 hours.

Keywords: immobilization, ultrafiltration, enzymatic membranes, biodegradation, 2,4,6-trichlorophenol

Paweł KREMS¹, Małgorzata RAJFUR¹ i Andrzej KŁOS¹

KINETYKA SORPCJI KATIONÓW MIEDZI(II) PRZEZ *Myriophyllum spicatum* L.*

KINETICS OF COOPER(II) CATIONS SORPTION BY *Myriophyllum spicatum* L.

Abstrakt: Celem przeprowadzonych badań było wyznaczenie parametrów kinetycznych sorpcji kationów miedzi przez różnie preparowaną, suszoną biomasę rośliny wodnej *Myriophyllum spicatum* L. (wywłócznik kłosowy). Sorpcję kationów miedzi prowadzono w warunkach statycznych, przy stałej objętości i stężeniu roztworu. Do opisu wykorzystano model reakcji pseudo-drugiego rzędu. Kinetykę sorpcji miedzi w preparowanej biomacie *Myriophyllum spicatum* L. porównano z kinetyką sorpcji na organizmie żywym. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w statycznych warunkach prowadzenia procesu stan równowagi ustala się po ok. 20 minutach. Wyniki badań wskazują na duży wpływ sposobu preparowania biomasy roślinnej na jej właściwości sorpcyjne. W porównaniu do roślin żywych najlepszymi właściwościami sorpcyjnymi charakteryzowały się rośliny preparowane, zanurzone w roztworze siarczanu miedzi o obniżonym pH (ok. 30% wydajności w stosunku do roślin żywych). Właściwości sorpcyjne *Myriophyllum spicatum* L. wskazują, że może być on wykorzystany jako sorbent w procesach remediacji wód i ścieków zanieczyszczonych metalami ciężkimi.

Słowa kluczowe: *Myriophyllum spicatum* L., sorpcja miedzi, sposoby preparowania, kinetyka sorpcji

Wykorzystany w badaniach *Myriophyllum spicatum* L. (wywłócznik kłosowy) zaliczany jest do roślin wodnych. Jest to grupa organizmów, która przystosowała się na drodze doboru naturalnego do występowania w środowisku wodnym i jest z nim nierozzerwalnie związana. Wykazują one powiązania z licznymi formami przejściowymi roślin lądowych, co utrudnia wypracowanie spójnej definicji tej grupy roślin. Jedna z definicji określa rośliny wodne, nazywane także makrofitami, jako rośliny zaliczane do różnych grup systematycznych z wyłączeniem jednokomórkowych i kolonijnych glonów [1, 2].

Myriophyllum spicatum L. jest to gatunek pospolicie występujący na terenie prawie całej Polski. Zasiadla wody stojące i wolno płynące charakteryzujące się dużym zróżnicowaniem żyzności. Występuje najczęściej w wodach o podłożu mineralnym i piaszczystym. Rośnie na głębokości od kilku centymetrów do 5 metrów, tworząc zwykle zwarte fitocenozy [3, 4].

Od wielu lat prowadzone są badania dotyczące właściwości akumulacyjnych różnych gatunków roślin wodnych w celu wykorzystania ich w biomonitoringu ekosystemów wodnych oraz w procesach fitoremediacji wód i ścieków zanieczyszczonych metalami ciężkimi. Badania te koncentrują się głównie na ocenie czynników wpływających na kinetykę i równowagę procesu sorpcji oraz ocenie wzajemnych relacji pomiędzy stężeniem zanieczyszczeń zakumulowanych w ich strukturze i w środowisku, w którym wegetują. Badana jest odporność makrofitów na zanieczyszczenia, a także możliwości wielokrotnego ich wykorzystania w procesach oczyszczania wód i ścieków. Do najczęściej badanych

¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski., ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, tel. 77 401 60 42, fax 77 401 60 51, email: kremspawel@gmail.com

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

roślin wodnych należą: *Elodea canadensis* L., *Ceratophyllum demersum* L., *Myriophyllum spicatum* L., *Potamogetonaceae* i *Lemna minor* L. [5-8].

Zanurzone rośliny wodne mogą pobierać metale ciężkie z osadów dennych poprzez system korzeniowy, jeśli taki posiadają, lub całą swoją powierzchnią bezpośrednio z wody [9]. Wykazano, że proces pobierania metali ciężkich przez powierzchnię roślin wodnych zachodzi wskutek wymiany jonowej [10, 11]. Na przykładzie *Potamogeton natans* wykazano, że ten makrofity sorbuje kationy wodorowe przy małych wartościach pH roztworu oraz je desorbuje wraz ze wzrostem pH roztworu, z którym miał kontakt [12]. Stwierdzono również, że sorpcja kationów metali ciężkich zachodzi z równoczesną desorpcją kationów naturalnie związanych w makrofitach: H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} [13, 14]. Także w przypadku innych organizmów wodnych, np. glonów, wyniki badań wskazują na wymianę jonową jako główny mechanizm sorpcji kationów metali ciężkich między roztworem a plechą glonów [15].

Do opisu parametrów sorpcji najczęściej stosowane są: model reakcji pseudo-drugiego rzędu, wykorzystywany do wyznaczania parametrów kinetyki procesu [16, 17], oraz model izotermi Langmuira, służący do opisu parametrów równowagi [18]. Wyniki badań wskazują, że czas potrzebny do uzyskania stanu równowagi zależy od gatunku rośliny, ale także od rodzaju sorbowanych kationów. Jednym z przykładów są badania sorpcji kationów miedzi, cynku i ołowiu w makrofitach: *Myriophyllum spicatum* i *Ceratophyllum demersum*. Wykazano m.in., że czas potrzebny do uzyskania stanu równowagi wynosi ok. 20 minut [18], przy czym inne badania wskazują, że stan równowagi podczas sorpcji miedzi w *Myriophyllum spicatum* ustala się po 35 minutach [19]. Autorzy wskazują także na dobre korelacje pomiędzy parametrami równowagi wyznaczonymi z danych doświadczalnych oraz parametrami obliczonymi z modelu izotermi Langmuira [20, 21].

Celem prowadzonych badań było wyznaczenie parametrów kinetyki sorpcji kationów miedzi przez różnie preparowaną biomasę *Myriophyllum spicatum* L. Celowość tych badań dotyczy możliwości zastosowania *Myriophyllum spicatum* L. w procesach remediacji wód.

Materiały i metody

W badaniach wykorzystano rośliny wodne *Myriophyllum spicatum* pobrane z mało zanieczyszczonego zbiornika wodnego znajdującego się na obrzeżach miasta Opole (PL). Próbkę roślin wodnych oczyszczono z zanieczyszczeń mechanicznych i przepłukano wodą zdemineralizowaną (o konduktywności $\kappa = 1,0 \mu S/cm$). Tak przygotowane próbki były przeznaczone bezpośrednio do badań lub poddano je odwodnieniu poprzez suszenie w temperaturze 323 K przez 24 godziny. Wysuszona biomasa roślinna była przechowywana w szczelnych pojemnikach polietylenowych. Zawartość jonów miedzi naturalnie występujących w roślinach wodnych wyniosła 0,0027 mg/g s.m. (suchej masy).

Badanie kinetyki sorpcji w warunkach statycznych

Próbki makrofity o masie 1 g, w przypadku żywej biomasy, oraz 0,5 g s.m. umieszczano w perforowanym pojemniku o objętości ok. 15 cm³ i zanurzano w roztworze siarczany miedzi o objętości 200 cm³. Przed eksperymentem suszona biomasa roślinna była

kondycjonowana w wodzie zdemineralizowanej przez 30 minut. Tak preparowaną biomasę rośliną umieszczano w roztworze siarczanu miedzi.

Podczas procesu sorpcji roztwór był intensywnie mieszany. W celu oznaczenia metodą AAS chwilowych stężeń miedzi w roztworze w trakcie trwania procesu pobierano próbki roztworu (ok. 0,1 cm³), bezpośrednio z naczynia, w którym następował proces sorpcji. Proces sorpcji prowadzono przez 50 min.

Do opisu kinetyki wykorzystano model reakcji pseudo-drugiego rzędu:

$$\frac{t}{c_{M(s,t)}^*} = \frac{1}{k'' \cdot (c_{M(s,I)}^*)^2} + \frac{1}{c_{M(s,I)}^*} \cdot t \quad (1)$$

gdzie: indeks *M* oznacza stężenie sorbowanego metalu w sorbencie (*s*) po czasie (*t*) i w stanie równowagi (*I*), *k''* - stała szybkości reakcji pseudo-drugiego rzędu.

Aparatura i odczynniki

Do oznaczania metali ciężkich wykorzystano absorpcyjny spektrometr atomowy iCE 3500 (seria 3000) firmy Thermo Scientific, USA. Do kalibrowania aparatu wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ). Wartość największego stężenia wzorcowego roztworu miedzi użytego do kalibracji, wynoszącą 5 mg dm⁻³, przyjęto za granicę liniowej zależności sygnału od stężenia. Do badania pH roztworów, w których zanurzano glony, wykorzystano pH-metr CP551 firmy Elmetron Sp.j. z Zabrze (PL), którego bezwzględny błąd wskazań wynosił ΔpH = 0,02. Rośliny mineralizowano w mineralizatorze mikrofalowym Speedwave Four firmy BERGHOF.

Zapewnienie i kontrola jakości

W tabeli 1 przedstawiono stężenia metali ciężkich oznaczone w certyfikowanych materiałach referencyjnych BCR-414 *plankton* i BCR-482 *lichen*, wytwarzanych przez *Institute for Reference Materials and Measurements, Belgium*.

Tabela 1
Porównanie zmierzonych i certyfikowanych wartości stężeń miedzi w BCR-414 *plankton* i BCR-482 *lichen*

Table 1
Measured and certified values of Cu concentration in the BCR-414 *plankton* and BCR-482 *lichen* reference material

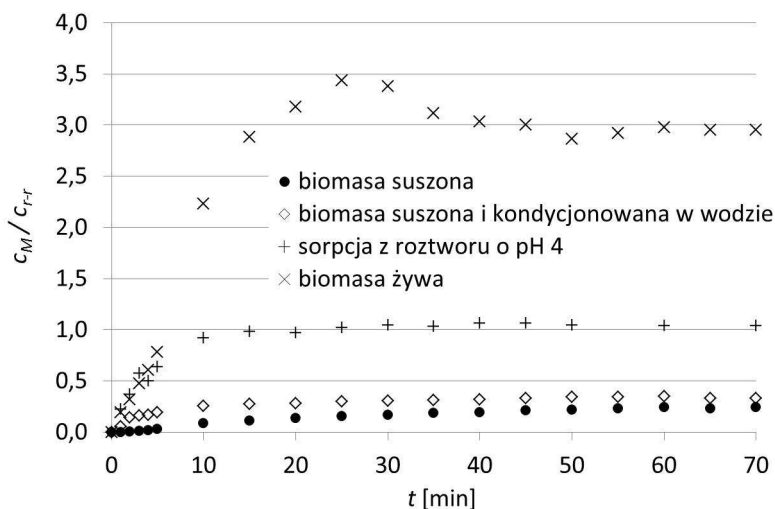
BCR 414 plankton					BCR 482 lichen				
Stężenie	±Niepewność	AAS		D *	Stężenie	±Niepewność	AAS		D *
		Średnia	±SD				Średnia	±SD	
[mg/kg s.m.]					[mg/kg s.m.]				
29.5	1.3	28.4	1.6	-3.7	7.03	0.19	6.63	0.17	-5.7

* - względna różnica pomiędzy stężeniem zmierzonym i certyfikowanym $100\% \cdot (c_z - c_c) / c_z$

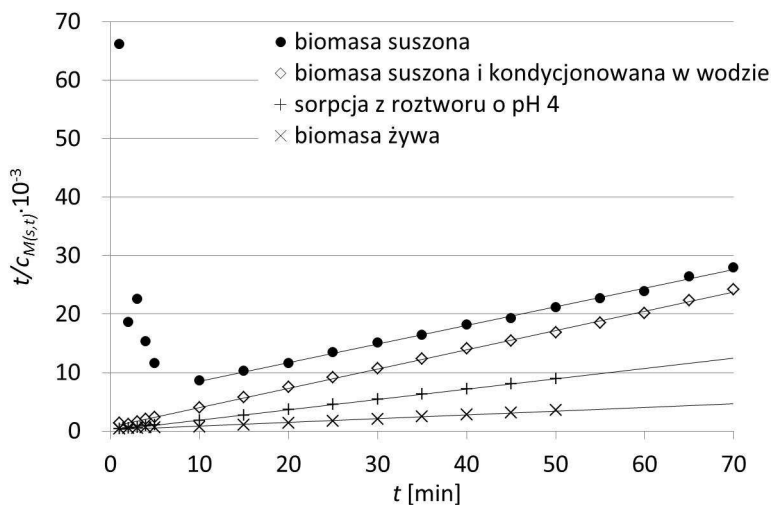
Wyniki i ich analiza

Badania kinetyki, prowadzone w warunkach stałej objętości roztworu i masy sorbentu, miały na celu wyznaczenie stałych szybkości procesu sorpcji w zależności od sposobu preparowania biomasy, co umożliwiło ocenę właściwości sorpcyjnych różnie preparowanych próbek. Na rysunku 1 przedstawiono zmiany stężeń miedzi

w *Myriophyllum spicatum* L. [mmol/g s.m.] odniesione do stężenia miedzi w roztworze [mmol/dm³], z którego prowadzono sorpcję jonów miedzi. Parametry procesu to: stężenie początkowe roztworu $c_{Cu,0} = 0,016$ mmol/dm³, sucha masa preparowanych roślin 0,5 g, i dla porównania: mokra masa żywych roślin 1,0 g (po wysuszeniu 0,152 g).



Rys. 1. Zmiany stężeń miedzi w *Myriophyllum spicatum* L. (c_M) odniesione do stężenia miedzi w roztworze (c_{r-r})
Fig. 1. Changes in copper concentration in *Myriophyllum spicatum* L. (c_M) in relation to Cu^{2+} concentration in solution (c_{r-r})



Rys. 2. Kinetyki sorpcji kationów miedzi przez *Myriophyllum spicatum* L. opisane modelem reakcji pseudo-drugiego rzędu
Fig. 2. Kinetics of copper cations sorption in *Myriophyllum spicatum* L. described by pseudo-second order reaction

Z wykresu wynika, że najlepszymi parametrami sorpcji charakteryzują się żywe rośliny. W porównaniu z nimi w wysuszonej biomase wydajność sorpcji miedzi zmniejsza się do ok. 10%. Lepsze wskaźniki akumulacji w wysuszonej biomase (ok. 30%) uzyskano podczas sorpcji miedzi z roztworów lekko kwaśnych (pH = 4). Stan równowagi pomiędzy roztworem i żywą lub preparowaną biomasą ustala się po ok. 20 min. Z wykresu wynika także, że w zadanych warunkach prowadzenia procesu stężenie w stanie równowagi w 1 g żywej biomasy *Myriophyllum spicatum* L. jest trzykrotnie większe niż w roztworze.

Na wykresie na rysunku 2 przedstawiono kinetykę sorpcji miedzi opisaną równaniem pseudo-drugiego rzędu (zależność (1)). Na uwagę zasługuje przedstawiony na wykresie przebieg zmian kinetyki sorpcji w suszonej i niekondycjonowanej w wodzie biomase *Myriophyllum spicatum* L. w pierwszych 10 min trwania procesu. Na obecnym etapie badań obserwowane zjawisko jest trudne do wyjaśnienia. Na początku procesu sorpcji zmiany te mogą być wynikiem nasiąkania roztworem suchej biomasy. Zgodnie z zależnością (1), stałe szybkości reakcji zwiększają się wraz ze zmniejszaniem się współczynników kierunkowych prostych.

W tabeli 2 zestawiono parametry statystyczne współczynników kierunkowych prostych przedstawionych na rysunku 2.

Tabela 2

Parametry statystyczne współczynników kierunkowych prostych $y = a \cdot x + b$ przedstawionych na rysunku 2; a - współczynnik kierunkowy prostej, SD_a - błąd standardowy parametru a , R^2 - współczynnik determinacji

Table 2

Statistical parameters of slopes of lines shown in Figure 2; a - slope, SD_a - standard error of a , R^2 - coefficient of determination

Sposób preparowania	a	$\pm SD_a$	R^2
Biomasa suszona	312,6	4,7	0,998
Biomasa suszona i kondycjonowana w wodzie	322,4	4,9	0,998
Sorpcja z roztworów o pH = 4	177,0	0,6	0,999
Biomasa żywa	70,3	1,4	0,997

Dane zawarte w tabeli wskazują na dobre dopasowanie modelu pseudo-drugiego rzędu do opisu kinetyki sorpcji miedzi w *Myriophyllum spicatum* L. Błąd standardowy współczynnika kierunkowego prostej nie przekracza 2%.

Podsumowanie i wnioski

Wyniki badań wskazują, że najlepszymi parametrami kinetycznymi charakteryzuje się żywa biomasa *Myriophyllum spicatum* L. W zadanych warunkach stężenie miedzi, w stanie równowagi, w 1 g żywej biomasy jest trzykrotnie większe niż w roztworze. Wysuszone rośliny, prawdopodobnie wskutek zniszczenia struktur komórkowych, wykazują się gorszymi parametrami sorpcji. Zadowalające wyniki uzyskuje się podczas sorpcji z roztworów lekko kwaśnych. Stężenie miedzi w 1 g biomasy było porównywalne ze stężeniem w roztworze. Na właściwości sorpcyjne różnie preparowanej biomasy wskazują współczynniki kierunkowe prostych wyznaczonych na podstawie modelu reakcji pseudo-drugiego rzędu. Właściwości sorpcyjne *Myriophyllum spicatum* L. świadczą o tym, że może być ona wykorzystana jako sorbent w procesach remediacji wód i ścieków zanieczyszczonych metalami ciężkimi.

Podziękowania

Badania prowadzono w ramach projektu *Stypendia doktoranckie - inwestycja w kadrę naukową województwa opolskiego* współfinansowanego przez UE w ramach EFS.

Literatura

- [1] Szmaja J. Przewodnik do badań roślinności wodnej. Gdańsk: Wyd Uniwersytetu Gdańskiego; 2006.
- [2] Stanisławski R, Szoszkiewicz J. Rośliny stanowisk wilgotnych i wodnych. Poznań: Wyd Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu; 2009.
- [3] Kłosowski G, Kłosowski S. Rośliny wodne i bagienne. Warszawa: MULTICO; 2001.
- [4] Matuszkiewicz W. Przewodnik do oznaczania zbiorowisk roślinnych Polski. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2001.
- [5] Trojanowski J, Trojanowska C, Antonowicz J. Cumulation of Cu, Zn, Cd, and Mn in Plants of Gardno Lake. E3S Web of Conferences. 2013;1:1-5. DOI: 10.1051/e3sconf/20130129010.
- [6] Robinson B, Nick Kimb N, Marchetti M, Monid C, Schroeter L, van den Dijssel C, et al. Arsenic hyperaccumulation by aquatic macrophytes in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. Environ Exp Bot. 2006;58:206-215 DOI: 10.1016/j.envexpbot.2005.08.004.
- [7] Stanković Ž, Pajević S, Vučković M, Stojanović S. Concentrations of trace metals in dominant aquatic plants of the Lake Provala (Vojvodina, Yugoslavia). Biologia Plant. 2000;43(4):583-585. DOI: 10.1023/A:1002806822988.
- [8] Rahman MA, Hasegawa H. Aquatic arsenic: Phytoremediation using floating macrophytes. Chemosphere. 2011;83(5):633-646. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.02.045.
- [9] Guilizzoni P. The role of heavy metals and toxic materials in the physiological ecology of submersed macrophytes. Aquatic Bot. 1991;41(1-3):87-109. DOI:10.1016/0304-3770(91)90040-C.
- [10] Schneider IAH, Rubio J, Smith RW. Biosorption of metals onto plant biomass: exchange adsorption or surface precipitation? Inter J Mineral Process. 2001;62(1-4):111-120. PII: S0301-7516(00)00047-8.
- [11] André I, Schneider H, Rubio J. Sorption of heavy metal ions by the nonliving biomass of freshwater macrophytes. Environ Sci Technol. 1999;33:2213-2217.
- [12] Lacher C, Smith RW. Sorption of Hg(II) by Potamogeton natans dead biomass. Minerals Eng. 2002;15:187-191. PII: S08 92-6 875(01)00212-6.
- [13] Miretzky P, Saralegui A, Cirelli AF. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. Chemosphere. 2006;62:247-254. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.05.010.
- [14] Elifantz H, Tel-Or E. Heavy metal biosorption by plant biomass of the macrophyte Ludwigia Stolonifera. Water, Air, and Soil Pollut. 2002;141(1-4):207-218. DOI: 10.1023/A:1021343804220.
- [15] Rajfur M.: Algae - heavy metals biosorbent. Ecol Chem Eng S. 2013;20(1):23-40. DOI: 10.2478/eces-2013-0002.
- [16] Ngayila N, Basly J-P, Lejeune A-H, Botineau M, Baudu M. Myriophyllum alterniflorum DC., biomonitor of metal pollution and water quality. Sorption/accumulation capacities and photosynthetic pigments composition changes after copper and cadmium exposure. Sci Total Environ. 2007;373:564-571. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.11.038.
- [17] Keskinan O, Goksu MZL, Basibuyuk M, Forster CF. Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (Ceratophyllum demersum). Bioresour Technol. 2004;92:197-200. DOI: 10.1016/j.biortech.2003.07.011.
- [18] Keskinan O, Goksu MZL, Yuceer A, Basibuyuk M. Comparison of the adsorption capabilities of Myriophyllum spicatum and Ceratophyllum demersum for zinc, copper and lead. Eng Life Sci. 2007;7(2):192-196. DOI: 10.1002/elsc.200620177.
- [19] Yan C, Wang S, Zeng A, Jin X, Xu Q, Zhao J. Equilibrium and kinetics of copper(II) biosorption by Myriophyllum spicatum L. J Environ Sci. 2005;17(6):1025-1029.
- [20] Keskinan O, Goksu MZL, Yuceer A, Basibuyuk M, Forster CF. Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (Myriophyllum spicatum) Process Biochem. 2003;39:179-183. DOI: 10.1016/S0032-9592(03)00045-1.
- [21] Li G, Xue P, Yan C, Li Q. Copper biosorption by Myriophyllum spicatum: Effects of temperature and pH. Korean J Chem Eng. 2010;27(4):1239-1245. DOI: 10.1007/s11814-010-0183-x.

KINETICS OF COOPER(II) CATIONS SORPTION BY *Myriophyllum spicatum* L.

Chair of Biotechnology and Molecular Biology, Opole University

Abstract: The aim of the study was to determine the kinetic parameters of sorption of copper cations by differently precooked, dried biomass of aquatic plant *Myriophyllum spicatum* L. Copper cations sorption was carried out in static conditions, at constant volume and concentration of the solution. For description the pseudo-second order reaction model was used. Sorption kinetics of copper in precooked *Myriophyllum spicatum* L. biomass was compared with the kinetics of sorption on the living organism. Based on the research, it was found that in the static operating conditions, the equilibrium is established after about 20 minutes. The results indicate a strong influence of the method of preparation of plant biomass on the sorption properties. Compared to living plants, the best sorption properties were characterized by plants prepared, immersed in a solution of copper sulfate with lower pH (around 30% efficiency compared to fresh plants). *Myriophyllum spicatum* L. sorption properties indicate that it may be used as a sorbent in the process of remediation of groundwater and wastewater contaminated with heavy metals.

Keywords: *Myriophyllum spicatum* L., copper sorption, precooked methods, kinetics of sorption

