

Halina MACHOWSKA¹

ASPEKTY ŚRODOWISKOWE PRZY WYDOBYCIU GAZU Z ŁUPKÓW*

INFLUENCE OF THE SHALE GAS EXTRACTION ON THE ENVIRONMENT

Abstrakt: Ekolodzy, troszczący się o środowisko, obawiają się zanieczyszczenia wody pitnej chemikaliami stosowanymi jako dodatki do wody używanej do szczelinowania łupków. Na głębokościach, gdzie zalegają łupki, nie ma wody pitnej, a dodatki stosowane w procesie szczelinowania nie powinny mieć wpływu na zdrowie człowieka. Typowy płyn szczelinujący w 98-99,5% składa się z wody i piasku. Pozostałe 0,5-2% stanowią dodatki chemiczne, które usprawniają proces szczelinowania (zmniejszają tarcie, zapobiegają korozji, zahamowują rozprzestrzenianie się bakterii itd.). Wiele z tych substancji stosowanych jest w produkcji artykułów używanych na co dzień w gospodarstwach domowych, takich jak: kosmetyki, szampony czy środki czyszczące. Woda użyta w procesie szczelinowania hydraulicznego może być wykorzystana ponownie po oczyszczeniu. Oczyszczanie wody obejmuje usunięcie: zawiesin, gazu, ciekłych węglowodorów, H_2S i CO_2 oraz obróbkę przeciwbakteryjną.

Słowa kluczowe: gaz z łupków, hydrauliczne szczelinowanie, środowisko

Światowe zasoby gazu ziemnego mogą wzrosnąć 50-100% dzięki zasobom gazu niekonwencjonalnego. Według informacji podanych przez Worldwide Gas Shales and Unconventional Gas: a Status Raport, wydobywalne zasoby gazu z łupków mogą wynosić ponad 180 bln m^3 . Do zasobów gazu niekonwencjonalnego należą: gaz łupkowy (shale gas) uwięziony w skałach ilastych, gaz uwięziony w piaskowcach (tight gas), gaz występujący z węglem (coalbed methane) oraz hydraty metanowe.

Największym producentem gazu ziemnego na świecie jest USA, 610 mld m^3 , w tym 30% wydobycia stanowi gaz z łupków [1].

Polska jest liderem w poszukiwaniu gazu z łupków w Europie. Ministerstwo Środowiska wydało obecnie 111 koncesji na poszukiwanie gazu z łupków. Poszukiwaniem gazu ziemnego z łupków w Polsce zajmują się wielkie międzynarodowe koncerny, które mają doświadczenie w wydobyciu węglowodorów, oraz Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo, posiadające 15 koncesji na wydobycie gazu z łupków [2, 3].

Technologia wydobycia gazu z łupków

Technologia wydobycia gazu z łupków polega na drążeniu otworów pionowych głębokości ponad 3000 m, potem otworów poziomych długości do 2000 m, następnie wykonuje się serię zabiegów hydraulicznego szczelinowania formacji skalnych, w których ten gaz się znajduje, i umożliwia jego przepływ wytworzonymi szczelinami w kierunku otworu wydobywczego [4].

W tym celu do wywierconego, orurowanego i zabezpieczonego poziomego otworu wtłaczany jest pod ciśnieniem 600 atmosfer płyn do szczelinowania, który kruszy skały łupkowe, uwalniając gaz. Piasek wnika w te szczeliny, nie pozwala im się zamknąć, co

¹ Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, tel. 12 628 27 59, email: hmach@chemia.pk.edu.pl

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

zapewnia swobodny przepływ gazu. Wywołane procesem szczeliny tworzą się w skale łupkowej na przestrzeni do 150 m od rury poziomej.

Według danych Państwowego Instytutu Geologicznego, w Polsce zasoby gazu konwencjonalnego wynoszą około 120 mld m³, szacunkowe zasoby gazu z łupków wynoszą 350-800 mld m³, a roczne zużycie gazu ziemnego 15 mld m³.

Co zawiera płyn szczelinujący?

Typowy płyn szczelinujący w 98-99,5% składa się z wody i piasku. Pozostałe 0,5-2% stanowią dodatki chemiczne, które usprawniają proces szczelinowania (zmniejszają tarcie, zapobiegają korozji, zahamowują rozprzestrzenianie się bakterii itd). Wiele z tych substancji stosowanych jest w produkcji artykułów używanych na co dzień w gospodarstwach domowych, takich jak: kosmetyki, szampony czy środki czyszczące - tabela 1 [5].

Tabela 1

Składniki płynu szczelinującego i ich powszechne zastosowanie

Table 1

Fracturing liquid components and their normal use

Dodatek	Składnik chemiczny	Właściwości, rola i zadanie, jakie ma do spełnienia	Powszechne zastosowanie
Kwas	Kwas solny lub chlorowodorowy	Ułatwia rozpuszczanie minerałów i powstawanie pęknięć w skale	Dodawany do wody basenowej
Środek antybakteryjny	Aldehyd glutarowy	Niszczy bakterie, występujące w wodzie, które wytwarzają produkty uboczne, powodujące korozję	Środek odkażający wykorzystywany do sterylizacji narzędzi lekarskich i dentystycznych
Kruszarka	Nadsiarczan amonu	Opóźnia rozkład żelu	Używany w środkach koloryzacji włosów, jako środek dezynfekujący i w produkcji powszechnie używanych plastikowych artykułów gospodarstwa domowego
Czynnik hamujący korozję	Formamid	Zapobiega korozji rur okładzinowych	Stosowany w przemyśle farmaceutycznym, w produkcji włókien akrylowych i plastiku
Czynnik umożliwiający sieciowanie	Sole boranowe	Utrzymuje lepkość płynu w miarę wzrastania temperatury	Obecny w środkach do prania, mydłach do rąk i kosmetykach
Środek zmniejszający tarcie	Destylat ropy naftowej	„Wygładza” wodę w celu zminimalizowania tarcia	Używany w przemyśle kosmetycznym, w tym w produkcji środków do pielęgnacji włosów, paznokci i skóry oraz kosmetyków do makijażu
Żel	Guma quar lub hydroksyceluloza	Zwiększa gęstość wody (aby woda mogła unieść piasek)	Zagęszczacz, występuje w kosmetykach, produktach piekarniczych, lodach, pastach do zębów, sosach i dressingach do sałatek
Środek kontrolny	Kwas cytrynowy	Uniemożliwia wytrącanie się tlenków metali	Dodatek do żywności i napojów, sok cytrynowy zawiera w przybliżeniu 7% kwasu cytrynowego
Stabilizator iłów	Chlorek potasu	Uniemożliwia interakcję płynu z iłami	Używany w substytutach niskosodowej soli kuchennej, lekarstwach i płynach dożylnych

Środek regulujący pH	Węglan sodu lub potasu	Usprawnia działanie innych składników, np.: czynników umożliwiających sieciowanie	Występuje w detergentach do prania, mydłach, zmiękczacach wody i detergentach do zmywarek
Środek uniemożliwiający zamknięcie szczelin	Krzemionka, piasek kwarcowy	Utrzymuje szczeliny w stanie otwartym, co umożliwia wydostanie gazu	Używany w filtracji wody pitnej, piaskownicach, betonowej i ceglanej zaprawy murarskiej
Czynnik przeciwdziałający osadzaniu się kamienia	Glikol etylenowy	Uniemożliwia tworzenie się nalotu kamiennego w rurach	Występuje w środkach czyszczących dla gospodarstw domowych, odmrażaczach, farbach i uszczelkach
Substancja powierzchniowo czynna	Izopropanol	Używany do zmniejszenia ciśnienia powierzchniowego płynów hydraulicznych oraz usprawnienia odzyskiwania płynu z otworu wiertniczego po wykonaniu procesu szczelinowania	Występuje w płynach do oczyszczania różnych rodzajów powierzchni, dezodorantach, antyperspirantach i środkach do koloryzacji włosów
Woda	Woda	Używana w celu poszerzenia szczelin i przeniesienia substancji uniemożliwiającej ich zamknięcie (piasku)	Kształtuje teren, używana w produkcji, w codziennym życiu

Gaz z łupków a środowisko

W rejonie pierwszego w Polsce odwiertu, w którym przeprowadzono na pełną skalę szczelinowanie hydrauliczne, na wniosek Ministerstwa Środowiska, zostały wykonane badania, mające na celu ocenę stanu środowiska naturalnego i wód podziemnych przed rozpoczęciem szczelinowania, w trakcie zabiegu i po zakończeniu prac. Głównym koordynatorem prac był Państwowy Instytut Geologiczny. W badaniach udział wzięli geolodzy, hydrogeolodzy z Instytutu, specjaliści z Instytutu Geofizyki PAN, Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska, Zakładu Biologii Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Warszawskiej oraz Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie.

Odwiert o głębokości 4075 m, oznaczony jako LE-2H, z częścią poziomą o długości 1000 m, znajduje się niedaleko Łebienia w woj. pomorskim. Jest to teren typowo rolniczy, w pobliżu Słowińskiego Parku Narodowego i obszaru Natura 2000. Odwodniony jest przez rzeczkę Kisewska Struga. Użytkowy poziom wodonośny znajduje się tutaj na głębokości 10-20 m p.p. terenu. Mieszkańcy korzystają również z płytszych wód gruntowych. Szczelinowanie hydrauliczne przeprowadzono w horyzontalnej części odwiertu. W 13 sekcjach odcinka horyzontalnego wykonano otwory w stalowej rurze okładzinowej i wtłoczono 17 322 m³ wody pobranej ze specjalnego zbiornika na terenie wiertni. Do wody dodano 1271 ton piasku kwarcowego i 462 m³ związków chemicznych. W czasie prowadzonego procesu szczelinowania hydraulicznego badano powietrze atmosferyczne, powietrze zawarte w glebie, wody powierzchniowe, użytkowe wody podziemne, glebę, poziom hałasu i drgania gruntu. Stacje sejsmiczne nie zarejestrowały żadnych wstrząsów podczas procesu szczelinowania hydraulicznego.

Badana woda z Kisewskiej Strugi i z 20 obserwowanych studzien nie wykazała odchyłań od składu chemicznego dokładnie zbadanego i podanego przed zabiegiem szczelinowania. Stwierdzono jedynie, że poziom hałasu był uciążliwy, ale wyłącznie w pobliżu agregatów. Zgodnie z oczekiwaniami, na powierzchnię powróciła część

włoczonego płynu technologicznego, a mianowicie 2781 m³. Wskutek kontaktu z silnie zasoloną wodą i samymi łupkami w strefie szczelinowania płyn został wzbogacony o chlorki i sole baru. Analiza płynu wykazała podwyższoną toksyczność w stosunku do niektórych grup organizmów (skorupiaków i roślin).

Znaczna część płynu zwrotnego została oczyszczona w specjalnej stacji na terenie wiertni i zachowana do użycia podczas kolejnego zabiegu w innym otworze. Pozostała część płynu, jako odpad przemysłowy, została skierowana do specjalistycznej utylizacji. Płyny technologiczne były pod stałą kontrolą. Odpady były przechowywane w szczelnych zbiornikach. Powierzchnię terenu zabezpieczono płytami betonowymi i folią izolującą.

Stosowanie dużej ilości wody na potrzeby zabiegu szczelinowania hydraulicznego nie spowodowało zmniejszenia zasobów wód podziemnych w rejonie wiertni, ponieważ zgodnie z pozwoleniem wodnoprawnym woda była pobierana stopniowo, w ciągu kilku miesięcy i gromadzona w szczelnym basenie.

Płyn gromadzony po zabiegu szczelinowania jest płynem wielokrotnego użycia i w ciągłym obiegu zamkniętym. Resztki lub faza stała, znajdująca się w płynie, jest poddawana utylizacji i takiej neutralizacji, aby odpowiadała normom dozwolonego zanieczyszczenia. Około 20-25% całkowitej objętości zatłaczanego płynu powraca po zabiegu szczelinowania.

Zabiegi hydraulicznego szczelinowania nie niosą ze sobą ryzyka skażenia wód powierzchniowych, dla złóż łupków gazonośnych, zalegających na głębokościach większych niż 150 m od warstw wodonośnych, ryzyko jest zerowe.

Niebezpieczeństwo przedostania się związków chemicznych do warstw wodonośnych jest nierealne - warstwy wodonośne są położone około 2 km nad odwiertami poziomymi, w których wykonuje się szczelinowanie hydrauliczne. Migracja zanieczyszczeń przez warstwę geologiczną o takiej grubości trwa w naturalnych warunkach 830 tysięcy lat. Teoretycznie istnieje niebezpieczeństwo przedostania się substancji chemicznych z wody używanej do szczelinowania do warstw wodonośnych, ponieważ odwiert przez nie przechodzi, jednak stosowane wielowarstwowe rury, których ściany są pomiędzy sobą cementowane, zapewniają odpowiednią szczelność.

Podsumowanie

Wydobycie gazu z formacji łupkowych nie grozi zanieczyszczeniem wód ani nadmierną emisją do atmosfery. Gleba, powietrze, woda - wszystkie elementy środowiska są bezpieczne przy poszukiwaniu gazu z łupków, jeśli prace są prowadzone zgodnie z wymogami prawa [6].

Potwierdzono minimalny i niegroźny wpływ prac poszukiwawczych złóż niekonwencjonalnych na środowisko naturalne, a mianowicie jedynym niekorzystnym skutkiem przeprowadzanych wierceń było większe natężenie hałasu.

Literatura

- [1] Bednarz LM. Przemysł Chem. 2011;90(12):2033-2036.
- [2] Olechowski J. Newsweek. 2012;lipiec - sierpień: 11-13.
- [3] Krasoń J. Nasz Dziennik. 2012;9-10 czerwca:13-14.
- [4] Machowska H. Chemik. 2011;65(10):954-959.

[5] <http://www.Europagazniekonwencjonalny.pl>

[6] <http://www.EuropaBezpieczeństwoEnergia.pl>

INFLUENCE OF THE SHALE GAS EXTRACTION ON THE ENVIRONMENT

Faculty of Chemical Engineering and Technology, Tadeusz Kościuszko Krakow University of Technology

Abstract: Environmentalists fear that potable water might be polluted with chemicals added to water used for shale fracturing. At the depth of shale gas deposits there is no potable water and the additives used in fracturing should have no impact on human life. Shale has low matrix permeability, so to extract gas from the shale deposits it is necessary to create fractures to provide permeability. Modern technology developed in recent years introduced hydraulic fracturing, sometimes called fracking, triggers off many artificial fractures around well bores. Typical liquid used for fracturing consists of 98.0-99.5% water and sand, and remaining 0.5-2.0% are chemical additives improving fracturing process; (lowering friction, preventing corrosion, limiting bacteria spreading, etc.) Great number of these substances is used in manufacturing housekeeping necessities, *eg* cosmetics, shampoos or other household cleaners. Water used in the process of hydraulic fracturing could be, after purification, reused. Purification consists in removing suspensions, gas, liquid hydrocarbons, hydrogen disulfide (H₂S) and carbon dioxide (CO₂), and in antibacterial treating.

Keywords: shale gas, hydraulic fracturing, environment

Ewelina NOWICKA¹ i Alicja MACHNICKA¹

HIGIENIZACJA OSADU NADMIERNEGO SUCHYM ŁODEM*

HYGIENISATION SURPLUS ACTIVATED SLUDGE BY DRY ICE

Abstrakt: Obecność mikroorganizmów chorobotwórczych w osadach ściekowych jest jednym z decydujących czynników wpływających na rolnicze i przyrodnicze ich wykorzystanie. Odpowiedni sposób higienizacji osadów może przyczynić się do ograniczenia występowania w nich bakterii patogennych lub całkowitej ich eliminacji. Praca przedstawia możliwość zastosowania suchego lodu do higienizacji osadu nadmiernego. Zakres badań obejmował analizy mikrobiologiczne i fizykochemiczne osadu. Przeprowadzone analizy mikrobiologiczne wykazały higienizujące działanie suchego lodu na osad nadmierny poprzez redukcję ogólnej liczby bakterii i bakterii patogennych. Dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 1 ogólna liczba bakterii uległa zmniejszeniu o 76%, redukcja liczby pałeczek *Salmonella sp.* o 90%, natomiast liczba łaseczek *Clostridium perfringens* obniżyła się o 85%. Potwierdzeniem niszczącego działania suchego lodu na mikroorganizmy były wyniki analiz fizykochemicznych. Dezintegracja drobnoustrojów suchym lodem przyczyniła się do wzrostu mętności cieczy nadosadowej i uwolnienia materii organicznej. Dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 1 stwierdzono wzrost mętności cieczy nadosadowej o 320 mg SiO₂/dm³ oraz wzrost wartości ChZT_C o 549 mg O₂/dm³, wyrażającej uwolnienie materii organicznej do fazy płynnej.

Słowa kluczowe: osad nadmierny, suchy lód, *Salmonella sp.*, *Clostridium perfringens*

Najczęściej stosowane procesy przeróbki osadów nie dają produktu całkowicie bezpiecznego pod względem sanitarnym, a dostające się do gleb wraz z osadami zanieczyszczenia biologiczne mogą zakłócać równowagę biocenotyczną i zagrażać zdrowiu i życiu człowieka. Najbogatsze gatunkowo są osady miejskie [1], które składają się z: bakterii, wirusów, robaków pasożytniczych, grzybów, pierwotniaków i innych mikroorganizmów. Zawierają one drobnoustroje zarówno patogenne, groźne dla człowieka, jak i saprofityczne, obojętne z sanitarnego punktu widzenia. Obecność mikroorganizmów chorobotwórczych w osadach ściekowych z rodziny *Enterobacteriaceae* oraz z gatunku *Clostridium perfringens* jest jednym z decydujących czynników, jakie należy brać pod uwagę w przypadku dalszej procedury postępowania z tego rodzaju odpadem.

Ocena stanu sanitarnego osadów polega na pośrednim wnioskowaniu o zawartości bakterii chorobotwórczych oraz jaj pasożytów jelitowych i polega na oznaczaniu tzw. wskaźnika sanitarnego. Do niedawna gatunkiem będącym wskaźnikiem sanitarnym wśród bakterii była pałeczka laktozododatnia *Escherichia coli*. Obecnie, zgodnie z rozporządzeniem ministra środowiska [2] w ocenie sanitarnej wykorzystuje się nowy wskaźnik bakteryjny *Salmonella sp.* Rola pałeczek *Salmonella sp.* w patogenezie zakażeń ludzi znacznie wzrosła w ostatnich latach. *Salmonella sp.* jest m.in. przyczyną 86% spotykanych gastroenteritis [1], durów, zakażeń wielonarządowych i sepsy [3]. Jej efekt toksycznego działania wynika z uwalniania endotoksyny, będącej pod względem chemicznym lipopolisacharydem [4].

¹ Zakład Mikrobiologii i Biotechnologii Środowiskowej, Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, ul Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, tel. 33 827 91 57, email: enowicka@ath.bielsko.pl

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

Laseczką przetrwalnikującą, występującą w ściekach, osadach ściekowych, w glebie skażonej fekaliami oraz w przewodzie pokarmowym ludzi i zwierząt, jest *Clostridium perfringens*. Jest to bakteria ściśle beztlenowa, zdolna do przeżycia przez długi okres w środowisku ze względu na możliwość tworzenia w warunkach niekorzystnych endospor. Może wywołać zakażenia ran czy zakażenia szpitalne oraz zatrucia pokarmowe w wyniku spożywania żywności bądź wody skażonej sporami, które są odporne na temperaturę i dezynfekcję [3, 5].

Niebezpieczeństwo zakażenia środowiska przyrodniczego patogenami pochodzącymi ze ścieków zmusza jednak do poszukiwania coraz to nowych metod, służących poprawie ich stanu sanitarnego. Jedną z takich metod jest dezintegracja osadów ściekowych, która polega na bezpośrednim rozkładzie zanieczyszczeń oraz uwolnieniu do otoczenia substratu organicznego i enzymów wewnątrzkomórkowych w wyniku destrukcji mikroorganizmów [6]. Na tej podstawie ujawniła się koncepcja, dotycząca zastosowania suchego lodu do higienizacji osadu nadmiernego.

Suchy lód to zestalony ditlenek węgla w stanie stałym, który powstaje przy rozprężaniu ciekłego ditlenku węgla w warunkach normalnych (temperatura 273 K, ciśnienie 1013,25 hPa). Suchy lód jest niestabilny w temperaturze powyżej minus 78,5°C, a podczas ogrzewania nie topi się lecz sublimuje bezpośrednio do postaci gazowej.

Stosowany jest powszechnie jako środek chłodzący w laboratoriach, chłodniach przemysłowych samodzielnie lub jako składnik mieszanin oziębiających oraz zapobiega rozwojowi grzybów i bakterii, dlatego wykorzystywany jest do transportowania szybko psujących się produktów spożywczych [7].

Celem przeprowadzonych badań było wykazanie destrukcyjnego działania suchego lodu na strukturę osadu ściekowego objawiającego się higienizacją, uwolnieniem materii organicznej oraz zmianą mętności cieczy nadosadowej.

Materiał i metoda

Materiałem do badań był osad czynny nadmierny pochodzący z oczyszczalni ścieków, stosującej zaawansowane procesy biologicznego oczyszczania ścieków, polegającej na równoczesnym usuwaniu związków organicznych oraz związków azotu i fosforu. Oczyszczalnia została zaprojektowana dla przepływu 120 000 m³/d. Obecnie ilość dopływających ścieków wynosi ok. 90 000 m³/d, czas zatrzymania ścieków ok. 14 dni, a stężenie osadu czynnego w bioreaktorze ok. 4500 mg/dm³.

Do higienizacji/dezintegracji osadu nadmiernego zastosowano stosunek objętościowy osadu nadmiernego do suchego lodu, tj.: 1 : 0,25; 1 : 0,5; 1 : 0,75; 1 : 1.

Próbki osadu nadmiernego do analiz mikrobiologicznych pobierano do szklanych, szczelnie zamykanych pojemników o objętości 250 cm³. Pojemniki przed pobraniem próbek poddawano 30-minutowej sterylizacji w autoklawie przy temperaturze 121°C i ciśnieniu 0,1 MPa. Materiał dostarczano do laboratorium w czasie 15 do 30 minut od momentu pobrania.

Wykonano analizy w osadzie nadmiernym przed i po procesie higienizacji suchym lodem na obecność bakterii z rodzaju *Salmonella* i *Clostridium perfringens*. Oznaczenia drobnoustrojów przeprowadzono według procedury Project Routes (2011-2014)

[8]. Badania dotyczyły również ogólnej liczby bakterii znajdujących się w osadzie nadmiernym przed i po jego destrukcji suchym lodem.

Jako podłoża hodowlane wykorzystano: agar SMS, Hektoen Enteric Agar, Nutrient Agar i SPS agar. W celu sprawdzenia przynależności taksonomicznej bakterii *Salmonella* sp. wykorzystano test biochemiczny API 20E i test MUCAP.

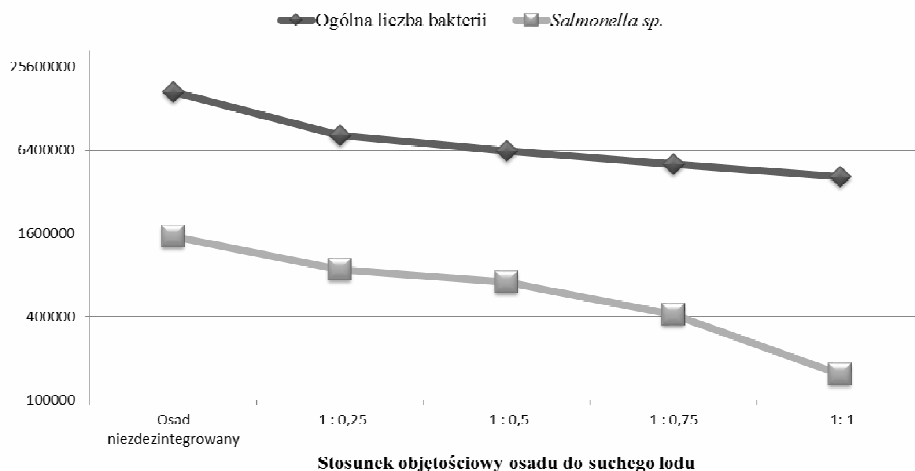
Przedstawiona graficznie liczebność bakterii w 1 g osadu nadmiernego przed i po procesie higienizacji suchym lodem była średnią arytmetyczną z trzech serii badawczych.

W próbkach osadu nadmiernego przed i po procesie dezintegracji suchym lodem oznaczono mętność cieczy nadosadowej i wartość $ChZT_{Cr}$ wyrażającą uwolnienie materii organicznej do fazy płynnej. Analizy fizykochemiczne wykonano zgodnie z metodyką zawartą w Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 19th Edition [9].

Wyniki i dyskusja

Zastosowany suchy lód powodował zniszczenie mikroorganizmów, a tym samym przyczynił się do częściowej higienizacji osadu nadmiernego, o czym świadczą uzyskane wyniki analiz mikrobiologicznych (rys. 1 i 2). W osadzie nadmiernym niepoddanym higienizacji suchym lodem ogólna liczba bakterii wynosiła 16 790 610 jtk/g s.m.o. (rys. 1) a dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 1 liczba ta uległa redukcji o 12 684 266 jtk/g s.m.o. (rys. 1).

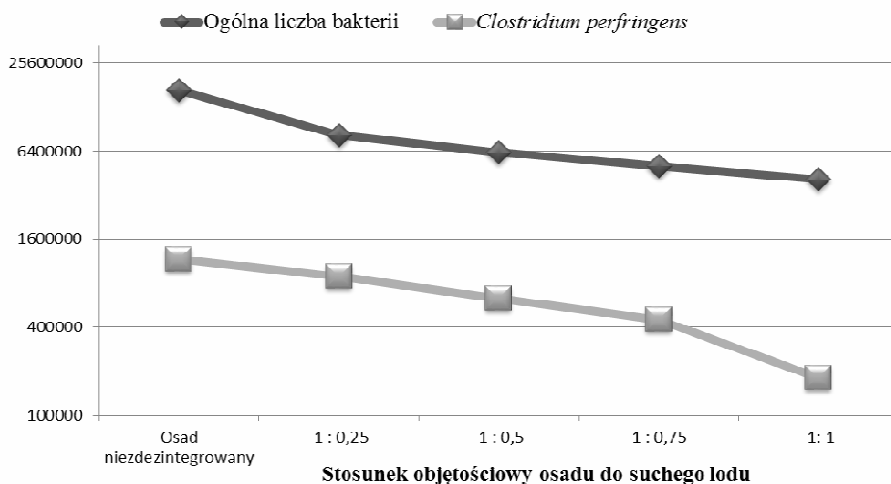
Suchy lód oddziaływał niszcząco na bakteryjny wskaźnik oceny sanitarnej osadów ściekowych. Liczebność pałeczek z rodzaju *Salmonella* w 1 g osadu nadmiernego niepoddanego higienizacji suchym lodem wynosiła 1 515 170 jtk/g s.m.o. (rys. 1), natomiast po procesie higienizacji dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 1, liczba ta zmniejszyła się o 1 361 410 jtk/g s.m.o. (rys. 1).



Rys. 1. Ogólna liczba bakterii i bakterii z rodzaju *Salmonella* (jtk) w 1 g osadu nadmiernego przed i po procesie higienizacji suchym lodem

Fig. 1. Total number of bacteria and bacteria of the genus *Salmonella* (cfu) in 1 g of surplus activated sludge before and after hygienization dry ice

Na podstawie badań mikrobiologicznych stwierdzono stopniową eliminację bakterii *Clostridium perfringens* spowodowaną wzrostem stosunku objętościowego suchego lodu do osadu. Liczebność laseczek *Clostridium perfringens* w osadzie niepoddanym higienizacji suchym lodem wynosiła 1 164 001 jtk/g s.m.o. (rys. 2), natomiast po procesie higienizacji dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 1 liczba ta uległa zmniejszeniu o 983 797 jtk/g s.m.o. (rys. 2).



Rys. 2. Ogólna liczba bakterii i bakterii *Clostridium perfringens* (jtk) w 1 g osadu nadmiernego przed i po procesie higienizacji suchym lodem

Fig. 2. Total number of bacteria and bacteria *Clostridium perfringens* (cfu) in 1 g of surplus activated sludge before and after hygienization dry ice

Przyczyną śmierci drobnoustrojów podczas mrożenia były mechaniczne uszkodzenia komórek oraz szok osmotyczny. Mechaniczne uszkodzenia były spowodowane tworzeniem się kryształów lodu w środowisku otaczającym komórki i w ich wnętrzu. Zwiększające się w procesie mrożenia zewnątrzkomórkowe kryształy niszczyły występujące między nimi komórki drobnoustrojów [10, 11]. Tworzenie się kryształów międzykomórkowych powodowało uszkodzenia biomembran lub zmianę ich właściwości, co prowadziło do uwolnienia substancji wewnątrzkomórkowych do środowiska.

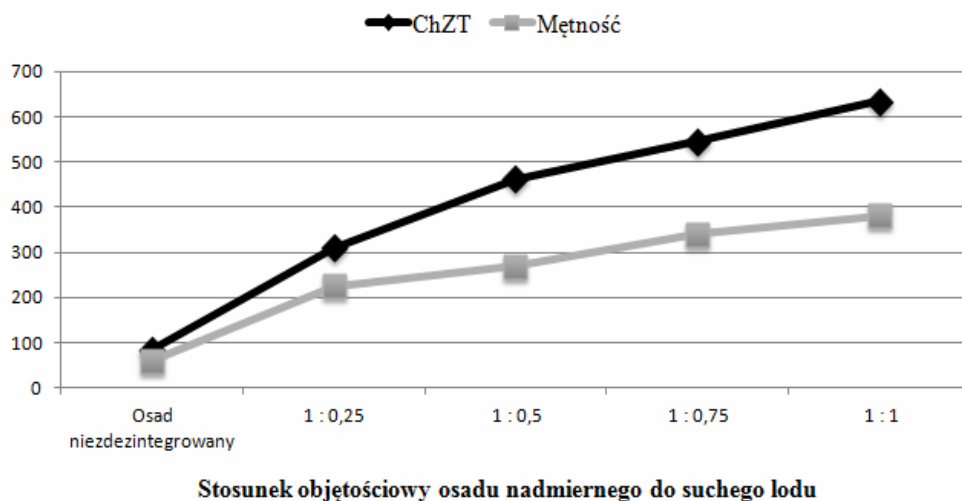
Uzyskane wyniki mikrobiologiczne pozwalają konkludować, że higienizacja suchym lodem może stać się nową, korzystną metodą udoskonalania procesów higienizacji osadów ściekowych.

Potwierdzeniem niszczącego działania suchego lodu na mikroorganizmy były uzyskane wyniki analiz fizykochemicznych.

Dezintegracja osadu nadmiernego suchym lodem powodowała uwolnienie materii organicznej wyrażonej wartością ChZT_{Cr} (rys. 3). W cieczy nadosadowej osadu nadmiernego niepoddanego dezintegracji suchym lodem wartość ChZT_{Cr} wynosiła

85 mg O_2/dm^3 (rys. 3), natomiast po dezintegracji dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 1 wartość $ChZT_{Cr}$ wzrosła do 634 mg O_2/dm^3 (rys. 3).

Zniszczenie mikrobiologicznej struktury kłaczków suchym lodem przyczyniło się do wzrostu mętności fazy płynnej osadu głównie na skutek uwolnienia substancji wewnątrzkomórkowej i zewnątrzkomórkowych polimerów (rys. 3). W osadzie nadmiernym niepoddanym dezintegracji suchym lodem mętność cieczy nadosadowej wynosiła 60 mg SiO_2/dm^3 (rys. 3), a po procesie destrukcji, dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 1, uległa zwiększeniu o 320 mg SiO_2/dm^3 (rys. 3).



Rys. 3. Uwolniona materia organiczna (wyrażona jako $ChZT_{Cr}$) oraz wzrost mętności cieczy nadosadowej przed i po procesie dezintegracji osadu nadmiernego suchym lodem

Fig. 3. The released organic matter (expressed as COD_{Cr}) and increase in turbidity of the liquid supernatant before and after the disintegration surplus activated sludge of dry ice

Wnioski

1. Przeprowadzona destrukcja osadu nadmiernego suchym lodem przyczyniła się do zmniejszenia ogólnej liczby bakterii i bakterii patogennych, a tym samym do częściowej higienizacji osadu nadmiernego. Ogólna liczba bakterii w 1 g osadu dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 1 uległa redukcji o 76%, liczba pałeczek *Salmonella sp.* zmniejszyła się o 90%, natomiast liczba lasetek *Clostridium perfringens* obniżyła się o 85%.
2. Dezintegracja osadu nadmiernego suchym lodem spowodowała uwolnienie materii organicznej do fazy płynnej i wzrost mętności cieczy nadosadowej. Wartość $ChZT_{Cr}$ wzrosła o 549 mg O_2/dm^3 , natomiast mętność cieczy o 320 mg SiO_2/dm^3 .

Literatura

- [1] Bień J. Osady ściekowe. Teoria i praktyka. Częstochowa: Wyd. Politechniki Częstochowskiej; 2007.
- [2] Rozporządzenia Ministra Środowiska (DzU 2010, Nr 137, poz. 924).
- [3] Lunn AD, Fàbrega A, Sánchez-Céspedes J, Vila J. Prevalence of mechanisms decreasing quinolone-susceptibility among *Salmonella* spp. clinical isolates. *Internat Microbiol.* 2010;13:15-20. DOI: 10.2436/20.1501.01.107.
- [4] Schlegel GH. Mikrobiologia ogólna. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2005.
- [5] Lindström M, Heikinheimo A, Lahti P, Korkeala H. Novel insights into the epidemiology of *Clostridium perfringens* type A food poisoning. *Food Microbiol.* 2011;18:192-198. DOI: 10.1016/j.fm.2010.03.020.
- [6] Grübel K, Machnicka A. Oddziaływanie promieniowania mikrofalowego na osad czynny. *Nauka Przyr. Technol.* 2011;5:1-9.
- [7] Jean DS, Lee DJ, Chang CY. Direct sludge freezing using dry ice. *Adv Environ Res.* 2001;5:145-150. DOI: 10.1016/S1093-0191(00)00052-6.
- [8] Project Routes (2011-2014). Novel processing routes for effective sewage sludge management. Innovative system solutions for municipal sludge treatment and management. Grant agreement n° 265156. Methodology of Detection and enumeration of spores of *Clostridium perfringens* and *Salmonella* MPN in sludge, soils and organic fertilizers: Pour plate method for quantification, University of Barcelona.
- [9] Clesceri LS, Eaton AD, Greenberg AE, Franson MA. Standard methods for the examination of water and wastewater: 19th edition supplement. Washington: American Public Health Association; 1996.
- [10] Thammavongsa B, Poncet JM, Desmasures N, Guéguena M, Panoff JM. Resin straw as an alternative system to securely store frozen microorganisms. *J Microbiol Methods.* 2004;57:181-186. DOI: 10.1016/j.mimet.2004.01.003.
- [11] Libudzisz Z, Kowal K, Żakowska Z. Mikroorganizmy i środowiska ich występowania. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2007.

HYGIENISATION SURPLUS ACTIVATED SLUDGE BY DRY ICE

Department of Microbiology and Environmental Biotechnology
Institute for Conservation and Environmental Engineering
University of Technology and Humanities, Bielsko-Biała

Abstract: The presence of pathogenic microorganisms in sewage sludge is one of the crucial factors affecting their use in agriculture and in nature. An appropriate method of sludge hygienization can contribute to the reduction of the presence of pathogenic microbes in the sludge or to their complete elimination. This study presents the possibility of using dry ice in the hygienization of surplus activated sludge. The scope of survey covered microbiological as well as physiochemical analyses of the sludge. The microbiological analyses conducted show the hygienization effect of dry ice on surplus activated sludge such as the reduction of the total number of bacteria as well as of pathogenic bacteria. In the case of sludge to dry ice 1:1 voluminal ratio, the total number of bacteria has been reduced by 76%, the number of *Salmonella* sp. rods - by 90%, and *Clostridium perfringens* - by 85%. The results of physiochemical analyses confirmed the destructive effect that dry ice has over microorganisms. The disintegration of microbes by means of dry ice contributed to the increase of supernatant liquid turbidity and to the release of organic matter. For the sludge to dry ice 1:1 voluminal ratio, an increase in turbidity of supernatant liquid by 320 mg SiO₂/dm³ has been proven, as well as an increase in the value of COD_{Cr} by 549 mg O₂/dm³, which indicates the release of organic matter into the liquid phase.

Keywords: surplus activated sludge, dry ice, *Salmonella* sp., *Clostridium perfringens*

Izabela PIETKUN-GREBER¹, Ryszard M. JANKA¹, Joanna LIŚKIEWICZ²
i Matusz ULAŃCZYK²

ZMIANA WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROCHEMICZNYCH STALI NISKOWĘGLOWYCH POD WPŁYWEM ZAABSORBOWANEGO WODORU*

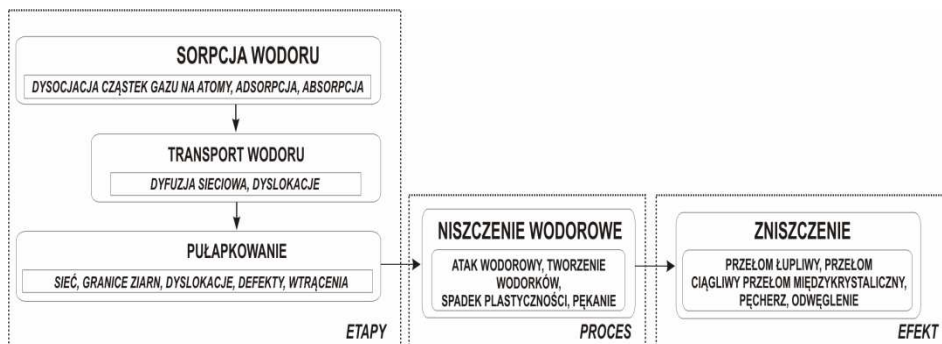
CHANGING THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES LOW-CARBON STEEL UPON ABSORPTION OF HYDROGEN

Abstrakt: W artykule przedstawiono ocenę podatności stali DC01 i S235 w stanie dostawy na niszczenie wodorowe. Ocenę badanych gatunków stali niskowęglowych przeprowadzono na podstawie przebiegu zmian wartości potencjałów elektrodowych oraz wartości SEM utworzonych galwanicznych ogniw wodorowych w funkcji czasu. Stwierdzono, że stal S235 w stanie dostawy wykazuje większą skłonność do niszczenia wodorowego aniżeli stal DC01.

Słowa kluczowe: elektrolityczne wodorowanie, potencjał korozyjny, galwaniczne ogniwo wodorowe

Wstęp

Metalowe materiały konstrukcyjne poddawane procesowi oddziaływania wodoru - wskutek jego sorpcji oraz transportu i pułapkowania w całej objętości - po pewnym okresie czasu ulegają destrukcji (rys. 1).



Rys. 1. Procesy wpływające na zniszczenie metali i stopów pod wpływem wodoru

Fig. 1. The processes affecting the destruction of metals and alloys under the influence of hydrogen

Wodór znajdujący się w strukturze metalu zmienia zarówno jego właściwości mechaniczne [1-3], jak i elektrochemiczne [4, 5], a także zwiększa podatność tych tworzyw

¹ Zakład Sozotechniki i Sterowania Środowiskiem, Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, Uniwersytet Opolski, ul. R. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole, tel. 77 401 66 80, email: ipietkun.greber@gazeta.pl, rjanka@uni.opole.pl

² Student, Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, Uniwersytet Opolski, email: liskiewicz.joanna@gmail.com, ulanczyk@gmail.com

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

na pękanie wywołane korozją naprężeniową (galwaniczne ogniwo wodorowe) [6]. Pod wpływem zaabsorbowanego wodoru metale stają się zarówno kruche, jak i ulegają przyspieszonym procesom korozyjnym. Uwzględniając fakt, że różnego typu urządzenia podczas budowy, a także eksploatacji narażone są na wnikanie wodoru, zachodzi konieczność zbadania wpływu wodorowania na zmianę właściwości elektrochemicznych różnych gatunków stali. Biorąc to pod uwagę, w tej pracy przedstawiono wyniki wpływu elektrolitycznego wodorowania na zmianę właściwości elektrochemicznych wybranych stali niskowęglowych.

Badane materiały

Do badań zastosowano dwa gatunki stali w stanie dostawy bez obróbki cieplnej: niestopową stal jakościową DC01 oraz niestopową konstrukcyjną ogólnego przeznaczenia S235. Skład chemiczny obu badanych gatunków stali charakteryzuje się różną zawartością przede wszystkim manganu, jak również węgla (tab. 1). Zawartość dodatków stopowych (Cu, Cr, Ni) w obu gatunkach stali jest na podobnym poziomie. Ich skład chemiczny oznaczono na emisyjnym spektrometrze optycznym.

Skład chemiczny badanych stali w stanie dostawy

Tabela 1

The chemical composition of examined in the state of the delivery

Table 1

Gatunek stali	Skład chemiczny stali [%]							
	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni
DC01	0,04	0,19	0,01	0,008	0,006	0,03	0,02	0,03
S235	0,13	0,38	0,014	0,013	0,015	0,02	0,03	0,02

Metodyka badań

Oceny oddziaływania wodoru na właściwości elektrochemiczne badanych stali węglowych dokonano w oparciu o pomiary zmian wartości potencjałów elektrodowych (korozyjnych (E)) próbek przed i po nawodorowaniu oraz zmiany wartości siły elektromotorycznej (SEM) tworzonych galwanicznych ogniw wodorowych. Pomiary zmian E i SEM w funkcji czasu przeprowadzono bez zewnętrznej polaryzacji.

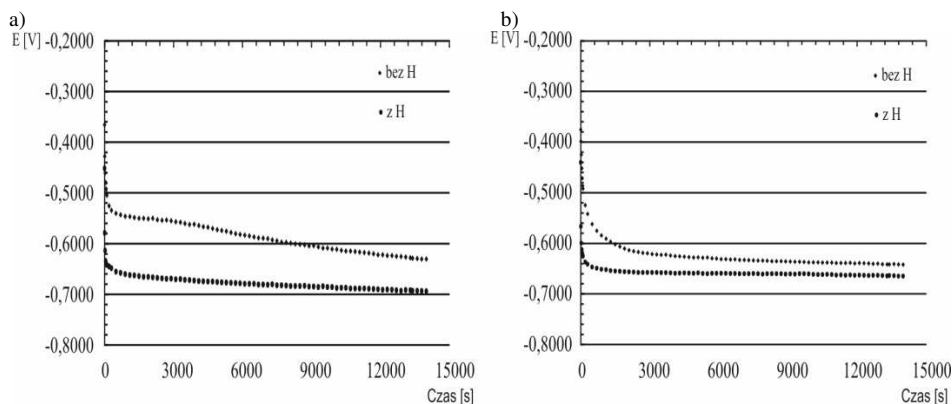
Proces elektrolitycznego wodorowania badanych materiałów przeprowadzono w elektrolizerze wypełnionym 0,1 n roztworem kwasu siarkowego(VI) z dodatkiem 2 mg/dm³ tlenku arsenu(III) (promotora wnikania wodoru) w celu uzyskania wysokiego stopnia nawodorowania próbek. W trakcie elektrolizy trwającej 180 minut przez utworzony układ pomiarowy przepływał prąd o gęstości 50 mA/cm².

W celu oceny zdolności badanych materiałów do tworzenia galwanicznych ogniw wodorowych utworzono z nich odpowiednie zestawy pomiarowe, składające się z nienawodorowanych i nawodorowanych próbek. Pomiary potencjałów elektrodowych E stali i sił elektromotorycznych SEM ogniw utworzonych z badanych materiałów przeprowadzono w temperaturze 21-23°C w 3% wodnym roztworze NaCl o pH $\approx$ 6,0, tj. stosowanym do oceny oddziaływania wody morskiej i kopalnianej. Jako elektrody porównawczej użyto półogniwa kalomelowego z nasycenym roztworem KCl. Wartość wyjściowa potencjału (E) nasyconej elektrody kalomelowej (NEK) w temperaturze 298 K

w stosunku do standardowego półogniwa wodorowego wynosi 0,242 V. Badania zmiany wartości E i SEM analizowanych materiałów przeprowadzono przy użyciu multimetru typu UT71E.

Wyniki badań i ich omówienie

Dla obu badanych w stanie wyjściowym gatunków stali niskowęglowych pod wpływem zaabsorbowanego wodoru występuje zjawisko przesuwania się wartości ich potencjałów elektrodowych w stronę ujemną. W przypadku stali DC01 zaabsorbowany wodór powoduje wzrost jej wyjściowego (początkowego) potencjału elektrodowego z poziomu $-0,3759$ V do $-0,4407$ V, tj. o ok. 0,06 V, a natomiast w przypadku stali S235 (rys. 2b) podwyższenie jej potencjału elektrodowego z poziomu $-0,3661$ V do wartości $-0,4523$ V, tj. o ok. 0,08 V.



Rys. 2. Przebieg zmian wartości potencjału elektrodowego stali S235 i DC01 nienawodorowanej i nawodorowanej w 3% roztworze NaCl

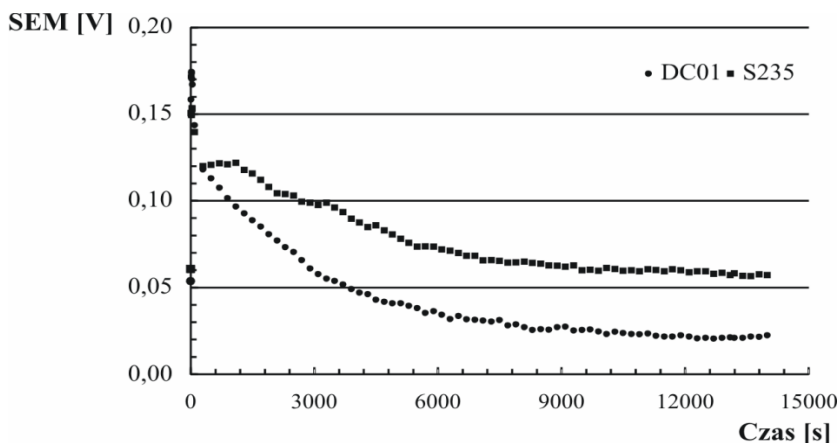
Fig. 2. Changes in potential values of S235 and DC01 unhydrogenated and hydrogenated steel in 3% NaCl solution

Z analizy przebiegu zmian wartości potencjału elektrodowego w funkcji czasu (rys. 2) wynika, że dla obu badanych gatunków stali po nawodorowaniu oprócz początkowego wzrostu potencjału wraz z upływem czasu występuje dalsza zamiana - wzrost wartości ich potencjałów elektrodowych. Poziom oraz przebieg tych zmian są różne dla obu gatunków stali. Po upływie ok. 4000 s dla stali DC01 następuje stabilizacja wartości potencjału elektrodowego na poziomie $-0,660$ V, natomiast w przypadku stali niestopowej konstrukcyjnej ogólnego przeznaczenia S235 zjawisko to występuje po znacznie dłuższym okresie czasu, bo ok. 10 000 s. W tym ostatnim przypadku stabilizacja potencjału elektrodowego następuje na poziomie 688 mV. Różnica w wartościach potencjału elektrodowego nawodorowanych stali DC01 i S235 pomiędzy pierwszym punktem pomiarowym a punktem, w którym następuje stabilizacja wartości potencjału, wynosi odpowiednio 218 i 235 mV. Stwierdzone różnice w szybkości obniżania się wartości potencjałów elektrodowych badanych stali wraz z upływem czasu, jak również w okresie czasu, po jakim następuje stabilizacja wartości potencjałów elektrodowych, mogą

świadczą o różnej głębokości penetracji wodoru w ich mikrostrukturach oraz o różnych ilościach wodoru pochłoniętego przez ich warstwy powierzchniowe i podpowierzchniowe. Skutkiem występowania tego efektu będzie istotna zmiana ich dotychczasowej odporności korozyjnej.

Podobne jakościowo zjawisko do opisanego występuje również w przypadku badania zmian wartości sił elektromotorycznych SEM utworzonych galwanicznych ogni w wodorowych (rys. 3). Różnice w ilości wodoru zaabsorbowanego przez stalowe elektrody niskowęglowe powoduje powstawanie galwanicznych ogni wodorowych o dość znacznych, lecz różnych wartościach.

Galwaniczne ogniwo wodorowe zanurzone w 3% wodnym roztworze NaCl wykonane ze stali DC01 osiąga maksymalną wartość, wynoszącą ok. 174 mV, a ze stali S235 - 153 mV. Niższa wartość ogniwa galwanicznego utworzonego ze stali S235 w porównaniu do stali DC01 świadczy o głębszej penetracji wodoru w głąb jej struktury oraz znacznie mniejszej ilości wodoru zaabsorbowanego powierzchniowo w stosunku do ilości tzw. wodoru sieciowego. Dla obu badanych gatunków stali niskowęglowych wartości SEM galwanicznych ogni wodorowych ulegają obniżeniu po upływie ok. 20-30 sekund od momentu utworzenia. Proces stabilizacji SEM ogni wodorowych utworzonych z badanych stali DC01 i S235 następuje na bardzo niskim poziomie, tj. odpowiednio 20 i 60 mV po upływie 10 000 sekund. Spowodowane jest to ich odmienną podatnością do pochłaniania wodoru.



Rys. 3. Przebieg zmian wartości SEM galwanicznych ogni wodorowych utworzonych ze stali DC01 i S235 w 3% roztworze NaCl

Fig. 3. Course of change of SEM values of hydrogen galvanic cells created from DC01 i S235 steel in 3% NaCl solution

Oceny zmian właściwości elektrochemicznych badanych stali pod wpływem zaabsorbowanego wodoru dokonano z uwzględnieniem przebiegów wartości wskaźników elektrochemicznej wrażliwości (1)-(3) utworzonych w oparciu o wartości potencjałów elektrodowych zmierzonych w pierwszej i 14 000 s oraz maksymalnej wartości SEM

występującej w początkowym okresie czasu powstania ogniwa i po jego względnym ustabilizowaniu się, tj. po 14 000 s.

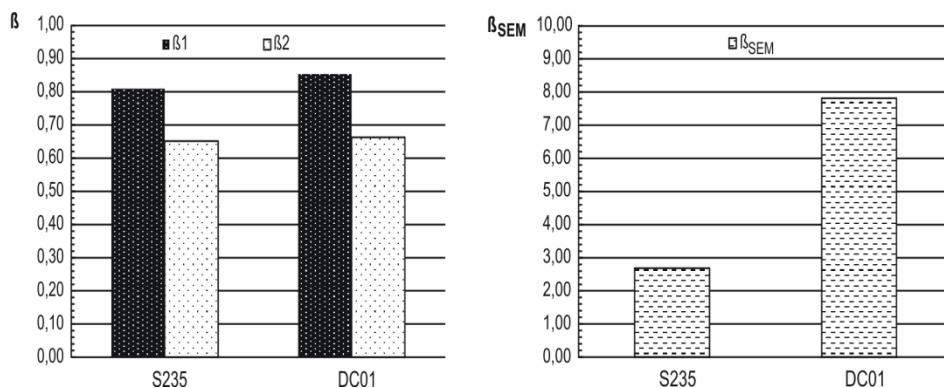
$$\beta_1 = \frac{E_{(1)}}{E_{H(1)}} \quad (1)$$

$$\beta_2 = \frac{E_{H(1)}}{E_{H(14000)}} \quad (2)$$

$$\beta_{SEM} = \frac{SEM_{(max)}}{SEM_{(14000)}} \quad (3)$$

gdzie: $E_{(1)}$, $E_{H(1)}$ - wartość potencjału elektrodowego stali odpowiednio nienawodorowanej i nawodorowanej występująca w 1 sekundzie, $E_{H(14000)}$ - wartości potencjału elektrodowego stali po nawodorowaniu zmierzona w 14 000 sekundzie pomiaru, $SEM_{(max)}$, $SEM_{(14000)}$ - wartość SEM galwanicznego ogniwa wodorowego odpowiednio maksymalna i występująca w 14 000 sekundzie pomiaru.

Im mniejsza jest dla danej stali wartość wskaźnika elektrochemicznej wrażliwości, tym większa jest jego wrażliwość na działanie wodoru, a tym samym mniejsza odporność na działanie wodoru.



Rys. 4. Wartość wskaźników elektrochemicznej wrażliwości na działanie wodoru dla badanych stali

Fig. 4. Values of electrochemical sensitivity indicators on hydrogen influence on the studied steels

Z analizy przebiegu zmian wartości wskaźników elektrochemicznej wrażliwości badanych stali wynika (rys. 4), że wodor powoduje istotną zmianę ich właściwości elektrochemicznych. Badania te wykazały ponadto, że stal DC01 w stanie dostawy jest mniej wrażliwa na działanie wodoru w porównaniu do stali S235.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że wodorowanie stali niskowęglowych DC01 i S235 w stanie dostawy powoduje istotną zmianę ich właściwości elektrochemicznych.

Zaabsorbowany wodór powoduje podwyższenie wartości ich potencjałów elektrodowych. Różnica w ilości wodoru pochłoniętego przez poszczególne obszary powierzchni badanych stali przyczynia się do powstawania silnych galwanicznych ogni w wodorowych. Przeprowadzone badania wykazały ponadto, że w stanach dostawy stal S235 jest bardziej wrażliwa na działanie wodoru aniżeli stal DC01. Ma to istotne znaczenie przy doborze tych stali na elementy konstrukcyjne pracujące w warunkach oddziaływania wodoru.

Literatura

- [1] Siddiqui RA, Abdullah HA. Hydrogen embrittlement in 0.31% carbon steel used for petrochemical applications. *J Mater Process Technol.* 2005;170:430-435. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2005.05.024.
- [2] Dong CF, Liu ZY, Li XG, Cheng YF. Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking. *Int J Hyd Energy.* 2009;34:9879-9884. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.09.090.
- [3] Zhang FC, Zheng CL, Lv B, Wang TS, Li M, Zhang M. Effects of hydrogen on the properties of bainitic steel crossing. *Eng Fail Anal.* 2009;16:1461-1467. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2008.09.019.
- [4] Pietkun-Greber I, Janka RM. Wpływ wodoru na właściwości elektrochemiczne wybranych gatunków stali. *Proc ECOpole.* 2011;5(2):575-580.
- [5] Pietkun-Greber I, Janka RM. Ocena oddziaływania wodoru na własności mechaniczno-chemiczne stali węglowych. *Ochr przed Kor.* 2012;5:208-211.
- [6] Pietrov L, Janka RM. Koncepcja mechaniczno-chemicznego rozwoju szczelin w metalach i stopach. *Inż Mater.* 2009;4:249-255.

CHANGING THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES LOW-CARBON STEEL UPON ABSORPTION OF HYDROGEN

An Independent Department of Process Engineering, Opole University

Abstract: The article presents an assessment of the susceptibility of steel DC01 and S235 able to supply the destruction of hydrogen. The evaluation of the species tested low carbon steel was based on the courses of changes in the electrode potentials and SEM values of galvanic cells formed hydrogen as a function of time. It was concluded that steel S235 in the delivery condition is more prone to hydrogen degradation than steel DC01.

Keywords: hydrogen degradation, corrosion potential, hydrogen galvanic cell

Jadwiga PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA¹, Szczepan MIKOŁAJCZYK¹
Sebastian MASZEWSKI¹, Małgorzata WARENIK-BANY¹ i Monika BARAN¹

ZAWARTOŚĆ DIOKSYN W RYBACH Z WYBRANYCH POLSKICH RZEK I JEZIOR*

THE CONTENT OF DIOXINS IN FISH FROM THE SELECTED POLISH WATER RESERVOIRS

Abstrakt: Dioksyny są grupą chloroorganicznych związków toksycznych dla ludzi. Do grupy tej zaliczamy siedem kongenerów polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn (PCDD), dziesięć polichlorowanych dibenzofuranów (PCDF) oraz dwanaście dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (dl-PCB). Głównym źródłem narażenia dla człowieka jest żywność pochodzenia zwierzęcego (ponad 80%). Ponieważ ryby stanowią część naszej diety, ze względu na bezpieczeństwo i zdrowie konsumentów wiedza o stopniu ich zanieczyszczenia jest bardzo ważna. W Europie prowadzono wiele badań nad zanieczyszczeniem dioksynami i PCB ryb pochodzących z różnych rzek i akwenów. Brak informacji o poziomie stężeń tych związków w rybach pochodzących z polskich wód śródlądowych stał się jedną z przyczyn podjęcia projektu badawczego, którego celem jest określenie poziomów dwudziestu dziewięciu kongenerów dioksyn i PCB w tkance mięśniowej ryb wolno żyjących. Badaniu poddano 48 próbek: leszcza (*Abramis brama*), sandacza (*Sander lucioperca*), szczupaka (*Esox lucius*), bolenia (*Aspius aspius*), płoci (*Rutilus rutilus*), okonia (*Perca fluviatilis*), złowionych w pięciu rzekach i jeziorach w Polsce: rzekach Wkrze (Żuromin), Brdzie (Człuchów), Wiśle (Nowy Dwór Mazowiecki i Kraków), Zbiorniku Rybnickim (Rybnik) oraz Jeziorze Łąńskim (Olsztyn). Analizy chemiczne wykonano metodą rozcieńczeń izotopowych przy użyciu zestawu chromatografu gazowego z wysokorozdzielczym spektrometrem mas (HRGC-HRMS). W badanych próbkach tkanek ryb nie stwierdzono obecności dioksyn w stężeniach przekraczających dopuszczalne limity, które dla ryb zgodnie z rozporządzeniem Komisji Europejskiej (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. wynoszą odpowiednio 4 pg WHO-TEQ dla PCDD/PCDF i 8 pg WHO-TEQ dla PCDD/PCDF i dl-PCB na gram świeżej masy (ś.m.). W wodach uznanych za ekologicznie czyste, tj. Brda, Wkra, Jezioro Łąńskie, stężenia oznaczonych związków występowały na bardzo niskim poziomie, na granicy oznaczalności metody, która wynosi 0,13 pg WHO-TEQ/g ś.m. dla dioksyn i furanów, a dla sumy 29 kongenerów 0,33 pg WHO-TEQ/g ś.m. W wodach potencjalnie zanieczyszczonych (rzeka Wisła i Zbiornik Rybnicki) stężenia badanych związków były podwyższone w różnym stopniu w stosunku do wód czystych i w zależności od miejsca pobrania ryb przeważały PCDD, PCDF (Zbiornik Rybnicki) lub dl-PCB (rzeka Wisła). W rybach z Wisły złowionych w okolicach Krakowa, które zawierały najwyższe stężenia badanych związków, stwierdzono dl-PCB w stężeniach od 1,06 ± 0,18 do 2,86 ± 0,48 pg WHO-TEQ/g ś.m. Suma wszystkich kongenerów znajdowała się w zakresie od 1,33 ± 0,22 do 3,49 ± 0,58 pg WHO-TEQ/g ś.m. Podwyższone stężenia dioksyn w tkankach ryb złowionych w Wiśle na wysokości Krakowa, Nowego Dworu Mazowieckiego oraz ze Zbiornika Rybnickiego wskazują na skażenie środowiska wodnego dioksynami i PCB, w którym bytują ryby, oraz na istnienie źródeł tych związków chemicznych w pobliżu miejsc ich pobrania. Badania wykonano w ramach projektu badawczo-rozwojowego NCBR nr 12-0127-10/2010.

Słowa kluczowe: dioksyny, furany, PCB, ryby słodkowodne, stężenie

Związki chemiczne określane obecnie mianem dioksyny (polichlorowane dibenzo-p-dioksyny, polichlorowane dibenzofurany i dioksynopodobne PCB) należą do trwałych zanieczyszczeń organicznych, powstających jako produkty uboczne różnorodnych procesów spalania [1]. Drogą powietrzną przenoszone są na duże odległości i ulegają

¹ Państwowy Instytut Weterynaryjny - Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Radiobiologii, al. Partyzantów 57, 24-100 Puławy, tel. 81 889 33 52, fax 81 886 25 95, email: nvriddioxin@piwet.pulawy.pl, jagoda@piwet.pulawy.pl, szczepan.mikolajczyk@piwet.pulawy.pl, sebastian.maszewski@piwet.pulawy.pl, malgorzata.warenik@piwet.pulawy.pl, monika.baran@piwet.pulawy.pl

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

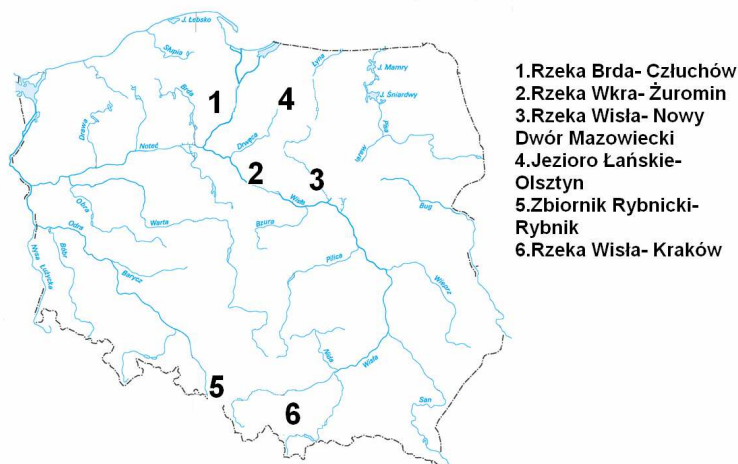
depozycji na lądzie i w wodzie. W zbiornikach wodnych, będących środowiskiem bytowania wielu gatunków zwierząt, gromadzone są w osadach dennych. Z powodu swoich właściwości lipofilnych kumulują się w tkankach zwierzęcych i w organizmie ludzi. Do organizmu człowieka dostają się głównie drogą pokarmową wraz z żywnością pochodzenia zwierzęcego i, osiągając pewne stężenie, wywierają efekt toksyczny [2].

Są to związki o silnym potencjale toksycznym (hepatotoksyczne, immunotoksyczne, kancerogenne), które poprzez aktywację transkrypcji dużej gamy genów enzymów metabolicznych zaburzają homeostazę organizmu i wpływają na zmianę działania układu wydzielania wewnętrznego, czego skutki często są widoczne dopiero w kolejnych pokoleniach. Do najpoważniejszych należy obniżenie potencjału rozrodczego ludzi [3].

W Polsce, w Zakładzie Radiobiologii Państwowego Instytutu Weterynaryjnego - Państwowego Instytutu Badawczego prowadzone są od 2006 roku regularne urzędowe badania poziomów dioksyn w różnych produktach spożywczych pochodzenia zwierzęcego (mleku, jajach, mięsie wieprzowym, wołowym, drobiowym, rybach bałtyckich) [4]. Ponieważ ryby słodkowodne stanowią część naszej diety, ze względu na bezpieczeństwo i zdrowie konsumentów wiedza o stopniu ich zanieczyszczenia jest także bardzo istotna. Brak tych danych dotyczących ryb z polskich wód śródlądowych stał się jedną z przyczyn podjęcia projektu badawczego, którego wstępnym celem jest określenie poziomów dwudziestu dziewięciu kongenerów dioksyn i związków dioksynopodobnych w tkance mięśniowej wolno żyjących ryb słodkowodnych z wybranych rzek i jezior o różnym stopniu zanieczyszczenia. Badania prowadzone są w ramach projektu badawczo-rozwojowego NCBR nr 12-0127-10/2010.

Materiał

Materiał do badań wstępnych stanowiły ryby pobrane z sześciu rzek i jezior w 2011 roku.



Rys. 1. Punkty pobrania ryb słodkowodnych

Fig. 1. Sampling points of freshwater fishes

Wody o potencjalnie wysokim poziomie skażenia reprezentowała Wisła w okolicy Krakowa (województwo małopolskie), Wisła na wysokości Nowego Dworu Mazowieckiego (województwo mazowieckie) oraz Zbiornik Rybnicki (województwo śląskie). Jako obszary wodne nieskażone wytypowano Jezioro Łańskie koło Olsztyna (województwo warmińsko-mazurskie) oraz rzekę Brdę w okolicy Człuchowa (województwo pomorskie) i rzekę Wkrę na wysokości Żuromina (województwo mazowieckie) (rys. 1).

Badania porównawcze wykonano dla ryb drapieżnych, stojących na szczycie wodnego łańcucha pokarmowego, i ryb wszystkożernych. Z gatunków ryb drapieżnych badaniu poddane zostały mięśnie 9 sandaczy (*Sander lucioperca*), 6 szczupaków (*Esox lucius*), 2 okoni (*Perca fluviatilis*) i 2 boleni (*Aspius aspius*). Z gatunków wszystkożernych - mięśnie 14 leszczy (*Abramis brama*), 12 płoci (*Rutilus rutilus*) i 3 kleni (*Squalius cephalus*).

Metoda

Analizy chemiczne wykonano metodą rozcieńczeń izotopowych, stosując do rozdziału i detekcji 29 kongenerów badanych związków jedyny uznawany w badaniach urzędowych zestaw aparaturowy, tj. chromatograf gazowy sprzężony z wysokorozdzielczym spektrometrem mas (HRGC-HRMS). Oznaczano stężenia 29 kongenerów dioksyn: siedem polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn (PCDD), dziesięć polichlorowanych dibenzofuranów (PCDF), dwanaście dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (dl-PCB). Zastosowana metoda badawcza spełniała wymagania przepisów Komisji Europejskiej [5].

Tabela 1

Zawartość dioksyn w mięśniach ryb z wód czystych

Table 1

Dioxin content in the muscle of fish from clean waters

Miejsce pobrania	Gatunek	Sposób odżywiania		[pg WHO-TEQ/g ś.m.] (± odch. std)		
				PCDD/F	dl-PCB	PCDD/F/dlPCB
Brda	leszcz (n = 4)	wszystkożerne	średnia	0,16 ± 0,03	0,20 ± 0,00	0,35 ± 0,03
			zakres	0,14-0,20	0,20-0,20	0,34-0,40
	sandacz (n = 3)	drapieżne	średnia	0,15 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,35 ± 0,02
			zakres	0,14-0,15	0,20-0,22	0,33-0,37
Wkra	płoc (n = 6)	wszystkożerne	średnia	0,15 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,34 ± 0,02
			zakres	0,14-0,17	0,20-0,22	0,33-0,39
	okoń (n = 2)	drapieżne	średnia	0,13 ± 0,00	0,20 ± 0,00	0,33 ± 0,00
			zakres	0,13-0,13	0,20-0,20	0,33-0,33
Jezioro Łańskie	szczupak (n = 3)	drapieżne	średnia	0,14 ± 0,01	0,20 ± 0,00	0,34 ± 0,01
			zakres	0,13-0,16	0,20-0,20	0,33-0,35

Zasada zastosowanej metody analitycznej była następująca: mięśnie po homogenizacji i liofilizacji, wzbogacone wzorcami znakowanymi izotopem węgla ¹³C, poddawano przyspieszonej ekstrakcji rozpuszczalnikami (ASE). Jako mieszaninę rozpuszczalników ekstrakcyjnych stosowano dichlorometan/heksan w stosunku objętościowym 50/50 pod ciśnieniem 10 MPa i w temperaturze 100°C. W kolejnym etapie ekstrakt poddawano procesowi oczyszczania i separacji frakcji PCDD/F, mono-ortho i non-ortho PCB na kolumnach chromatograficznych. Zebrane trzy frakcje zostały zagęszczone i wzbogacone

bezpośrednio przed detekcją wzorcami odzysku (1,2,3,4 TCDD i PCB 111). Analizę jakościową i ilościową prowadzono w chromatografie gazowym połączonym z wysokorozdzielczym spektrometrem mas (Thermo Scientific, Niemcy). Rozdział badanych 29 kongenerów następował na kapilarnej kolumnie chromatograficznej o długości 60 m x 0.25 mm ze słabo polarną fazą stacjonarną o grubości 0,1 µm (Agilent J & W Scientific, USA). Detektor, wysokorozdzielczy spektrometr mas (MAT 95 XP) pracował w systemie jonizacji elektronami (EI).

W celu zapewnienia jakości badań, równolegle z każdą serią 10 próbek, prowadzona była analiza ślepej próbki odczynnikowej oraz materiału odniesienia (olej rybny - FAPAS T0645). Zewnętrzne zapewnienie jakości badań uzyskiwano poprzez pozytywne wyniki uczestnictwa w badaniach biegłości (badania PT), organizowanych przez Europejskie Laboratorium Referencyjne ds. dioksyn (EURL) z siedzibą we Freiburgu.

Tabela 2

Zawartość dioksyn w mięśniach ryb z rzek i jezior uznanych jako potencjalnie zanieczyszczone

Table 2

Dioxin content in the muscle of fish from waters potentially contaminated

Miejsce pobrania	Gatunek	Sposób odżywiania		[pg WHO-TEQ/ g ś.m.] (± odch. std)		
				PCDD/F	dl-PCB	PCDD/F/dlPCB
Wisła (Kraków)	leszcz (n = 4)	wszystkożerne	średnia	0,52 ± 0,17	1,98 ± 0,74	2,50 ± 0,89
			zakres	0,27-0,63	1,06-2,86	1,33-3,49
	płoc (n = 2)		średnia	0,45 ± 0,28	1,26 ± 0,22	1,70 ± 0,50
			zakres	0,25-0,64	1,10-1,41	1,35-2,06
	kleń (n = 3)		średnia	0,56 ± 0,10	2,26 ± 0,36	2,82 ± 0,46
			zakres	0,45-0,65	1,84-2,46	2,29-3,11
Wisła (Nowy Dwór Mazowiecki)	leszcz (n = 3)	wszystkożerne	średnia	0,44 ± 0,16	0,85 ± 0,35	1,29 ± 0,50
			zakres	0,30-0,61	0,61-1,25	0,90-1,86
	płoc (n = 4)		średnia	0,18 ± 0,03	0,37 ± 0,18	0,54 ± 0,21
			zakres	0,14-0,22	0,20-0,57	0,35-0,79
	sandacz (n = 2)	drapieżne	średnia	0,13 ± 0,00	0,21 ± 0,00	0,35 ± 0,00
			zakres	0,13-0,14	0,21-0,22	0,35-0,35
	szczupak (n = 3)		średnia	0,15 ± 0,01	0,27 ± 0,07	0,43 ± 0,08
			zakres	0,15-0,16	0,20-0,34	0,35-0,51
	boleń (n = 2)		średnia	0,27 ± 0,07	1,23 ± 0,46	1,50 ± 0,39
			zakres	0,22-0,32	0,91-1,56	1,22-1,78
Zbiornik Rybnicki	leszcz (n = 3)	wszystkożerne	średnia	0,97 ± 0,32	0,73 ± 0,24	1,70 ± 0,55
			zakres	0,61-1,25	0,45-0,87	1,07-2,12
	sandacz (n = 4)	drapieżne	średnia	0,16 ± 0,02	0,23 ± 0,02	0,38 ± 0,04
			zakres	0,14-0,19	0,20-0,25	0,33-0,41

Wyniki i ich omówienie

Wyniki oznaczeń dioksyn, furanów i dl-PCB w tkance mięśniowej ryb pochodzących z wód czystych i potencjalnie zanieczyszczonych z uwzględnieniem sposobu odżywiania się ryb przedstawiono w tabelach 1 i 2. Nie stwierdzono zawartości PCDD, PCDF i dl-PCB w stężeniach przekraczających maksymalne dopuszczalne limity dla tych związków, które do końca 2011 roku wynosiły 4 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g świeżej masy,

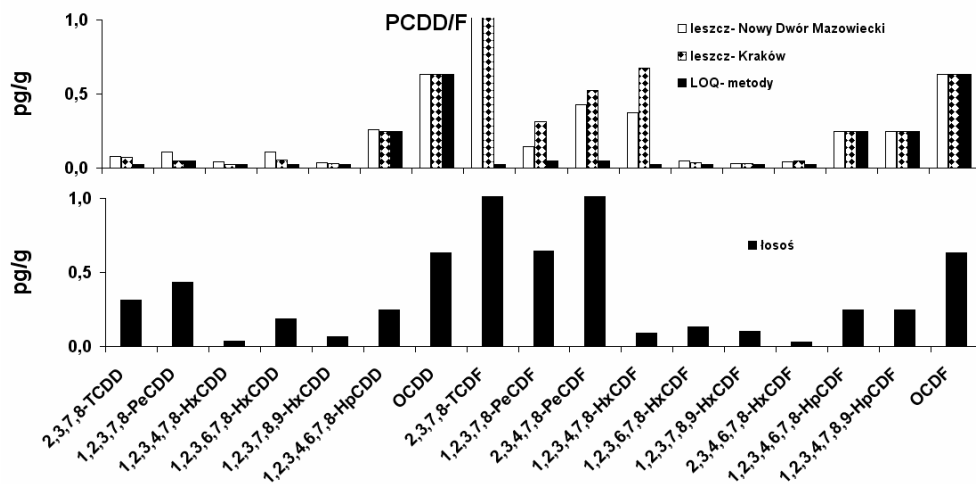
oraz 8 pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g ś.m. [6]. Należy nadmienić, że nowe zaostrzone limity dla dioksyn obowiązują od 2012 roku.

Najniższe stężenia stwierdzono w rzekach Wkrze, Brdzie i Jeziorze Łańskim. Średnio wyniosły $0,34 \pm 0,02$; $0,35 \pm 0,02$; $0,34 \pm 0,02$ pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g ś.m. (tab. 1). Najwyższe stężenia stwierdzono w rybach pochodzących z Wisły, pobranych na wysokości miasta Krakowa. W mięśniach leszcza poziom dioksyn i furanów wyniósł $0,63 \pm 0,09$ pg WHO-PCDD/F/g świeżej masy, natomiast suma 29 kongenerów - $3,49 \pm 0,58$ pg WHO-TEQ/g świeżej masy (tab. 2). Dioksynopodobne PCB stanowiły około 80% zanieczyszczeń. Pozostałe próbki leszczy, płoci i kleni zawierały stężenia od 1,33 do 3,11 pg WHO-PCDD/F - PCB-TEQ/g ś.m. i były znacznie wyższe od stężeń w rybach z rejonów Brdy, Wkry i Jeziora Łańskiego (tab. 1). Podwyższone stężenia badanych związków mogą być wynikiem wysokich poziomów pyłu zawieszonego (często przekraczających poziom alarmowy). Jest on mieszaniną stałych i ciekłych drobnych cząstek zawieszonych w powietrzu, pochodzenia naturalnego lub antropogennego (organiczne i nieorganiczne produkty niekompletnego spalania, w tym dioksyn) [7-9]. Niewiele niższą zawartość badanych związków w mięśniach ryb zaobserwowano na środkowym odcinku Wisły na wysokości Nowego Dworu Mazowieckiego, wokół którego zlokalizowanych jest wiele obiektów przemysłu chemicznego i wytwórnie opakowań. W mięśniach trzech leszczy średnie stężenie wyniosło $1,29 \pm 0,50$ pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g ś.m. W dwóch próbkach drapieżnych boleni wykryto dioksyny na poziomie $1,78 \pm 0,30$ i $1,22 \pm 0,20$ pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g świeżej masy. W mięśniach tych ryb dominowały dl-PCB; w mięśniach leszcza stanowiły 65%, zaś bolenia 80%.

Podwyższone stężenia dioksyn, furanów i dl-PCB stwierdzono również w rybach ze Zbiornika Rybnickiego, który powstał przez spiętrzenie wód rzeki Rudy. Jego zadaniem jest chłodzenie turbin elektrowni węglowej, zużywającej rocznie ponad 4 mln ton węgla. W mięśniach trzech leszczy z tych wód średnie stężenie wyniosło $1,70 \pm 0,55$ pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g ś.m. (tab. 2). Dominowały dioksyny i furany (około 57%) w przeciwieństwie do ryb z Wisły z okolic Krakowa, gdzie przeważały kongenery dl-PCB co wskazuje na inne źródło zanieczyszczenia. Podwyższone stężenia dioksyn i furanów mogą wynikać z bezpośredniego sąsiedztwa elektrowni, aczkolwiek prezentowany poziom zanieczyszczenia jest stosunkowo niski, prawdopodobnie dzięki skutecznemu odpylaniu gazów odlotowych [10].

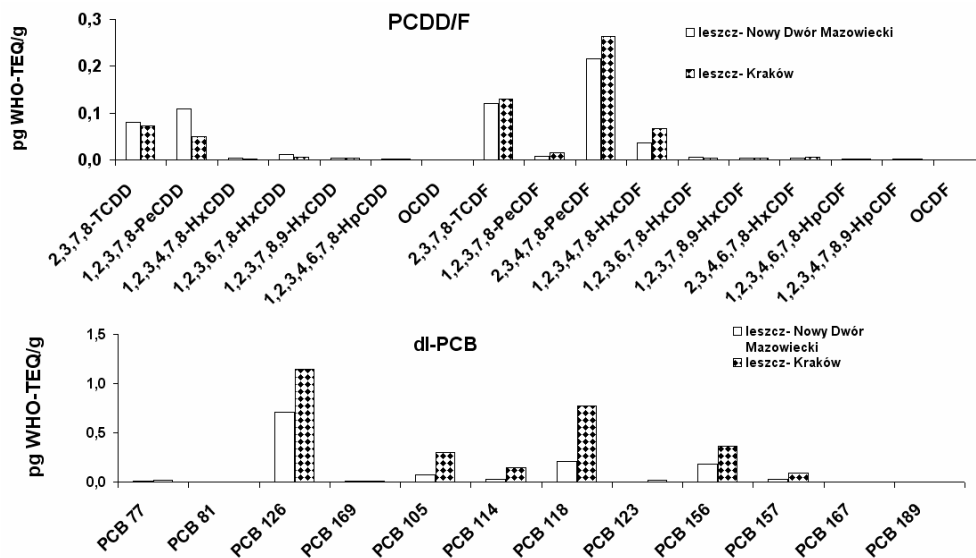
We wszystkich badanych gatunkach ryb profil kongenerów dioksyn i furanów był zbliżony do profilu ryb bałtyckich; dominowały furany, a wśród nich 2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF. W rybach słodkowodnych dodatkowo występował kongener 1,2,3,4,7,8-HxCDF (rys. 2). Dominującymi kongenerami dl-PCB były PCB 118 i 105. O toksyczności próbki decydują kongenery o wyższych współczynnikach toksyczności WHO-TEF. Wartości współczynników WHO-TEF zostały przyjęte zgodnie z konkluzjami z posiedzenia WHO w Sztokholmie, w Szwecji, w dniach 15-18 czerwca 1997 r. [11]. Zgodnie z Rozporządzeniem Komisji (WE) Nr 1881/2006 [6], zostały ustalone dopuszczalne limity wyrażone w równoważnikach toksyczności Światowej Organizacji Zdrowia (WHO-TEQ) dla sumy PCDD i PCDF oraz oddzielnie dla sumy PCDD, PCDF i dl-PCB. Równoważniki toksyczności TEQ stanowią sumy stężeń poszczególnych kongenerów pomnożonych przez TEF. Na poziom toksyczności ryb słodkowodnych wpływa pięć kongenerów dioksyn i furanów: 2,3,4,7,8 PeCDF, 2,3,7,8 TCDF,

1,2,3,7,8 PeCDD, 2,3,7,8 TCDD, 1,2,3,4,7,8 HxCDF (rys. 3). Wśród PCB największy wkład w toksyczność wnoszą PCB 126 i 118 (rys. 3).



Rys. 2. Porównanie profili PCDD/F w mięśniach ryb z Wisły i z Morza Bałtyckiego

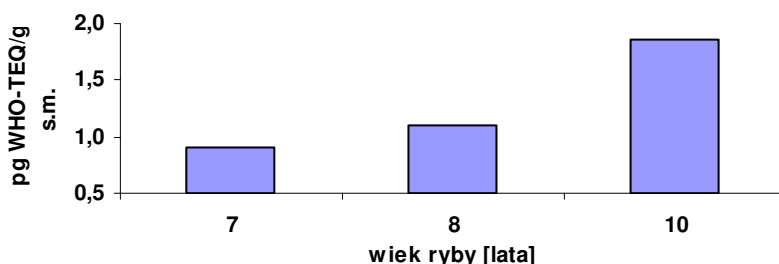
Fig. 2. PCDD/F profiles comparison in muscle of fish from the Vistula River and the Baltic Sea



Rys. 3. Poziomy kongenerów PCDD/F i dl-PCB wyrażone w pg WHO-TEQ/g ś.m. w mięśniach leszcza

Fig. 3. Levels of PCDD / F and dl-PCBs in bream muscle expressed in pg WHO-TEQ / g fresh weight

Biorąc pod uwagę sposób odżywiania ryb (ryby wszystkożerne i drapieżne), spodziewano się znaleźć większe stężenia w gatunkach ryb drapieżnych, które znajdują się na szczycie wodnego łańcucha pokarmowego. Tymczasem wyższą zawartość dioksyn, furanów i PCB stwierdzono u gatunków ryb wszystkożernych. Najczęściej badanym gatunkiem ryb wszystkożernych był leszcz, którego sposób pobierania pokarmu (zasysanie zanieczyszczonych dioksynami osadów dennych wraz z pokarmem) może być powodem gromadzenia w tkankach wyższych stężeń dioksyn. Gatunki wszystkożerne zawierały mieszaninę PCDD/PCDF o stężeniu $0,38 \pm 0,29$ pg WHO-PCDD/F-TEQ/g ś.m. oraz $1,23 \pm 0,85$ pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g świeżej masy. Średnie stężenie oznaczone w 19 próbkach ryb drapieżnych wyniosło $0,16 \pm 0,05$ pg WHO-PCDD/F-TEQ/g ś.m. oraz $0,49 \pm 0,36$ pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g świeżej masy.



Rys. 4. Zawartość dioksyn w mięśniach w zależności od wieku ryby (leszcz)

Fig. 4. Dioxin content in the muscle, depending on the age of the fish (bream)

Na podstawie prowadzonych badań w różnych krajach wiadomo, że wraz z wiekiem wzrasta zawartość ustrojowa dioksyn w organizmach zwierzęcych. Biorąc pod uwagę wiek badanych ryb, mięśnie starszych leszczy złowionych w Wiśle na wysokości Nowego Dworu Mazowieckiego wykazywały wzrost zawartości tkanki tłuszczowej wraz z wiekiem oraz wzrost ich stężenia w tkance mięśniowej. Ponad 2,5-krotny przyrost masy ciała leszczy w wieku 7 i 10 lat powodował dwukrotny wzrost zawartości tłuszczu oraz dwukrotny wzrost stężenia 29 badanych kongenerów (rys. 4). Porównując uzyskane wyniki badań własnych z pochodzącymi z obszaru Niemiec, gdzie badano mięśnie leszcza w wieku 8-12 lat, w wieku analogicznym jak badane ryby z okolic Nowego Dworu Mazowieckiego, badacze niemieccy stwierdzili 3 do 7 razy wyższe stężenia sumy dioksyn, furanów i PCB w Łabie i od 4 do 12 razy wyższe stężenia w Renie [12]. Dane dotyczące poziomów dioksyn w rybach z obszaru Wielkiej Brytanii przedstawiają szeroki zakres stężeń i w zależności od miejsca pobrania próbek wynosi on od 0,10 do 32,30 pg WHO-TEQ/g ś.m. Najbardziej skażone próbki pochodziły ze szkockiej rzeki [13]. Dużo wyższe stężenia dioksyn oznaczono w rybach z rzek szwajcarskich; maksymalne stężenie wynosiło 97 pg WHO-TEQ/g świeżej masy [14].

Uzyskane wyniki wskazują na niski stopień skażenia ryb z badanych polskich rzek i jezior.

Wnioski

1. Poziomy dioksyn, furanów i dl-PCB w tkankach ryb słodkowodnych odławianych z wybranych rzek i jezior są niskie i stanowią do 43% dopuszczalnych przepisami unijnymi stężeń.
2. Ryby wszystkożerne kumulowały więcej badanych związków niż drapieżne.
3. Najwięcej dioksyn i PCB zgromadziły leszcze bytujące w strefie dennej wód.

Podziękowania

Powyższe wstępne badania były możliwe w wyniku uzyskania wsparcia w ramach projektu badawczo-rozwojowego Narodowego Centrum Badań i Rozwoju NCBR nr 12-0127-10/2010.

Autorzy pragną podziękować Pani Halinie Dudek i Pani Iwonie Grochowskiej za pomoc w wykonaniu analiz chemicznych.

Literatura

- [1] Quass U, Fermann M, Broker G. The European Dioxin Emission Inventory, Stage II. 2000. http://ec.europa.eu/environment/dioxin/pdf/stage2/volume_1.pdf.
- [2] US EPA 1994 Estimating Exposure to Dioxin-Like Compounds. Exposure Assessment Group, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development. EPA/600/6-88/005Ca-c. Review Draft. June 1994.
- [3] Kogevinas M. Hum Reprod Update. 2001;7:331-339.
- [4] Piskorska-Pliszczyńska J, Warenik-Bany M, Maszewski S, Mikołajczyk S, Górąj Ł. Raport z badań kontrolnych dioksyn, furanów, dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli(dl-PCB) i niedioksynopodobnych PCB (ndl-PCB) u zwierząt i w produktach pochodzenia zwierzęcego przeprowadzonych w roku 2011. <http://www.wetgiw.gov.pl>.
- [5] Rozporządzenia Komisji (WE) nr 1883/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. DzU L 364, 32-43.
- [6] Rozporządzenia Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. DzU L 364, 5-24.
- [7] Umlauf G, Christoph EH, Eisenrich SJ, Paradiz B, Vives I. Sci Pollut Res. 2010;17:462-469. DOI: 10.1007/s11356-009-0215-4.
- [8] Krajowy bilans emisji SO₂, NO_x, CO, NMLZO, NH₃, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2009-2010 w układzie klasyfikacji SNAP i NFR. Warszawa 2012 r. http://www.kobize.pl/materialy/Inwentaryzacje_krajowe/2012/Raport_LRTAP_2010.pdf.
- [9] Główny Inspektorat Ochrony środowiska.: Analiza stanu zanieczyszczenia powietrza pyłem PM 10 i PM 2.5 z uwzględnieniem składu chemicznego pyłu w tym metali ciężkich i WWA. Raport końcowy. Warszawa 2008. http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/analiza_stanu_zanieczyszczenia_PM10_2_5.pdf.
- [10] <http://www.edfrybnik.pl>.
- [11] Van den Berg M, Birnbaum L, Bosveld AT, Brunström B, Cook P, Feeley M, et al. Environ Health Perspect. 1998;106(12):775-792.
- [12] Schroter-Kermani C, Herrmann T, Papke O, Stachel B. Organohalogen Compd. 2004;66:1779-1782.
- [13] Mortimer DN, Baskaran C, Rose MD, Fernandes A. Organohalogen Compd. 2011;73:348-351.
- [14] Zennegg M, Shmidt P, Trempt J. Organohalogen Compd. 2010;72:362-365.

THE CONTENT OF DIOXINS IN FISH FROM THE SELECTED POLISH WATER RESERVOIRS

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

Abstract: Dioxins are a group of organochlorine compounds which are toxic to humans. This group includes seven congeners polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), ten polychlorinated dibenzofurans (PCDF), and

twelve dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCB). The main source of exposure for humans is the food of animal origin (over 80%). Because fish are part of our diet, due to the safety and health of consumers, knowledge about their degree of pollution is very important. In Europe had many studies on pollution of dioxin and PCBs in fish from different rivers and water reservoirs. The lack of information on the level of concentrations of these compounds in fish originating from the Polish inland waters became one of the reasons for a research project, whose purpose is to define the levels of twenty nine congeners dioxins and PCBs in muscle of free-living fish. Forty nine samples of bream (*Abramis brama*), zander (*Sander lucioperca*), pike (*Esox lucius*), asp (*Aspius aspius*), roach (*Rutilus rutilus*), perch (*Perca fluviatilis*) caught in Polish five rivers and reservoirs: the river Wkra (Zuromin), Brda (Czluchow), Vistula (Nowy Dwor Mazowiecki, and Cracow), Rybnik Reservoir (Rybnik) and Lansk Lake (Olsztyn) were tested. Chemical analyzes were made using isotope dilution technique with high-resolution gas chromatograph and mass spectrometry detection (HRGC-HRMS). The results have showed there were no samples exceeding the maximum limits, which for the fish in accordance with Commission Regulation (EC) No. 1881/2006 of 19 December 2006 are set to 4 pg WHO-TEQ for PCDD/F and 8 pg WHO-TEQ for PCDD/F and dl-PCB per gram of fresh weight (f.w.). In waters classified as a clean: Brda, Wkra, Lansk Lake, concentrations of compounds were very low, and were at the limit of quantification of the method, which is 0.13 pg WHO-TEQ/g f.w. for dioxins and furans and for the sum of 29 congeners 0.33 pg WHO-TEQ/g f.w. Potentially contaminated waters (the Vistula River and Rybnik Reservoir) concentrations of tested compounds were increased in varying degrees to the clean waters and depending on the place of collection of fish. PCDDs, PCDFs (Rybnik Reservoir) or dl-PCBs (Vistula River) were dominating compounds. The fish from the Vistula River the vicinity of Cracow, which contained the highest concentrations of tested compounds, dl-PCBs were found at concentrations of 1.06 ± 0.18 to 2.86 ± 0.48 pg WHO-TEQ/g f.w. The sum of all dioxin and dl-PCB congeners were in the range from 1.33 ± 0.22 to 3.49 ± 0.58 pg WHO-TEQ/g f.w. The elevated concentrations of dioxins in fish tissues from Vistula in Cracow and Nowy Dwor Mazowiecki vicinity as well as Rybnik Reservoir indicate contamination of the aquatic environment by dioxins and PCBs, and the existence of sources of these chemicals in the vicinity of fish collection.

Keywords: dioxin, furans, PCBs, freshwater fish, the concentration

Mariola RAJCA¹

ZASTOSOWANIE FOTOKATALITYCZNEGO REAKTORA MEMBRANOWEGO DO OCZYSZCZANIA WÓD NATURALNYCH*

APPLICATION OF PHOTOCATALYTIC MEMBRANE REACTOR TO NATURAL WATER TREATMENT

Abstrakt: Alternatywną metodą uzdatniania wody w stosunku do metod klasycznych jest proces pogłębionego utleniania połączony z niskociśnieniową filtracją membranową. Celem badań było określenie efektywności pracy fotokatalitycznego reaktora membranowego (FRM) podczas oczyszczania wód naturalnych. W badaniach wykorzystano zanurzeniowe lampy niskociśnieniowe, emitujące promieniowanie UV przy długości fali 254 nm, ditlenek tytanu P25 jako katalizator oraz zanurzeniowy ultrafiltracyjny moduł kapilarny Zeeweed 1 (PVDF), pracujący w podciśnieniu. Badano wpływ wybranych parametrów procesowych (czas naświetlania) oraz składu oczyszczanych wód na efektywność pracy FRM w odniesieniu do usuwania naturalnych związków organicznych. Stwierdzono szereg korzyści wynikających z zastosowania hybrydowego reaktora membranowego łączącego fotokatalizę i ultrafiltrację, zwłaszcza pod względem obniżenia barwy wody i usunięcia związków organicznych o strukturach aromatycznych (wyznaczonych poprzez pomiar absorbancji UV 254 nm).

Słowa kluczowe: fotokataliza, ultrafiltracja, reaktor membranowy, oczyszczanie wód

Praktycznym rozwiązaniem w technologii membranowej, mającym wiele zalet i coraz częściej rozpatrywanym w uzdatnianiu wody, są hybrydowe reaktory membranowe. W takich reaktorach obok zasadniczej separacji membranowej, najczęściej mikrofiltracji i ultrafiltracji, realizowane są inne jednostkowe procesy oczyszczania wody. Podstawową zaletą łączenia klasycznych procesów oczyszczania wody z membranowymi, stanowiącymi hybrydowy reaktor membranowy, jest możliwość usuwania różnych frakcji zanieczyszczeń, tj. frakcji zawieszonych, koloidalnych i rozpuszczonych oraz przeciwdziałanie problemom eksploatacyjnym instalacji membranowej związanym ze zjawiskiem blokowania membran (*foulingu*), prowadzącego do spadku objętościowego strumienia permeatu [1, 2]. Nowoczesnym rozwiązaniem w uzdatnianiu wody są *fotokatalityczne reaktory membranowe* (FRM), w których w jednym urządzeniu (reaktorze) stosowany jest fotokatalizator w formie zawiesiny, natomiast membrana zanurzeniowa pełni funkcję bariery dla cząstek katalizatora, oddzielając go od czystej wody [3-7].

Celem badań było określenie efektywności pracy hybrydowego fotokatalitycznego reaktora membranowego (FRM) podczas oczyszczania wód powierzchniowych i możliwości zastosowania FRM w układzie technologicznym uzdatniania wód.

Metodyka badań

Obiektem badań były dwie próbki wody powierzchniowej. Jedną wodę pobrano z ujęcia SUW Kozłowa Góra w lipcu, charakteryzującą się wysoką mętnością (ok. 20 NTU), w związku z czym przed oczyszczaniem w fotokatalitycznym reaktorze membranowym poddano ją wstępnej filtracji przez filtr miękki. Drugą wodę pobrano

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

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

z ujęcia ZUW Goczałkowice w sierpniu. Charakterystykę badanych wód zamieszczono w tabeli 1.

Charakterystyka wód

Tabela 1

Characteristic of waters

Table 1

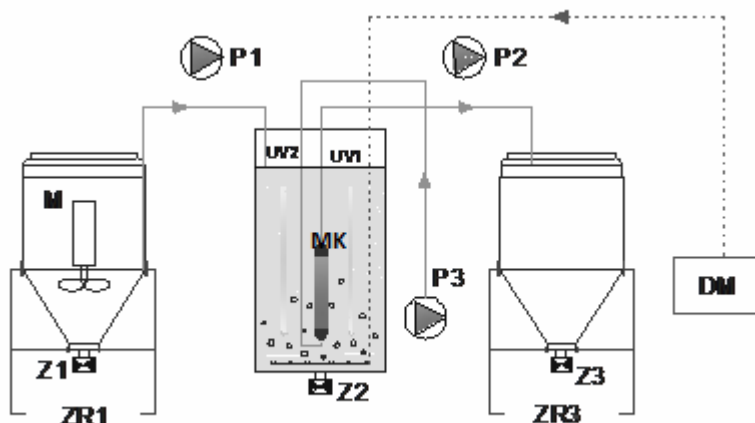
Parametr	Ujęcie SUW Kozłowa Góra	Ujęcie ZUW Goczałkowice
RWO [mg/dm ³]	13,48*	5,12*
OWO [mg/dm ³]	16,00	5,86
UV ₂₅₄ [l/m]	27,0*	10,4*
SUVA [m ³ /gC·m]	2,05	2,03
Barwa [mg Pt/dm ³]	22*	10*
Temperatura [°C]	23	22
pH [-]	7,95	7,08
Przewodność wł. [μS/cm]	328	186
Mętność [NTU]	6,42	4,40
Twardość og. [mg CaCO ₃ /dm ³]	140	80
Zasadowość [mmol/dm ³]	2,4	1,4
Wapń [mg/dm ³]	32,0	30,4

* próbki przefiltrowane przez filtr 0,45 μm; ** absorbancja specyficzna w nadfiolecie UV₂₅₄/RWO

Badania oczyszczania wód przeprowadzono w przepływowym fotokatalicznym reaktorze membranowym (FRM) przedstawionym schematycznie na rysunku 1. W reaktorze zamontowany był ultrafiltracyjny, kapilarny moduł zanurzeniowy ZeeWeed[®]1 (ZW1), wykonany z polifluorku winylidenu (PVDF), firmy GE Water&Process Technologies. Nominalna wielkość porów membran kapilarnych wynosiła 25 kDa, a powierzchnia czynna 0,046 m². Moduł membranowy pracował w podciśnieniu przy maksymalnym ciśnieniu transmembranowym 62 kPa w trybie cyklicznym lub ciągłym z okresowym płukaniem wstecznym (bacflusing) w celu zapobiegania powstawania placka filtracyjnego i utrzymania wydajności membrany na stałym poziomie.

W reaktorze o pojemności 20 dm³ prowadzony był proces fotokatalizy z zawiesiną ditlenku tytanu (TiO₂) jako katalizatora niemieckiej firmy Degussa. Utrzymanie cząstek katalizatora w zawieszeniu, dobre wymieszanie i natlenianie środowiska reakcji zapewniały dyfuzory napowietrzające, umieszczone na dnie zbiornika reaktora. Naświetlanie mieszaniny reakcyjnej, niezbędne do fotoaktywacji półprzewodnika (TiO₂), zapewniły dwie niskociśnieniowe, monofalowe lampy UV, emitujące promieniowanie przy długości fali 254 nm. Układ przepływowy polegał na stałym odbiorze wody uzdatnionej przy równoczesnym dopływie do reaktora wody surowej (stały poziom wody w reaktorze). Praca układu FRM realizowana była sekwencyjnie, czyli naprzemiennie fotokataliza i ultrafiltracja z zadanyim czasem obu tych procesów, jak również hybrydowo, z ciągłą eksploatacją membrany ultrafiltracyjnej i cyklicznym włączaniem lamp UV.

Efektywność oczyszczania wód powierzchniowych w FRM określano przez pomiary rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) analizatorem HiperTOC firmy Thermo Electron Corporation, absorbancji przy długości fali 254 nm spektrofotometrem UV-VIS CE 1021 firmy Cecil oraz barwy fotometrem NOVA 400 firmy Merck.



ZR1 - zbiornik zasilający, Z2 - zbiornik reaktora membranowego, ZR3 - zbiornik permeatu, DM - dmuchawa,
 P1 - pompa zasilająca, P2 - pompa odbierająca, P3 - pompa płukania wstecznego, M - mieszadło,
 UV1, UV2 - niskociśnieniowe lampy UV, MK - moduł kapilarny ZeeWeed®1

Rys. 1. Schemat fotokatalitycznego reaktora membranowego (FRM)

Fig. 1. Scheme photocatalysis membrane reactor (PMR)

Wyniki i ich omówienie

Oczyszczanie wód w reaktorze membranowym w jednostkowym procesie ultrafiltracji

W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań oczyszczania wód powierzchniowych w reaktorze membranowym przy zastosowaniu wyłącznie zanurzeniowej kapilarnej membrany ultrafiltracyjnej. Proces ultrafiltracji wody ze zbiornika Kozłowa Góra realizowany był przez 12 godzin, natomiast w przypadku wody ze zbiornika Goczałkowice proces trwał 24 godziny.

Tabela 2

Wskaźniki zanieczyszczeń w wodzie surowej i oczyszczonej, jednostkowy proces UF

Table 2

Indicators of pollution in the raw water and treatment water, UF unit process

Parametr	Zbiornik Goczałkowice		Zbiornik Kozłowa Góra	
	Woda surowa	Woda oczyszczona	Woda surowa	Woda oczyszczona
UV ₂₅₄ [cm ⁻¹]	0,102	0,082	0,267	0,242
Barwa [mg Pt/dm ³]	10	6	22	18
RWO [mg/dm ³]	4,96	4,14	12,41	9,77
Twardość og. [mg CaCO ₃ /dm ³]	80	80	158	156
Mętność [NTU]	6,42	0,21	4,14	0,31

Analiza otrzymanych wyników badań wykazała, iż samodzielny proces ultrafiltracji jest mało skuteczny, aby uzyskać jakość wody spełniającej wymogi wody przeznaczonej do picia, w przypadku wody ze zbiornika Kozłowa Góra. Zmierzone wartości jakości wody

odnoszące się do stężenia związków organicznych (RWO) znacznie przekraczają wartość normowaną w rozporządzeniu [8], wynoszącą 5 mg OWO/dm³. Po 12 godzinach eksploatacji membrany UF uzyskano około 20% obniżenie parametru RWO dla obu badanych wód. Proces membranowy okazał się natomiast bardzo skuteczny w usuwaniu mętności niezależnie od jakości wód surowych. Woda ze zbiornika goczałkowickiego odznaczała się niskim stężeniem rozpuszczonego węgla organicznego i niższą barwą, jednak fakt ten nie był powodem większej efektywności jej oczyszczenia.

W procesie samodzielnej ultrafiltracji po dłuższej eksploatacji membrany może dochodzić do przechodzenia związków małocząsteczkowych przez pory membrany do permeatu, natomiast w przypadku niskich stężeń związków organicznych w wodzie, zwłaszcza o charakterze hydrofilowym (np. w wodzie ze zbiornika Goczałkowice), również efektywność usunięcia jest niewielka.

Oczyszczanie wód w fotokatalitycznym reaktorze membranowym

Mało efektywne oczyszczania wody w jednostkowym procesie filtracji membranowej potwierdziło słuszność zintegrowania procesu ultrafiltracji z innym procesem technologicznym oczyszczania wód. W tym celu zaproponowano zastosowanie procesu fotokatalizy, w którym następuje degradacja związków organicznych poprzez szlak produktów pośrednich do ditlenku węgla i wody bez powstawania strumieni odpadowych. Integracja zaś procesu fotokatalizy z procesem ultrafiltracji w jednym urządzeniu, którym jest fotokatalityczny reaktor membranowy (FRM), pozwala na zatrzymanie fotokatalizatora w środowisku reakcji i ciągłe zastosowanie (regeneracja zachodzi na skutek mineralizacji zanieczyszczeń na jego powierzchni w obecności rodników hydroksylowych) dzięki membranę ultrafiltracyjnej, której zadaniem jest zatrzymanie cząstek katalizatora (oddzielenie od czystej wody) i ewentualne doczyszczanie wody. W tabelach 3 i 4 przedstawiono wyniki oczyszczania wód uzyskane w FRM realizowanym w układzie sekwencyjnym i hybrydowym.

Tabela 3

Wskaźniki zanieczyszczeń w wodzie surowej i oczyszczonej w fotokatalitycznym reaktorze membranowym (FRM), dawka TiO₂ 0,3 g/dm³, woda ze zbiornika Kozłowa Góra

Table 3

Indicators of pollution in the raw water and treatment water in photocatalysis membrane reactor (PMR), dose TiO₂ 0,3 g/dm³, water from the tank Kozłowa Góra

Parametr	Woda surowa	Woda oczyszczona Układ hybrydowy ¹⁾	Woda oczyszczona Układ sekwencyjny ²⁾
UV ₂₅₄ [cm ⁻¹]	0,270	0,031	0,010
Barwa [mg Pt/dm ³]	22	1	0
RWO [mg/dm ³]	12,55	5,22	3,56
SUVA [m ³ /gC·m]	1,76	0,56	0,28
pH [-]	7,95	7,12	7,10
Przewodność wł. [μS/cm]	328	302	324
Mętność [NTU]	6,42	0,40	0,30
Twardość og. [mg CaCO ₃ /dm ³]	140	142	158

¹⁾ 30' naświetlania UV / 30' bez naświetlania + ciągła praca UF; 11 godz. pracy układu

²⁾ naprzemiennie 30' UV / 60' UF; 7 dni pracy układu

Tabela 4
Wskaźniki zanieczyszczeń w wodzie surowej i oczyszczonej w fotokatalitycznym reaktorze membranowym (FRM), dawka TiO_2 $0,2 \text{ g/dm}^3$, woda ze zbiornika Goczalkowice

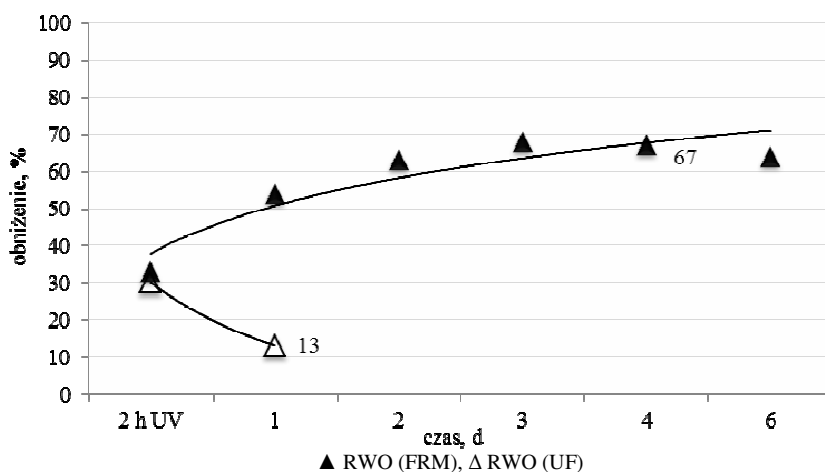
Table 4
Indicators of pollution in the raw water and treatment water in photocatalysis membrane reactor (PMR), dose TiO_2 $0,3 \text{ g/dm}^3$, water from the tank Goczalkowice

Parametr	Woda surowa	Woda oczyszczona Układ hybrydowy ¹⁾	Woda oczyszczona Układ sekwencyjny ²⁾
$\text{UV}_{254} [\text{cm}^{-1}]$	0,105	0,007	0,004
Barwa $[\text{mg Pt/dm}^3]$	9	1	0
RWO $[\text{mg/dm}^3]$	5,33	2,09	1,96
SUVA $[\text{m}^2/\text{gC} \cdot \text{m}]$	2,22	0,33	0,20
pH [-]	7,08	7,03	7,12
Przewodność wł. $[\mu\text{S/cm}]$	187,2	197	206
Mętność [NTU]	4,40	0,18	0,33
Twardość og. $[\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3]$	82,0	74,0	74,0

¹⁾ 30' naświetlania UV / 30' bez naświetlania + ciągła praca UF; 48 godz. pracy układu

²⁾ naprzemiennie 30' UV / 60' UF; 48 godz. pracy układu

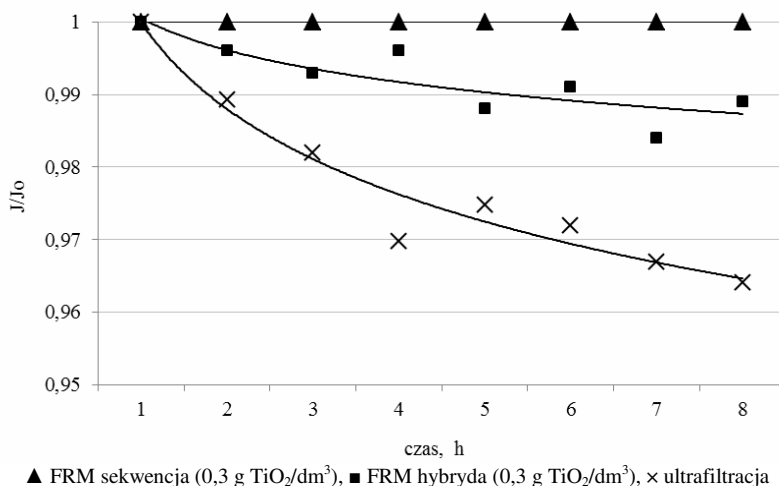
Wyniki przedstawione w tabelach 3 i 4 pozwalają na sformułowanie wniosku, iż oczyszczanie wód w fotokatalitycznym reaktorze membranowym daje dużo lepszą efektywność usunięcia zanieczyszczeń w porównaniu do jednostkowego procesu ultrafiltracji (tab. 2). Zaobserwowano również, iż obniżenie rozpuszczonego węgla organicznego malało w czasie w procesie jednostkowej ultrafiltracji, natomiast rosło w czasie i dochodziło do pewnej stabilizacji w przypadku zastosowania integracji procesu fotokatalizy z ultrafiltracją w jednym urządzeniu FRM (rys. 2).



Rys. 2. Zależność efektywności obniżenia mierzonych parametrów od czasu podczas pracy FRM w układzie sekwencyjnym fotokataliza - UF (dawka TiO_2 $0,2 \text{ g/dm}^3$) oraz w jednostkowym procesie UF, woda ze zbiornika Goczalkowice

Fig. 2. The dependence on the effectiveness of reducing the measured parameters to time during work PMR in sequence photocatalysis - UF (dose TiO_2 $0,2 \text{ g/dm}^3$) and in UF unit process, water from the tank Goczalkowice

Istotnym zjawiskiem towarzyszącym procesowi ultrafiltracji jest fouling membrany. Wyznaczono współczynniki przepuszczalności względnej membrany (J/J_0), będące wyznacznikiem intensywności zjawiska foulingu zarówno dla jednostkowego procesu ultrafiltracji, jak i układu zintegrowanego fotokataliza - ultrafiltracja. Na rysunku 3 przykładowo przedstawiono wyniki uzyskane podczas oczyszczania wody ze zbiornika w Kozłowej Górze.



Rys. 3. Zależność przepuszczalności względnej membrany od czasu podczas oczyszczania wody ze zbiornika Kozłowa Góra

Fig. 3. The dependence of the membrane relative permeability to time during water treatment from the tank Kozłowa Góra

Analiza pracy kapilarnej membrany ultrafiltracyjnej wskazuje na to, iż prowadzenie samodzielnej ultrafiltracji przyczynia się do większego foulingu membrany, niż ma to miejsce w FRM w układzie hybrydowym, zaś w przypadku FRM w układzie sekwencyjnym membrana nie ulegała zjawisku foulingu. Zaznaczyć jednak trzeba, iż nawet w procesie jednostkowym UF intensywność foulingu była niewielka (współczynnik 0,96). Intensywności zjawiska foulingu przeciwdziałało płukanie wsteczne kapilar, jak również napowietrzanie, które zapobiegało odkładaniu się zanieczyszczeń i cząstek katalizatora na powierzchni i w porach membrany. Membrana w 100% zatrzymywała cząstki katalizatora, a utworzona z czasem powłoka ditlenku tytanu chroniła membranę przed bezpośrednim osadzaniem się na powierzchni kapilar zanieczyszczeń nierozłożonych w procesie fotokatalizy i po odpowiednim naświetlaniu mogła również uczestniczyć w rozkładzie zanieczyszczeń w niej zaadsorbowanych.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwalają na sformułowanie podstawowego wniosku, iż fotokatalityczne reaktory membranowe stają się ciekawą alternatywą dla wielu konwencjonalnych metod uzdatniania wody ze względu na możliwość efektywnej

degradacji naturalnych substancji organicznych w obecności fotokatalizatora TiO_2 , fotokatalizator raz dodany do oczyszczanej wody może być wielokrotnie wykorzystywany, ponieważ pozostaje niezmieniony po każdym cyklu naświetlania (następuje regeneracja katalizatora podczas mineralizacji zanieczyszczeń na jego powierzchni), zaś hybrydowy reaktor membranowy minimalizuje zajmowaną powierzchnię, w związku z czym szczególnie przydatne jest stosowanie takich urządzeń na stacjach uzdatniania wody, borykających się z brakiem terenu pod ewentualną rozbudowę stacji.

Podziękowania

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

Literatura

- [1] Adamski W, Majewska-Nowak K. Zastosowanie reaktorów wielofunkcyjnych do oczyszczania wody. *Ochr Środow.* 2010;1:3-7.
- [2] Fu J, Ji M, Zahao Y, Wang L, Jin L, An D. *J Hazard Mater.* 2006;131:238-242. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.09.039.
- [3] Rajca M. Zastosowanie mikrofiltracji i ultrafiltracji w membranowych reaktorach fotokatalitycznych podczas usuwania kwasów fulwowych i humusowych z wody. *Monografie PAN.* 2012;95:423-434.
- [4] Bodzek M, Rajca M. Fotokataliza w oczyszczaniu i dezynfekcji wody. Cz. 1: Podstawy teoretyczne. *Technol Wody.* 2011;4:18-33.
- [5] Chong MN, Jin B, Chow CHWK, Saint Ch. *Water Res.* 2010;44:2997-3027. DOI: 10.1016/j.watres.2010.02.039.
- [6] Rajca M, Bodzek M. *Sep and Pur Technol.* 2013;120:35-42. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.09.019.
- [7] Mozia S. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. *Sep and Pur Technol.* 2010;73:71-91. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.03.021.
- [8] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, DzU 2007, Nr 123, poz. 858 i zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi z dnia 20 kwietnia 2010 r.

APPLICATION OF PHOTOCATALYTIC MEMBRANE REACTOR TO NATURAL WATER TREATMENT

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

Abstract: The alternative method of water treatment in refer to classical methods is the use of advanced oxidation process combined with low-pressure driven membrane filtration. The aim of the study was to determine the effectiveness of photocatalytic membrane reactor (PhMR) operation during the treatment of natural water. Immersed low-pressure lamps emitting UV radiation at wavelength 254 nm, P25 titanium dioxide as the catalyst and immersed capillary PVDF ultrafiltration membrane module Zeeweed 1 were used in the study. The impact of process conditions (radiation time) and the composition of raw water on the performance of PhMR evaluated using the removal rate of natural organic compounds was investigated. It was found that the use of hybrid membrane reactor combining photocatalysis and ultrafiltration possessed many advantageous according to the water color reduction and aromatic organic compounds removal (determined via measurements of absorbance at UV 254 nm).

Keywords: photocatalysis, ultrafiltration, membrane reactor, water treatment

Iwona RYPIŃSKA¹ i Marta BIEGAŃSKA¹

ADSORPCJA MIEDZI(II) I CYNKU(II) NA MODYFIKOWANEJ KORZE WIERZBY *Salix americana*^{*}

ADSORPTION OF COPPER(II) AND ZINC(II) IONS ON MODIFIED *Salix americana* WICKER BARK

Abstrakt: Kora wierzby *Salix americana* stanowi odpad powstający w procesie korowania (uszlachetniania) wikliny, który do tej pory nie znalazł praktycznego zastosowania. Kora może adsorbować jony metali, ponieważ w swym składzie ma ugrupowania fenolowe zdolne do wymiany jonów. Ponadto zawiera barwniki, garbniki oraz ok. 20-45% ligniny i 10-35% celulozy i hemiceluloz, które również mogą brać udział w usuwaniu jonów metali z roztworów. Substancje te oraz ich pochodne mają dobre właściwości adsorpcyjne. W celu zwiększenia wydajności procesu adsorpcji prowadzi się modyfikację kory, m.in. kwasem azotowym. W pracy przedstawiono wyniki sorpcji jonów miedzi(II) i cynku(II) na zmodyfikowanej korze wierzby plecionkarskiej *Salix americana*. Kora modyfikowana była kwasem azotowym o stężeniach od 5 do 15%. Najlepsze rezultaty adsorpcji uzyskano, wykorzystując do modyfikacji 15% kwas azotowy. Przy czym czas modyfikacji w przypadku adsorpcji jonów Zn(II) wynosił 40 min, natomiast w przypadku jonów Cu(II) najlepsze rezultaty uzyskano po 120 min prowadzenia procesu. Wzrost wyjściowego stężenia miedzi(II) i cynku(II) powodował wzrost ich adsorpcji na zmodyfikowanej korze przy jednoczesnym zmniejszeniu stopnia usuwania Cu(II) i Zn(II). Strukturę powierzchniowych grup kory wierzby plecionkarskiej *S. americana* zbadano w podczerwieni przy użyciu spektroskopu z transformatą Fouriera metodą osłabionego całkowitego odbicia (FT-IR, ang. Fourier Transform Infrared spectroscopy).

Słowa kluczowe: adsorpcja, kora wierzby, miedź, cynk

Silny rozwój cywilizacji w dużym stopniu przyczynił się do gromadzenia jonów metali ciężkich w środowisku naturalnym. Związane jest to przede wszystkim z rozwojem wielu gałęzi przemysłu, takich jak: górnictwo, galwanizacja, metalurgia, garbowanie, produkcja baterii i inne procesy produkcyjne. Nagromadzenie metali ciężkich (Cu, Zn, Ni, Cd, Cr, Pb) w ściekach powoduje szkodliwe skutki dla zdrowia ludzi, zwierząt i roślin. Nadmierna ekspozycja na cynk może wywoływać gorączkę, typową chorobę zawodową robotników w hutach cynku i jego rud. Ponadto jako następstwo tych objawów występuje niedokrwiistość, przewlekłe niezłyty dróg oddechowych, osłabienie, zaburzenia czynności serca oraz napady duszności. Natomiast obecność miedzi w dużych dawkach może być przyczyną poważnych kwestii toksykologicznych. Powoduje nudności, wymioty, bóle głowy, biegunkę, trudności w oddychaniu, niewydolność nerek, a w konsekwencji śmierć [1]. W rezultacie prowadzono różne badania dotyczące usuwania jonów metali ciężkich ze ścieków. Powszechne techniki wykorzystywane do oczyszczania ścieków z metali ciężkich to: wymiana jonowa, odwrócona osmoza, koagulacja, strącanie chemiczne, filtracja membranowa, adsorpcja [2-6]. Metody te pomimo swojej skuteczności posiadają pewne wady, do których zaliczyć można wysoki koszt (np. węgli aktywnych czy wymienniczy jonowych), powstawanie dużych ilości osadów ściekowych oraz trudności z zagospodarowaniem adsorbentów i wymienniczy jonowych po ich użyciu [7]. Dlatego też

¹ Katedra Towaroznawstwa i Ekologii Produktów Przemysłowych, Wydział Towaroznawstwa, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, al. Niepodległości 10, 61-875 Poznań, tel. 61 856 93 81, email: iwona.rypinska@ue.poznan.pl

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

w ostatnich latach można zaobserwować ogromne zainteresowanie adsorpcją, która pozwala na całkowite usunięcie jonów metali ciężkich z roztworów przy niskich stężeniach. Biorąc pod uwagę rachunek ekonomiczny, odpowiednimi i niedrogimi sorbentami mogą być naturalne surowce oraz odpady z przemysłu, które są dostępne w dużych ilościach oraz nie wymagają skomplikowanej obróbki. Mogą to być wytloki owocowe [8, 9], kukurydza [10], skórka banana [11], pszenica oraz kolba i łodyga kukurydzy [12], a także kora wierzby [13]. Sorbenty te zawierają w swoim składzie takie substancje, jak: białka, ligninę i polisacharydy, które są zasocjowane z grupami funkcyjnymi odpowiedzialnymi za adsorpcję jonów metali [14].

Celem pracy była modyfikacja kory wierzby plecionkarskiej *Salix americana* kwasem azotowym o różnym stężeniu oraz określenie właściwości adsorpcyjnych zmodyfikowanej kory. Zbadano wpływ stężenia jonów miedzi(II) i cynku(II) oraz stężenia kwasu azotowego, użytego do modyfikacji na adsorpcję. Uzyskane wyniki porównano z danymi otrzymanymi w podobnych warunkach dla niezmodyfikowanej kory.

Metodyka badań

Do adsorpcji zastosowano korę wierzby *Salix americana*, pochodzącą z powiatu nowotomyskiego. Korę suszono w temperaturze 100°C przez 48 h. Następnie porcjami włókna rozdrabniano na mniejsze w młynku. Do analiz wykorzystano korę po przesianiu (frakcję < 0,212 mm), która była przechowywana w pojemnikach z polietylenu w eksykatorze.

Odważki ok. 6 g kory umieszczano w kolbach stożkowych i zadawano porcjami 50 cm³ wody dejonizowanej. Następnie kolby wytrząsano w temperaturze pokojowej pod próżnią. Wytrząsanie prowadzono przez 1,5 h. Po tym czasie dozowano 50 cm³ kwasu azotowego o określonym stężeniu i modyfikację prowadzono odpowiednio od 5 do 180 minut. Po szybkim przesączeniu korę przemywano wodą dejonizowaną i suszono w temperaturze pokojowej przez 48 h.

Tak przygotowaną korę zadawano porcjami roztworów CuCl₂ i ZnCl₂ zawierających: 20, 40, 50 i 100 mg Cu, Zn/ dm³. Kolbki wytrząsano przez 120 minut w temperaturze pokojowej. Zawartość kolbek po wytrząsaniu przenoszono do probówek wirówkowych i wirowano w celu rozdzielenia faz w wirówce przez 15 minut przy 4000 obr/min. Kolejno znad adsorbentu pobierano porcję roztworu i mierzono stężenia jonów Cu(II) i Zn(II) za pomocą atomowego spektrometru absorpcyjnego z atomizacją w płomieniu acetylenowo-powietrznym (F-AAS) przy długości fali $\lambda = 324,8$ nm dla miedzi oraz $\lambda = 213,856$ dla cynku.

Badanie struktury powierzchniowych grup kory wierzby plecionkarskiej *S. americana* wykonano w podczerwieni spektroskopem z transformatą Fouriera metodą osłabionego całkowitego odbicia (FT-IR, ang. Fourier Transform Infrared spectroscopy z przystawką odbiciową ATR, ang. Attenuated Total Reflectance) Spectrum 100 (Perkin-Elmer, Waltham, USA). W przypadku adsorpcji z roztworów wodnych ważną rolę odgrywa nie tylko struktura porowata adsorbentu, ale również obecność na jego powierzchni grup funkcyjnych, które pełnią rolę centrów aktywnych [15]. Bardzo często to właśnie te powierzchniowe grupy odpowiadają w największym stopniu za właściwości adsorpcyjne sorbentów. W literaturze można znaleźć wiele opisanych przykładów, wskazujących na

ogromne znaczenie różnych ugrupowań na powierzchni adsorbentu, biorących udział w procesie adsorpcji. Są to zarówno grupy funkcyjne naturalnie występujące na powierzchni sorbentu, a także celowo wprowadzone na drodze modyfikacji chemicznej [16-18].

Adsorpcję na niezmodyfikowanej korze prowadzono zgodnie z metodyką opisaną wcześniej [19].

Stopień usuwania badanych jonów z roztworu obliczono ze wzoru [20]:

$$A\% = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100$$

gdzie: C_o - stężenie początkowe [mg/dm^3], C_e - stężenie po czasie t [mg/dm^3].

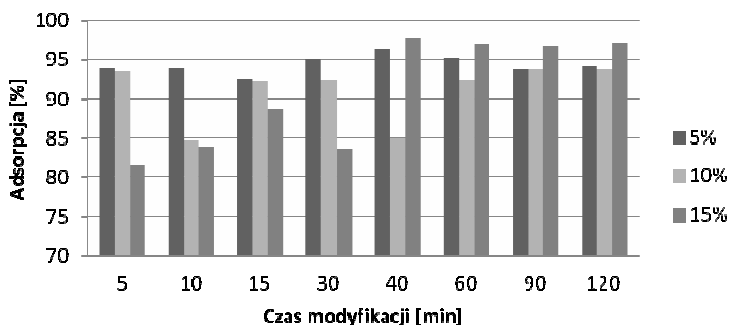
Natomiast zdolność kory do wiązania miedzi(II) i cynku(II) (q_e) została wyznaczona na podstawie wzoru [20]:

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{W} \times V$$

gdzie: C_o - stężenie początkowe [mg/dm^3], C_e - stężenie po czasie t [mg/dm^3], W - masa adsorbentu [g], V - objętość roztworu [dm^3].

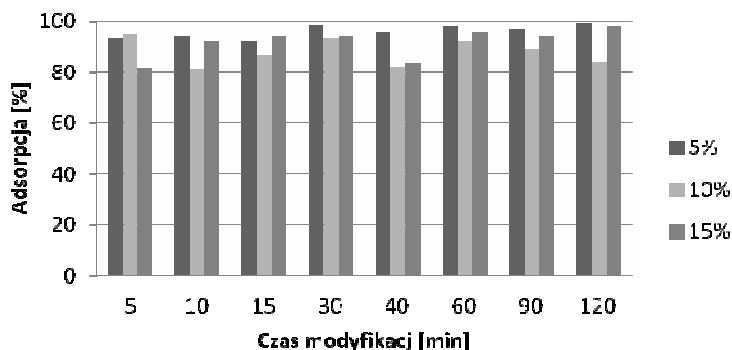
Wyniki badań i ich omówienie

W pierwszym etapie badań wykonano modyfikację kory wierzby *Salix americana* kwasem azotowym o określonym stężeniu (5, 10 i 15%) oraz czasie modyfikacji (od 5 do 180 min). Można zauważyć, że stopień usuwania jonów cynku(II) z roztworów dla wszystkich badanych czasów modyfikacji i stężeń HNO_3 nieznacznie się różni. W przypadku modyfikacji 15% kwasem azotowym stopień usuwania jonów cynku(II) wzrastał z czasem prowadzenia modyfikacji. Natomiast w przypadku jonów miedzi(II) stopień usuwania dla wszystkich badanych czasów modyfikacji i stężeń był zbliżony. Większymi możliwościami adsorpcji jonów Cu(II) i Zn(II) charakteryzowała się kora zmodyfikowana 15% kwasem azotowym. Przy czym najkorzystniejszy czas modyfikacji w przypadku adsorpcji jonów Zn(II) wynosił 40 min (rys. 1). Natomiast w przypadku jonów Cu(II) najlepsze wyniki uzyskano po 120 min prowadzenia procesu (rys. 2).



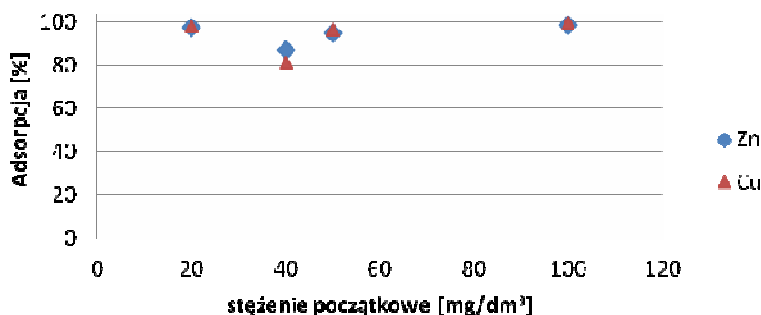
Rys. 1. Wpływ czasu modyfikacji 5, 10 i 15% kwasem azotowym na adsorpcję cynku(II). Czas wytrząsania 120 min, stężenie cynku(II) 20 mg/dm^3

Fig. 1. Effect of modification time with 5, 10 and 15% nitric acid on adsorption of zinc ions. Shaking time 120 min, initial Zn(II) concentration 20 mg/dm^3



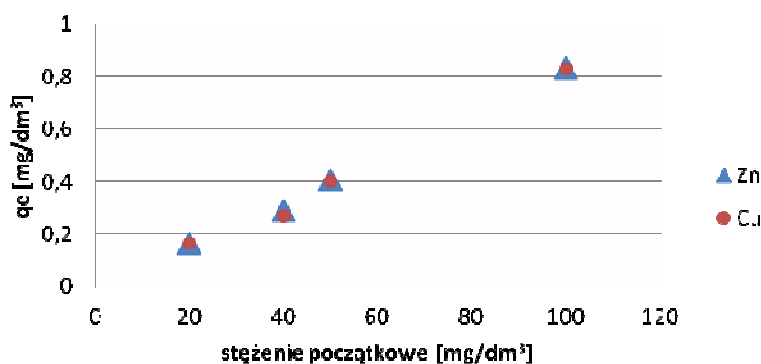
Rys. 2. Wpływ czasu modyfikacji 5, 10 i 15% kwasem azotowym na adsorpcję miedzi(II). Czas wytrząsania 120 min, stężenie miedzi(II) 20 mg/dm³

Fig. 2. Effect of modification time with 5, 10 and 15% nitric acid on adsorption of copper ions. Shaking time 120 min, initial Cu(II) concentration 20 mg/dm³



Rys. 3. Wpływ stężenia wyjściowego jonów Cu(II) i Zn(II) na stopień ich usuwania z roztworu przez korę. Czas wytrząsania 120 min, kora zmodyfikowana 15% HNO₃

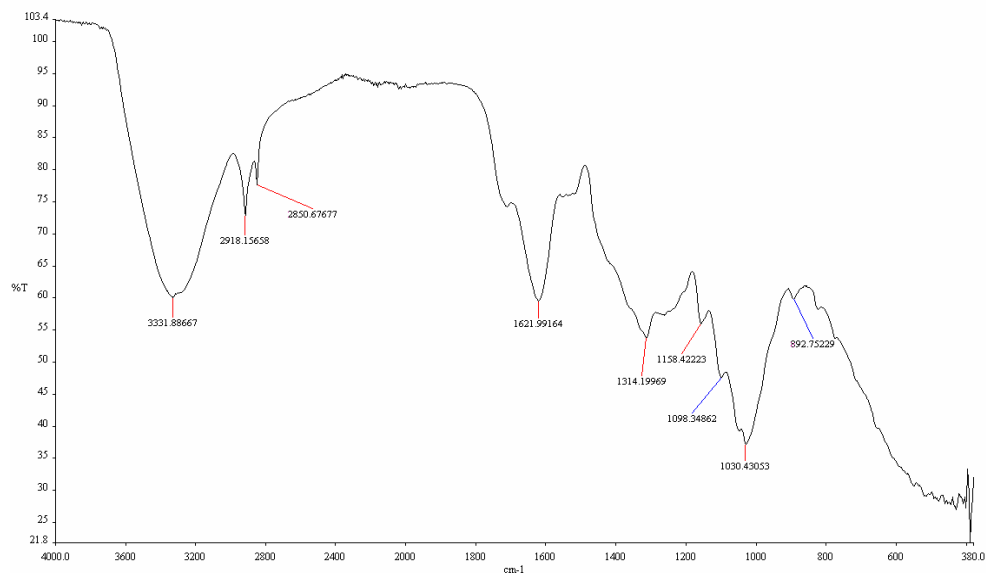
Fig. 3. Effect of initial Cu(II) and Zn(II) concentration on adsorption on wicker bark. Shaking time 120 min, wicker bark modified with 15% HNO₃



Rys. 4. Wpływ wyjściowego stężenia jonów Cu(II) i Zn(II) na ilość zaadsorbowanych jonów z roztworu przez korę. Czas wytrząsania 120 min, kora zmodyfikowana 15% HNO₃

Fig. 4. Effect of initial Cu(II) and Zn(II) concentration on the amount of adsorbed metal ions on wicker bark. Shaking time 120 min, wicker bark modified with 15% HNO₃

Kora zmodyfikowana adsorbowała jony Cu(II) i Zn(II) lepiej niż kora niezmodyfikowana [19]. Stopień usuwania jonów miedzi i cynku wynosił około 100% z roztworów o stężeniu 20, 50 i 100 mg/dm^3 , natomiast stopień usuwania jonów miedzi i cynku przy stężeniu 40 mg/dm^3 wynosił ok. 80% (rys. 3). Jednocześnie ilość zaadsorbowanej miedzi(II) i cynku(II) zwiększała się ze wzrostem stężenia w roztworze (rys. 4). Czas wytrząsania wynosił 120 minut.

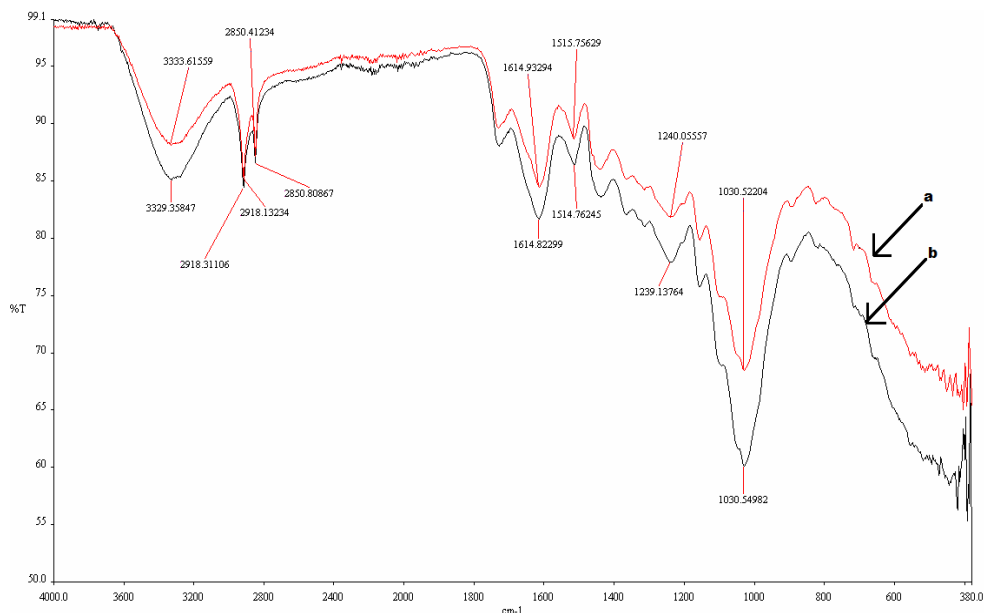


Rys. 5. Widmo FT-IR zmodyfikowanej 15% kwasem azotowym(V) kory wierzby *Salix americana* przed adsorpcją jonów Cu(II) i Zn(II)

Fig. 5. FT-IR spectrum of the modified with 15% nitric acid(V) *Salix americana* wicker bark before adsorption of Cu(II) and Zn(II) ions

Widmo zmodyfikowanej kory wikliny *S. americana* (rys. 5) posiada przebieg charakterystyczny dla węglowodanów [21]. Wyraźne, szerokie pasmo w zakresie $3700\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ związane jest z drganiami rozciągającymi alifatycznych grup CH oraz grup OH alkoholi, fenoli i kwasów karboksylowych, a także wewnątrzmolekularnych wiązań wodorowych celulozy $\text{O}'_6\text{--H}\dots\text{O}''_3$. Natomiast wąskie pasmo o nieco mniejszej intensywności przy około 2918 cm^{-1} towarzyszy symetrycznym drganiom rozciągającym grupy CH_2 celulozy drzewnej. Z kolei sąsiadujące z nim pasmo przy około 2850 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym alkenów oraz grup CH alkili łańcuchowych. Kolejne wyraźne pasmo w widmie kory *S. americana* widoczne jest dopiero przy około 1620 cm^{-1} . Jest ono wynikiem drgań zginających HOH wody adsorpcyjnej w strukturach ksylanowych ksylooligosacharydów. Z kolei intensywność tego pasma wskazuje na niewielkie ilości zasocjowanej ligniny z hemicelulozami. Warto zwrócić uwagę na dwa pasma przy $1314,19\text{ cm}^{-1}$ oraz $892,7\text{ cm}^{-1}$, które wskazują na różne struktury celulozy. Pierwsze odpowiada strukturom krystalicznym (drgania zginające w płaszczyźnie grup HCH i OCH),

a drugie amorficznym. Ponieważ intensywność pasma pierwszego jest większa, zatem wskazuje to na większą zawartość struktur krystalicznych w celulozie. Ponadto pasmo przy $892,7\text{ cm}^{-1}$ odpowiada β anomerowym jednostkom D - mannopiranozy w hemicelulozach. Co więcej, pasmo przy $1314,19\text{ cm}^{-1}$ jest także wynikiem drgań grup CH_2OH i może świadczyć o obecności rotamerów tej grupy oraz o nakładających się na siebie symetrycznych i asymetrycznych drgań rozciągających grup COO^- . Natomiast pasma w zakresie $1400\text{--}905\text{ cm}^{-1}$ pochodzą od drgań rozciągających C-O-C eterów, a także drgań grup C-O estrów i karboksylanów. Dodatkowo występujące w tym rejonie pasmo przy $1158,4\text{ cm}^{-1}$ odpowiada drganiom grup C-O-C w anomerowych rejonach hemiceluloz. Największą intensywność ma za to pasmo przy $1030,4\text{ cm}^{-1}$, które związane jest z drganiami zginającymi w płaszczyźnie grup CH aromatycznych jednostek syringilowych i gwajacylowych ligniny. W tym rejonie występują również pasma typowe dla ksylianów, drgania rozciągające C-O eterów.



Rys. 6. Widmo FT-IR zmodyfikowanej 15% kwasem azotowym(V) kory *Salix americana* po adsorpcji jonów: a - Cu(II), b - Zn(II)

Fig. 6. FT-IR spectrum of modified with 15% nitric acid(V) *Salix americana* wicker bark after adsorption of: a - Cu(II), b - Zn(II)

Z uwagi na fakt, że grupy funkcyjne znajdujące się na powierzchni kory mogą brać udział w procesie adsorpcji jonów metali ciężkich, porównaniu poddano widma próbek kory po adsorpcji miedzi(II) oraz cynku(II) (rys. 6). W przypadku widm kory po adsorpcji badanych metali największa zmiana intensywności pasm w stosunku do widma kory przed adsorpcją zaobserwowana została przy 3331 cm^{-1} oraz przy $1621,99\text{ cm}^{-1}$. Sugerowało to interakcje Zn(II) ze składnikami polisacharydowymi kory, zawierającymi m.in. grupy

fenolowe, które najprawdopodobniej biorą udział w procesie wiązania badanych jonów na powierzchni adsorbentu. Fakt ten może potwierdzać osłabienie intensywności pasm oraz powstanie wiązań koordynacyjnych między wolną parą elektronów Zn^{2+} , Cu^{2+} i atomem tlenu grupy karbonylowej.

Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonych badań na zmodyfikowanej korze wierzby *Salix americana* wykazały, że materiał ten może adsorbować zarówno kationy Cu(II) , jak i Zn(II) . Zmodyfikowana kora okazała się lepszym adsorbentem jonów Cu(II) i Zn(II) niż kora niepoddana modyfikacji i wykazała większą pojemność adsorpcyjną. Na korze niezmodyfikowanej adsorpcja Cu(II) i Zn(II) wynosiła odpowiednio około 90 i 70% przy stężeniu 20 mg/dm^3 i czasie wytrząsania 120 min.

Stopień usuwania jonów miedzi(II) z roztworu dla wszystkich badanych czasów modyfikacji i stężeń HNO_3 był zbliżony. Widoczne były jednak różnice w adsorpcji [%] jonów Zn(II) przy różnych stężeniach kwasu i czasach modyfikacji. Największe różnice zaobserwowano w przypadku modyfikacji 15% kwasem azotowym, gdzie stopień usuwania jonów cynku(II) wzrastał z czasem prowadzenia modyfikacji.

Najkorzystniejsze wyniki adsorpcji osiągnięto przy modyfikacji 15% kwasem azotowym. Przy czym najlepsze rezultaty osiągnięto przez modyfikację prowadzoną przez 40 min dla cynku oraz przez 120 min dla miedzi. W większości badanych przypadków stopień usuwania badanych jonów z roztworu wynosił około 100%, natomiast przy stężeniu 40 mg/dm^3 stopień usuwania jonów miedzi i cynku wynosił ok. 80%. Czas wytrząsania w przypadku badanych adsorbentów wynosił 120 minut.

Ponadto ze wzrostem stężenia badanych jonów w roztworze ilość zaadsorbowanych jonów Cu(II) i Zn(II) rosła, a stopień usuwania ich z roztworu utrzymywał się na zbliżonym poziomie ok. 100%. Przedstawione na rysunkach 3 i 4 dane sugerują, że adsorpcja zarówno miedzi(II), jak i cynku(II) była nieselektywna.

Z analizy widma kory wierzby *Salix americana* wynika, że składa się ona z celulozy, hemiceluloz i ligniny, a także wielu innych substancji o charakterze alifatycznym i aromatycznym. Jej struktura stanowi więc złożoną mieszaninę substancji, w której dominują grupy hydroksylowe (OH), karboksylowe i karbonylowe.

Literatura

- [1] Tapiero H, Townsend DM, Tew KD. Trace elements in human physiology and pathology: Copper. *Biomedicine & Pharmacotherapy*. 2003;57:386-398. DOI: 10.1016/S0753-3322(03)00012-X.
- [2] Kenyon GD, Chen Di, Bing Yan, Ping Dou Q. Copper-binding compounds as proteasome inhibitors and apoptosis inducers in human cancer. *Frontiers in Bioscience*. 2007;12:135-144. DOI: 10.2741/2054.
- [3] Uluzlu OD, Sari A, Tuzen M, Soyak M. Biosorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution by lichen (*Permelinea tiliaceae*) biomass. *Bioresour Technol*. 2008;99:2972-298.
- [4] Ghodbane I, Nouri L, Hamdaoui O, Chiha M. Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. *J Hazard Mater*. 2008;152:148-158. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.079.
- [5] Al-Qudah Z. Biosorption of heavy metals ions from aqueous solutions by activated sludge. *Desalination*. 2006;196:164-176.
- [6] Patel S. Potencial of fruit and vegetable wastes as novel biosorbents summarizing the recent studies. *Rev Environ Sci Biotechnol*. 2012;11:365-380. DOI: 10.1007/s11157-012-9297-4.

-
- [7] Chand R, Narimura K, Kawakita H, Ohto K, Watari T, Inoue K. Grape waste as a biosorbents for removing Cr (VI) from aqueous solution. *J Hazard Mater.* 2009;79:182-190. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.084.
- [8] Nawirska A, Kwaśniewska M. Frakcje błonnika w wytlókach z owoców. *Technol Alimentacyjna.* 2004;3(1):13-20.
- [9] Król S, Nawirska A, Usuwanie metali ciężkich na wytlókach owocowych w układach dynamicznych. *Technol Alimentacyjna.* 2003;2(1):21-29.
- [10] Zvinowanda CM, Okonkwo JO, Sekhula MM, Agyei NM, Sadiku R. Application of maize tassel for the removal of Pb, Se, Sr, U and V from borehole water contaminated with mine wastewater in the presence of alkaline metals. *J Hazard Mater.* 2009;164:884-891. DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.08.110. Epub 2008 Sep 10.
- [11] Memon JR, Memon SQ, Bhanger MI, Adel El-Turki A, Hallam KR, Allen GC. Banana peel: A green and economical sorbent for the selective removal of Cr(VI) from industrial wastewater. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 2009;70: 232-237. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2008.12.032.
- [12] Saeiban M, Klasnja M, Skrbiae B. Adsorption of copper ions from water by modified agricultural by-products. *Desalination.* 2008;229:170-180. DOI: 10.1016/j.desal.2007.08.017.
- [13] Biegańska M, Cierpiszewski R, Wykorzystanie celulozy i kory wierzby *Salix americana* do adsorpcji miedzi z roztworów wodnych. *Proc ECOpole.* 2010;4(2):313-317.
- [14] Dhakal RP, Ghimire KN, Inoue K. Adsorptive separation of heavy metals from aquatic environment using orange waste. *Hydrometallurgy.* 2005;79:182-190. DOI: 10.1016/j.hydromet.2005.06.007.
- [15] Ziółkowska D, Shyichuk A, Syrotynska I. Sorption of cationic dyes onto barks and leaves of European trees. *Ars Separatoria Acta.* 2008;6:69-79.
- [16] Khokhotva O, Waara S. The influence of dissolved organic carbon on sorption of heavy metals on urea-treated pine bark. *J Hazard Mater.* 2010;173:689-696. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.08.149.
- [17] Argun ME, Dursun S, Ozdemir C, Karatas M. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *J Hazard Mater.* 2007;141:77-85. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.095.
- [18] Pehlivan E, Altun T, Parlayıcı S. Utilization of barley straws as biosorbents for Cu²⁺ and Pb²⁺ ions. *J Hazard Mater.* 2009;164:982-986. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.115.
- [19] Asadi F, Shariatmadari H, Mirghaffari M. Modification of rice hull and sawdust sorptive characteristics for remove heavy metals from synthetic solutions and wastewater. *J Hazard Mater.* 2008;154:451-458. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.046.
- [20] Navarini L, Gilli R, Gombac V, Abatangelo A, Bosco M, Toffanin R. Polysaccharides from hot water extracts of roasted *Coffea arabica* beans: isolation and characterization. *Carbohydrate Polymers.* 1999;40:71-81. DOI: 10.1016/S0144-8617(99)00032-6.
- [21] Dhakal RP, Ghimire KN, Inoue K, Yano M, Makino K. Acidic polysaccharide gels for selective adsorption of lead (II) ion. *Separation and Purification Technol.* 2005;42:219-225. DOI: 10.1016/j.seppur.2004.07.016.

ADSORPTION OF COPPER(II) AND ZINC(II) IONS ON MODIFIED *Salix americana* WICKER BARK

Department of Commodity Science and Ecology of Industrial Products, Faculty of Commodity Science
Poznan University of Economics

Abstract: *Salix americana* willow bark is a waste arising in the process of wicker decortication (operations) that so far has not found any practical application. The bark can adsorb metal ions as present in its composition phenolic groups are able to exchange ions. It also contains pigments, tannins and about 20-45% and 10-35% lignin, cellulose and hemicelluloses, which may also be involved in the removal of metal ions from solutions. These substances and their derivatives are known for good adsorption properties. To increase the efficiency of the adsorption by modification processes of the cortex with nitric acid were conducted. The results of sorption of copper(II) and zinc(II) on modified willow bark of *Salix Americana* were presented. The bark has been modified with nitric acid at concentrations ranging from 5 to 15%. Very good results of adsorption of the studied metal ions were observed for modification with 15% HNO₃. The optimum time of modification in the case of adsorption of Zn(II) was 40 min, whereas in the case of Cu(II) the best results were obtained after 120 min of the process. The increase of initial concentration of copper(II) and zinc(II) caused an increase in their amount of adsorption on modified willow bark while reducing the degree of removal of the ions.

Keywords: adsorption, willow bark, copper, zinc

Marcin SIDORUK¹ i Angela POTASZNIK¹

OCENA STANU ZANIECZYSZCZENIA OŁOWIEM, CYNKIEM I CHROMEM OSADÓW DENNYCH JEZIORA SUNIA*

ASSESSMENT OF LEAD, ZINC AND CHROMIUM CONTAMINATION OF BOTTOM SEDIMENTS IN LAKE SUNIA

Abstrakt: Do badań mających na celu określenie stopnia zanieczyszczenia osadów dennych Pb, Zn oraz Cr wytypowano jezioro Sunia położone na obszarze Pojezierza Olsztyńskiego, stanowiącego zachodnią część Pojezierza Mazurskiego. Jezioro Sunia położone jest na wysokości 116 m n.p.m., około 30 km na północ od Olsztyna w gminie Świątki. Badane jezioro posiada powierzchnię 111,6 ha, maksymalną głębokość 8,8 m. Akwen posiada jeden dopływ po stronie południowo-zachodniej, a wody z jeziora odpływają w północno-zachodniej części akwenu. Zbiornik składa się z akwenu głównego oraz zatoki oddzielonej wypływaniem. Całkowity obszar zasilania jeziora wynosi 450 ha, z czego większość zajmują użytki rolne. Badania wykazały, że średnia zawartość materii organicznej w osadach jeziora Sunia wynosiła 24,8%, co jest charakterystyczne dla jezior polodowcowych. Najniższą jej zawartość (12,5%) obserwowano w osadach pobranych po wschodniej stronie zbiornika oraz w miejscu wypływu pomiędzy zatoką a głównym akwenem, największym (30,3%) w centralnej części zatoki. Znaczna zawartość materii organicznej w osadach jeziora Sunia jest skutkiem intensywnego dopływu substancji biogennych z jego zlewni, w której prowadzono intensywną gospodarkę rolną. Wartości średniej koncentracji pierwiastków śladowych w zbiorniku układają się w następujące szeregi: Cr < Pb < Zn, a ich wzajemne proporcje kształtują się na następującym poziomie: 8,1 < 22,9 < 45,2. Obserwuje się znacznie niższe koncentracje metali w strefach litoralowych niż w profundalu.

Słowa kluczowe: antropopresja, osady dennie, metale ciężkie

Osady dennie są miejscem akumulacji różnych pierwiastków w ilościach znacznie przekraczających zawartość w wodzie jeziornej. W pewnych warunkach mogą wtórnie zanieczyszczać toń wodną [1, 2]. Osady powstają w wyniku sedymentacji na dnie zbiorników wodnych allochtonicznego materiału powstałego poza obszarem sedymentacji oraz autochtonicznego materiału utworzonego w miejscu sedymentacji [3]. Skład chemiczny osadów zależy od rodzaju utworów budujących zlewnie zbiornika i od gospodarki prowadzonej przez człowieka. Jednym z wyznaczników nasilenia antropopresji są metale ciężkie odprowadzone do wód powierzchniowych ze ściekami przemysłowymi, komunalnymi oraz zmywane z pól i łąk w formie nawozów i środków ochrony roślin, z transportu oraz w formie pyłów z atmosfery [4]. W wielu przypadkach znajomość składu chemicznego osadów jest lepszym wskaźnikiem jakości środowiska wodnego niż znajomość bardziej zmiennego składu chemicznego wody. Analiza zawartości metali ciężkich stanowi cenny materiał do opisu źródeł, prędkości oraz dróg dystrybucji metali w zbiorniku i jest podstawą w ustaleniu możliwego powtórnego zanieczyszczenia wód zbiornika [5].

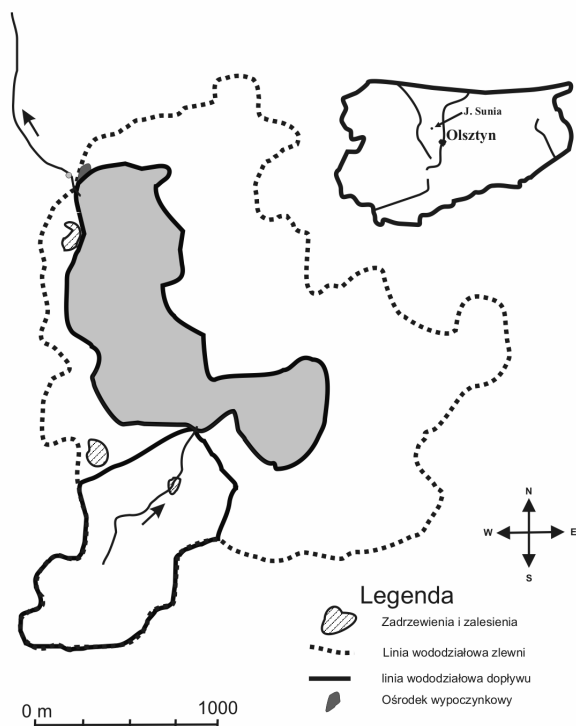
Celem niniejszej pracy była ocena stanu zanieczyszczenia Pb, Zn i Cr osadów dennych jeziora Sunia.

¹ Katedra Melioracji i Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, pl. Łódzki 2, 10-756 Olsztyn, tel. 89 523-43-51, email: marcin.sidoruk@uwm.edu.pl

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

Material i metody badań

Do badań mających na celu określenie stopnia zanieczyszczenia osadów dennych Pb, Zn oraz Cr wytypowano jezioro Sunia położone na obszarze Pojezierza Olsztyńskiego, stanowiącego zachodnią część Pojezierza Mazurskiego [6]. Jeziora na Pojezierzu Olsztyńskim mają charakter rynnowy i zaporowy, położone są pośród moren czołowych [7]. Pojezierze znajduje się w zasięgu ścierania się wpływów klimatu morskiego i kontynentalnego. Obecność licznych jezior wpływa znacząco na wilgotność powietrza (średnia 82%) oraz na ilość opadów (do 600 mm) [7]. Jezioro Sunia położone jest około 30 km na północ od Olsztyna w gminie Świątki. Badany akwen ma powierzchnię 111,6 ha, maksymalną głębokość 8,8 m i objętość 4464,0 tys. m³. Zasilane jest dopływem z południowego zachodu, a wody z jeziora odpływają w północno-zachodniej części akwenu. Na obszarze zlewni jeziora prowadzona jest intensywna naprzemienna uprawa pszenicy i rzepaku. Jezioro Sunia składa się z akwenu głównego oraz zatoki oddzielonej wypłykiem (rys. 1). Linia brzegowa jest dość urozmaicona i prawie cała porośnięta roślinnością wynurzoną.



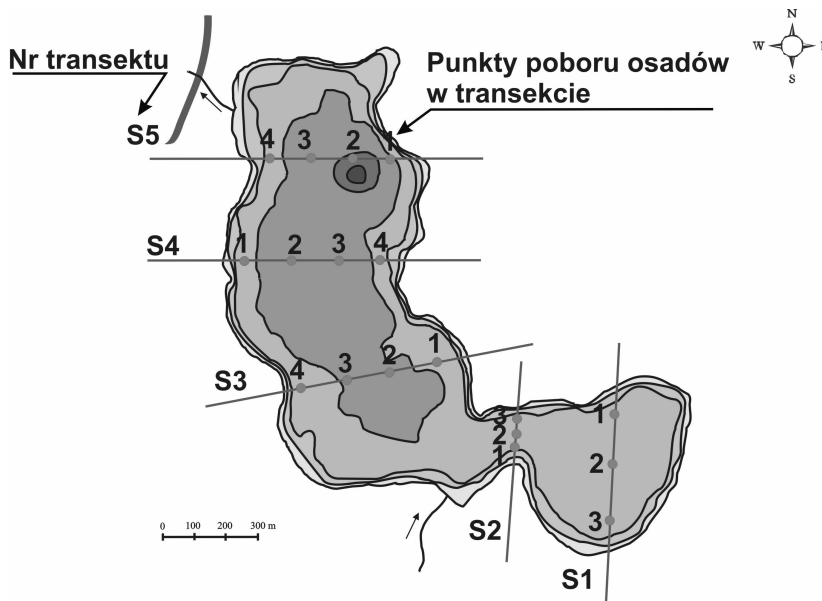
Rys. 1. Położenie jeziora Sunia

Fig. 1. Location of the lake Sunia

Próbki osadów jezior do analiz fizyczno-chemicznych pobrano za pomocą chwytacza Ekmana (do pobierania próbek o powierzchni 250 cm^2). Próbki osadów pobrano w 5 poprzecznych transektach po 3-4 stanowiska w każdym transekcie (rys. 2). Badania osadów dennych obejmowało testowanie osadów (ustalenie allo- lub autochtonicznego pochodzenia osadu) oraz analizę ich właściwości fizycznych, które określano bezpośrednio po pobraniu osadów metodą Troels-Smitha [8]. W świeżych próbkach w laboratorium oznaczono właściwości fizykochemiczne:

- Sucha pozostałość - metoda wagowa w 105°C (g/kg s.m.)
- Strata po prażeniu - wskaźnik zawartości substancji organicznej, obliczonej jako różnica suchej pozostałości i pozostałości po wyprażeniu (g/kg s.m.)

Koncentrację badanych pierwiastków w osadach oznaczono metodą ASA, wykorzystując do tego celu spektrometr Varian Spectra AA100.



Rys. 2. Rozmieszczenie punktów pobrania osadów w jeziorze Sunia

Fig. 2. Location of sampling points in sediments of lake Sunia

Wyniki badań i dyskusja

W jeziorach bezodpływowych na formowanie się osadów wpływa przede wszystkim falowanie wody i pionowa sezonowa cyrkulacja, natomiast w zbiornikach przepływowych na rozkład osadów wpływa przede wszystkim przepływająca przez nie rzeka. Woda rzeczna wpływająca do zbiornika traci prędkość, wskutek czego zawiesina o dość dużym ciężarze właściwym (ziarna piasku, utwory gliniaste, gruby detrus itp.) utrzymywana dotąd w wodzie przez intensywny turbulentny ruch cząstek ulega osadzeniu. Im drobniejsze i lżejsze cząstki, tym dalej mogą się przemieścić wzdłuż zbiornika, powodując segregację osadów. W jeziorach polodowcowych powstałe osady spływają grawitacyjnie, najwyższe

tempo depozycji zachodzi w głębozku zbiornika i tam też osady mają zazwyczaj największą grubość.

Osady dennie jeziora Sunia były całkowicie homogeniczne i cechowały się dużym zróżnicowaniem morfologicznymi średnim zaciemnieniem na poziomie Nig.2. Zawierały także silnie rozłożoną materię roślinną (*Humo* na poziomie 3-4, wartość H7-H10 stopnia rozkładu wg skali von Posta). Pobrane osady dennie wykazywały znaczne zróżnicowanie pod względem ich uwodnienia (*Sicc.* na poziomie 2-3). Największym uwodnieniem osadów wynoszącym 26,5% cechowały się próbki pobrane z transektu S2, najniższym zaś (9,0%) z transektu S1, tj. z zatoki jeziora. Średnia zawartość suchej masy w analizowanych osadach wynosiła 12,7%, a ich średnia gęstość kształtowała się na poziomie 1,13 g/cm³. Największą gęstością osadów charakteryzował się obszar wypłytku (S2 - 1,66 g/cm³), najmniejszą środkowa część akwenu głównego (S4 - 1,01 g/cm³) (tab. 1). Odczyn osadów był lekko zasadowy, a ich pH we wszystkich strefach jeziora było zbliżone i kształtowało się w granicach 7,40-7,43.

Materia organiczna osadów powstaje w wyniku opadania na dno szczątków organizmów, zawiesiny organicznej oraz z wytrącania i koagulacji rozpuszczonych substancji organicznych. Jej zawartość w powierzchniowej warstwie osadów zależy jest od wielkości produkcji w strefie trofogenicznej, ilości i materii allochtonicznej oraz czasu sedymentacji [9].

Tabela 1

Zawartość suchej masy, gęstość oraz pH osadów w poszczególnych strefach jeziora Sunia

Table 1

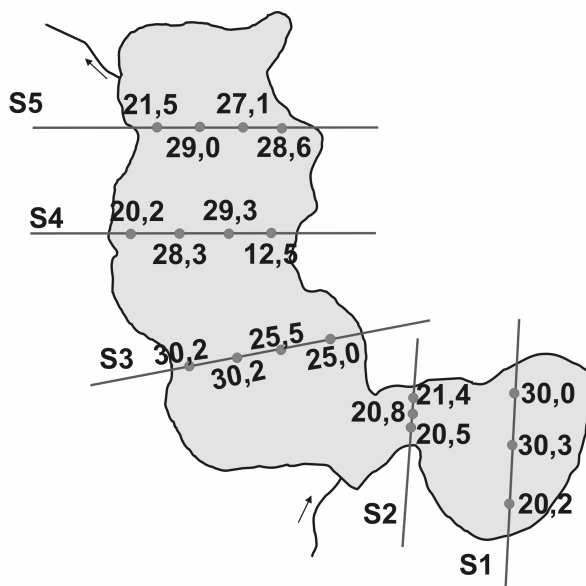
The content of dry matter, density and the pH of the sludge in the different areas of Lake Sunia

Wyszczególnienie	Strefy jeziora				
	S1	S2	S3	S4	S5
Sucha masa [%]	9,0	26,5	9,1	12,2	9,4
Gęstość osadów [g/cm ³]	1,08	1,66	1,15	1,01	1,07
pH	7,41	7,40	7,41	7,43	7,42

Średnia zawartość materii organicznej w jeziorze Sunia wynosiła 24,8% s.m., co jest charakterystyczne dla jezior polodowcowych, w których zawartość substancji organicznej waha się w przedziale od 10 do 70% s.m. Stwierdzono najniższą zawartość materii organicznej (12,5%) w osadach pobranych po wschodniej stronie zbiornika transektu S4 oraz w osadach z transektu S2, tj. w miejscu wypłytku pomiędzy zatoką a głównym akwenem (rys. 3).

Materia organiczna powstająca w wyniku wytrącania oraz koagulacji rozpuszczonych w wodzie substancji organicznych ma strukturę kapilarną, a jej ciężar właściwy jest zbliżony do ciężaru wody [8, 10]. Taka sytuacja ułatwia unoszenie i transport cząstek. Wyjaśnia to małą zawartość materii organicznej w osadach pobranych z transektu S2, ponieważ osady tam zakumulowane są zubożane na skutek ruchów wody wypłukującej lżejsze cząstki. Dodatkowo niewielka głębokość zbiornika w tym miejscu wpływa na lepsze warunki tlenowe, co powoduje intensywniejszą jej mineralizację. Na dużą zawartość materii organicznej w osadach badanego jeziora może wpływać intensywna produkcja

pierwotna zachodząca w tym zbiorniku, dodatkowo wzmacniana dopływem biogenów ze zlewni intensywnie użytkowanej rolniczo. Występujące w osadach metale ciężkie mogą akumulować się w łańcuchu troficznym do poziomu, który jest toksyczny dla organizmów wodnych, zwłaszcza drapieżników, a także mogą stwarzać ryzyko dla ludzi. Osady o wysokiej zawartości szkodliwych składników są potencjalnym ogniskiem zanieczyszczenia środowiska. Metale ciężkie, obecne między innymi w osadach, można podzielić na dwie grupy - niezbędne do prawidłowego przebiegu procesów metabolizmu, takie jak: cynk, miedź oraz metale wywierające negatywny wpływ na procesy metabolizmu (Cd, Pb, Cr, Ni, Co).



Rys. 3. Zawartość materii organicznej w osadach jeziora Sunia [%]

Fig. 3. The content of organic matter in the sediments of Lake Sunia [%]

Badane osady charakteryzowały się średnią zawartością ołowiu kształtującą się na poziomie 36,7 mg Pb/kg s.m. Najwyższe stężenie ołowiu występowało po wschodniej stronie jeziora i wynosiło 47,5 mg Pb/kg s.m. oraz w transekcie S-3, co spowodowane jest obecnością gruntów rolnych w bezpośredniej zlewni jeziora. Tło geochemiczne ołowiu w osadach jezior północno-wschodniej Polski wynosi 11 mg Pb/kg s.m., a jego zawartość w niezanieczyszczonych osadach na ogół nie powinna przekraczać 20 mg Pb/kg s.m. [3]. Na wysokie wartości Pb w osadach jeziora Sunia znaczny wpływ może wywierać produkcja rolna prowadzona na obszarze jego zlewni. Spowodowane jest to stosowaniem nawozów mineralnych oraz środków ochrony roślin. Również wykorzystywanie w produkcji rolniczej paliw służących do napędzania maszyn rolniczych oraz depozycja

atmosferyczna stanowiąca nawet 77% ogólnej dostawy [11] wpływa na wysoką zawartość ołowiu w osadach dennych jeziora Sunia.

Tabela 2

Zawartość Pb, Zn i Cr w osadach dennych w poszczególnych transektach jeziora Sunia [mg/kg s.m.]

Table 2

The content of Pb, Zn and Cr in the sediments in transects of lake Sunia [mg/kg s.m.]

Nr transektu	Nr punktu pobrania	Pb	Zn	Cr
S1	1	41,0	81,2	14,0
	2	31,5	80,1	18,9
	3	37,5	79,9	27,6
S2	1	10,5	21,2	2,8
	2	35,0	67,6	17,6
	3	47,5	87,7	9,0
S3	1	47,0	94,4	16,8
	2	42,0	87,6	17,8
	3	42,0	78,9	8,4
	4	44,0	72,1	8,0
S4	1	23,5	49,2	6,5
	2	54,0	100,6	11,6
	3	27,0	83,7	22,9
	4	25,5	46,9	8,0
S5	1	47,0	87,4	13,0
	2	46,5	81,2	8,3
	3	31,5	58,0	10,5
	4	27,5	48,5	9,9

Średnia zawartość cynku w osadach jeziora Sunia kształtowała się na poziomie 72,3 mg Zn/kg s.m. Tło geochemiczne cynku nie przekracza 100 mg Zn/kg s.m. [12]. Średnie wartości Zn w osadach znajdowały się na poziomie tła geochemicznego. Najwyższymi wartościami charakteryzuje się punkt pobrania S4-2 (100,6 mg Zn/kg s.m.), najniższymi natomiast wartościami charakteryzowały się osady pobrane w pobliżu ośrodka wypoczynkowego i odpływu z jeziora (48,5–49,2 mg Zn/kg s.m.). Według klasyfikacji czystości osadów dennych zaproponowanej przez Bojakowską i Sokołowską [13], takie koncentracje Zn w badanych osadach przyporządkowują je do I klasy czystości.

Związki chromu wprowadzane są do środowiska wód powierzchniowych wraz ze ściekami z garbarni czy też zakładów metalurgicznych, a jego stężenie w osadach niezanieczyszczonych jezior na ogół nie przekracza 10 mg Cr/kg s.m.

Średnia zawartość chromu w zbiorniku wynosiła 12,9 mg Cr/kg s.m. i wahała się w przedziale od 2,8 mg Cr/kg s.m. (S2-1) do 27,6 mg Cr/kg s.m. (S1-3). Najniższe stężenie chromu stwierdzono w osadach pobranych z wypływu akwenu. Taka sytuacja może być spowodowana uwolnieniem się chromu z osadów dennych do toni wodnej wywołana ruchami turbulencyjnymi wody powstającymi na skutek działania siły wiatru.

Porównując stężenia ołowiu, cynku oraz chromu w osadach dennych z poszczególnych stref jeziora, obserwowano znacznie niższe ich koncentracje w strefach litoralowych niż w profundalu, co może być związane ze zjawiskiem bioakumulacji. Osady w głębszych partiach jezior charakteryzują się dużą zawartością substancji organicznej oraz drobnych frakcji mineralnych, które są składnikami wiążącymi metale [14]. W jeziorze

Sunia najniższe stężenia pierwiastków śladowych obserwowano w wypłyeniu pomiędzy głównym akwenem a jego zatoką (S2), a najwyższe w punkcie zlokalizowanym po zachodniej stronie transektu S4. Wartości średniej koncentracji pierwiastków śladowych w zbiorniku układały się w następujące szeregi: $\text{Cr} < \text{Pb} < \text{Zn}$, a ich wzajemne proporcje kształtowały się na następującym poziomie: $8,1 < 22,9 < 45,2$.

Wnioski

1. Osady denne jeziora Sunia cechowały się dużym zróżnicowaniem morfologicznym i uwodnieniem *Sicc.* na poziomie 2-3. Średnia zawartość w nich materii organicznej wynosiła 24,8% s.m. Najniższą jej zawartość (12,5%) stwierdzono w osadach pobranych po wschodniej stronie transektu S4, natomiast największą w zatoce jeziora (30,3%).
2. W jeziorze Sunia stwierdzono przestrzenne zróżnicowanie koncentracji ołowiu, cynku i chromu. Większe stężenia metali ciężkich występowały w profundalu, w osadach pobranych po wschodniej stronie jeziora oraz w miejscach o większych głębokościach, natomiast niższe stężenie stwierdzono w osadach pobranych ze stref litoralowych.
3. Wartości średniej koncentracji pierwiastków śladowych w zbiorniku układały się w następujące szeregi: $\text{Cr} < \text{Pb} < \text{Zn}$, a ich wzajemne proporcje kształtowały się na następującym poziomie: $8,1 < 22,9 < 45,2$.

Literatura

- [1] Bojakowska I. Influence of sewage on heavy metal accumulation in chosen Polish rivers sediments. Instructions and methods of geological surveys. National Geol Inst. 1995; 55.
- [2] Skwierawski A. Accumulation of heavy metals in bottom sediments in small water bodies characterized by various levels of degradation. Polish J Environ Stud. 2006;15(2a):494-502.
- [3] Bojakowska I, Gliwicz T. Wyniki geochemicznych badań osadów wodnych Polski w latach 2000-2002. Biblioteka Monit Środow. 2003;46-81.
- [4] Kajak Z. Hydrobiologia - limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2001.
- [5] Kostecki M, Domurad A, Kowalski E, Kozłowski I. Badania limnologii zbiornika zaporowego Dzierżno Małe. Cz. III. Metale ciężkie w osadach dennych zbiornika. Arch Ochr Środow. 1998;2:73-81.
- [6] Kondracki J. Geografia regionalna Polski. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2000.
- [7] Panfil J. Pojezierze mazurskie. Warszawa: Wiedza Powszechna; 1968.
- [8] Tobolski K. Przewodnik do oznaczania torfów i osadów jeziornych Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2000.
- [9] McColl RHS. Chemistry of sediments In relation to trophic condition of Wight Rotoura Lakes. J Marine and Freshwater Res. 1977;11:509-523.
- [10] Sidoruk M, Rochwerger A, Skorbilowicz E, Skorbilowicz M. Effect of land use on lead and zinc accumulation in bottom sediments on the basis of Ardung and Bukwałd lakes. Ecol Chem Eng A. 2011;18:1633-1640.
- [11] Nicholson FA, Smith SR, Alloway BJ, Carlton-Smith C, Chambers BJ. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. Sci Total Environ. 2003;311:205-219.
- [12] Lis J, Pasieczna A. Atlas geochemiczny Polski 1: 2 500 000. Warszawa: Państw Inst Geol. 1995.
- [13] Bojakowska I, Sokołowska G. Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych. Przegląd Geol. 1998;46:49-54.
- [14] Szafran K. Metale ciężkie w osadach dennych trzech płytkich jezior Łęczyńsko-Włodawskich. Acta Agrophys. 2003;1(2):329-337.

ASSESSMENT OF LEAD, ZINC AND CHROMIUM CONTAMINATION OF BOTTOM SEDIMENTS IN LAKE SUNIA

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

Abstract: The study aimed to determine the degree of contamination of bottom sediments Pb, Zn, Cr were selected Sunia lake located in the Olsztyn Lake District constituting the western part of the Masurian Lake District. Sunia lake is situated at an altitude of 116 m above sea level, about 30 miles north of Olsztyn, in the municipality of Świątki. The test lake has a surface 111.6 ha, a maximum depth of 8.8 m lake has one tributary of the south-west, and the waters of the lake depart in the north-western part of the basin. Lake Sunia consists of the main basin and the Gulf of shallow water separated. Total supply area of the lake is 450 ha of which the majority is arable land. The average content of organic matter in the sediments of Lake Sunia was 24.8%, which is typical of glacial lakes. The lowest content (12.5%) was observed in sediments collected on the eastern side of the tank and at the shallow water between the bay and the main sea, and the highest (30.3%) in the central part of the bay. A significant content of organic matter in the sediments of Lake is a result of intensive inflow of nutrients from the catchment, which conducted intensive farming. The average concentration of trace elements in the container are arranged in the following series: $Cr < Pb < Zn$, and their relative proportions are at the following rates: $8.1 < 22.9 < 45.2$. There is a much lower concentration of metal in the zones littoral than in profundal.

Keywords: lakes, bottom deposits, trace elements

Monika SPOREK¹

POTENCJAŁ ENERGETYCZNY BIOMASY SOSNY ZWYCZAJNEJ (*Pinus sylvestris* L.)^{*}

ENERGY POTENTIAL OF THE BIOMASS OF THE SCOTS PINE (*Pinus sylvestris* L.)

Abstrakt: Tworzenie nowej, unijnej gospodarki w zakresie odnawialnych źródeł energii i gospodarki niskoemisyjnej wymaga w ciągu najbliższych lat dodatkowych inwestycji ograniczających emisje gazów cieplarnianych oraz wprowadzania rozwiązań ograniczających wykorzystywanie kopalnych surowców mineralnych. Uwarunkowanie klimatyczne, jak też zależności gospodarcze wskazują, iż dla Polski najkorzystniejszym odnawialnym źródłem energii jest biomasa, w tym biomasa leśna. Po przeprowadzeniu badań terenowych, gdzie określono parametry biometryczne i masowe drzewostanów sosnowych w okresie przedkulminacyjnego wzrostu elongacyjnego, obliczono ilość skumulowanej biomasy na jednostce powierzchni z podziałem na strzałę, gałęzie i igliwie. Z biomasy obliczono własności cieplne poszczególnych sortymentów oraz określono ich potencjał energetyczny.

Słowa kluczowe: biomasa, sosna zwyczajna, potencjał energetyczny, odnawialne źródło energii

Wstęp

W celu przeciwdziałania obserwowanym zmianom klimatycznym podejmowane są na świecie różnego rodzaju działania. Jednym z nich jest promowanie odnawialnych źródeł energii [1-4]. Cele wyznaczone w ostatnim okresie przez Komisję Europejską dotyczą wzrostu udziału energii pochodzącej z odnawialnych źródeł średnio do 20% w 2020 roku. Na Łotwie odsetek ten ma osiągnąć 40% w 2020 roku [5]. Polska jako kraj członkowski UE jest zobowiązana do zwiększenia tego udziału co najmniej do poziomu 15% [6]. Uwzględniając nasze warunki, uważa się, że jednym ze znaczących jej źródeł może być biomasa, także pochodząca z lasów. Ponadto polityka energetyczna zakłada ochronę lasów przed nadmiernym eksploatowaniem, do jakiego dochodziło w poprzednich latach. Przykładowo w 1999 roku 98,05% energii odnawialnej pochodziło z biomasy przede wszystkim drewna (nie tylko odpadowego, ale również surowca technicznego) i słomy [7].

Zrównoważone pozyskanie biomasy ma zapobiec korzystaniu z wysokiej jakości klas surowca drzewnego na potrzeby energetyczne. Biomasa drzewna ma pochodzić z plantacji drzewnych (wierzba energetyczna) [8], z lasów oraz zakładów obróbki drewna (tartaki, stolarnie).

Założenie plantacji do produkcji biomasy zostało uznane jako celowe w krajach bałtyckich, gdzie dostępne są duże obszary opuszczonych (nieuprawianych) gruntów rolnych [9]. Obecnie do tego typu upraw preferuje się gatunki liściaste, jak: topola osika (*Populus. Tremula* L.), olsza szara (*Alnus incana* Moench) i wierzby (*Salix spp.*).

Biomasa z lasów powinna być pozyskiwana w cięciach pielęgnacyjnych i przedrębnych. W wyniku tych zabiegów istnieje możliwość uzyskania wałków i szczap,

¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6A, 45-035 Opole, tel. 77 401 60 60, email: mebis@uni.opole.pl

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

odpadów zrębkowych, drobnicy gałęziowej, żerdzi i tyczek [10, 11]. W najbliższych latach w wyniku strategicznych decyzji państw korzystanie z pozostałości zrębowych, w tym pniaków ze zrębów, ma wzrosnąć [12, 13]. W tym celu zostały opracowane różne technologie ułatwiające korzystanie z pozostałości drewna z trzebieży.

Odpady przemysłu tartacznego to głównie zrżyny, trociny oraz kora o różnym stopniu rozdrobnienia. Z przemysłu stolarskiego odpadami, które mogą być wykorzystane w celach energetycznych, są pył drzewny, łuszcza, wióry, które najczęściej formowane są w brykiety, oraz fragmenty płyt wiórowych i pilśniowych.

Celem badań było określenie wartości potencjalnej energii skumulowanej w biomasie sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.) w I klasie wieku.

Metody badań

Badania terenowe przeprowadzono w województwie opolskim na obszarze Borów Niemodlińskich. Założono w terenie 6 powierzchni doświadczalnych w monokulturach sosnowych różniących się wiekiem. Najmłodszy drzewostan liczył 5 lat, najstarszy 19 lat. Wszystkie powierzchnie zlokalizowane były na siedlisku boru mieszanego świeżego (BMśw).

Na każdej powierzchni wykonano pomiary średnicy (d) i wysokości (H) wszystkich drzew. Wyniki rejestrowano z dokładnością odpowiednio 0,1 i 1 cm. Na podstawie pomiarów biometrycznych wytypowano drzewa modelowe, które zostały ścięte przed ruszeniem wegetacji, a pomiar masy wykonano w stanie świeżym, zarówno całego drzewa, jak i poszczególnych sortymentów (strzały, gałęzi oraz igliwia) (rys. 1).

Wyniki badań i dyskusja

Znając średnice i wysokości wszystkich drzew na powierzchniach badawczych oraz masę drzew modelowych, obliczono ilość skumulowanej masy drzewnej na powierzchni 1 ha w zależności od wieku sośniny. Dane te posłużyły do oszacowania wielkości potencjału energetycznego zarówno dla pojedynczego drzewa, jak i całego zbiorowiska w przeliczeniu na powierzchnię 1 ha. Korzystając z modeli (1) i (2), obliczono ciepło spalania i wartość opałową. Wartość opałowa jest niższa od ciepła spalania W_g , które definiuje się jako ilość kcal, która powstaje w warunkach kalorymetrycznych przy spalaniu 1 kg paliwa i ochłodzeniu spalin do temperatury otoczenia. Wytworzona w procesie spalania para wodna skrapla się i oddaje ciepło utajone. Różnicę pomiędzy ciepłem spalania a wartością opałową stanowi więc ilość ciepła, zawarta w parze wodnej.

Ciepło spalania drewna wilgotnego W'_g (o wilgotności względnej w_w i wartości opałowej górnej W_g)

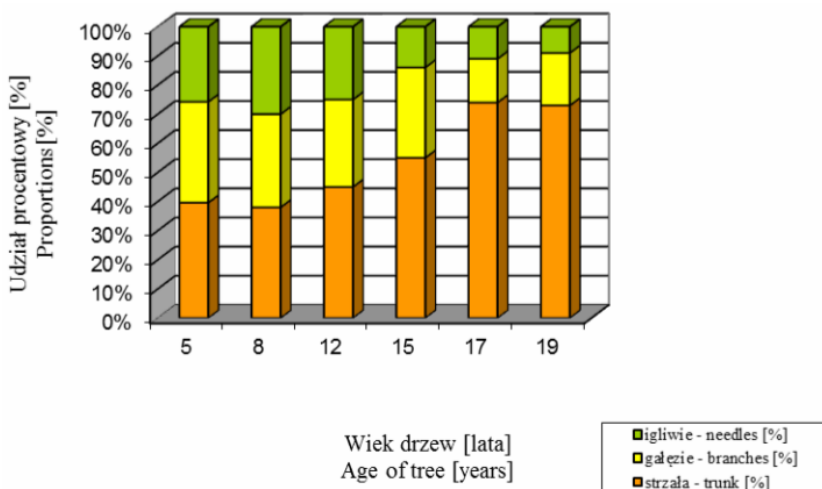
$$W'_g = W_g (1 - w_w) \quad [\text{kcal/kg}] \quad (1)$$

Wartość opałowa drewna o określonej wilgotności względnej W_{dw} , po uwzględnieniu pomniejszonego ciepła spalania W'_g i zmniejszonej zawartości wodoru h' , wynosi [14]:

$$W_{dw} = W'_g - 600(w_w + 9h') \quad [\text{kcal/kg}] \quad (2)$$

Obliczenia prowadzono, uwzględniając wilgotność względną oddzielnie dla każdej powierzchni badawczej. Wartości opałowe dla poszczególnych elementów biomasy są do siebie zbliżone, najwyższą średnią wartość opałową obliczoną na podstawie drzew modelowych uzyskano dla igliwia - 14,9 MJ/kg, mniejszą dla strzały - 14,7 MJ/kg i najniższą dla gałęzi - 14,6 MJ/kg.

Na podstawie znajomości wielkości wartości opałowych, a także biomasy poszczególnych drzew modelowych i biomasy przypadającej na jednostkę powierzchni gruntu wyznaczono potencjał energetyczny (tab. 1). Graficzny rozkład energii skumulowanej w biomasy w przeliczeniu na jednostkę powierzchni gruntu przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 1. Udział procentowy powietrznie suchej masy strzały, gałęzi i igliwia drzew modelowych w okresie przedkulminacyjnego wzrostu elongacyjnego

Fig. 1. Proportions of the dry mass in ambient air of the trunk, branches and needles of model trees during the pre-culminative elongation growth

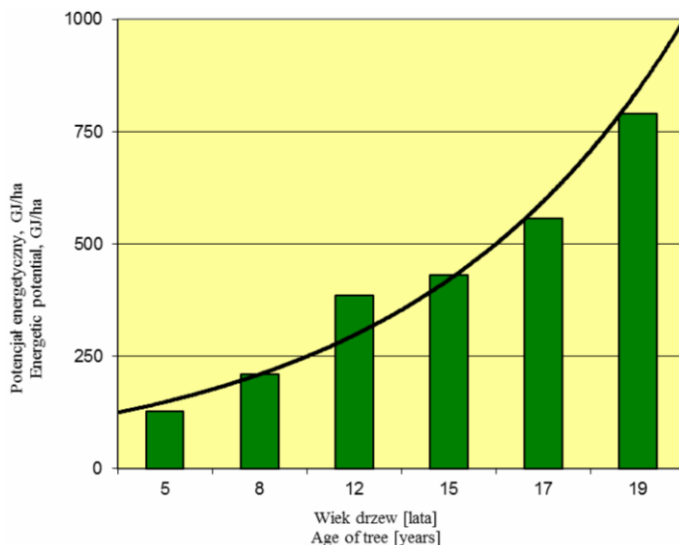
Wartość opałowa powietrznie suchej masy drzew modelowych
oraz w przeliczeniu na jednostkę powierzchni gruntu

Tabela 1

Calorific values of a dry mass of model trees recalculated for an area unit

Table 1

Wiek drzew [lata] Age of tree [years]	Łączny potencjał energetyczny Total energetic potential	
	drzewo modelowe model tree [MJ]	z hektara in 1 ha [MJ/ha]
5	15	127 000
8	19	211 000
12	69	386 000
15	96	430 000
17	94	558 000
19	146	789 000



Rys. 2. Potencjał energetyczny biomasy sosny zwyczajnej

Fig. 2. Energetic potential of the biomass of the Scots Pine

Z przeprowadzanych badań przez Jansona i in. [5] wynika, że bardzo dobrym gatunkiem energetycznym jest sosna wydmowa (*Pinus contorta*). Biomasa części nadziemnej tego gatunku na dobrych gruntach ornych w wieku 16 lat kształtuje się na poziomie $114 \pm 6,4 \text{ Mg ha}^{-1}$, to jest dwa razy więcej niż biomasa sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris*), rosnącej w tych samych warunkach ($50 \pm 15,9 \text{ t ha}^{-1}$). Autorzy również podają, że podobna zależność występuje w starszych drzewostanach (22- i 25-letnich) na ubogich glebach leśnych, gdzie biomasa sosny wydmowej wynosi odpowiednio $48 \pm 3,6 \text{ t ha}^{-1}$ i $94 \pm 9,4 \text{ t ha}^{-1}$. Wysoką wydajność masy *P. contorta* potwierdzają badania prowadzone w Szwecji [15, 16]. Jak wskazują autorzy, zaobserwowane różnice w nadziemnej biomacie pomiędzy dwoma gatunkami sosen wynikają zarówno z różnic w przeżywalności, jak i tempa wzrostu [5].

Obecnie wykorzystywana w nowoczesnych zakładach ciepłowniczych i elektrowniach biomasa pochodzi z drewna opałowego i rolniczej produkcji.

W ostatnim czasie rośnie jednak zainteresowanie wykorzystaniem biomasy z odpadów zrębkowych, drobnicy gałęziowej, żerdzi i tyczek pozyskiwanych w cięciach pielęgnacyjnych. Alternatywą jest również wprowadzanie na słabe, piaszczyste grunty rolne sosen (*Pinus spp.*), w naszych warunkach klimatycznych głównie sosny zwyczajnej.

Wnioski

1. Biomasa sosny zwyczajnej pozyskana z powierzchni 1 ha uprawy w wieku 5 lat stanowi potencjał energetyczny, który może zaspokoić potrzeby ciepłe domu jednorodzinnego zasilanego kotłownią o mocy 25 kW.
2. Skumulowana biomasa drzewostanu sosnowego w młodniku o powierzchni 1 ha w wieku 17 lat zaspokaja ciepłe zapotrzebowanie kotłowni o mocy 100 kW.

Literatura

- [1] Parikka M. Global biomass fuel resources. *Biomass and Bioenergy*. 2004;27:613-620. DOI: 10.1016/j.biombioe.2003.07.005.
- [2] Wahlund B, Yan J, Westermark. Increasing biomass utilisation in energy systems: A comparative study of CO₂ reduction and cost for different bioenergy processing options. *Biomass and Bioenergy*. 2004;26:551-544. DOI: 10.1016/j.biombioe.2003.09.003.
- [3] Beringer T, Lucht W, Schaphoff S. Bioenergy production potential of global biomass plantations under environmental and agricultural constraints. *GCB Bioenergy*. 2011;3(4):299-312. DOI: 10.1111/j.1757-1707.2010.01088.x
- [4] Mendu V, Sherin T, Campdell JE, Stork J, Jae J, Crocker M, et al. Global bioenergy potential from high-lignin agricultural residue. *PNAS*. 2012;109(10):4014-4019. [online] www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1112757109.
- [5] Jansons A, Sisenis L, Neimane U, Rieksts-Riekstins J. Biomass production of young lodgepole pine (*Pinus contorta* var. *latifolia*) stands in Latvia. *Forest*. 2013;6:10-14. DOI: 10.3832/for0637-006.
- [6] Dyrektywa 2009/28/WE. Parlamentu europejskiego i Rady Europy z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych.
- [7] Strategia rozwoju energetyki odnawialnej 2000. Ministerstwo Środowiska Departament Ochrony Środowiska. Warszawa.
- [8] Heinsoo K, Sild E, Koppel A. Estimation of shoot biomass productivity in Estonian *Salix* plantations. *Forest Ecol Manage*. 2002;170:67-74. DOI: 10.1016/S0378-1127(01)00784-8.
- [9] VZD. 2011. State land service report 2011. Website [online] <http://www.vzd.gov.lv/sakums/publikacijas-un-statistika/parskats/?id=846>.
- [10] Moskalik T, Borkowska M, Sadowski J, Zastocki D. Efficiency of energy wood chip production from forest biomass. *Acta Sci Pol Silv Colendar Rat Ind Lignar*. 2012;11(4):27-36.
- [11] Różański H, Jabłoński K. Energy consumption in the production of chips and bundles from logging residues. *Acta Sci Pol Silv. Colendar. Rat. Ind. Lignar*. 2010; 9(2):25-30.
- [12] Malinen J, Pesonen M, Määtä T, Kajanus M. Potential harvest for wood fuels (energy wood) from logging residues and first thinnings in Southern Finland. *Biomass and Bioenergy*. 2001;20:189-196. DOI: 10.1016/S0961-9534(00)00075-1.
- [13] Wikström F. The potential of energy utilization from logging residues with regard to the availability of ashes. *Biomass and Bioenergy*. 2007;31:40-45. DOI: 10.1016/j.biombioe.2006.05.002.
- [14] Krzysik F. *Nauka o drewnie*. Warszawa: PWN; 1978.
- [15] Elfing B, Ericsson T, Rosvall O. The introduction of lodgepole pine for wood production in Sweden - a review. *Forest Ecol Manage*. 2001;141:15-29. DOI: 10.1016/S0378-1127(00)00485-0.
- [16] Liziniewicz M, Ekö PM, Agestam E. Effect of spacing on 23-year-old lodgepole pine (*Pinus contorta* Dougl. var. *latifolia*) in southern Sweden. *Scandinavian J Forest Res*. 2012;27:361-371. DOI: 10.1080/02827581.2011.639798.

ENERGY POTENTIAL OF THE BIOMASS OF THE SCOTS PINE (*Pinus sylvestris* L.)

Independent Chair of Biotechnology and Molecular Biology, Opole University

Abstract: Forming a new management of renewable energy resources and low emission industry in the European Union requires additional investments during the coming years to reduce emission of greenhouse gases and to implement solutions that reduce the use of mined minerals resources. Climate and economic conditions indicate that the most convenient source of renewable energy in Poland is biomass, including the forest biomass. After a field study, assessing biological parameters and mass of pine stands during their pre-culminative elongation growth, we calculated cumulative biomass of pine within a surface unit, dividing it into the mass of trunks, branches and needles. Based on the biomass we calculated the calorific properties of each type of this assortment and we identified their energetic potential

Keywords: biomass, Scots Pine, energy potential, renewable energy sources

Agnieszka SZEWCZYK¹, Andrzej KŁOS², Małgorzata RAJFUR² i Krzysztof EJSMONT³

WPLYW PROCESU EUTROFIZACJI NA ZMIANY SKŁADU CHEMICZNEGO WÓD POWIERZCHNIOWYCH*

EFFECTS OF EUTROPHICATION WITH CHANGES OF CHEMICAL COMPOSITION ON SURFACE WATERS

Abstrakt: Do badań wybrano wody zbiorników zamkniętych i przepływowych uznanych za eutroficzne, zbiorników wskazujących na postępujący proces eutrofizacji oraz zbiorników, których wskaźniki zanieczyszczenia nie wskazują na zmiany wywołane nadmiernym stężeniem biogenów. Oznaczono stężenie anionów: F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} i SO_4^{2-} i kationów: Li^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} oraz konduktowność i pH w 24 próbkach wody pobranej ze zbiorników zlokalizowanych na terenie województwa opolskiego (południowa Polska). Celem prowadzonych badań była identyfikacja substancji, które poza zawartością biogenów mogą wskazywać na postępujący proces eutrofizacji. Na obecnym etapie badań wykazano m.in., że stężenia jonów zawartych w wodach powierzchniowych zależą od takich czynników, jak warunki atmosferyczne czy lokalizacja zbiornika związana m. in. z rodzajem gleby, składem chemicznym cieków wodnych zasilających zbiornik, wpływającymi do zbiornika wodami opadowymi oraz z postępującym procesem eutrofizacji.

Słowa kluczowe: eutrofizacja, wody powierzchniowe, skład chemiczny wód

Postępujący rozwój produkcji przemysłowej i rolniej wywołuje szereg zmian zachodzących w środowisku przyrodniczym. Jednym z przykładów są procesy eutrofizacji wód, będące wynikiem nadmiernego wzbogacania substancjami biogennymi, głównie związkami fosforu i azotu [1]. Związki te są wprowadzane przede wszystkim do wód powierzchniowych wraz ze ściekami komunalnymi oraz odciekami z pól bogatych w nawozy [2]. Nie bez znaczenia jest także zanieczyszczenie wód opadowych [3-7]. Wskutek postępującego procesu eutrofizacji następuje nadmierny rozwój roślinności wodnej oraz nagromadzenie materii organicznej. Wywołuje to szereg niekorzystnych procesów zachodzących w ekosystemach wodnych, m.in. prowadzi do zahamowania fotosyntezy, obumierania roślinności wodnej, wydzielania się toksycznych gazów, np. siarkowodoru, zubożenie wody w tlen oraz zmiany w składzie i wyglądzie wód [8]. Efektem eutrofizacji jest często tzw. zakwit wody, który polega na zmianie zabarwienia, spowodowanej nadmiernym rozwojem glonów i sinic, a jego skutkiem jest zmniejszona przejrzystość wód, co prowadzi do zmniejszenia przenikania światła i deficytu tlenowego, powoduje stopniowe zapełnianie zbiorników rozkładającą się substancją organiczną, a w rezultacie spadek jakości wód [9]. Zakwity wód stanowią poważne zagrożenie dla fauny i flory [10]. Wskutek zakwitu w górnych warstwach wody obserwuje się wahania stężenia tlenu oraz zmiany odczynu. Zaczynają powstawać obszary wody, w której zapasy tlenu zostały wyczerpane, tzw. pustynie tlenowe. Powoduje to wymieranie organizmów

¹ Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, ul. Oświęcimska 21, 45-651 Opole, email: agnieszka.szewczyk85@gmail.com

² Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Wydział Przyrodniczo-Techniczny, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, email: aklos@uni.opole.pl, mrajfur@o2.pl

³ Wydział Chemii, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole, email: Krzysztof.Ejsmont@uni.opole.pl

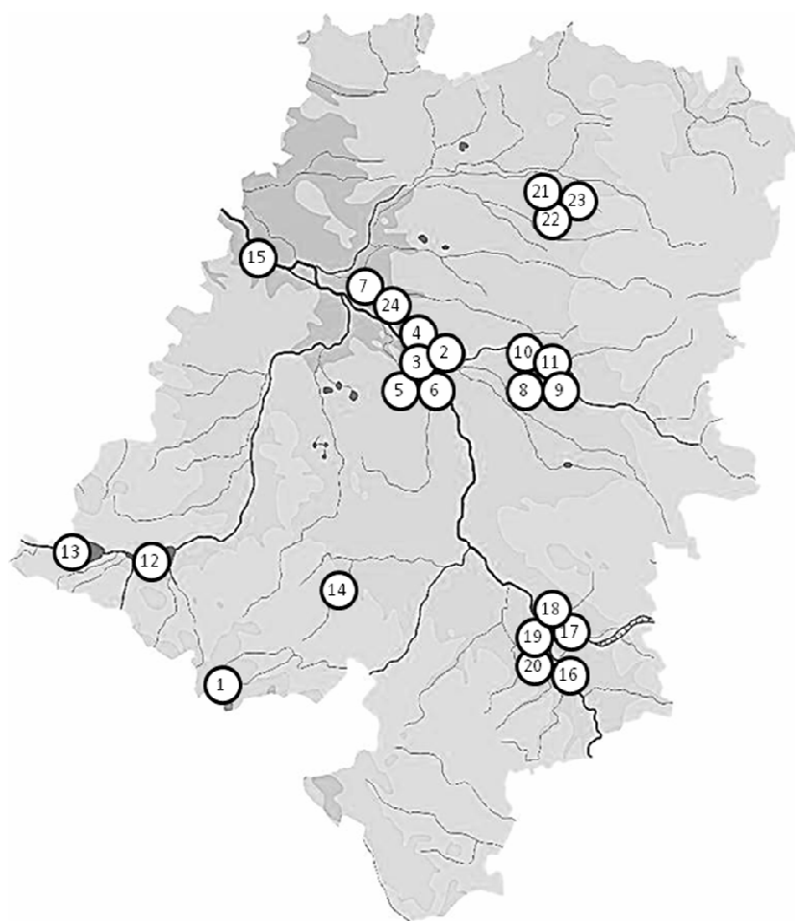
*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

tlenowych, a w konsekwencji narastanie osadów dennych bogatych w muły sapropelowe aż do przekształcenia zbiornika w obszar bagienny [11].

Celem przeprowadzonych badań była ocena różnic w składzie jonów obecnych w wodach powierzchniowych o różnym poziomie eutrofizacji. Do badań wybrano wody zbiorników zamkniętych i przepływowych.

Obszar badań

Zbiorniki wodne, z których pobierano próbki, zlokalizowane są na terenie południowej Polski, w woj. opolskim. Na mapie na rysunku 1 przedstawiono miejsca lokalizacji zbiorników. Wybrano zbiorniki zamknięte i przepływowe o różnym poziomie eutrofizacji.



Rys. 1. Mapa województwa opolskiego z zaznaczoną lokalizacją zbiorników, z których pobierano próbki wody

Fig. 1. Map of localization of water reservoirs in Opolskie voivodship from which the water samples were collected

Miejsca pobierania próbek różnią się m.in. topografią terenu oraz składem chemicznym przylegających gruntów. Część z nich to zbiorniki przepływowe, często będące rezerwuarem zanieczyszczeń niesionych przez zasilające je wody. W tabeli 1 przedstawiono krótką charakterystykę zbiorników, z których pobierano próbki.

Tabela 1

Charakterystyka zbiorników wodnych, z których pobierano próbki

Table 1

Characteristics of reservoirs from which the water samples were taken

Lp.	Nazwa	Lokalizacja	Rodzaj zbiornika
1	Złoty Potok	Pokrzywna	Naturalny - przepływowy
2	Kąpielisko Malina	Opole	Wyrobnisko - zamknięty
3	Kamionka Piast	Opole	Wyrobnisko - zamknięty
4	Silesia	Opole	Wyrobnisko - zamknięty
5	Staw na Bolko	Opole	Wyrobnisko - zamknięty
6	Kamionka Bolko	Opole	Wyrobnisko - zamknięty
7	Staw Balaton	Dobrzeń Wielki	Wyrobnisko - zamknięty
8	J. Srebrne	Osowiec	Wyrobnisko - zamknięty
9	J. Turawskie Małe	Turawa	Retencyjny - przepływowy
10	J. Turawskie Średnie	Turawa	Retencyjny - przepływowy
11	J. Turawskie Duże	Turawa	Retencyjny - przepływowy
12	J. Nyskie	Nysa	Retencyjny zaporowy - przepływowy
13	J. Otmuchowskie	Otmuchów	Retencyjny zaporowy - przepływowy
14	Staw Dębina	Dębina	Wyrobnisko - zamknięty
15	Staw Babi Loch	Brzeg	Wyrobnisko - zamknięty
16	Akwen Dębowa	Kędzierzyn-Koźle	Wyrobnisko powierzchniowe - zamknięty
17	J. Srebrne	Lesiany	Wyrobnisko - zamknięty
18	Januszkowice Duże	Kędzierzyn-Koźle	Wyrobnisko - zamknięty
19	Januszkowice Linowe	Kędzierzyn-Koźle	Wyrobnisko - zamknięty
20	Akwen Staropolanka	Kędzierzyn-Koźle	Wyrobnisko - zamknięty
21	Zalew Biskupice-Brzoski	Byczyna	Wyrobnisko - zamknięty
22	Glinianka Czaple Wolne	Kluczbork	Wyrobnisko - zamknięty
23	Zalew Kluczborski	Ligota Górna	Wyrobnisko powierzchniowe - zamknięty
24	Kamionka Krzanowice	Krzanowice	Wyrobnisko - zamknięty

Metodyka badań

Próbki wody pobrano w miesiącach sierpniu i wrześniu 2013 r. z części litoralnej 24 zbiorników wodnych, zgodnie z normą [12]. Próbki przewiezione do laboratorium doprowadzono do temperatury pokojowej, przesączono przez sączek o rozmiarze porów 45 µm oraz zmierzono pH i konduktywność. Do badań wykorzystano chromatograf jonowy Metrohm 850 Professional IC z wysokosprawną supresją sekwencyjną. W wodzie oznaczano jony nieorganiczne, aniony: F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} i SO_4^{2-} i kationy: Li^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} . Jony oznaczano zgodnie z normą dla oznaczeń wykonywanych techniką chromatografii jonowej [13, 14]. Dodatkowo, podczas pobierania próbek zmierzono temperaturę powietrza oraz temperaturę wody.

W tabeli 2 zebrano parametry analityczne pomiaru jonów za pomocą chromatografu Metrohm 850 Professional IC.

Kalibrację aparatu przeprowadzono z wykorzystaniem wzorców oraz materiałów referencyjnych o wysokiej czystości firmy Fluka. Roztwory przeznaczone do kalibracji sporządzano metodą rozcieńczeń z roztworów początkowych o stężeniach $1000 \pm 2 \text{ mg/dm}^3$.

Niepewność oznaczeń anionów wynosiła: $\pm 12\% \text{ F}^-$, $\pm 8\% \text{ Cl}^-$, $\pm 15\% \text{ Br}^-$, $\pm 10\% \text{ NO}_2^-$, $\pm 8\% \text{ NO}_3^-$, $\pm 20\% \text{ PO}_4^{3-}$ i $\pm 20\% \text{ SO}_4^{2-}$, a kationów: $\pm 14\% \text{ Li}^+$, $\pm 12\% \text{ NH}_4^+$, $\pm 18\% \text{ Na}^+$, $\pm 15\% \text{ K}^+$, $\pm 22\% \text{ Mg}^{2+}$ i $\pm 13\% \text{ Ca}^{2+}$.

Tabela 2

Parametry analityczne pomiaru nieorganicznych jonów za pomocą chromatografu jonowego

Table 2

Analytic parameters of inorganic ions determination by ion chromatography

Parametry	Aniony	Kationy
Kolumna	Metrosep A Supp 5	Metrosep C4
Rozmiar kolumny	150 mm x 4,0 mm	150 mm x 4,0 mm
Eluent	3,2 M Na_2CO_3 + 1,0 M NaHCO_3	1,7 M HNO_3 + 0,7 M DPA
Detekcja	konduktometryczna z supresją	konduktometryczna
Zakres pH	3-12	2-7
Objętość nastrzyku	100 mm^3	10 mm^3
Ciśnienie	~7,0 MPa (max 15,0 MPa)	~6,37 (max 20,0 MPa)
Temperatura	25°C	25°C
Czas analizy	25 min	25 min

Wyniki badań i ich interpretacja

W tabeli 3 zebrano zmierzone podczas pobierania próbek temperatury powietrza i wody oraz wartości pH, konduktywności, zmierzone w laboratorium.

Tabela 3

Temperatury powietrza i wody podczas pobierania próbek oraz pH i konduktywność (κ) wody

Table 3

Air and water temperatures during water samples collecting as well as their pH and conductivity (κ)

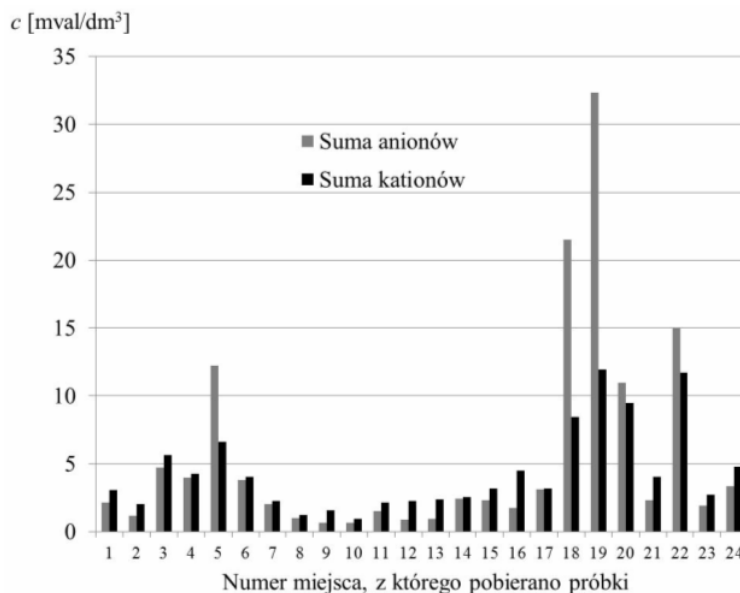
Lp.	$T_{\text{powietrza}}$ [K]	T_{wody} [K]	pH	κ [$\mu\text{S/cm}$]	Lp.	$T_{\text{powietrza}}$ [K]	T_{wody} [K]	pH	κ [$\mu\text{S/cm}$]
1	298,5	293,9	8,20	330	13	297,1	294,1	8,62	271
2	296,1	294,7	7,84	289	14	298,1	292,1	7,58	348
3	296,6	292,9	7,82	703	15	291,1	290,6	7,81	429
4	296,6	292,5	7,86	612	16	289,1	289,9	7,87	480
5	297,1	293,2	7,85	1693	17	289,1	288,8	7,79	572
6	293,2	291,5	7,86	624	18	289,6	289,3	7,51	2650
7	296,6	292,0	7,37	277	19	289,6	290,1	7,68	3840
8	296,1	292,6	7,51	169	20	289,7	289,0	7,05	1310
9	296,6	292,6	7,90	170	21	290,6	290,0	7,31	502
10	296,6	292,5	7,73	147	22	290,1	289,2	7,74	2000
11	296,6	293,1	10,01	1352	23	290,1	288,5	7,85	386
12	297,1	295,1	7,82	264	24	285,1	287,1	7,91	563

Największą konduktywność oznaczono w wodzie pobranej z wyrobiska 19 - Januszkowice Linowe (3840 $\mu\text{S/cm}$). Wartość ta przekracza kilkakrotnie wartość średnią z okresu wegetacyjnego dla naturalnych i sztucznych zbiorników wodnych ($\leq 600 \mu\text{S/cm}$), określoną Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 09.11.2011 r. [15]. Duże wartości

konduktywności, przekraczające 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, odnotowano także w zbiornikach: 5 - Staw na Bolko, 11 - Jezioro Turawskie Duże, 18 - Januszkowice Duże, 20 - Akwen Staropolanka i 22 - Glinianka Czaple Wolne. W Jeziorze Turawskim Dużym odnotowano również znaczne przekroczenie wskaźnika pH (10,01).

W wodach eutroficznych odnotowano także stosunkowo duże stężenia jonów: SO_4^{2-} (maks. 271 mg/dm^3 - Januszkowice Linowe), Cl^- (maks. 938 mg/dm^3 - Januszkowice Linowe), Br^- (maks. 42,9 mg/dm^3 - Glinianka Czaple Wolne), Na^+ (maks. 42,9 mg/dm^3 - Januszkowice Linowe), Ca^{2+} (maks. 146 mg/dm^3 - Glinianka Czaple Wolne) i Mg^{2+} (maks. 46,5 mg/dm^3 - Glinianka Czaple Wolne), przy czym stężenie biogenów w tych próbkach było mniejsze w porównaniu z wodą pobraną ze zbiorników czystych. Jest to prawdopodobnie spowodowane zwiększonym pochłanianiem biogenów w okresie wegetacyjnym przez rośliny naczyniowe i glony; próbki wody były pobierane w miesiącach sierpniu i wrześniu.

Na wykresie na rysunku 2 przedstawiono wartości sumy stężeń normalnych [val/dm^3] kationów i sumy stężeń anionów w badanych próbkach wody.



Rys. 2. Wartości sumy kationów i sumy anionów oznaczanych w badanych wodach

Fig. 2. The calculated values of cations sum and anions sum

Wyniki badań wskazują, że w większości miejsc, biorąc pod uwagę niepewność pomiarów, suma stężeń oznaczanych anionów jest równa sumie oznaczanych kationów. Wyjątek stanowią wody eutroficzne oznaczone numerami: 5, 18, 19 i 22. Woda pobrana z tych miejsc charakteryzowała się także dużymi wartościami konduktywności. Można przypuszczać, że część oznaczanych w tych wodach kationów zmienia swoją formę np. poprzez tworzenie hydroksokationów MOH^+ lub kationów metaloorganicznych,

nieoznaczanych przy użyciu zastosowanej metody pomiarowej. Wskazuje na to udział stężeń kationów jednowartościowych w stosunku do kationów dwuwartościowych, który w wymienionych miejscach wynosił od 8 do 24%, natomiast w pozostałych miejscach średni udział kationów jednowartościowych wynosił 5%.

Wnioski

Wyniki badań wybranych zbiorników wodnych wskazują, że znaczące różnice w składzie chemicznym badanych wód. W zbiornikach silnie zanieczyszczonych dominują chlorki, siarczany i bromki. Charakteryzują się one także stosunkowo dużym zasoleniem. Zbiorniki: Staw na Bolko, Januszkowice Duże, Januszkowice Linowe i Glinianka Czaple Wolne, poza dużą konduktywnością wód, charakteryzują się innym udziałem stężeń analizowanych anionów w stosunku do kationów, co wskazuje na występowanie form kationów nieoznaczanych przy użyciu zastosowanej metody pomiarowej. Zmieniają się także proporcje pomiędzy stężeniami kationów jedno- i dwuwartościowych.

Wyniki badań wskazują, że analiza zmian składu chemicznego wód może w przyszłości być wykorzystywana do prognozowania zmian zachodzących w ekosystemach wodnych.

Literatura

- [1] Ryther JH, Dunstan WM. Nitrogen, Phosphorus, and Eutrophication in the Coastal Marine. *Environ Sci.* 1971;171(3975):1008-1013.
- [2] James C, Fisher J, Russell V, Collings S, Moss B. Nitrate availability and hydrophyte species richness in shallow lakes. *Freshwater Biol.* 2005;50:1049-1063. DOI: 10.1111/j.1365-2427.2005.01375.x
- [3] Vollenweider RA. Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and following waters, with particular reference to nitrogen and phosphorous as factors in eutrophication. OECD. *Environ Directorate.* 1971;27:1-61.
- [4] Kajak Z. Eutrofizacja jezior. Warszawa: PWN; 1979.
- [5] Lossow K. Odnowa jezior. *Ekoprofit.* 1995;(5):11-15.
- [6] Lossow K. Zanikające jeziora. *Ekoprofit.* 1995;(07/08):40-45.
- [7] Kalff J. *Limnology.* New Jersey: Upper Saddle River; 2001.
- [8] Smith VH, Tilman GD, Nekola JC. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environ Pollut.* 1999;100(1-3):179-96. PII: S0269-7491(99)00091-3.
- [9] Anderson DM, Glibert PM, Burkholder JM. Harmful algal blooms and eutrophication: nutrient sources, composition, and consequences. *Estuaries.* 2002;25:704-726.
- [10] Kowalewski Z. Metody oceny stanu troficznego wód powierzchniowych. IV Krakowska Konferencja Młodych Uczonych. Kraków: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie; 2009; 343-351.
- [11] Kubiak J, Tórz A. Eutrofizacja. Podstawowe problemy ochrony wód jeziornych na Pomorzu Zachodnim. *Słupskie Prace Biologiczne.* 2005;2:17-36.
- [12] PN-ISO 5667-4: Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 4: Wytyczne dotyczące pobierania próbek z jezior naturalnych i sztucznych zbiorników zaporowych, 2003.
- [13] PN-EN ISO 14911: Jakość wody oznaczanie Li, Na, NH₄, K, Ca, Mg, Sr, Ba za pomocą chromatografii jonowej. Metoda dla wód i ścieków, 2002.
- [14] PN-EN ISO 10304-1: Jakość wody. Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej - Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów, 2009.
- [15] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych, DzU 2011, Nr 257, poz. 1545.

EFFECTS OF EUTROPHICATION WITH CHANGES OF CHEMICAL COMPOSITION ON SURFACE WATERS

¹ Institute of Ceramics and Building Material in Warsaw, Building Materials Engineering Division in Opole, Opole

² Chair of Biotechnology and Molecular Biology, Opole University, Opole

³ Faculty of Chemistry, Opole University, Opole

Abstract: The samples of water for the investigation were chosen from close and flow reservoirs identified as eutrophic, reservoirs indicating a progressive process of eutrophication and reservoirs that pollution indicators do not point to the changes caused by excessive levels of nutrients. The concentration of anions: F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} and SO_4^{2-} ; cations: Li^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} , conductivity and pH was determinate in 24 samples of water taken from reservoirs located province of Opole (southern Poland). The aim of the study is to identification substances along with the content of nutrients, may indicate a progressive process of eutrophication. At the current stage of the study showed that the concentration of ions contained in the surface waters depends on the weather conditions and location of the reservoirs connected with type of soil, the chemical composition of water courses feeding reservoirs, also flow of the rainwater in reservoirs, and the ongoing process of eutrophication.

Keywords: eutrophication, surface waters, chemical composition of water

Anna SZYMONIK¹ i Joanna LACH¹

OBECNOŚĆ FARMACEUTYKÓW W WODACH POWIERZCHNIOWYCH I PRZEZNACZONYCH DO SPOŻYCIA *

PHARMACEUTICALS IN SURFACE AND DRINKING WATER

Abstrakt: W pracy przedstawiono stężenia wybranych farmaceutyków w ściekach nieoczyszczonych i po oczyszczeniu, wodach powierzchniowych i wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce oraz na świecie. Opisano również wpływ farmaceutyków na człowieka i organizmy wodne. Najczęściej identyfikowanymi lekami w ściekach są: beta-blokery (atenolol, propanolol, metoprolol), niesteroidowe leki przeciwzapalne (diklofenak, naproksen, ketoprofen), hormony płciowe (naturalne: estron, 17 β -estradiol, estriol i syntetyczne: etinyloestradiol), karbamazepina - lek przeciwpadaczkowy, regulatory gospodarki lipidowej - fibryny (kwas kłobrowy, gemfibrozil, bezafibrat). Dane leki są trudno usuwalne w nawet rozbudowanych procesach oczyszczania ścieków. Karbamazepina ulega eliminacji w 10%, diklofenak od 21 do 40%, naproksen w 50-80%, metoprolol (beta-bloker) do 25%, a propanolol (najbardziej lipofilowy beta-bloker) jest prawie nieusuwalny. Obecność leków w wodach powierzchniowych jest problemem globalnym.

Słowa kluczowe: farmaceutyki, wody powierzchniowe, woda przeznaczona do spożycia, toksyczność

Wstęp

Przemysł farmaceutyczny jest jedną z najlepiej prosperujących gałęzi przemysłu na świecie. Dane z 2010 roku szacują, że roczny przychód ze sprzedaży leków na świecie wyniósł 875 bilionów US\$ [1]. Najczęściej przepisywanymi farmaceutykami są antybiotyki, które są stosowane w leczeniu zakażeń i infekcji zarówno u ludzi, jak i zwierząt. Antybiotyki przepisywane w skali światowej rocznie przekraczają 12 000 Mg z czego 65% jest stosowane w lecznictwie, 29% w medycynie weterynaryjnej, a 6% jest stosowane w weterynarii jako promotory wzrostu [2]. Leki stosowane w nadciśnieniu (głównie: atenolol, propanolol i metoprolol) są jednymi z najczęściej przepisywanych leków zwłaszcza w Kanadzie, Niemczech i Stanach Zjednoczonych [3]. Do grupy farmaceutyków używanych w bardzo dużych ilościach należą niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ), które w większości są dostępne bez recepty. Dane IMS Health wskazują, że najczęściej przepisywanym niesteroidowym lekiem przeciwbólowym jest diklofenak, którego konsumpcja w skali światowej kształtuje się na poziomie 940 Mg rocznie. Sprzedaż karbamazepiny - jednego z najczęściej stosowanych leków przeciwpadaczkowych rocznie wynosi około 1014 Mg [4].

Leki po spożyciu ulegają w organizmie metabolizmowi (biotransformacji), w trakcie którego dochodzi do chemicznych i strukturalnych zmian w ich cząsteczkach. Biotransformacja zachodzi głównie w wątrobie, ale również w krwi, płucach i przewodzie pokarmowym. Ma ona na celu przekształcenie wolno wydalanej, niepolarnej i liofilowej molekuly leku w hydrofilową i polarną. Metabolizm leków nie zachodzi w 100% i z moczem jest wydalona zarówno ich zmetabolizowana postać, jak i wolna [5]. Wydalany z moczem lek przedostaje się do ścieków komunalnych. Również niewykorzystane, często

¹ Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, tel. 34 325 09 17, email: AnkaSz82@poczta.fm, jlach@is.pcz.czest.pl

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

przeterminowane farmaceutyki z gospodarstw domowych trafiają do ścieków. Największe ładunki leków są w ściekach szpitalnych, z przychodni lekarskich oraz lecznic zwierzęcych. Hodowla zwierząt również przyczynia się do zanieczyszczenia środowiska lekami. Są one stosowane w weterynarii (antybiotyki, promotory wzrostu), wraz z nawozem są stosowane do użyźniania pól, co może przyczynić się do przedostawania się leków do wód gruntowych. Oczyszczanie ścieków nie usuwa w pełni farmaceutyków. Resztki farmaceutyków wprowadzane są z oczyszczonymi (a nieraz i nieoczyszczonymi) ściekami do wód powierzchniowych [6].

Obecność farmaceutyków w ściekach i możliwości ich usuwania

Najczęstszymi identyfikowanymi w środowisku wodnym farmaceutykami są leki z grupy beta-blokerów, niesteroidowych leków przeciwzapalnych, antybiotyków, żeńskich hormonów płciowych (naturalny oraz syntetyczny), regulatorów gospodarki lipidowej oraz leków przeciwpadaczkowych [6].

Beta-blokery

Do grupy beta-blokerów należą: atenolol, metoprolol, propanolol, nadolol, stalol, bisoprolol. Stosuje się je w chorobie niedokrwiennej serca, zaburzeniach rytmu serca oraz nadciśnieniu tętniczym [5]. Beta-blokery nie ulegają całkowitemu procesowi eliminacji w trakcie oczyszczania ścieków. Atenolol jest eliminowany w ok. 30%, z czego w większości na drodze biotransformacji. Metoprolol jest eliminowany na drodze biotransformacji (poniżej 10%), a propanolol (najbardziej lipofilowy beta-bloker) prawie wcale nie jest usuwany w trakcie oczyszczania ścieków. Zastosowanie procesu ozonowania w trakcie oczyszczania ścieków zwiększa eliminację atenololu do 86%, a metoprololu do 93% [7]. Ze względu na stosunkowo wolny proces degradacji oraz niecałkowitą eliminację beta-blokerów w trakcie procesów oczyszczania ścieków leki trafiają do wód powierzchniowych, gdzie mogą ulegać akumulacji. W największym stopniu akumulacji ulega propanolol (ze względu na dużą lipofilowość) [3].

Niesteroidowe leki przeciwzapalne, przeciwbólowe i przeciwgorączkowe

Do niesteroidowych leków przeciwzapalnych należą: diklofenak, naproksen, ketoprofen, kwas acetylosalicylowy i paracetamol. Są stosowane między innymi w chorobach zwyrodnieniowych i zespołach reumatycznych [5]. Problem stanowi obecność w wodach środowiskowych i pitnych diklofenaku i naproksenu.

Diklofenak

Skuteczność adsorpcji diklofenaku na osadach czynnych mieści się w granicach 0-80, ale zwykle utrzymuje się na poziomie 21-40% [4]. W niewielkim stopniu (poniżej 25%) ulega procesom biologicznego rozkładu. Niski stopień biodegradacji diklofenaku jest spowodowany obecnością atomów Cl oraz grupy N-H, które hamują wzrost bakterii ściekowych. Proces fotolizy usuwa diklofenak ze ścieków (25-75%), ozonowanie/ H_2O_2 eliminuje diklofenak ze ścieków w 98% [7-10]. Stwierdzono obecność diklofenaku

w ściekach oczyszczonych w granicach 140-1480 ng/dm³ (próbki pobrane w pięciu państwach UE) [4].

Naproksen

Naproksen jest usuwany w 50-80% ze ścieków na drodze adsorpcji na osadzie czynnym [8]. Adsorpcja na węglach aktywnych usuwa naproksen w 52%, ozonowanie w ok. 90%, ozonowanie/H₂O₂ w 98%, fotoliza w 99-100% [7, 10].

Karbamazepina

Karbamazepina jest jednym z najczęściej stosowanych leków przeciwpadaczkowych. Obecność karbamazepiny w środowisku stwierdzono już w 1978 roku w Stanach Zjednoczonych i w 1985 roku w Wielkiej Brytanii, a od 1990 r. jej stężenie w wodach jest regularnie monitorowane [11]. Karbamazepina jest lekiem trudno usuwalnym ze ścieków w trakcie procesów ich oczyszczania. Badania dowiodły, że jest eliminowana tylko w ok. 10%. Jest również lekiem opornym na procesy biodegradacji. Ozonowanie ścieków pozwala na usuwanie karbamazepiny ze skutecznością wyższą nawet od 90%, a adsorpcja na węglach aktywnych ze skutecznością dochodzącą do 90% [7]. Fotoliza jest równie skutecznym procesem eliminacji karbamazepiny ze ścieków [10].

Żeńskie hormony płciowe

Do hormonów płciowych należą naturalne estrogeny: estron, 17 β-estradiol, estriol oraz estrogeny syntetyczne, między innymi etinyloestradiol. Stosowane są w hormonalnej terapii zastępczej i jako składnik środków antykoncepcyjnych [5].

Ładunek estrogenów w ściekach komunalnych zależy od populacji ludzi zamieszkanych na danym obszarze. Zależy od ilości kobiet w okresie rozrodczym, kobiet w ciąży, kobiet w okresie menopauzalnym (organizm kobiety ciężarnej produkuje 120 razy więcej 17 β-estradiolu w porównaniu do kobiety niebędącej w ciąży), od ilości kobiet zażywających leki zawierające hormony. Najwyższe stężenie estrogenów w ściekach oczyszczonych wykryto w oczyszczalniach stosujących najprostsze metody oczyszczania [12]. Eliminacja estrogenów ze ścieków zachodzi na drodze adsorpcji na osadzie czynnym dla etinyloestradiolu w 67-90%, dla 17 β-estradiolu do 80%, dla estronu ok. 70-90%. Skutecznymi procesami usuwającymi estrogeny są: ozonowanie (usunięcie etinyloestradiolu i 17 β-estradiolu w 90-99%), ozonowanie/H₂O₂ (usunięcie estronu w 94%), użycie filtrów biologicznych (usunięcie 17 β-estradiolu w 92%, estronu w 67% a etinyloestradiolu w 92%) [7].

Regulatory gospodarki lipidowej

Do grupy regulatorów gospodarki lipidowej należą pochodne kwasu fibrynowego (fibraty) hamujące w wątrobie syntezę kwasów tłuszczowych oraz syntezę cholesterolu. Należą do nich: bezafibrat, gemfibrozil, klofibrat, który w wątrobie ulega przemianie do formy aktywnej - kwasu klofibrowego) [5]. Pochodne kwasu klofibrowego ulegają eliminacji ze ścieków poprzez proces adsorpcji na osadzie czynnym w 45% [13].

Ozonowanie usuwa kwas klofibrowy ze ścieków w 50% i gemfibrozil w ok. 90%, a ozonowanie/ H_2O_2 usuwa gemfibrozil w ok. 99% [7].

Antybiotyki

Zagrożeniem dla środowiska wodnego są antybiotyki z grupy: sulfonamidów (sulfametoksazol, trimetoprim), makrolidów (erytromycyna, klarytromycyna) oraz fluorochinolony (ciprofloksacyna, norfloksacyna). Wymienione antybiotyki są eliminowane ze ścieków w 50-70% na drodze biodegradacji [14]. Ozonowanie eliminuje antybiotyki w 90-99%, adsorpcja na węglach aktywnych usuwa trimetoprim do 83%, sulfametoksazol do 99%, a erytromycynę jedynie w 54% [7].

Farmaceutyki w wodach powierzchniowych i pitnych

Substancje lecznicze przedostają się wraz ze ściekami do wód powierzchniowych, gdzie wywołują efekt toksyczny dla organizmów wodnych. Zostały zidentyfikowane w wodach pitnych. Na aktywność farmaceutyków w naturalnym środowisku ma wpływ między innymi obecność bakterii, opady deszczu czy temperatura. Znacznie niższa aktywność i przyspieszony rozkład substancji leczniczych następuje latem w porównaniu do okresu jesienno-zimowego [12].

Diklofenak obecny w wodach powierzchniowych może ulegać akumulacji na osadach dennych. Biodegradacja diklofenaku trwa do 28 dni [4]. Diklofenak został zidentyfikowany w 27 próbkach z rzek pobranych w Kolonii w Niemczech, w stężeniu powyżej $15 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [6]. Obecność diklofenaku w wodzie jest niebezpieczna dla organizmów wodnych, w tym ryb, gdyż ten lek charakteryzuje się najwyższą ostrą toksycznością wśród NLPZ, dla fitoplanktonu i zooplanktonu. Wykazuje toksyczność chroniczną dla fitoplanktonu i bentosu. Długotrwała ekspozycja pstrąga tęczowego na diklofenak wywołuje uszkodzenie nerek oraz zmiany w skrzelach [15]. Diklofenak został zidentyfikowany w wodzie pitnej gospodarstw prywatnych w Niemczech w stężeniu $10 \text{ ng}/\text{dm}^3$ [4]. Ostra toksyczność naproksenu jest różna dla poszczególnych organizmów (od $12,3 \text{ mg}/\text{dm}^3$ dla cyjanobakterii do $690 \text{ mg}/\text{dm}^3$ dla pstrąga tęczowego). Chroniczną toksyczność wykazuje on w stosunku do fitoplanktonu. Toksyczność naproksenu nasila obecność innych leków z grupy NLPZ [15]. Estrogeny naturalne i syntetyczne były identyfikowane również w wodach powierzchniowych i gruntowych Francji (stężenie estriolu w wodach rzecznych Francji wynosiło $11,6 \text{ ng}/\text{dm}^3$, a estronu $3,5 \text{ ng}/\text{dm}^3$) [16]. W południowych Niemczech stężenie estriolu w wodzie pitnej wynosiło $0,3 \text{ ng}/\text{dm}^3$, a 17 β -estradiolu $2,1 \text{ ng}/\text{dm}^3$. W Hiszpanii stwierdzono obecność naturalnych estrogenów w wodzie pitnej w stężeniu $0,93\text{-}11,6 \text{ ng}/\text{dm}^3$ [17]. Estrogeny obecne w środowisku wodnym mogą ulegać akumulacji w organizmach ryb. Współczynnik bioakumulacji (*bioaccumulation factor*) dla ryb wynosi 2,22 dla estronu i 2,83 dla etinyloestradiolu [18]. Ponadto obecność estrogenów może wywołać feminizację samców ryb, wynikiem czego jest spadek płodności, zmiany patologiczne w budowie i funkcjonowaniu męskich gonad [12, 19]. Gemfibrozil i bezafibrat w stężeniu poniżej $10 \text{ mg}/\text{dm}^3$ wykazują toksyczność w stosunku do *Anabaena*, ponadto są toksyczne dla cyjanobakterii [13]. Kwas klofibrowy wykazuje ostrą toksyczność dla fitoplanktonu, zooplanktonu, bentosu, może też obniżać rozrodczość *D. magna* (stężenie $10 \text{ mg}/\text{dm}^3$) [15]. Kwas klofibrowy został wykryty w wodzie pitnej

w Berlinie w stężeniu powyżej 10 ng/dm³ [4]. W rzekach Walii stwierdzono obecność sulfametoksazolu (0,5-4 ng/dm³), erytromycyny (0,5-72 ng/dm³), trimetoprimu (10-183 ng/dm³) [14]. Ciprofloksacynę i norfloksacynę zidentyfikowano w wodach powierzchniowych Stanów Zjednoczonych (odpowiednio 0,03 i 0,12 µg/dm³) [7]. Makrolidy zidentyfikowano w wodach pitnych w stężeniu ok. 5 ng/dm³, a sulfametoksazol w stężeniu poniżej 0,25 ng/dm³ [16]. Antybiotyki ze względu na charakter chemiczny ulegają adsorpcji na osadach dennych rzek, np.: norfloksacyna i ciprofloksacyna są obecne w osadach dennych w ilości 1,88-11,20 ng/g [20]. Obecność antybiotyków w środowisku może powodować wzrost lekooporności bakterii chorobotwórczych [2].

W tabeli 1 zestawiono stężenia leków w wodach wybranych państw. Stężenie oznaczanych farmaceutyków zależy od miejsca pobrania próbek - znacznie większe stężenie zanotowano w rzekach przepływających przez miejsca zurbanizowane, przykładem są miasta Hiszpanii czy Niemiec. W dużych miastach częściej i w znacznie wyższych stężeniach identyfikuje się leki w wodzie kranowej (Berlin, Madryt, Milan).

Tabela 1

Farmaceutyki w środowisku i wodach pitnych

Table 1

Pharmaceuticals in the environment and drinking water

Lek	Kraj/rzeka	Występowanie/stężenie	Literatura
Atenolol	Hiszpania/Tagus	679 ng/dm ³	[21]
	Walia/Taff	190-560 ng/dm ³	[14]
Bezafibrat	Niemcy/Berlin	woda pitna/ 27 ng/dm ³	[21]
	Hiszpania/Tagus	234 ng/dm ³	[21]
	Szwecja/Fyris	231 ng/dm ³	[22]
	Polska/Warta	16 ng/dm ³	[23]
Ciprofloksacyna	Chiny/Hai	osady denne 16ng/g	[24]
	Francja/Sekwana	20 ng/dm ³	[25]
Etinyloestradiol	Czechy/Berounka	4,6 ng/dm ³	[26]
Estron	Francja	0,3-3,5 ng/dm ³	[16]
Estriol	Francja	woda pitna/11,6 ng/dm ³	[16]
17 β-estradiol	Niemcy	woda pitna/0,3-2,1 ng/dm ³	[17]
Gemfibrozil	Chiny/Hai	62,2 ng/dm ³	[27]
Erytromycyna	Chiny/Pearl	13-423 ng/dm ³	[28]
	Wietnam/Mekong	9-11 ng/dm ³	[28]
	Japonia/Tamagawa	21-448 ng/dm ³	[28]
	Korea Płd./Youngsan	0-450 ng/dm ³	[28]
	Walia/Taff	11-21 ng/dm ³	[14]
Diklofenak	Grecja/Aisohas	432 ng/dm ³	[29]
	Chiny/Zółta Rzeka	22,8-136 ng/dm ³	[27]
	Węgry/Dunaj	24-931 ng/dm ³	[30]
	Niemcy/Berlin	woda pitna/6-35 ng/dm ³	[21]
	Ukraina/Lopań	osady denne 3000 ng/g	[31]
	Francja/Jalle	osady denne 300-900 ng/g	[31]
	Walia/Taff	9-40 ng/dm ³	[14]
	Słowenia/Krka	282 ng/dm ³	[32]
	USA/Anacostia	54,9 ng/dm ³	[33]
	Szwecja/Fyris	25-170 ng/dm ³	[22]
	Polska/Odra	470 ng/dm ³	[34]
	Polska	woda pitna/4 ng/dm ³	[35]

Lek	Kraj/rzeka	Występowanie/stężenie	Literatura
Karbamazepina	USA/Anacostia	97 ng/dm ³	[33]
	Niemcy/Berlin	woda pitna/30 ng/dm ³	[36]
	Chiny/Zółta Rzeka	530 ng/dm ³	[36]
	Rumunia/Soames	72 ng/dm ³	[37]
	Portugalia/Douro	178 ng/dm ³	[38]
	Indie	28,3 ng/dm ³	[36]
	Niemcy/Berlin	1075 ng/dm ³	[4]
Kwas klofibrowy	Kenia/Nairobi	100 ng/dm ³	[36]
	Hiszpania/Henares	24 ng/dm ³	[21]
	Niemcy	woda pitna 10 ng/dm ³	[4]
	Włochy/Milan	woda pitna 5,3 ng/dm ³	[21]
Metoprolol	Walia/Taff	8-11 ng/dm ³	[14]
	Hiszpania/Guadarrama	41 ng/dm ³	[21]
Norfloksacyna	Walia/Taff	8-11 ng/dm ³	[14]
	Chiny/ Hai	osady denne 32 ng/g	[24]
	Chiny/Pearl	osady denne 88 ng/g	[24]
Naproksen	Francja/Sekwana	40 ng/dm ³	[25]
	Grecja/Aisonas	72 ng/dm ³	[29]
	Węgry/Dunaj	5,7-62 ng/dm ³	[30]
	Chiny/Zółta Rzeka	10,5-18 ng/dm ³	[27]
	Polska/Warta	100 ng/dm ³	[34]
Propanolol	Polska	woda pitna 13 ng/dm ³	[35]
	Hiszpania/Tagus	18 ng/dm ³	[21]
	Portugalia/Douro	3,18 ng/dm ³	[38]
	Walia/Taff	9-40 ng/dm ³	[14]
Sulfametoksazol	Chiny/Pearl	2-165 ng/dm ³	[28]
	Japonia/Tamagawa	4-23 ng/dm ³	[28]
	Korea Płd.	0-110 ng/dm ³	[28]
	USA	wody gruntowe/0,22 ng/dm ³	[25]
	Francja/Sekwana	75 ng/dm ³	[25]
Trimetoprim	Portugalia/Douro	53,3 ng/dm ³	[38]
	Wietnam/Mekong	5-20 ng/dm ³	[28]
	Japonia/Tamagawa	100 ng/dm ³	[28]
	Korea Płd./Youngsan	10-20 ng/dm ³	[28]
	Francja/Sekwana	20 ng/dm ³	[25]
	Portugalia/Douro	15,7 ng/dm ³	[38]
	Walia/Taff	30-120 ng/dm ³	[14]

Podsumowanie

Polskie i europejskie prawo nie ustaliło jeszcze limitu zanieczyszczenia wód powierzchniowych lekami, ale 31 stycznia 2012 roku Komisja Europejska zaproponowała dodanie 15 związków chemicznych do listy 33 związków zanieczyszczających, których stężenie powinno być monitorowane w wodach UE. Do tych związków należą diklofenak, etinyloestradiol i 17 β-estradiol [39]. Farmaceutyki obecne w wodach wywierają negatywny wpływ na organizmy wodne, a obecność leków w wodach pitnych może mieć poważne skutki dla zdrowia ludzkiego. Woda pitna zanieczyszczona lekami jest niebezpieczna dla niemowląt, małych dzieci, osób starszych, osób z niewydolnością wątroby czy nerek. Należy podkreślić duże niebezpieczeństwo obecności estrogenów w wodzie pitnej - mogą być one przyczyną częstszego zapadania na nowotwory piersi czy jąder.

Literatura

- [1] Vazquez-Roig P, Blasco C, Picó Y. Advances in the analysis of legal and illegal drugs in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chem.* 2013;50: 65-77. DOI: 10.1016/j.trac.2013.04.008.
- [2] Sukul P, Spiteller M. Fluoroquinolone antibiotics in the environment. *Rev Environ Contam Toxicol.* 2007;191:131-162.
- [3] Scheurer M, Ramil M, Metcalfe CD, Groh S, Ternes TA. The challenge of analyzing beta-blocker drugs in sludge and wastewater. *Anal Bioanal Chem.* 2010;396:845-856. DOI: 10.1007/s00216-009-3225-7.
- [4] Zhang Y, Geißen SU, Gal C. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere.* 2008;73:1151-1161. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.07.086
- [5] Janiec W. Kompendium farmakologii. Warszawa: Wydawnictwo Lekarskie PZWL; 2005.
- [6] Nikolaou A, Meric S, Fatta D. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Anal Bioanal Chem.* 2007;(387):1225-1234. DOI: 10.1007/s00216-006-1035-8.
- [7] Monteiro SC, Boxall AB. Occurrence and fate of human pharmaceuticals in the environment. *Rev Environ Contam Toxicol.* 2010;202:53-154. DOI: 10.1007/978-1-4419-1157-5_2.
- [8] Ziylan A, Ince NH. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. *J Hazardous Materials.* 2011;187:24-36. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.057.
- [9] Salgado R, Marques R, Noronha JP, Carvalho G, Oehmen A, Reis MAM. Assessing the removal of pharmaceuticals and personal care products in a full-scale activated sludge plant. *Environ Sci Pollut Res.* 2012;19:1818-1827. DOI: 10.1007/s11356-011-0693-z.
- [10] Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ Intern.* 2009;35:402-417. DOI: 10.1016/j.envint.2008.07.009.
- [11] Calza P, Medana C, Padovano E, Giancotti V, Minero C. Fate of selected pharmaceuticals in river waters. *Environ Sci Pollut Res.* 2013;20:2262-2270. DOI: 10.1007/s11356-012-1097-4.
- [12] Tyler CR, Filby AL. Feminized fish, environmental estrogens, and wastewater effluents in English rivers. *Emerging Topics in Ecotoxicology.* 2011;3:383-412. DOI: 10.1007/978-0-387-89432-4_13.
- [13] Rosal R, Rodea-Palomares I, Boltes K, Fernández-Piñas F, Leganés F. Ecotoxicity assessment of lipid regulators in water and biologically treated wastewater using three aquatic organisms. *Environ Sci Pollut Res.* 2010;17:135-144. DOI: 10.1007/s11356-009-0137-1.
- [14] Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale RM, Guwy AJ. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research.* 2009;43:363-380. DOI: 10.1016/j.watres.2008.10.047.
- [15] Fent K. Effects of pharmaceuticals on aquatic organisms. *Pharmaceuticals in Environment.* 2008:175-203.
- [16] Pedrouzo M, Borrull F, Pocurull E, Marcé RM. Presence of pharmaceuticals and hormones in waters from sewage treatment plants. *Water Air Soil Pollut.* 2011;217:267-281. DOI: 10.1007/s11270-010-0585-8.
- [17] Vulliet E, Cren-Olive C, Grenier-Loustalot MF. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environ Chem Lett.* 2011;9:103-114. DOI: 10.1007/s10311-009-0253-7.
- [18] Szymonik A, Lach J. Pharmaceuticals - potential threats to water environment. *Engineering and Protection of Environment.* 2012;15:249-264.
- [19] Backhaus T, Sumpter J, Blanck H. On the ecotoxicology of pharmaceutical mixtures. *Pharmaceuticals in Environment.* 2008:257-276.
- [20] He X, Wang Z, Nie X, Yang Y, Pan D, Leung AOW, Cheng Z, Yang Y. Residues of fluoroquinolones in marine aquaculture environment of the Pearl River Delta, South China. *Environ Geochem Health.* 2012;34:323-335. DOI: 10.1007/s10653-011-9420-4.
- [21] Valcárcel Y, González Alonso S, Rodríguez-Gil JL, Romo Maroto R. Analysis of the presence of cardiovascular and analgesic/anti-inflammatory/antipyretic pharmaceutical in river- and drinking-water of the Madrid Region in Spain. *Chemosphere.* 2011;82:1062-1071. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.10.041.
- [22] Daneshvar A, Svanfelt J, Kronberg L, Weyhenmeyer GA. Winter accumulation of acidic pharmaceuticals in a Swedish River. *Environ Sci Pollut Res.* 2010;17:908-916. DOI: 10.1007/s11356-009-0261-y.
- [23] Kasprzyk-Hordern B, Dąbrowska A, Vieno N, Kronberg L, Nawrocki J. Occurrence of acidic pharmaceuticals in the Warta River in Poland. 2007;52:289-303.
- [24] Zhou LJ, Ying GG, Zhao JL, Yang JF, Wang L. Trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in the sediments of the Yellow River, Hai River and Liao River in northern China. 2011;159:1877-1885. DOI: 10.1016/j.envpol.2011.03.034.

- [25] Tamtam F, Mercier F, Le Bot B, Eurin J, Dinh QT. Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Sci Total Environ*. 2008;393:84-95. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.12.009.
- [26] Morteani G, Möller P, Fuganti A, Paces T. Input and fate of anthropogenic estrogens and gadolinium in surface water and sewage plants in the hydrological basin of Prague (Czech Republic). *Environmental Geochemistry and Health*. 2006;28:257-264. DOI: 10.1007/s10653-006-9040-6.
- [27] Wang L, Ying GG, Zhao JL, Yang XB, Chen F. Occurrence and risk assessment of acidic pharmaceuticals in the Yellow River, Hai River and Liao River of north China. *Science of the Total Environment*. 2010;408:3139-3147. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.04.047.
- [28] Zheng Q, Zhang R, Wang Y, Pan X. Occurrence and distribution of antibiotics in the Beibu Gulf, China: Impacts of river discharge and aquaculture activities. *Marine Environmental Research*. 2012;78:26-33. DOI: 10.1016/j.marenvres.2012.03.007.
- [29] Stasinakis AS, Mermigka S, Samaras VG, Farmaki E. Occurrence of endocrine disrupters and selected pharmaceuticals in Aisonas River (Greece) and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environ Sci Pollut Res*. 2012;19:1574-1583. DOI: 10.1007/s11356-011-0661-7.
- [30] Helenkar A, Sebők A, Zaray G, Molnar-Perl I. The role of the acquisition methods in the analysis of the non-steroidal anti-inflammatory drugs in Danube River by gas chromatography - mass spectrometry. *Talanta*. 2010;82:600-607. DOI: 10.1016/j.talanta.2010.05.014.
- [31] Vystavna Y, Huneau F, Grynenco V, Vergeles Y. Pharmaceuticals in rivers of two regions with contrasted socio-economic conditions: occurrence, accumulation, and comparison for Ukraine and France. *Water Air Soil Pollut*. 2012;223:2111-2124. DOI: 10.1007/s11270-011-1008-1.
- [32] Kosjek T, Heath E, Krbavčič A. Determination of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAIDs) residues in water samples. *Environment Intern*. 2005;31:679-685. DOI: 10.1016/j.envint.2004.12.001.
- [33] Shala L, Foster GD. Surface water concentrations and loading budgets of pharmaceuticals and other domestic-use chemicals in an urban watershed (Washington, DC, USA). *Arch Environ Contam Toxicol*. 2010;58:551-561. DOI: 10.1007/s00244-009-9463-z.
- [34] Baranowska I, Kowalski B. A rapid UHPLC method for the simultaneous determination of drugs from different therapeutic groups in surface water and wastewater. *Bull Environ Contam Toxicol*. 2012;89:8-14. DOI: 10.1007/s00128-012-0634-7.
- [35] Zgola-Grześkowiak A. Application of DLLME to isolation and concentration of non-steroidal anti-inflammatory drugs in environmental water samples. *Chromatographia*. 2010;72:671-678. DOI: 10.1365/s10337-010-1702-y0009-5893/10/10.
- [36] Zhou XF, Dai MC, Zhang YL, Surampalli RY. A preliminary study on the occurrence and behavior of carbamazepine (CBZ) in aquatic environment of Yangtze River Delta, China. *Environ Monit Assess*. 2011;173:45-53. DOI: 10.1007/s10661-010-1369-8.
- [37] Moldovan Z, Chira R, Alder AC. Environmental exposure of pharmaceuticals and musk fragrances in the Somes River before and after upgrading the municipal wastewater treatment plant Cluj-Napoca, Romania. *Environ Sci Pollut Res*. 2009;16:46-54. DOI: 10.1007/s11356-008-0047-7.
- [38] Madureira TV, Barreiro JC, Rocha MJ, Rocha E. Spatiotemporal distribution of pharmaceuticals in the Douro River estuary (Portugal). *Sci Total Environ*. 2010;408:5513-5520. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.07.069.
- [39] COM 875 report from Commission of European Parliament and the Council on the out come of the review of Annex of Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council on priority substances in the field of water policy Brussels 31.01.2012; 2011.

PHARMACEUTICALS IN SURFACE AND DRINKING WATER

Institute of Environmental Engineering, Czestochowa University of Technology

Abstract: The article presents the analysis of the concentrations of selected pharmaceuticals in non-treated and treated wastewater, surface water and drinking water in Poland and around the world. Also, the effects of pharmaceuticals on human beings and aqueous organisms were discussed. Among pharmaceuticals the most frequently identified in wastewater are: beta-blockers (*ie* atenolol, propranolol, metoprolol), non steroidal anti inflammatory drugs (*ie* diclofenac, naproxen, ketoprofen), estrogens (natural: estrone, 17 β -estradiol, estriol and synthetic: ethinylestradiol), carbamazepine - an anticonvulsant drug, and lipid regulators - fibrates (*ie* clofibrate

acid, gemfibrozil, bezafibrate). Some of these pharmaceuticals are difficult to remove even through advanced processes of wastewater treatment. Carbamazepine can be removed by 10%, diclofenac can be removed by 21 up to 40%, naproxen can be removed by 50-80%, metoprolol (that belongs to the group of beta-blockers) can be removed by 25%, and propranolol (the most lipophilic beta-blocker) is almost non removable. The presence of pharmaceuticals in surface water is now considered a global issue.

Keywords: pharmaceuticals, surface water, drinking water, toxicity

Małgorzata WARENIK-BANY¹, Jadwiga PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA¹
Sebastian MASZEWSKI¹, Szczepan MIKOŁAJCZYK¹, Łukasz GÓRAJ¹
i Joanna CEBULSKA¹

DIOKSYNY W TKANKACH DZIKÓW I SAREN ODŁAWIANYCH NA TERENIE WYBRANYCH WOJEWÓDZTW POLSKI*

DIOXIN IN TISSUES WILD BOARS AND ROE DEER HUNTED IN SELECTED POLISH VOIVODSHIPS

Abstrakt: Dioksyny (PCDD i PCDF) oraz polichlorowane bifenyle (PCB) należą do grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO), stanowiących poważne zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludzi. Przenoszone są wraz z powietrzem na duże odległości, dlatego na kuli ziemskiej nie ma terenów wolnych od tych zanieczyszczeń. Zwierzęta pobierają dioksyny wraz z karmą i kumulują je w swoich organizmach przez całe życie. Celem prowadzonych badań była wstępna ocena skażeń dioksynami i dl-PCB krajowych zwierząt łownych. Badaniami objęto dziki, sarny i jelenie z województw: lubelskiego, warmińsko-mazurskiego, mazowieckiego, podkarpackiego, dolnośląskiego, wielkopolskiego, śląskiego i małopolskiego oraz lubuskiego. Oznaczenia wykonano metodą wysokorozdzielczej chromatografii gazowej sprzężonej z wysokorozdzielczą spektrometrią mas (HRGC-HRMS). Wyniki wstępnych badań wskazują na wyższy poziom dioksyn i dl-PCB w mięśniach jeleniowatych niż w mięśniach dzików. Jeleniowate kumulują ok. 50% więcej badanych kongenerów, zaś stężenia w mięśniach obydwu gatunków zwierząt łownych są wyższe od stwierdzanych w mięśniach zwierząt hodowlanych. Zwierzęta z terenów przemysłowych odkładają w tkankach od 60 do 70% więcej PCDD, PCDF i dl-PCB niż pochodzące z terenów rolniczych. Badania wykonano w ramach projektu badawczo-rozwojowego NCBR nr 12-0127-10/2010.

Słowa kluczowe: dioksyny, PCB, HRMS, dzik, sarna, zwierzęta wolno żyjące

Rosnące skażenie środowiska oraz negatywny wpływ substancji organicznych obecnych w środowisku na zdrowie ludzi i zwierząt spowodowało podjęcie międzynarodowych działań, mających na celu ograniczenie toksycznego działania ksenobiotyków. W maju 2002 roku uchwalono Konwencję Sztokholmską, a dwa lata później weszły w życie jej postanowienia dotyczące ochrony zdrowia ludzkiego i środowiska przed szkodliwym działaniem trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO). Główne działania dotyczyły ograniczenia lub eliminacji emisji TZO do środowiska. Wśród związków należących do tzw. „parszywej dwunastki”, pierwszych substancji chemicznych objętych postanowieniami Konwencji, były polichlorowane dibenzo-p-dioksyny (PCDD), polichlorowane dibenzofurany (PCDF) oraz polichlorowane bifenyle (PCB).

Dioksyny i PCB są trwałe w środowisku (okres połowicznego rozpadu TCDD w glebie szacowany jest na 10-50 lat), przenoszone są wraz z powietrzem, wodą i zwierzętami wędrownymi na znaczne odległości od źródeł ich emisji oraz podlegają bioakumulacji i biomagnifikacji w łańcuchu żywienia [1]. Toksyczne działanie dioksyn

¹ Zakład Radiobiologii, Państwowy Instytut Weterynaryjny - Państwowy Instytut Badawczy, al. Partyzantów 57, 24-100 Puławy, tel. 81 889 33 52, fax 81 886 25 95, email: nvridioxin@piwet.pulawy.pl, jagoda@piwet.pulawy.pl, malgorzata.warenik@piwet.pulawy.pl, sebastian.maszewski@piwet.pulawy.pl, szczepan.mikolajczyk@piwet.pulawy.pl, lukasz.goraj@piwet.pulawy.pl, asia.cebulska@piwet.pulawy.pl

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

może objawiać się między innymi zaburzeniami gospodarki hormonalnej, cukrzycą, chorobą wieńcową oraz nowotworami [2-5].

Ponad 80% dioksyn pobierane jest przez ludzi wraz z żywnością pochodzenia zwierzęcego. Wśród produktów zawierających znaczne ilości dioksyn i PCB obok ryb, wątrób owczych mogą być tkanki dzików i saren [6-8]. Prowadzone w wielu krajach badania wskazują, że poziom dioksyn w mięsie dzików i saren jest znacznie wyższy niż w przypadku tkanek zwierząt hodowlanych [6, 7, 11].

Od 2011 roku w ramach projektu badawczo-rozwojowego NCBR nr 12-0127-10/2010, dotyczącego zwierząt wolno żyjących jako wskaźników zanieczyszczeń środowiskowych i ważnego elementu w strategii bezpieczeństwa żywnościowego kraju, prowadzone są badania poziomów PCDD, PCDF i PCB w tkankach dzików i saren pochodzących z terenów sąsiadujących z dużymi zakładami przemysłowym, tj. okolic Legnicko-Głogowskiego Okręgu Przemysłowego, Zagłębia Turoszowskiego, Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego oraz Bełchatowskiego Zagłębia Węgla Brunatnego i terenu rolniczego Pojezierza Mazurskiego. Celem prowadzonych badań jest uzyskanie informacji o poziomach dioksyn i PCB w tkankach przedstawicieli wolno żyjących zwierząt lądowych oraz ocena żywności pochodzącej od tych zwierząt jako potencjalnego źródła narażenia konsumentów na toksyczne działanie dioksyn i PCB.

Materiał i metoda

Materiał do badań stanowiły próbki tkanki mięśniowej dzików, saren i jeleni ($n = 69$). Zwierzęta odławiane były na terenach województw: dolnośląskiego, śląskiego, wielkopolskiego, małopolskiego, lubuskiego, podkarpackiego, mazowieckiego, lubelskiego oraz warmińsko-mazurskiego.

W próbkach oznaczono 17 kongenerów PCDD/PCDF i 12 kongenerów dl-PCB. Badania prowadzone były zgodnie z akredytowaną procedurą badawczą, opierającą się na metodzie spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego. Metoda badawcza spełnia wymagania obowiązujących w Unii Europejskiej rozporządzeń dotyczących urzędowej kontroli poziomów dioksyn i dioksynopodobnych PCB w środkach spożywczych (252/2012/UE). Zasada metody była następująca: próbki tkanki mięśniowej homogenizowano, liofilizowano, a następnie ekstrahowano z nich tłuszcz, stosując przyspieszoną ekstrakcję rozpuszczalnikami (ASE 300). W celu usunięcia związków interferujących, zakłócających identyfikację ilościową i jakościową badanych kongenerów, próbki tłuszczu poddawano wieloetapowemu oczyszczaniu z wykorzystaniem klasycznej chromatografii kolumnowej. Do oczyszczania użyto zmodyfikowanego kwasem siarkowym żelu krzemionkowego, Florisilu oraz mieszaniny Carbopacku C z Celitem. Podczas oczyszczania następowało frakcjonowanie badanych analitów na trzy grupy: PCDD i PCDF, mono-orto PCB oraz non-orto PCB. Otrzymane frakcje poddawano analizie instrumentalnej w wysokorozdzielczym chromatografie gazowym (Ultra Trace GC), wyposażonym w automatyczny podajnik próbek (AS 2000), sprzężony ze spektrometrem mas wysokiej rozdzielczości (Mat 95XP, Thermo). Wykrywalność dla poszczególnych 17 kongenerów PCDD/PCDF wynosiła od 0,02 do 0,5 pg/g tłuszczu, zaś dla 12 dl-PCB od 0,50 do 4,00 pg/g tłuszczu [8].

Wyniki i ich omówienie

Wstępne wyniki badań wskazują, że stężenie dioksyn i dl-PCB jest niższe w tkankach zwierząt łownych bytujących na terenach rolniczych, natomiast wyższe w tkankach zwierząt pochodzących z terenów przemysłowych (tab. 1 i 2). W mięśniach dzików z terenu rolniczego stężenia PCDD i PCDF były 2 razy niższe w porównaniu ze stężeniami oznaczonymi w mięśniach dzików z terenu przemysłowego, zaś suma badanych związków była o 40% niższa. Dioksynopodobne PCB stanowią 48% sumy badanych związków w przypadku dzików z regionu rolniczego, a w przypadku przemysłowego 37% (tab. 1).

Tabela 1

Dziki. Zawartość PCDD, PCDF i dl-PCB w tkance mięśniowej zwierząt pochodzących z obszarów rolniczych i przemysłowych

Table 1

Wild boars. The content of PCDDs, PCDFs and dl-PCBs in muscle of animals from agricultural and industrial areas

Obszar	Lp.	Region pochodzenia zwierzęcia	PCDD/PCDF	dl-PCB	PCDD+PCDF+dl-PCB
			[pg/g WHO-TEQ/g tłuszczu]		
rolniczy	1	Zamość/lubelskie ($n = 1$)	0,30±0,05	0,18±0,03	0,48±0,09
	2	Olsztyn, Olecko, Bartąg, Spręcowo/warmińsko-mazurskie ($n = 11$)	0,57±0,17	0,53±0,24	1,11±0,34
	3	Suwałki, Szypłiszki/podlaskie ($n = 1$)	0,72±0,26	0,39±0,33	1,12±0,59
	4	Lipisko/mazowieckie ($n = 1$)	0,53±0,09	0,47±0,09	1,00±0,19
	5	Świdwin/zachodniopomorskie ($n = 1$)	0,53±0,09	0,41±0,09	0,94±0,19
średnia±odchylenie standardowe			0,55±0,17	0,50±0,23	1,04±0,35
przemysłowy	6	Wałbrzych, Bogatynia/dolnośląskie ($n = 12$)	0,90±0,68	0,46±0,28	1,37±0,93
	7	Dębica/podkarpackie ($n = 1$)	2,37±0,39	1,03±0,19	3,40±0,64
	8	Opole/opolskie ($n = 1$)	1,46±0,24	1,07±0,20	2,53±0,63
	9	GOP*/śląskie ($n = 2$)	1,16±0,93	1,19±1,23	2,34±2,15
	10	Krotoszyn/wielkopolskie ($n = 1$)	0,39±0,06	0,32±0,06	0,71±0,13
	11	Gorzów Wielkopolski/lubuskie ($n = 1$)	0,81±0,13	0,38±0,07	1,19±0,22
średnia±odchylenie standardowe			1,05±0,72	0,63±0,51	1,67±1,15

*GOP - Górnośląski Okręg Przemysłowy

W mięśniach jeleniowatych stężenia PCDD i PCDF, jak również sumy PCDD/PCDF/dl-PCB były niemal 1,5 raza niższe w porównaniu z oznaczonymi stężeniami u zwierząt tego gatunku pochodzących z regionu przemysłowego. Dioksynopodobne PCB stanowiły 47% sumy dioksyn, furanów i dl-PCB w przypadku zwierząt z obszaru rolniczego, zaś 50% w przypadku zwierząt z obszaru przemysłowego.

Porównując zwierzęta obydwu gatunków, stwierdzono, że sarny kumulują większe ilości dioksyn, furanów i dl-PCB w porównaniu z dzikami (tab. 1 i 2). W tkance mięśniowej saren poziom badanych kontaminantów jest wyższy w porównaniu z poziomem oznaczonym u dzików. W przypadku wątroby i tkanki tłuszczowej również stwierdzono wyższe stężenia w tkankach saren (rys. 1). W przypadku terenów przemysłowych różnice

w poziomie sumy dioksyn, furanów i dl-PCB są jeszcze wyższe, oznaczone stężenie w mięśniach saren jest niemal 3-krotnie wyższe w porównaniu z oznaczonym w tkankach dzików.

Tabela 2

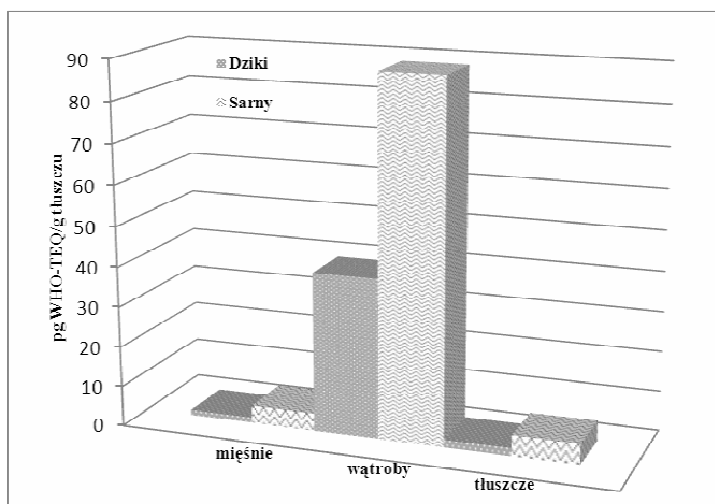
Sarny. Zawartość PCDD, PCDF i dl-PCB w tkance mięśniowej jeleniowatych pochodzących z obszarów rolniczych i przemysłowych

Table 2

Roe deer. The content of PCDDs, PCDFs and dl-PCBs in muscle of animals from agricultural and industrial areas

Obszar	Lp.	Region pochodzenia zwierzęcia	PCDD/PCDF	dl-PCB	PCDD+PCDF+dl-PCB
			[pg/g WHO-TEQ/g tłuszczu]		
rolniczy	1	Zamość, Lublin/lubelskie ($n = 5$)	1,90±1,64	1,05±0,71	2,95±2,34
	2	Giżycko/warmińsko-mazurskie ($n = 1$)	1,92±0,31	4,31±0,81	6,23±1,55
	3	Szypliszki/podlaskie ($n = 5$)	1,71±1,24	1,10±0,54	2,82±1,72
	4	Lipsko/mazowieckie ($n = 1$)	2,69±0,44	2,16±0,41	4,85±0,91
	5	Brodnica, Tuchola/kujawsko-pomorskie ($n = 4$)	1,51±0,75	2,04±1,65	3,54±1,79
	6	Świdwin/zachodniopomorskie ($n = 1$)	1,28±0,21	1,66±0,31	2,94±0,73
średnia ± odchylenie standardowe			1,76±1,12	1,59±1,19	3,35±1,88
przemysłowy	7	Wałbrzych, Bogatynia/dolnośląskie ($n = 12$)	1,99±0,68	2,29±0,77	4,28±1,39
	8	Dębica/podkarpackie ($n = 1$)	4,49±0,74	2,16±0,41	6,65±1,25
	9	GOP/śląskie ($n = 8$)	3,14±1,43	3,50±1,74	6,64±2,95
	10	Opoczno, Skierniewice/lódzkie ($n = 2$)	2,03±1,35	1,11±0,50	3,13±1,85
średnia ± odchylenie standardowe			2,43±1,23	2,51±1,40	4,94±2,44

*GOP - Górnos Śląski Okręg Przemysłowy



Rys. 1. Średnie stężenie sumy PCDD/PCDF/dl-PCB w tkankach dzików i saren

Fig. 1. The average concentration of PCDDs/PCDFs/dl-PCBs in tissues of wild boars and roe deer

Żywność pochodząca od zwierząt wolno żyjących jest objęta w niewielkim stopniu rutynową kontrolą (3 próbki rocznie) i nie zostały ustalone dla niej dopuszczalne poziomy zawartości dioksyn i PCB. Jednak ze względu na podobny metabolizm i sposób odżywiania można porównać poziomy oznaczane w tkankach dzików i saren z poziomami oznaczanymi u zwierząt hodowlanych: trzody chlewnej i bydła. Dopuszczalny limit PCDD/PCDF i dl-PCB dla mięsa wieprzowego został ustalony na poziomie 1,25 pg WHO-TEQ/g tłuszczu, zaś dla wołowiny 4,0 pg WHO-TEQ/g tłuszczu (1259/2011 UE). Poziom dioksyn i dl-PCB w tkance mięśniowej dzików jest ponad 2 razy wyższy w porównaniu z poziomem oznaczanym w mięśniach trzody chlewnej, zaś w przypadku saren ponad 5 razy wyższy od oznaczanego w mięśniach wołowych [9, 10, 12].

Wnioski

Wstępne badania tkanek zwierząt wolno żyjących (dzików i saren) na zawartość dioksyn i dl-PCB, odławianych w rolniczych i przemysłowych regionach kraju, dostarczyły pierwszych informacji o występujących poziomach badanych związków. Profile badanych kongenerów w mięśniach zwierząt z terenów rolniczych i przemysłowych są różne, wskazując, że zwierzęta te są dobrymi indykatorami skażenia środowiska.

W związku z podwyższonymi stężeniami dioksyn i dl-PCB w tkankach zwierząt wolno żyjących osoby często spożywające dziczyznę mogą być w większym stopniu narażone na szkodliwe działanie dioksyn i związków pokrewnych niż konsumenci mięsa pochodzącego od zwierząt hodowlanych.

Literatura

- [1] U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease, Toxicological Profile For Chlorinated Dibenzo-p-DIOXINS, 1998, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp104.pdf>.
- [2] Piskorska-Pliszczynska J. Med Wet. 1999;55:8:491-496.
- [3] Schecter A, Brinbaum L, Ryan JJ, Constable JD. Environ Res. 2006;101:3:419-428. DOI: 10.1016/J.ENVRES.2005.12.003.
- [4] Uemura H, Arisawa K, Hiyoshi M, Satoh H, Sumiyoshi Y, Morinaga K, et al. Environ Res. 2008;108:63-68. DOI: 10.1016/j.envres.2008.06.002.
- [5] Weisglas-Kuperus N. Chemosphere.1998;37:1845-1853. DOI: 10.1016/S0045-6535(98)00250-1.
- [6] Scientific opinion on the risk to public health related to the present of high levels of dioxins and dioxin-like PCBs in liver from sheep and deer. EFSA Journal. 2011;9(7):2297. DOI: 10.2903/j.efsa.2011.2297.
- [7] Malisch R, Gleadle A, Wright C. Organohalogen Compound. 1999;43:265-268.
- [8] Piskorska-Pliszczynska J, Maszewski S, Warenik-Bany M, Mikołajczyk S, Wijaszka T. Proc ECOpole. 2011;2:581-588.
- [9] Piskorska-Pliszczynska J, Maszewski S, Lizak, R, Warenik-Bany M, Wijaszka T. Organohalogen Compound. 2010;72:142-145.
- [10] Piskorska-Pliszczynska J, Maszewski S, Warenik-Bany M, Mikołajczyk S, Górą Ł, Wijaszka T. Toksykologia w ocenie bezpieczeństwa chemicznego ludności. Warszawa: BEL Studio Sp. z o.o.; 2011.
- [11] Fernandes A, Mortimer D, Rose M, Gem M. Chemosphere. 2010;81:536-540. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.06.034.
- [12] Wyniki badań kontrolnych dioksyn, furanów, dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (dl-PCB) i niedioksynopodobnych PCB (ndl-PCB) u zwierząt i w produktach pochodzenia zwierzęcego przeprowadzonych w roku 2011; <http://www.wetgiw.gov.pl>.

DIOXIN IN TISSUES WILD BOARS AND ROE DEER HUNTED IN SELECTED POLISH VOIVODSHIPS

National Veterinary Research Institute, Department of Radiobiology, Puławy

Abstract: Dioxins (PCDDs and PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCB) belong to the group of persistent organic pollutants (POPs), which are the serious threat to the environment and human health. Dioxins move with the air over long distances, and therefore there is no land free of these pollutants on the globe. The aim of this study was preliminary assessment of dioxins and dl-PCBs contamination of wild animals. The study included wild boar, roe deer and red deer from Lublin, Warmia and Masuria, Mazovia, Sub-Carpathian, Lower Silesia, Wielkopolska, Silesia, Malopolska and Lubuskie Regions. Determinations were made by high resolution gas chromatography coupled with high-resolution mass spectrometry (HRGC-HRMS). Preliminary results indicate the higher level of dioxins and dl-PCBs in the roe deer's muscles than in the muscles of wild boar. Deer accumulate about 50% more congeners and the level in the muscle of both game species are higher than those found in the muscles of domestic animals. Animals from industrial regions collect in the tissues 60-70% more PCDD, PCDF and dl-PCBs than from agricultural regions. The research was performed in the framework of the National Research and Development Centre no 12-0127-10/2010.

Keywords: dioxins, PCBs, HRMS, wild boar, roe deer, free-living animals

Sebastian WERLE¹ i Ryszard K. WILK¹

OGRANICZENIE EMISJI TLENKÓW AZOTU POPRZECZ ZINTEGROWANIE UKŁADU: REAKTOR ZGAZOWANIA - KOCIOŁ WĘGLOWY*

NITROGEN OXIDES EMISSION REDUCTION THROUGH SYSTEM INTEGRATION: GASIFIER REACTOR - COAL FIRED BOILER

Abstrakt: Proces spalania jest głównym powodem tworzenia się tlenków azotu. Techniki ograniczania emisji tlenków azotu z procesu spalania obejmują metody pierwotne (w trakcie spalania) i metody wtórne (po procesie spalania). Reburning jest jedną z najatrakcyjniejszych technik ograniczania emisji tlenków azotu. W ostatnich latach technika ta została zaimplementowana w wielu dużych instalacjach kotłów energetycznych. Niemniej jednak, problem emisji tlenków azotu to nie tylko problem dużej, ale także małej - komunalnej energetyki. W Polsce, z uwagi na pozycję, jaką zajmuje węgiel w produkcji finalnych postaci energii, kotły węglowe małej mocy są bardzo popularnymi jednostkami wytwórczymi. Jednocześnie Polska boryka się z problemem unieszkodliwiania osadów ściekowych i koniecznością rozwoju termicznych metod obróbki tego materiału. Chcąc połączyć te dwa aspekty, postuluje się wykorzystać proces zgazowania osadów ściekowych i produkowany gaz wykorzystać jako paliwo reburningowe w kotle węglowym małej mocy. Wyniki pokazują wpływ dodatku paliwa na obniżenie emisji tlenków azotu.

Słowa kluczowe: NO_x, reburning, kocioł węglowy, zgazowanie osadów ściekowych

Emisja tlenków azotu w procesie spalania jest czynnikiem wywołującym zjawisko miejskiego smogu. Pojęcie „tlenki azotu” odnosi się do tlenku azotu (NO), ditlenku azotu (NO₂) i podtlenku azotu (N₂O). NO i NO₂ są zwane NO_x. Spalanie paliw kopalnych a w szczególności węgla, ropy naftowej i gazu jest powszechnie wykorzystywanym procesem do generowania użytecznych postaci energii. Niesie jednak za sobą ryzyko nadmiernej emisji tlenków azotu. Istnieją dwie podstawowe grupy metod ograniczania emisji tlenków azotu z procesu spalania:

1. Metody pierwotne

2. Metody wtórne

Metody pierwotne ograniczania emisji NO_x realizuje się poprzez [1-3]:

1) stopniowe spalanie (stopniowanie paliwa lub stopniowanie powietrza),

2) obniżanie temperatury w płomieniu,

3) dostarczanie amoniaku lub mocznika do komory spalania.

Główną metodą wtórną metody redukcji NO_x jest selektywna redukcja katalityczna (SCR) [4-6].

Niemniej jednak ostatnie lata cechuje intensywny rozwój metod pierwotnych. Reburning (stopniowanie paliwa) jest jedną z najatrakcyjniejszych technik ograniczania emisji tlenków azotu [7]. Obecnie technika ta została zaimplementowana w wielu dużych instalacjach kotłów energetycznych [8]. Problem emisji NO_x nie odnosi się tylko do tzw. „węglowej” energetyki zawodowej, ale także do komunalnej. Kotły węglowe małej

¹ Instytut Techniki Ciepłej, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 22, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 29 83, fax 32 237 28 72, email: sebastian.werle@polsl.pl

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

mocy są bowiem bardzo popularnymi jednostkami wytwórczymi w Polsce. Jednocześnie zobowiązania prawne wymagają, by w Polsce nastąpił rozwój termicznych metod unieszkodliwiania osadów ściekowych. Chcąc zatem połączyć te dwa aspekty, postuluje się wykorzystać proces zgazowania osadów ściekowych i produkowany gaz użyć jako paliwo dodatkowe, podawane do kotła węglowego małej mocy celem obniżenia emisji tlenków azotu. Wyniki pokazują wpływ dodatku paliwa na obniżenie emisji NO_x .

Zagazowanie osadów ściekowych - produkcja paliwa reburningowego

Przedmiot badań stanowiły osady ściekowe, które pochodziły z oczyszczalni ścieków zlokalizowanej w Polsce. Właściwości osadów ściekowych zostały przedstawione w tabeli 1. Osad pochodził z oczyszczalni mechaniczno-biologiczno-chemicznej z symultanicznym strącaniem fosforu. Po odwodnieniu osad był suszony w suszarce taśmowej przy użyciu gorącego powietrza o temperaturze 150°C . W końcowym efekcie powstały osad ma formę nieregularnie ciętych „makaroników” [9].

Właściwości osadów ściekowych [9]

Tabela 1

Table 1

Sewage sludge properties [9]

Parametr	Osad ściekowy
Analiza techniczna [% wag.] (stan roboczy)	
Wilgoć	5,30
Części lotne	49,00
Popiół	44,20
Analiza elementarna [% wag.] (stan suchy)	
C	27,72
H	3,81
N	3,59
O (jako różnica)	18,84
S	1,81
F	0,003
Cl	0,03
Kaloryczność	
Wartość opałowa [MJ/kg (suchej masy)]	10,75

Proces zgazowania osadów ściekowych prowadzono w reaktorze ze złożem stałym zaprojektowanym w Instytucie Techniki Ciepłej Politechniki Śląskiej [10]. Badane osady poddawano procesowi zgazowania przy użyciu powietrza jako czynnika zgazowującego o zmiennej temperaturze, stosując ilości czynnika odpowiadające zakresowi stosunku nadmiaru powietrza (λ) od 0,12 do 0,27. Wpływ parametrów zgazowania na parametry gazu procesowego, przede wszystkim na jego skład oraz wartość opałową, omówiono szczegółowo w pracy [11].

Proces reburningu - stanowisko badawcze

Do badań wykorzystano kocioł węglowy o mocy 25 kW z podajnikiem automatycznym (rys. 1).



Rys. 1. Kocioł węglowy z podajnikiem automatycznym

Fig. 1. The coal-fired boiler with automatic feeder



Rys. 2. Modyfikacje w kotle - doprowadzenie dodatkowego paliwa

Fig. 2. Boiler modifications - additional fuel inlets

W kotle dokonano szeregu zmian konstrukcyjnych (rys. 2), których celem było przystosowanie kotła do badań procesu reburningu. Podstawowym elementem dodatkowym jest profil stalowy wyposażony w 20 otworów o średnicy 1 mm, przez które wprowadzano paliwo dodatkowe do komory spalania. Gaz ze zgazowania w ilości wynoszącej 5% całkowitej energii chemicznej paliwa jest wprowadzany bezpośrednio w strefę płomienia, wywołując strefę bogatą w paliwo (strefa reburningu). Dzięki temu zabiegowi w miejscu, w którym zostało doprowadzone dodatkowe paliwo, powstaje strefa redukcyjna. W strefie tej paliwo reburningowe ulega rozkładowi, którego produktami są rodniki węglowodorowe CH_i . Rodniki te przyczyniają się do redukcji tlenków azotu (powstałych wskutek spalania paliwa podstawowego) do azotu atmosferycznego.

Proces reburningu - właściwości paliwa podstawowego i dodatkowego

Paliwem podstawowym spalany w kotle jest węgiel kamienny, którego właściwości przedstawiono w tabeli 2. Paliwem dodatkowym jest gaz ze zgazowania osadów ściekowych. Właściwości gazu zestawiono w tabeli 3.

Właściwości paliwa podstawowego (węgiel kamienny)

Tabela 2

Table 2

Characteristic of main fuel (hard coal)	
Analiza techniczna [%] (stan roboczy)	
Wilgoć	9,30
Zawartość części lotnych	30,60
Popiół	4,30
Analiza elementarna [%] (stan suchy)	
C	72,36
H	4,34
N	1,35
O (jako różnica)	21,59
S	0,36
Kaloryczność	
Wartość opałowa [MJ/kg] (stan suchy)	29,20

Charakterystyka paliwa dodatkowego (gaz ze zgazowania osadów ściekowych)

Tabela 3

Table 3

Characteristic of additional fuel (sewage sludge gasification gas)					Wartość opałowa [MJ/m ³ _n]
[% obj.]					
CO	H ₂	CH ₄	CO ₂	N ₂	
28,50	5,00	1,00	15,00	50,50	4,49

Wyniki badań

W tabeli 4 zestawiono wyniki uzyskane podczas testów. Przeprowadzono dwa cykle badań: cykl 1 - spalanie paliwa podstawowego bez paliwa dodatkowego (brak reburningu) oraz cykl 2 - spalanie paliwa podstawowego wraz z paliwem dodatkowym (reburning).

Tabela 4

Wyniki badań w obu analizowanych cyklach pomiarowych

Table 4

Main results achieved in both analyzed cases

	Cykl 1	Cykl 2
Strumień masowy paliwa podstawowego [kg/h]	4,50	4,00
Strumień objętościowy paliwa dodatkowego [m ³ /h]	-	2,00
Skład spalin [% obj.] (6% O ₂)		
CO ₂	10,62	12,50
CO	0,035	0,70
O ₂	10,05	6,00
N ₂	79,30	80,80
NO _x [ppm]		
Zakres:	182,00-244,00	129,00-179,00
Średnio	213,00	154,00
Moc cieplna kotła [kW]	25,00	25,00

Analizując przedstawione wyniki, widać, iż osiągnięto 40-procentowe obniżenie stężenia tlenków azotu, stosując dodatek gazu ze zgazowania osadów ściekowych jako paliwa dodatkowego. Jednocześnie odnotować należy nieznaczny wzrost stężenia tlenu i ditlenku węgla. Ta współzależność między wzrostem stężenia CO i obniżeniem NO_x musi być kontrolowana w trakcie realizacji procesu stopniowania paliwa w kotle węglowym małej mocy.

Podsumowanie i wnioski

Spalanie węgla i stosowanie gazu ze zgazowania osadów ściekowych pozwala na ograniczenie stężenia tlenków azotu z procesu spalania węgla. Przeprowadzone badania potwierdzają tę tezę. Osiągane rezultaty pokazują, że możliwe jest ponad 40% ograniczenie stężenia NO_x. Reburning przy użyciu gazu ze zgazowania osadów ściekowych charakteryzuje się wieloma zaletami. Wykorzystywane obecnie w kraju technologie utylizacji węgla kamiennego, obok spalania w kotłach pyłowych, fluidalnych, rusztowych, obejmują także stosowane coraz częściej w ogrzewnictwie indywidualnym paleniska retortowe, które mają szczególne znaczenie w instalacjach małej mocy. Kotłów tych zainstalowano w Polsce już ponad 200 000, a liczba producentów szacuje się na około 200. Innowacyjność techniczna i produktowa w dziedzinie wytwarzania energii cieplnej dla celów bytowych jest ukierunkowana na wzrost sprawności ekologicznej oraz zmniejszenie uciążliwości dla środowiska. Wdrażanie nowoczesnych technologii i technik spalania w instalacjach małej mocy ukierunkowana powinna być na implementację rozwiązań stosowanych w przemysłowych technologiach spalania paliw stałych, czego przykładem mogą być sposoby ograniczania emisji NO_x, wśród których wymienić można reburning, uważany w powszechnej opinii specjalistów za efektywną oraz bardzo rozwojową metodę ograniczania emisji NO_x z procesów spalania. Zgazowanie osadów ściekowych i użycie powstałego gazu w kotłach retortowych małej i średniej mocy jako paliwa dodatkowego (reburningowego) jest okazją do spełnienia wielu zobowiązań jednocześnie. Z jednej strony przyczyni się do rozwoju termicznych metod utylizacji osadów ściekowych, a z drugiej strony da możliwość zaoszczędzenia spalanych paliw kopalnych przy

jednoczesnym wzroście udziału odnawialnych źródeł energii w produkcji ciepła i ograniczeniu negatywnych skutków ekologicznych.

Podziękowania

Niniejsza pracę sfinansowano częściowo ze środków badań statutowych Instytutu Techniki Ciepłej Politechniki Śląskiej.

Literatura

- [1] Wilk RK. Low-Emission Combustion. Gliwice: Wyd Politechniki Śląskiej; 2002.
- [2] Harding NS, Adams BR. Biomass and Bioenerg. 2000;19:429-445. DOI: 10.1016/S0961-9534(00)00054-4.
- [3] Khan AA, de Jong W, Jansens PJ, Spliethoff H. Fuel Proces Technol. 2009;90:21-50. DOI: 10.1016/j.fuproc.2008.07.012.
- [4] Miller JA, Bowman CT. Progress in Energy and Combustion Sci. 1989;15:287-338. DOI: 10.1016/0360-1285(89)90017-8.
- [5] Magdziarz A, Werle S. Waste Manage. 2014;34:174-179. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.10.033
- [6] Adams BR, Harding NS. Fuel Process Technol. 1998;54:249-263. DOI: 10.1016/S0378-3820(97)00072-6.
- [7] Dagaut P, Luche J, Cathonnet MR. Fuel. 2001;80:979-986. DOI: S0016-2361(00)00199-X.
- [8] Maly PM, Zamansky VM, Ho L, Payne R. Fuel. 1999;78:327-334. DOI: 10.1016/S0016-2361(98)00161-6.
- [9] Werle S. Environ Protect Eng. 2013;39(2):25-32. DOI: 10.5277/EPE130203.
- [10] Werle S, Wilk RK. Zgłoszenie patentowe nr P-397225 z dnia 2 grudnia 2011.
- [11] Werle S, Dudziak M. Przemysł Chem. 2013;92(7):1350-1353.

NITROGEN OXIDES EMISSION REDUCTION THROUGH SYSTEM INTEGRATION: GASIFIER REACTOR - COAL FIRED BOILER

Institute of Thermal Technology, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: Nitrogen oxides can be formed in various combustion systems. Strategies for the control of NO_x emissions in hard coal boilers include the primary (during the combustion) and secondary measures (after combustion). Reburning is the one of the most attractive techniques for reducing NO_x emissions. In the last several years, reburning technology has been widely studied but almost only in power engineering big load boilers. Nevertheless, NO_x emission is an issue that needs to be considered for small capacity boilers. Poland is among the largest coal producing country in Europe. Due to this fact, coal fired boilers are very popular in power engineering and also in the municipal sector. Simultaneously, Poland is characterized by the lack of sewage sludge thermal treatment installation. The paper proposes to link those two Polish features so the aim of the work is an experimental investigation on the reburning process of sewage sludge gasification gas in a small capacity domestic coal-fired boiler. The results obtained show how the addition of the reburning fuel influences on NO_x reduction efficiency.

Keywords: NO_x, reburning, coal-fired boiler, sewage sludge gasification

Maria ZIELIŃSKA¹, Małgorzata RAJFUR¹, Rafał KOZŁOWSKI² i Andrzej KŁOS¹

BIOMONITORING AKTYWNY RZeki ODRY Z WYKORZYSTANIEM GLONÓW *Palmaria palmata**

ACTIVE BIOMONITORING OF THE Odra RIVER USING *Palmaria palmata* ALGAE

Abstrakt: Celem przeprowadzonych badań był aktywny biomonitoring 8,5 km odcinka rzeki Odry w pobliżu Opola. Do badań wykorzystano glony morskie *Palmaria palmata*. Po okresie ekspozycji w glonach metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) oznaczono stężenia metali ciężkich: Mn, Fe, Cu, Zn i Hg. Metale oznaczano także w próbkach wody. Wyznaczone współczynniki akumulacji względnej (RAF) wskazują na niejednorodne zanieczyszczenie wód badanymi metalami. Największe przyrosty stężeń metali w eksponowanych glonach odnotowano w porcie na osiedlu Metalchem. Wyniki wskazują również na dobre właściwości akumulacyjne glonów *Palmaria palmata*.

Słowa kluczowe: glony *Palmaria palmata*, metale ciężkie, rzeka Odra, biomonitoring, współczynnik akumulacji względnej RAF

Biomonitoring polega na wykorzystaniu materiału biologicznego w celu oceny oraz obserwacji zmian środowiska zachodzących pod wpływem różnych czynników, antropogennych i naturalnych. Informacje pozyskane w ten sposób znajdują np. zastosowanie w programie kontroli jakości wód płynących [1]. Grupę metod biomonitoringowych, w których wykorzystuje się właściwości sorpcyjne materiału biologicznego, dzieli się na metody pasywne oraz metody aktywne. Biomonitoring pasywny polega na pobieraniu biosorbenta z miejsca występowania i ilościowym oznaczaniu zakumulowanych w nim analityków [2], natomiast biomonitoring aktywny polega na przeniesieniu biosorbentów, np. glonów, pobranych z ekosystemów niezanieczyszczonych, ich ekspozycji w obszarze badań oraz ocenie przyrostu stężeń analityków po okresie ekspozycji [3].

Wykorzystane do badań glony *Palmaria palmata* są szeroko rozpowszechnione nie tylko w zimnych wodach Północnego Atlantyku czy Oceanu Arktycznego, ale także w cieplejszych wodach w pobliżu Portugalii, Hiszpanii czy New Jersey. Występują na głębokości około 20 m. Są znane ze swoich wartości odżywczych oraz dużej zawartości antyoksydantów. Dzięki łatwej dostępności, małym kosztom pobierania biomasy oraz bardzo dobrym właściwościom sorpcyjnym mogą być one wykorzystywane w aktywnym biomonitoringu wód powierzchniowych [4-8].

Celem badań była ocena możliwości wykorzystania glonów morskich *Palmaria palmata* w biomonitoringu rzeki Odry. W próbkach glonów oznaczano stężenia Mn, Fe, Cu, Zn i Hg. Wyznaczono także współczynniki akumulacji względnej

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 50, email: mrajfur@o2.pl

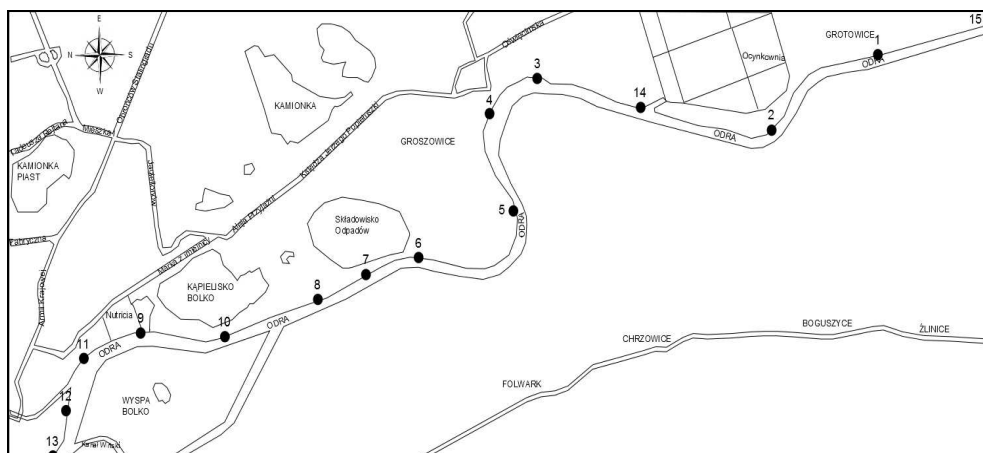
² Samodzielny Zakład Ochrony i Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Świętokrzyska 15, 25-406 Kielce, tel. 41 349 64 34, fax 41 349 64 18

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

RAF, określające przyrost stężeń metali ciężkich w badanych próbkach po okresie ekspozycji.

Materiały i metody

Biomonitoringiem objęto odcinek rzeki Odry o długości około 8,5 km, od dzielnicy Grotowice do centrum Opola. Badanie prowadzono w dniach 24-30 kwietnia 2013 r. Miejsca ekspozycji próbek glonów *Palmaria palmata* zaznaczono na mapie na rysunku 1. Miejsca oznaczono numerami zgodnie z kolejnością ekspozycji.



Rys. 1. Miejsca ekspozycji próbek glonów *Palmaria palmata*

Fig. 1. Places of the exposure of the *Palmaria palmata* alga samples

Reprezentatywne (uśrednione) próbki glonów o masie 0,5 g umieszczano w perforowanych pojemnikach polietylenowych i zanurzano w rzece na 50 minut w miejscach zaznaczonych na mapie, oddalonych od siebie o około 500 m. Próbkę zanurzano w odległości około 1 m od linii brzegowej. Jednocześnie pobierano próbki wody w celu oznaczenia temperatury, pH, twardości i konduktywności. Po ekspozycji próbki glonów przepłukiwano wodą zdemineralizowaną, suszono oraz mineralizowano w mineralizatorze mikrofalowym Speedwave Four firmy BERGHOF. Próbkę wody, w których oznaczano metale ciężkie, były przenoszone na układ filtracyjny, a następnie były zakwaszane 1 cm³ stężonego kwasu azotowego(V).

Do oznaczania metali ciężkich (Mn, Fe, Cu, Zn i Hg) wykorzystano absorpcyjny spektrometr atomowy w wersji płomieniowej (FAAS) typu iCE 3500 (seria 3000) firmy Thermo Scientific, USA. Rtęć oznaczano z wykorzystaniem analizatora rtęci AMA254 firmy Altec Ltd., CZ.

Stężenia metali naturalnie zakumulowanych w suchej masie (s.m.) glonów *Palmaria palmata* wynosiły: $c_{Mn,0} = 0,033 \pm 0,006$ mg/g s.m.; $c_{Fe,0} = 0,288 \pm 0,021$ mg/g s.m.; $c_{Cu,0} = 0,0033 \pm 0,0008$ mg/g s.m.; $c_{Zn,0} = 0,021 \pm 0,003$ mg/g s.m.; $c_{Hg,0} = 53$ ng/g s.m.

Zapewnienie i kontrola jakości

W tabeli 1 podano granice wykrywalności oraz granice oznaczalności metali ciężkich, charakteryzujące spektrometr iCE 3500 [9]. Do kalibrowania aparatu wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ).

Tabela 1

Granice wykrywalności (*IDL*) oraz granice oznaczalności (*IQL*) charakteryzujące spektrometr iCE 3500 [mg/dm³]

Table 1

The instrumental detection limits (*IDL*) and instrumental quantification limits (*IQL*) for the spectrometer iCE 3500 [mg/dm³]

Metal	<i>IDL</i>	<i>IQL</i>
Mn	0,0016	0,03
Fe	0,0043	0,06
Cu	0,0045	0,033
Zn	0,0033	0,01
Hg	<i>IQL</i> = 0,003 ng Hg w oznaczanej próbce (aparat AMA254)	

W tabeli 2 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 2

Porównanie zmierzonych i certyfikowanych wartości stężeń analitów w BCR-414 *plankton* i BCR-482 *lichen*

Table 2

Comparison of measured and certified concentrations in BCR-414 *plankton* and in BCR-482 *lichen*

Metal	BCR-414 <i>plankton</i>		AAS		Dev. ***
	Stężenie	±Niepewność	Średnia	±SD **	
	[mg/kg s.m.]				
Mn	299	12	284	13	-5,0
Fe	1,85	0,19	1,79	0,20	-3,2
Cu	29,5	1,3	28,4	1,6	-3,7
Zn	112	3	107	3	-4,5
Hg	0,28	0,02	n.d. *	n.d.	n.d.
Metal	BCR-482 <i>lichen</i>		AAS		Dev. ***
	Stężenie	±Niepewność	Średnia	±SD **	
	[mg/kg s.m.]				
Mn	33,0	0,5	31,7	0,68	-3,9
Fe	804	160	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	7,03	0,19	6,63	0,17	-5,7
Zn	100,6	2,2	95,1	2,3	-5,5
Hg	0,48	0,02	0,450	0,016	-6,3

* - nie wykryto, ** - odchylenie standardowe, *** - względna różnica pomiędzy stężeniem zmierzonym i certyfikowanym $100\% \cdot (c_z - c_c) / c_z$

Wyniki i ich analiza

W tabeli 3 zamieszczono średnie wartości parametrów fizykochemicznych wody pobranej z poszczególnych miejsc pomiarowych oraz wartość odchylenia standardowego od tych pomiarów.

Tabela 3

Wyniki pomiarów parametrów fizykochemicznych próbek wody

Table 3

The results of measurements of physicochemical parameters of the water samples

Parametr	Temperatura [°C]	pH	Konduktywność [mS]	Twardość [°dH]
Średnia	14,3	8,00	1,3	17,3
Minimum	12,7	7,88	1,2	10,0
Maksimum	18,1	8,05	1,4	20,0
±SD	1,4	0,04	0,1	3,7

W tabeli 4 podano stężenia oznaczanych metali ciężkich w próbkach wody pobranej w miejscach ekspozycji glonów.

Tabela 4

Wyniki pomiarów stężeń metali ciężkich [mg/dm³] w próbkach wody pobranej w miejscach ekspozycji glonów

Table 4

The results of measurements of concentrations of heavy metals [mg/dm³] in water samples collected in places of the exposure of algae

Parametr	Mn	Fe	Cu	Zn	Hg
Średnia	0,121	0,163	< 0,033	< 0,01	1,2 · 10 ⁻¹⁰
Minimum	0,045	0,114			1,9 · 10 ⁻¹¹
Maksimum	0,428	0,252			2,1 · 10 ⁻¹⁰
±SD	0,094	0,041			5,1 · 10 ⁻¹¹

W tabeli 5 przedstawiono stężenia oznaczanych metali ciężkich w próbkach glonów *Palmaria palmata* eksponowanych w wodach rzeki Odry.

Tabela 5

Wyniki pomiarów stężeń metali ciężkich [mg/kg s.m.] w próbkach glonów

Table 5

The measurement results of concentrations of heavy metals [mg/kg s.m.] in the algae samples

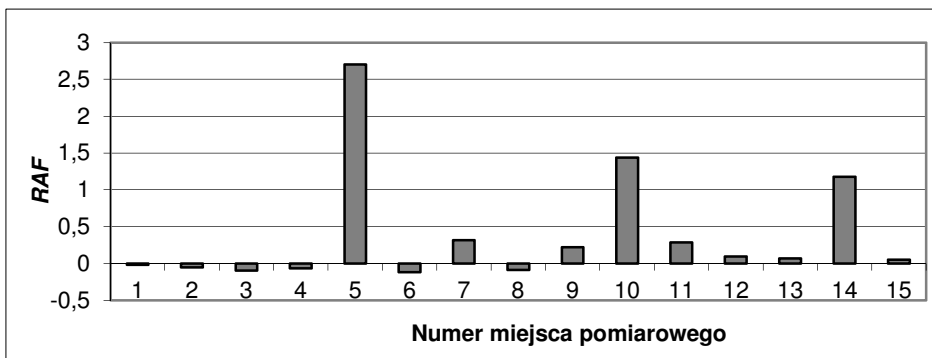
Parametr	Mn	Fe	Cu	Zn	Hg
Srednia	46,0	304	< 0,033	39,0	3,98 · 10 ⁻⁵
Minimum	29,0	193		28,0	2,43 · 10 ⁻⁵
Maksimum	122	524		61,3	7,50 · 10 ⁻⁵
±SD	26,0	82,0		7,70	1,32 · 10 ⁻⁵

W celu oceny przyrostów stężeń metali ciężkich w badanych próbkach glonów wyznaczono współczynniki akumulacji względnej RAF:

$$RAF = \frac{c_{i,1} - c_{i,0}}{c_{i,0}}$$

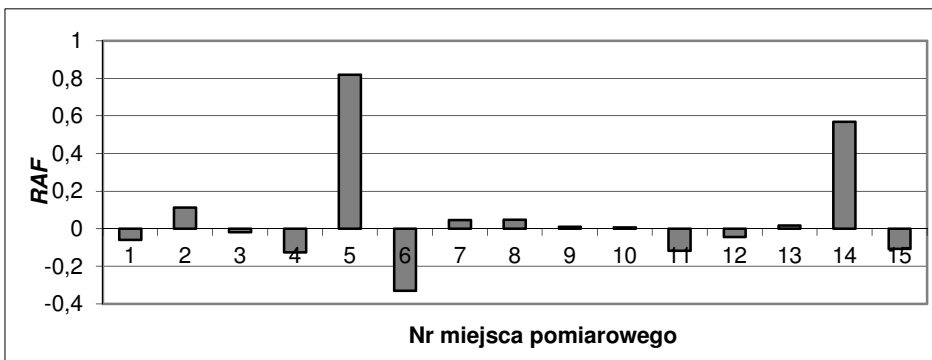
gdzie: $c_{i,1}$ - stężenie analitu po okresie ekspozycji, $c_{i,0}$ - stężenie analitu przed okresem ekspozycji [9].

Na rysunkach 2-5 przedstawiono wartości współczynników RAF wskazujących na zmiany stężeń analitów w eksponowanych glonach *Palmaria palmata*.



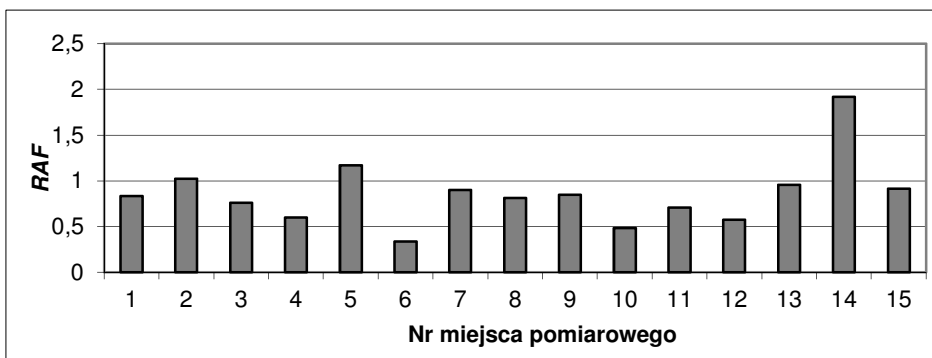
Rys. 2. Przyrosty stężeń manganu w glonach eksponowanych w wodach rzeki Odry

Fig. 2. Increase concentration of manganese in algae exposed in the waters of the Odra river



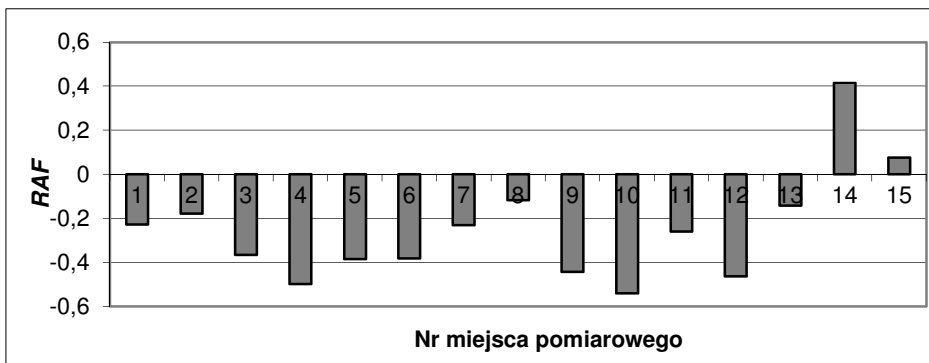
Rys. 3. Przyrosty stężeń żelaza w glonach eksponowanych w wodach rzeki Odry

Fig. 3. Increase concentration of iron in algae exposed in the waters of the Odra river



Rys. 4. Przyrosty stężeń cynku w glonach eksponowanych w wodach rzeki Odry

Fig. 4. Increase concentration of zinc in algae exposed in the waters of the Odra river



Rys. 5. Przyrosty stężeń rtęci w glonach eksponowanych w wodach rzeki Odry

Fig. 5. Increase concentration of mercury in algae exposed in the waters of the Odra river

Wyniki badań wskazują, że metodą płomieniową FAAS w wodzie można oznaczać jedynie stężenia Fe i Mn. Pozostałe metale, z wyłączeniem Hg, która jest oznaczana w aparacie AMA254 ($IQL = 0,003 \text{ ng Hg}$ w oznaczanej próbce), występują w stężeniach mniejszych od granicy oznaczalności metody.

W eksponowanych próbkach glonów morskich *Palmaria palmata* wykazano przyrosty stężeń Mn, Fe, Zn i Hg. Największe przyrosty Fe i Mn oznaczono w próbkach glonów eksponowanych w miejscach nr 5 (meander rzeki przy ul. Jana Augustyna) i nr 14 (port na osiedlu Metalchem). W próbce nr 14 stwierdzono również największe stężenia Zn i Hg. W glonach nie stwierdzono przyrostów stężeń miedzi. Duża zawartość metali w próbce eksponowanej w miejscu 14 może wynikać ze zwiększonych stężeń metali w wodzie uwalnianych wskutek ich wypłukiwania z maszyn portowych, barek i innych jednostek pływających.

Podsumowanie i wnioski

Biomonitoring staje się coraz bardziej popularną metodą służącą do oceny zanieczyszczenia różnych ekosystemów, w tym wodnych. Podstawową zaletą biomonitoringu jest tani i niewymagający specjalnego wyszkolenia sposób pobierania próbek oraz fakt, że biomonitoring akumuluje biodostępne formy zanieczyszczeń.

Celem przeprowadzonych badań była ocena możliwości wykorzystania glonów *Palmaria palmata* do biomonitoringu zanieczyszczenia wód rzeki Odry metalami ciężkimi: Mn, Fe, Cu, Zn i Hg.

Celowość tej metody wynika z braku możliwości bezpośrednich oznaczeń niektórych metali ciężkich w wodach powierzchniowych metodą FAAS. Nadal nierozpoznane pozostają czynniki wpływające na korelacje pomiędzy stężeniem analitów w wodzie i w glonach. Wyniki przedstawione na rysunkach 2-5 wskazują jednak na możliwość względnej oceny poziomu zanieczyszczenia rzeki oraz identyfikacji źródeł zanieczyszczeń, czego przykładem są znaczące przyrosty stężeń metali w próbkach nr 5 i 14.

Podziękowania

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/03/D/NZ9/00051.

Literatura

- [1] Kownacki A, Soszka H, Fleituch T, Kudelska D. River biomonitoring - problem and outline of research. W: River biomonitoring and benthic invertebrate communities. Warszawa-Kraków: Institute of Environmental Protection; 2002:7-11.
- [2] Rajfur M, Klos A, Waclawek M. Application of alga in biomonitoring of the Large Turawa Lake. Int J Environ Sci and Health. 2011;46:1401-1408. DOI: 10.1080/10934529.2011.606717.
- [3] Hédouin L, Bustamante P, Fichez R, Warnau M. The tropical brown alga *Lobophora variegata* as a bioindicator of mining contamination in the New Caledonia lagoon: A field transplantation study. Marine Environ Res. 2008;66:438-444. DOI: 10.1016/j.marenvres.2008.07.005.
- [4] Garbary DJ, Beveridge LF, Flynn AD, White KL. Population ecology of *Palmaria palmata* from harvested and non-harvested shores on Digby Neck, Nova Scotia, Canada. Algae. 2012;27(1):33-42.
- [5] Beaugeard M. Biosorption of heavy metals by red algae (*Palmaria palmata*). Canada: National Library of Canada; 2001.
- [6] Klos A, Rajfur M. Influence of hydrogen cations on kinetics and equilibria of heavy-metal sorption by algae - sorption of copper cations by the alga *Palmaria palmata*. J Appl Phycol. 2013; 25:1387-1394. DOI: 10.1007/s10811-012-9970-6.
- [7] Rajfur M, Klos A, Waclawek M. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by red algae *Palmaria palmata*: Study of the kinetics and the equilibrium of sorption. W: Pawłowski L, Dudzińska MR, Pawłowski A, editors. Environmental Engineering. London: Taylor & Francis Group; 2013, 533-540.
- [8] Instrukcja obsługi aparatu AAS iCE 3000 firmy Thermo Scientific. Warszawa: Spectro-Lab; 2013.
- [9] Klos A. Porosty w biomonitoringu środowiska. Opole: Wyd Uniwersytetu Opolskiego; 2009.

ACTIVE BIOMONITORING OF THE Odra RIVER USING *Palmaria palmata* ALGAE

¹ Chair of Biotechnology and Molecular Biology, Opole University

² Department of Environment Protection and Modelling of the Jan Kochanowski University, Kielce

Abstract: The objective of this study was an active biomonitoring of the 8.5 km section of the Odra river near Opole. The study used marine algae *Palmaria palmata*. After the exposure period, the algae were analysed using atomic absorption spectrometry (AAS) to define the concentrations of heavy metals, Mn, Fe, Cu, Zn and Hg. Metals were also determined in water samples. Designated relative accumulation factors (*RAF*) indicate a heterogeneous heavy metal contamination of the water. The largest increases in concentrations of heavy metals in exposed algae samples were determined in the harbor of the Metalchem Estate. The results also indicate a good accumulation of algae *Palmaria palmata*.

Keywords: *Palmaria palmata* algae, heavy metals, Odra river, biomonitoring, relative accumulation factors *RAF*

Justyna ZIEMIAŃSKA¹, Wojciech BARAN², Ewa ADAMEK², Andrzej SOBCZAK^{1,2}
i Ilona LIPSKA²

PROCES FOTOKATALITYCZNY Z UDZIAŁEM KATALIZATORA IMMOBILIZOWANEGO*

PHOTOCATALYTIC PROCESS WITH PARTICIPATION OF IMMOBILIZED PHOTOCATALYST

Abstrakt: Coraz większe zanieczyszczenie środowiska sprawia, że poszukiwane są skuteczne metody jego oczyszczania. W tym celu stosowane są różnorodne procesy fizykochemiczne i biologiczne. Jednym ze skutecznych sposobów degradacji szkodliwych związków jest fotokataliza, która należy do metod zaawansowanego utleniania (AOP). Dzięki tej technice dochodzi do rozkładu wielu substancji organicznych, w tym i leków w wyniku utleniania za pomocą generowanych w środowisku reakcji rodników hydroksylowych. Celem pracy było opracowanie efektywnej i zarazem taniej metody usuwania wybranych związków, wykorzystując proces fotokatalityczny. Stąd też został wykorzystany komercyjny katalizator $\text{TiO}_2\text{-P25}$, immobilizowany na włóknie szklanym. Proces prowadzony był w otwartych reaktorach, które były naświetlane promieniowaniem UV-A. Optymalizację katalizatora prowadzono na podstawie badań fotokatalitycznej dekoloryzacji barwnika Acid Orange 7. W wyniku badań została porównana kinetyka procesów prowadzonych z suspensją i z immobilizowanym katalizatorem. Immobilizacja fotokatalizatora pozwala na znaczne ograniczenie jego zużycia.

Słowa kluczowe: fotokataliza, fotokatalizator, immobilizacja

Zanieczyszczenie środowiska jest ważnym problemem we współczesnym świecie. Powszechne stosowanie antybiotyków prowadzi do wielu negatywnych skutków. Antybiotyki są używane w różnych dziedzinach medycyny i weterynarii.

Ostatnio, szczególnie w krajach wysokorozwiniętych, zwiększa się zainteresowanie przenikaniem leków do środowiska. Ma to związek z większą konsumpcją leków przez mieszkańców tych krajów oraz zwiększaniem się liczby negatywnych skutków, wynikających z ich obecności w środowisku. Istotne jest, że leki już w śladowych ilościach mogą generować lekooporność drobnoustrojów [1, 2]. Geny oporności mogą być w dalszej kolejności przenoszone między różnymi szczepami bakterii, co może być przyczyną pojawienia się drobnoustrojów chorobotwórczych w ekosystemach nienarażonych poprzednio na kontakt z lekami.

W niektórych badaniach prowadzonych w Austrii, Brazylii, Kanadzie, Chorwacji, Anglii, Niemczech, Grecji, Włoszech, Hiszpanii, Szwajcarii, Holandii i USA wykryto w środowisku wodnym ponad 80 farmaceutyków i kilka metabolitów leków [3]. Badania dowodzą, że część terapeutyków nie jest całkowicie usuwana w miejskich oczyszczalniach ścieków, co skutkuje odprowadzaniem leków do wód w postaci zanieczyszczeń [3, 4].

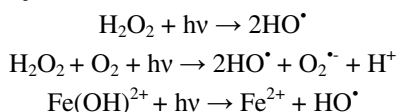
Usuwanie niebezpiecznych związków, które znajdują się w wodach powierzchniowych, jest jednym z ważnych problemów technologicznych w systemach

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

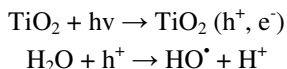
² Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec

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

oczyszczania wód. Jedną z najskuteczniejszych metod usuwania związków organicznych jest stosowanie wysokoefektywnych i wieloetapowych technologii, do których możemy zaliczyć procesy zaawansowanego utleniania (AOP - Advanced Oxidation Processes) [5, 6]. Mechanizm tych procesów polega na wykorzystaniu wysokich potencjałów rodników hydroksylowych $\text{HO}^\bullet$. Rodniki te mogą zostać wygenerowane na różne sposoby. Przykłady zostały przedstawione poniżej [7]:



Proces fotokatalizy jest jednym z przykładów AOP, w którym także mogą być generowane rodniki hydroksylowe pod wpływem promieniowania UV. Dzięki tej metodzie dochodzi do degradacji wielu niebezpiecznych zanieczyszczeń organicznych obecnych w środowisku. Fotokatalityczna degradacja polega na wykorzystaniu zdolności przetwarzania energii fotonu na energię chemiczną. Najczęściej wykorzystywanym fotokatalizatorem jest TiO_2 ze względu na jego wysoką aktywność katalityczną, niskie koszty, brak toksyczności oraz wysoką stabilność w roztworze wodnym. Na jego powierzchni w wyniku działania promieniowania UV powstają rodniki hydroksylowe [7]:



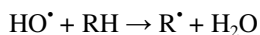
W celu zwiększenia efektywności procesu fotokatalitycznej degradacji modyfikuje się katalizator, co zwiększa jego aktywność oraz nanosi się go na różne nośniki o rozwiniętej powierzchni [5, 8].

Związkami zwiększającymi efektywność fotokatalizy z udziałem TiO_2 mogą być takie utleniacze, jak: O_3 , H_2O_2 , BrO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ i ClO_4^- . Dzięki nim dochodzi do:

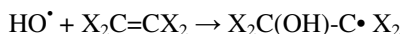
- wzrostu liczby wiązanych elektronów, co uniemożliwia proces rekombinacji wzbudzonego elektronu z dziurą elektronową,
- generowania większej ilości rodników hydroksylowych $\text{HO}^\bullet$ lub innych silnie utleniających rodników (np. $\text{BrO}_2^\bullet$), które z kolei mogą zwiększać fotodegradację zanieczyszczeń [7].

Jak już wcześniej wspomniano, rodniki hydroksylowe są generowane w procesach AOP, a więc także w procesie fotokatalizy. Rodnik hydroksylowy może reagować ze związkami organicznymi według następujących sposobów [5]:

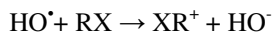
- przez odsczczenie atomu wodoru:



- przez addycję elektrofilową:

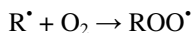


- przez przeniesienie elektronu:



Wyżej wymienione procesy mogą być przyczyną powstania rodników organicznych z niesparowanym elektronem na atomie węgla. Rodniki organiczne mogą w dalszej

kolejności ulegać reakcji z rozpuszczonym tlenem, w wyniku czego powstają rodniki nadtlennkowe [5]:



Następne etapy utleniania związku organicznego mogą być przyczyną jego całkowitej mineralizacji, co skutkuje powstaniem CO_2 , H_2O i kwasów mineralnych [5].

W zależności od tego, czy proces fotokatalizy przebiega w jednej fazie lub na granicy faz, wyróżnia się fotokatalizę homogenną i heterogenną.

Jednym ze sposobów zwiększania wykorzystania fotokatalizatora jest jego immobilizacja na różnych nośnikach. Przykładem powierzchni, na których może być наносzony katalizator, może być: powierzchnia kul, włókna szklane lub polimerowe, krzemionka, stalowe lub szklane płyty, włókna optyczne lub membrany. Materiał poddany immobilizacji powinien spełniać następujące kryteria [8]:

- powinien być transparentny dla promieniowania UV,
- chemicznie odporny,
- łatwo oddzielać się od roztworu.

Na przykład TiO_2 osadzony na włóknie szklanym znalazł wykorzystanie w procesie dezynfekcji wody. Do zalet tego sposobu immobilizacji możemy zaliczyć porowatość włókna szklanego, która chroni TiO_2 przed ścieraniem i rozpuszczaniem. W takiej postaci fotokatalizator może być wykorzystywany wielokrotnie [8].

Celem pracy było opracowanie efektywnej i zarazem taniej metody usuwania wybranych związków w oparciu o proces fotokatalityczny. W tym celu wykorzystano komercyjny katalizator TiO_2 -P25, immobilizowany na włóknie szklanym. W pracy badano wpływ stężenia TiO_2 , wpływ czasu suszenia, temperatury suszenia oraz wielokrotnego osadzania fotokatalizatora na włóknie szklanym na proces fotokatalizy Acid Orange 7. Porównywano także proces fotokatalizy z użyciem katalizatora immobilizowanego oraz katalizatora będącego w suspensji.

Materiały i metody

W pracy badano proces fotokatalizy barwnika azowego (Acid Orange 7) w obecności fotokatalizatora immobilizowanego.

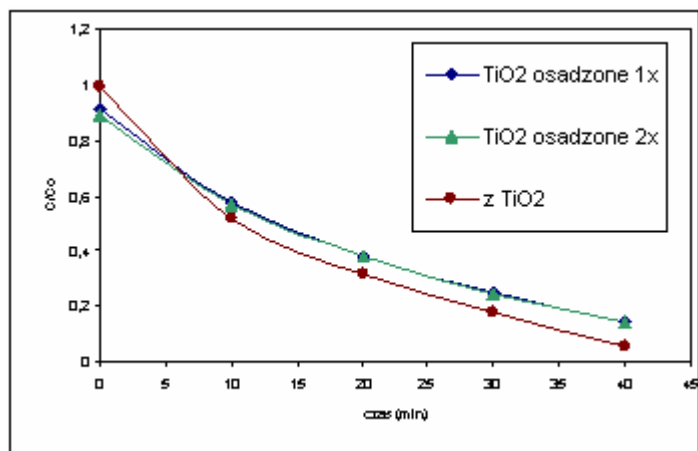
Próbki o objętości 150 cm^3 zawierające Acid Orange 7 naświetlano promieniowaniem UV-A. Naświetlanie próbek prowadzono przy swobodnym kontakcie z powietrzem atmosferycznym oraz przy ciągłym mieszaniu. Jako fotokatalizator stosowano stały TiO_2 (P25; Aeroxide), który został osadzony na krążkach włókna szklanego. Wykorzystywano różne stężenia TiO_2 w zależności od eksperymentu. Krążki włókna szklanego z osadzonym TiO_2 były suszone w cieplarni w temperaturze $50\text{--}300^\circ\text{C}$ w ciągu 2-10 h.

Próbki były pobierane przed naświetlaniem i po określonym czasie naświetlania, następnie były odwirowywane i analizowane za pomocą spektrofotometru DR 3900.

Omówienie wyników i ich analiza

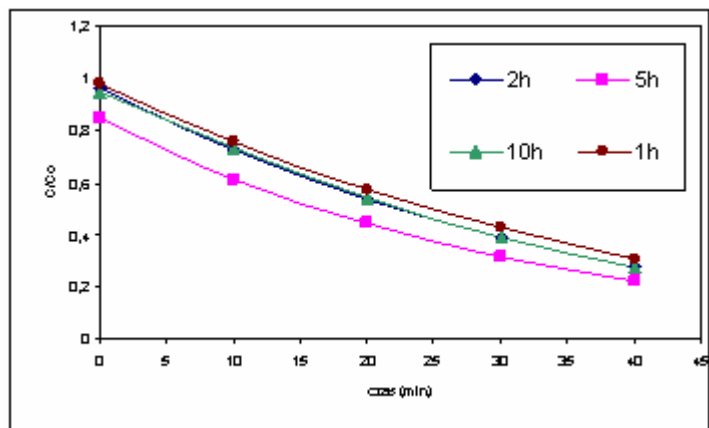
W trakcie badań wstępnych przeprowadzono ocenę fotokatalizy Acid Orange 7 z użyciem katalizatora będącego w suspensji oraz katalizatora immobilizowanego na włóknie szklanym. W tym celu wyjściowe roztwory oranżu metylowego o stężeniu

0,05 mmol/dm³ były naświetlane przez 40 minut. Próbki były pobierane po czasach: 0, 10, 20, 30, 40 min. Immobilizację przeprowadzono, osadzając katalizator jednokrotnie (1x) i dwukrotnie (2x). Dynamikę degradacji oranżu metylowego w obecności katalizatora będącego w suspensji, katalizatora immobilizowanego osadzonego jednokrotnie oraz katalizatora immobilizowanego osadzonego dwukrotnie przedstawiono na rysunku 1. Stwierdzono, że we wszystkich badanych przypadkach zachodzi proces fotokatalitycznej degradacji Acid Orange 7.



Rys. 1. Dynamika degradacji Acid Orange 7 podczas naświetlania roztworów promieniowaniem UV w obecności określonego fotokatalizatora

Fig. 1. Dynamics of Acid Orange 7 degradation during UV irradiation of solutions in the presence of a specified photocatalyst

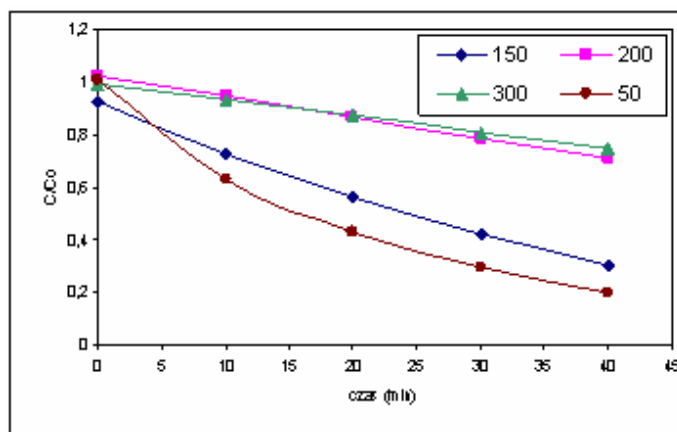


Rys. 2. Dynamika zmian stężenia Acid Orange 7 przy stosowaniu różnych czasów suszenia katalizatora immobilizowanego

Fig. 2. Dynamics of changes in the concentration of Acid Orange 7 by using different catalyst drying times

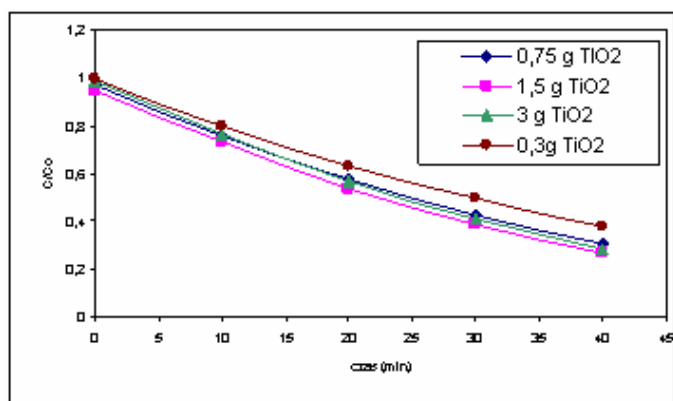
W pracy badano także wpływ czasu suszenia katalizatora immobilizowanego. Krążki włókna szklanego z osadzonym TiO_2 (1,5 g) były suszone w temperaturze 107°C w ciągu 1, 2, 5 oraz 10 h. Dynamikę zmian stężenia oranżu metylowego poddanego procesowi fotokatalizy pokazano na rysunku 2. Stwierdzono, że proces był najbardziej efektywny przy zastosowaniu katalizatora immobilizowanego, którego czas suszenia wynosił 5 h.

Kolejnym badanym parametrem była temperatura suszenia katalizatora immobilizowanego. Proces suszenia prowadzono przy następujących wartościach temperatur: 50, 150, 200, 300°C . Dynamikę degradacji Acid Orange 7 przedstawiono na rysunku 3. Najefektywniej proces fotokatalizy przebiegał z wykorzystaniem katalizatora, którego proces suszenia był prowadzony w temperaturze 50°C .



Rys. 3. Dynamika degradacji Acid Orange 7 podczas nasświetlania roztworów promieniowaniem UV w obecności określonego fotokatalizatora suszonego w różnych temperaturach

Fig. 3. Dynamics of Acid Orange 7 degradation during irradiation of solutions of the UV radiation in the presence of a particular photocatalyst dried at different temperatures



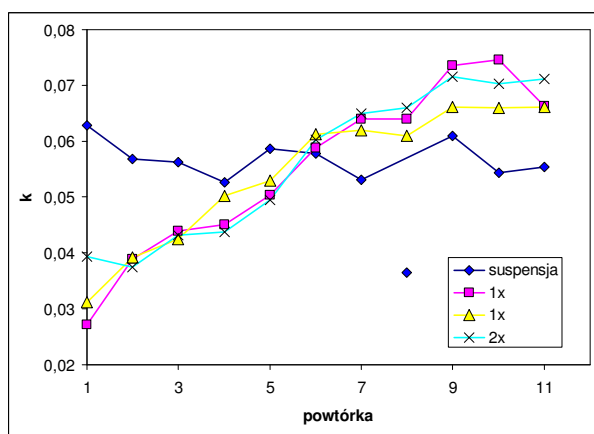
Rys. 4. Dynamika zmian stężenia Acid Orange 7 przy zastosowaniu 0,3 g, 0,75 g, 1,5 g, 3,0 g TiO_2

Fig. 4. Dynamics of changes in the concentration of Acid Orange 7 by 0.3 g, 0.75 g, 1.5 g, 3.0 g TiO_2

Jednym z czynników wpływających na proces fotokatalizy jest stężenie użytego katalizatora, dlatego też zbadano wpływ stężenia TiO_2 na efektywność degradacji Acid Orange 7. W tym celu zastosowano następujące stężenia TiO_2 : 0,3, 0,75, 1,5, 3,0 g. Dynamikę degradacji Acid Orange 7 przedstawiono na rysunku 4.

Immobilizację katalizatora stosuje się w celu zwielokrotnienia jego użycia. Dlatego zbadano proces fotokatalizy Acid Orange 7, wykorzystując te same krążki wielokrotnie. Po każdym użyciu krążki były przepłukiwane wodą destylowaną i suszone w cieplarni przez 10 h w temperaturze 107°C .

Dynamikę zmian degradacji Acid Orange 7 zobrazowano na rysunku 5. Zaobserwowano, iż stała szybkości reakcji rośnie wraz wielokrotnym używaniem tych samych krążków.



Rys. 5. Dynamika zmian degradacji Acid Orange 7 z wielokrotnym użyciem katalizatora immobilizowanego

Fig. 5. Dynamics of changes in degradation of Acid Orange 7 with repeated use of the immobilized catalyst

Wnioski

- Proces fotokatalityczny zachodzi także przy użyciu immobilizowanego komercyjnego TiO_2 .
- Proces fotokatalitycznej degradacji Acid Orange 7 przebiegał najefektywniej przy zastosowaniu czasu suszenia katalizatora immobilizowanego równego 5 h oraz temperaturze 50°C .
- Immobilizacja katalizatora pozwala na znaczne ograniczenie jego zużycia.
- Wraz z wielokrotnym wykorzystaniem tych samych krążków włókna szklanego z osadzonym TiO_2 wzrasta stała szybkości reakcji fotokatalizy.

Podziękowania

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

Literatura

- [1] Kay P, Blackwell PA, Boxall ABA. *Chemosphere*. 2005;60:497-507. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.01.028.
- [2] Baran W, Adamek E, Ziemiańska J, Sobczak A. *J Hazard Mater*. 2011;196:1-15. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.08.082.
- [3] Heberer T. *Toxicol Lett*. 2002;131:5-17. DOI: 10.1016/S0378-4274(02)00041-3.
- [4] Coetsier CM, Spinelli S, Lin L, Roig B, Touraud E. *Environ Int*. 2009;35:787-792. DOI: 10.1016/j.envint.2009.01.008.
- [5] Nakata K, Fujishima A. *J Photochem Photobiol C*. 2012;13:169-189. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001.
- [6] Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, Blanco J, Gernjak W. *Catal Today*. 2009;147:1-59. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.06.018.
- [7] Carp O, Huisman CL, Reller A. *Prog Solid State Chem*. 2004;32:33-177. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.00.
- [8] Shan AY, Ghazi TIM, Rashid SA. *Appl. Catal. A-General*. 2010;389:1-8. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.08.053.

PHOTOCATALYTIC PROCESS WITH PARTICIPATION OF IMMOBILIZED PHOTOCATALYST

¹ Institute of Occupational Medicine and Environmental Health, Sosnowiec

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

Abstract: Growing environmental pollution caused that more and more efficient methods of sewage treatment are being developed. Various physicochemical and biological processes are used to achieve that aim. Photocatalysis is one of the most efficient methods of degradation of harmful chemical compounds. It is one of the advanced oxygenation processes (AOP). Thanks to that technique most of the organic compounds, including medicines is degraded as a result of reactions of free hydroxide radicals in the environment. Target of the research was to develop effective and cost efficient method of eradication of selected chemical compounds using photocatalytic process. To achieve that aim, commercial TiO₂-P25 catalyst immobilized on fiberglass has been used. Reaction has been conducted in open reactors, which were irradiated with UV radiation. Method has been optimized as a result of studies on dye shade changes of Acid Orange 7 dye using the same method. In the result of studies, kinetics of reactions with suspended and immobilized catalyst were compared. Photocatalytic reaction with immobilization allows for lower catalyst use.

Keywords: photocatalysis, photocatalyst, immobilization

Indexes

Contents of volume 7 of „Proceedings of ECOpole”

Spisy treści tomu 7 półrocznika „Proceedings of ECOpole”

1

1. Wojciech BARAN, Ewa ADAMEK, Justyna ZIEMIAŃSKA
Andrzej MAKOWSKI and Andrzej SOBCZAK
Assessment of susceptibility of sulfonamide drugs to biodegradation
in environmental samples 13
2. Krzysztof BARBUSIŃSKI, Magdalena AMALIO-KOSEL
Barbara PIECZYKOLAN, Izabela PŁONKA and Sławomir FAJKIS
Studies of optimization of colored wastewater treatment
by Fenton's reagent (Part I) 23
3. Wojciech BIERZA, Aleksandra NADGÓRSKA-SOCHA
Elżbieta MAŁKOWSKA and Ryszard CIEPAŁ
Evaluation of the soil enzymes activity as an indicator of the impact
of anthropogenic pollution on the Norway spruce ecosystems
in the Silesian Beskid 29
4. Elżbieta BOLIGŁOWA, Katarzyna GLEŃ, Janina GOSPODAREK
and Andrzej SKOCZOWSKI
Evaluation of chemical protection effect on healthiness
of broad bean leaves and elements of yielding 37
5. Tomasz CIESIELCZUK, Czesława ROSIK-DULEWSKA
and Jacek LENARTOWICZ
Investigations of composts as a potential sorbents of aliphatic hydrocarbons 43
6. Marcin DĘBOWSKI, Magda DUDEK, Marcin ZIELIŃSKI
and Anna GRALA
Technological effectiveness of methane fermentation of prairie cordgrass
(*Spartina pectinata*) 49
7. Katarzyna GLEŃ, Elżbieta BOLIGŁOWA and Katarzyna ZNÓJ
Evaluation of manganese seed dressings effect on healthiness
of spring barley 59
8. Janina GOSPODAREK
Bioremediation of soil polluted with oil derivatives
and its effect on Coleoptera, Carabidae occurrence 67
9. Katarzyna GRATA and Małgorzata NABRDALIK
Antifungal activity of bacterial species *Bacillus* against *Alternaria* sp. 75
10. Anna IŻEWSKA, Justyna CHUDECKA, Tomasz TOMASZEWICZ
and Mariola WRÓBEL
Content of elements in soils of roadsides and characteristic
of plant species settled 81
11. Agnieszka JAGODA, Witold ŻUKOWSKI and Barbara DĄBROWSKA
Presence of caffeine in the Rudawa River and its tributaries 87

12. Anna JANICKA In-vehicle toxicity measurements: in-vitro tests as a new method of toxicological estimation of car cabin atmosphere	93
13. Bartosz KAŻMIERCZAK Modelling of discharges from storm overflows on a combined sewage system	101
14. Aleksandra KIECAK, Ewa KRET and Grzegorz MALINA Intrinsic biodegradation potentials in groundwater contaminated with tri- and tetrachloroethene in the vicinity of Nowa Deba waterworks	109
15. Andrzej KOTOWSKI and Bartosz KAŻMIERCZAK Dimensioning of the sewerage system	117
16. Artur KUBICZEK and Władysław KAMIŃSKI Ionic liquids for the extraction of n-butanol from aqueous solutions	125
17. Małgorzata MUSIALIK, Marcin M. CHRZANOWSKI, Irmina BUCZEK Enzo B. ARÉVALO-GARCIA and Barbara OSTROWSKA Elements of environmental education in the new Polish curriculum for teaching chemistry and selected chemistry textbooks at ISCED 2 and ISCED 3 level	133
18. Kamila J. NOWAK, Andrzej T. SOLECKI and Tobiasz J. SZADEJ Radiological risk of the uraniferous coal waste in the case of the landscape architecture application	143
19. Halina PAWLAK-KRUCZEK and Maciej ZAWIŚLAK CFD modeling of pulverized coal combustion in air and oxy atmosphere - NO _x and SO ₂ formation	149
20. Matúš PEŠKO and Katarína KRÁĽOVÁ Physiological response of <i>Brassica napus</i> L. plants to Cu(II) treatment	155
21. Michał RYMS, Witold M. LEWANDOWSKI Ewa KLUGMANN-RADZIEMSKA, Katarzyna JANUSZEWICZ and Krzysztof CIUNEL Methods of liquid biofuel production - the bioethanol example	163
22. Zbigniew SUCHORAB Laboratory measurements of moisture in a model red-brick wall using the surface TDR probe	171
23. Maciej ZAWIŚLAK Impact of vehicle interior geometry on chosen volatile carcinogens concentration distribution in vehicle cabin	177
24. Ewa ADAMEK, Maciej GONIEWICZ, Wojciech BARAN i Andrzej SOBCZAK Badania nad fotokatalitycznym rozkładem nikotyny	187
25. Agnieszka BARAN, Czesława JASIEWICZ i Marek TARNAWSKI Wpływ osadów dennych pobranych ze zbiornika Besko na plon i zawartość makroelementów w biomase kukurydzy	193
26. Krzysztof FRĄCZEK, Helena BIS, Jacek GRZYB, Dariusz ROPEK i Jerzy WIECZOREK Występowanie grzybów toksynotwórczych i patogennych na powierzchni nasion oraz bulw roślin rolniczych uprawianych w okolicy składowiska odpadów komunalnych	199

27. Anna FURMAŃCZUK	
Reakcja aparatu fotosyntetycznego fasoli szparagowej	
na nadmiar kobaltu w podłożu	207
28. Beata KUZIEWSKA i Stanisław KALEMBASA	
Wpływ wapnowania i dodatku osadu ściekowego	
na rozmieszczenie frakcji Zn i Cr w glebie zanieczyszczonej niklem	215
29. Elżbieta MAŁKOWSKA, Bernard PALOWSKI, Łukasz MAŁKOWSKI	
Wojciech BIERZA i Karolina SZEWCZYKOWSKA	
Przydatność wybranych organów <i>Robinia pseudoacacia</i>	
do celów bioindykacyjnych	223
30. Anna PIOTROWSKA-DŁUGOSZ, Jacek DŁUGOSZ	
Mirosław KOBIERSKI i Edward WILCZEWSKI	
Zróżnicowanie zawartości N-ogółem oraz aktywności enzymów przemian azotu	
w glebie płowej i czarnej ziemi regionu Pomorza i Kujaw	229
31. Dariusz ROPEK i Janina GOSPODAREK	
Wpływ ropopochodnych na zdolność do migracji nicienia owadobójczego	
<i>Steinernema feltiae</i>	237
32. Anetta SIWIK-ZIOMEK i Jan KOPER	
Wpływ nawożenia obornikiem i doboru roślin na zawartość siarczanów(VI)	
i aktywność arylosulfatazy w glebie płowej	241
33. Paweł SKONIECZEK, Józef KOC i Marcin DUDA	
Wpływ zbiorników retencyjnych w ochronie jezior	
przed zanieczyszczeniami wpływającymi z obszarów wiejskich	247
34. Lech SMOCZYŃSKI, Regina WARDZYŃSKA	
i Beata ZAŁĘSKA-CHRÓST	
Symulacja komputerowa procesu koagulacji zawiesiny ściekowej	253
35. Ilona Joanna ŚWITAJSKA, Sławomir SZYMCZYK i Józef KOC	
Wpływ sposobu użytkowania terenu na jakość wód gruntowych	259
36. Elwira TOMCZAK, Władysław KAMIŃSKI	
i Dominika SZCZERKOWSKA	
Zastosowanie pochodnych ułamkowych do matematycznego opisu kinetyki sorpcji	
dla układu sorbent roślinny - jony metali ciężkich	267
37. Ewa ADAMEK, Wojciech BARAN, Andrzej SOBCZAK	
i Natalia SZCZEPKA	
Wpływ soli Fe ³⁺ na fotokatalityczny rozkład substancji promieniochronnych	
w wodnej zawieszynie TiO ₂	273
38. Agnieszka BARAN i Jerzy WIECZOREK	
Ocena zagrożenia związanego z zawartością metali ciężkich w glebach	
na terenie powiatu olkuskiego (woj. małopolskie)	281
39. Łukasz BĄK, Jarosław GÓRSKI, Anna RABAJCZYK i Mirosław SZWED	
Zawartość związków metali ciężkich w osadach dennych	
zbiornika Suchedniów	287
40. Anna CHRZAN	
Zawartość wybranych metali ciężkich w glebie i faunie glebowej	295
41. Iwona DESKA i Ewa OCIEPA	
Wpływ wahań poziomu zwierciadła wody podziemnej na różnicę	
między miąższością pozorną i rzeczywistą LNAPL	303

42. Joanna DŁUGOSZ i Jarosław GAWDZIK Ocena skuteczności funkcjonowania oczyszczalni ścieków w Barczy (woj. świętokrzyskie)	311
43. Mariusz DUDZIAK i Aleksandra ZGÓRSKA Powstawanie produktów ubocznych oraz ich toksyczność w procesach utleniania wody zawierającej zearalenon	319
44. Beata FURGA, Magdalena GEMBAL, Joanna CEBULSKA Paweł MAŁAGOCKI, Jadwiga PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA i Sebastian MASZEWSKI Zastosowanie metody przesiewowej oznaczania dioksyn w sytuacjach kryzysowych	325
45. Katarzyna GÓRSKA i Mikołaj SIKORSKI Występowanie metali ciężkich w ściekach deszczowych na przykładzie zlewni miejskiej w Kielcach	333
46. Jacek GRZYB i Krzysztof FRĄCZEK Porównawcze badania bakteriologicznego zanieczyszczenia powietrza na obszarze zurbanizowanym oraz na obiektach komunalnych	343
47. Andrzej JAGUŚ, Martyna A. RZĘTAŁA, Mariusz RZĘTAŁA Ocena zanieczyszczenia osadów w zbiornikach wodnych w aspekcie użytkowania gruntów	349
48. Katarzyna M. JAROMIN-GLEŃ i Grzegorz ŁAGÓD Sprawność usuwania wybranych zanieczyszczeń ze ścieków miejskich w laboratoryjnym bioreaktorze typu SBR	357
49. Anna KRYSA i Dariusz ROPEK Patogeniczność wybranych szczepów grzyba <i>Metarhizium anisopliae</i> wobec stonki ziemniaczanej (<i>Leptinotarsa decemlineata</i>)	365
50. Grzegorz KUSZA Wybrane właściwości magnetyczne osadów dennych Jeziora Turawskiego	371
51. Ewa ŁOBOS-MOYSA Ocena stopnia zanieczyszczenia związkami organicznymi Kanału Gliwickiego i jego wybranych dopływów	377
52. Tomasz OLSZOWSKI Porównanie metod pomiaru depozycji atmosferycznej	385
53. Mariola RAJCA Usuwanie zanieczyszczeń z wód w hybrydowym reaktorze membranowym przy współdziale procesu MIEX®DOC	393
54. Lech SMOCZYŃSKI, Kamilla Teresa MUŃSKA, Marta KOSOBUECKA Bogusław PIEROŻYŃSKI, Regina WARDZYŃSKA i Beata ZAŁĘSKA-CHRÓST Destabilizacja ścieków modelowych w procesie koagulacji chemicznej	399
55. Agnieszka SOBIANOWSKA-TUREK, Włodzimierz SZCZEPANIAK Tadeusz MARCINKOWSKI i Dorota ZAMORSKA-WOJDYŁA Zawartość rtęci i kadmu w strumieniu zużytych baterii cynkowo-węglowych typ R6, standard AA	405
56. Małgorzata WIDŁAK Ocena zawartości glinu wymiennego i wybranych parametrów gleb województwa świętokrzyskiego	413

57. Jerzy WIECZOREK i Paweł ZADROŻNY Zawartość kadmu, ołowiu i cynku w glebach bielicoziemnych Tatrzańskiego Parku Narodowego	421
58. Justyna ZIEMIAŃSKA, Paulina PAPLA, Wojciech BARAN Ewa ADAMEK, Andrzej SOBCZAK i Ilona LIPSKA Proces fotokatalityczny wybranych sulfonamidów w obecności TiO_2 , FeCl_3 i $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$	427

2

59. Katarzyna BŁASZCZYK and Teresa KRZYŚKO-LUPICKA Microbial diversity of sewage sludge	461
60. Jolanta BOHDZIEWICZ, Gabriela KAMIŃSKA and Sara PESZKE Advanced treatment of municipal wastewater in nanofiltration. Effect of membranes and operating parameters on performance	467
61. Agnieszka GAŚSZCZAK, Joanna KALETA, Elżbieta SZCZYRBA Bożena JANUS and Grażyna BARTELMUS Kinetics of butyl acrylate biodegradation by selected strain of microorganisms	473
62. Piotr GODYŃ, Agnieszka DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA, Zbigniew ZIEMBIK and Andrzej KŁOS Measurements of ^{222}Rn activity in the buildings of the Opole University	479
63. Janina GOSPODAREK and Aleksandra NADGÓRSKA-SOCHA Effect of soil contamination with heavy metal mixtures on iron content in broad bean (<i>Vicia faba</i> L.) pods and seeds	485
64. Andrzej GROSICKI Influence of magnesium on the carcass retention of cadmium in rats	491
65. Kamila NOWAK Radionuclides content in selected mineral fertilizers available in Poland	497
66. Teresa RAUCKYTE-ŽAK Variability of mercury speciation forms in soil exposed to wastewater from oleochemical production	503
67. Michał RYMS, Witold M. LEWANDOWSKI, Katarzyna JANUSZEWICZ Ewa KLUGMANN-RADZIEMSKA and Krzysztof CIUNEL Methods of liquid biofuel production - the biodiesel example	511
68. Rafał SARZYŃSKI, Grażyna BARTELMUS, Agnieszka GAŚSZCZAK and Mieczysław JAROSZYŃSKI Removal of vinyl acetate from waste gases in the pilot-scale biological trickle - bed reactor	517
69. Wojciech BARAN, Ewa ADAMEK, Wojciech BRYLEWSKI i Andrzej SOBCZAK Badanie wpływu mętności na kinetykę procesu fotokatalitycznego	525

70. Agnieszka BARAN i Marek TARNAWSKI Zawartość metali ciężkich oraz toksyczność osadów dennych zbiornika w Zesławicach	531
71. Elżbieta BEZAK-MAZUR i Dagmara ADAMCZYK Wpływ czasu regeneracji na zdolności sorpcyjne węglu aktywnego WD-Extra	539
72. Anna CHRZAN Zawartość wybranych metali ciężkich w glebie i korze sosny	547
73. Michał CUPIAŁ, Anna KLIMAS, Anna SZELAĞ-SIKORA Marcin NIEMIEC i Jakub SIKORA Problem gospodarowania składnikami pokarmowymi roślin w gospodarstwach ekologicznych	553
74. Mariusz DUDZIAK i Marek GRYTA Nanofiltracja roztworów fermentacyjnych - zjawiska niekorzystne oraz czyszczenie membran	561
75. Klaudiusz GRŰBEL, Alicja MACHNICKA, Ewelina NOWICKA i Stanisław WACŁAWEK Fermentacja mezofilowo-termofilowa osadu dezintegrowanego w procesie hybrydowym	567
76. Barbara HERMAN, Robert BICZAK i Piotr RYCHTER Zmiany składu mineralnego i plonowania pora pod wpływem nawożenia azotem, fosforem i potasem	575
77. Krystyna HOFFMANN, Marta HUCULAK-MĄCZKA Adrian JUSTYNIARSKI i Maciej KANIEWSKI Ocena fizykochemiczna odpadowej ogrodniczej wełny mineralnej	587
78. Józef HOFFMANN, Marta HUCULAK-MĄCZKA, Agnieszka MATUSIAK i Radosław SZYMCZAK Badanie możliwości wykorzystania wody do ekstrakcji azotu i fosforu z odpadowej wełny mineralnej	593
79. Andrzej JAGUŚ, Janusz KOZAK i Mariusz SKRZYPIEC Występowanie metali śladowych w glebach górskich - badania w rejonie masywu Magurki Wilkowskiej	601
80. Katarzyna M. JAROMIN-GLEŃ i Grzegorz ŁAGÓD Ocena pracy laboratoryjnego reaktora typu SBR na tle założeń projektowych	609
81. Bartosz KAŻMIERCZAK Analiza krotności działania przelewów burzowych	617
82. Szymon KOBUS Środowiskowe skutki zwiększania możliwości retencyjnych w ekosystemach leśnych	627

83. Beata KONOPCZYŃSKA, Małgorzata DYPKO i Krystyna PROCHASKA Zastosowanie techniki MEUF do separacji jonów chromu(III) z modelowych roztworów wodnych chloranu(VII) chromu(III)	633
84. Małgorzata KOWALSKA Kwasy halogenooctowe - usuwanie z wody w bioreaktorze z enzymami natywnymi	641
85. Małgorzata KOWALSKA, Ewa PAWLAK i Jolanta BOHDZIEWICZ Usuwanie 2,4,6-chlorofenolu podczas ultrafiltracji z zastosowaniem membran enzymatycznych	651
86. Paweł KREMS, Małgorzata RAJFUR i Andrzej KŁOS Kinetyka sorpcji kationów miedzi(II) przez <i>Myriophyllum spitacum</i> L.	659
87. Halina MACHOWSKA Aspekty środowiskowe przy wydobywaniu gazu z łupków	667
88. Ewelina NOWICKA i Alicja MACHNICKA Higienizacja osadu nadmiernego suchym lodem	673
89. Izabela PIETKUN-GREBER, Ryszard M. JANKA Joanna LIŚKIEWICZ i Matusz ULANCZYK Zmiana właściwości elektrochemicznych stali niskowęglowych pod wpływem zaabsorbowanego wodoru	679
90. Jadwiga PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA, Szczepan MIKOŁAJCZYK Sebastian MASZEWSKI, Małgorzata WARENIK-BANY i Monika BARAN Zawartość dioksyn w rybach z wybranych polskich rzek i jezior	685
91. Mariola RAJCA Zastosowanie fotokatalitycznego reaktora membranowego do oczyszczania wód naturalnych	695
92. Iwona RYPIŃSKA i Marta BIEGAŃSKA Adsorpcja miedzi(II) i cynku(II) na modyfikowanej korze wierzby <i>Salix americana</i>	703
93. Marcin SIDORUK i Angela POTASZNIK Ocena stanu zanieczyszczenia ołowiem, cynkiem i chromem osadów dennych jeziora Sunia	713
94. Monika SPOREK Potencjał energetyczny biomasy sosny zwyczajnej (<i>Pinus sylvestris</i> L.)	721
95. Agnieszka SZEWCZYK, Andrzej KŁOS, Małgorzata RAJFUR i Krzysztof EJSZMONT Wpływ procesu eutrofizacji na zmiany składu chemicznego wód powierzchniowych	727
96. Anna SZYMONIK i Joanna LACH Obecność farmaceutyków w wodach powierzchniowych i przeznaczonych do spożycia	735

97. Małgorzata WARENIK-BANY, Jadwiga PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA
Sebastian MASZEWSKI, Szczepan MIKOŁAJCZYK, Łukasz GÓRAJ
i Joanna CEBULSKA
Dioksyny w tkankach dzików i saren odławianych
na terenie wybranych województw Polski 745
98. Sebastian WERLE i Ryszard K. WILK
Ograniczenie emisji tlenków azotu poprzez zintegrowanie układu:
reaktor zgazowania - kocioł węglowy 751
99. Maria ZIELIŃSKA, Małgorzata RAJFUR, Rafał KOZŁOWSKI
i Andrzej KŁOS
Biomonitoring aktywny rzeki Odry z wykorzystaniem glonów
Palmaria palmata 757
100. Justyna ZIEMIŃSKA, Wojciech BARAN, Ewa ADAMEK
Andrzej SOBCZAK i Ilona LIPSKA
Proces fotokatalityczny z udziałem katalizatora immobilizowanego 765

**Author index of volume 7
of „Proceedings of ECOpole”**

**Wykaz autorów publikacji
zamieszczonych w tomie 7 półrocznika
„Proceedings of ECOpole”**

Meaning of the digits in the index entries -
(no. of issue) first page, *no. of the article* (in the volume contents)

Sposób zapisu odnośników haseł -
(nr zeszytu) pierwsza strona artykułu, *nr artykułu* (w spisie treści rocznika)

ADAMCZYK Dagmara (2) 539, 71
ADAMEK Ewa (1) 13, 1, (1) 187, 24, (1) 273, 37,
(1) 427, 58, (2) 525, 69, (2) 765, 100
AMALIO-KOSEL Magdalena (1) 23, 2
ARÉVALO-GARCIA Enzo B. (1) 133, 17

BARAN Agnieszka (1) 193, 25, (1) 281, 38, (2) 531,
70

BARAN Monika (2) 685, 90
BARAN Wojciech (1) 13, 1, (1) 187, 24, (1) 273, 37,
(1) 427, 58, (2) 525, 69, (2) 765, 100
BARBUSIŃSKI Krzysztof (1) 23, 2
BARTELMUS Grażyna (2) 473, 61, (2) 517, 68
BAK Łukasz (1) 287, 39
BEZAK-MAZUR Elżbieta (2) 539, 71
BICZAK Robert (2) 575, 76
BIEGAŃSKA Marta (2) 703, 92
BIERZA Wojciech (1) 223, 29, (1) 29, 3
BIS Helena (1) 199, 26
BŁASZCZYK Katarzyna (2) 461, 59
BOHDZIEWICZ Jolanta (2) 467, 60, (2) 651, 85
BOLIGŁOWA Elżbieta (1) 37, 4, (1) 59, 7
BRYLEWSKI Wojciech (2) 525, 69
BUCZEK Irmína (1) 133, 17

CEBULSKA Joanna (1) 325, 44, (2) 745, 97
CHYZAN Anna (1) 295, 40, (2) 547, 72
CHYZANOWSKI Marcin M. (1) 133, 17
CHUDECKA Justyna (1) 81, 10
CIEPAŁ Ryszard (1) 29, 3
CIESIELCZUK Tomasz (1) 43, 5
CIUNEL Krzysztof (1) 163, 21, (2) 511, 67
CUIPAŁ Michał (2) 553, 73

DĄBROWSKA Barbara (1) 87, 11
DESKA Iwona (1) 303, 41
DĘBOWSKI Marcin (1) 49, 6
DŁUGOSZ Jacek (1) 229, 30
DŁUGOSZ Joanna (1) 311, 42
DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA Agnieszka (2) 479, 62

DUDA Marcin (1) 247, 33
DUDEK Magda (1) 49, 6
DUDZIAK Mariusz (1) 319, 43, (2) 561, 74
DYPKO Małgorzata (2) 633, 83

EJSMONT Krzysztof (2) 727, 95

FAJKIS Sławomir (1) 23, 2
FRĄCZEK Krzysztof (1) 199, 26, (1) 343, 46
FURGA Beata (1) 325, 44
FURMAŃCZUK Anna (1) 207, 27

GAWDZIK Jarosław (1) 311, 42
GAŚCZCZAK Agnieszka (2) 473, 61, (2) 517, 68
GEMBAŁ Magdalena (1) 325, 44
GLEŃ Katarzyna (1) 37, 4, (1) 59, 7
GODYŃ Piotr (2) 479, 62
GONIEWICZ Maciej (1) 187, 24
GOSPODAREK Janina (1) 237, 31, (1) 37, 4,
(1) 67, 8, (2) 485, 63
GÓRAJ Łukasz (2) 745, 97
GÓRSKA Katarzyna (1) 333, 45
GÓRSKI Jarosław (1) 287, 39
GRALA Anna (1) 49, 6
GRATA Katarzyna (1) 75, 9
GROSICKI Andrzej (2) 491, 64
GRÜBEL Klaudiusz (2) 567, 75
GRYTA Marek (2) 561, 74
GRZYB Jacek (1) 199, 26, (1) 343, 46

HERMAN Barbara (2) 575, 76
HOFFMANN Józef (2) 593, 78
HOFFMANN Krystyna (2) 587, 77
HUCULAK-MĄCZKA Marta (2) 587, 77, (2) 593, 78

IŻEWSKA Anna (1) 81, 10

JAGODA Agnieszka (1) 87, 11
JAGUŚ Andrzej (1) 349, 47, (2) 601, 79
JANICKA Anna (1) 93, 12

- JANKA Ryszard M. (2) 679, 89
 JANUS Bożena (2) 473, 61
 JANUSZEWICZ Katarzyna (1) 163, 21, (2) 511, 67
 JAROMIN-GLEŃ Katarzyna M. (1) 357, 48, (2) 609, 80
 JAROSZYŃSKI Mieczysław (2) 517, 68
 JASIEWICZ Czesława (1) 193, 25
 JUSTYNIARSKI Adrian (2) 587, 77
- KALEMBASA Stanisław (1) 215, 28
 KALETA Joanna (2) 473, 61
 KAMIŃSKA Gabriela (2) 467, 60
 KAMIŃSKI Władysław (1) 125, 16, (1) 267, 36
 KANIEWSKI Maciej (2) 587, 77
 KAŻMIERCZAK Bartosz (1) 101, 13, (1) 117, 15, (2) 617, 81
 KIECAK Aleksandra (1) 109, 14
 KLIMAS Anna (2) 553, 73
 KLUGMANN-RADZIEMSKA Ewa (1) 163, 21, (2) 511, 67
 KŁOS Andrzej (2) 479, 62, (2) 659, 86, (2) 727, 95, (2) 757, 99
 KOBIERSKI Mirosław (1) 229, 30
 KOBUS Szymon (2) 627, 82
 KOC Józef (1) 247, 33, (1) 259, 35
 KONOPCZYŃSKA Beata (2) 633, 83
 KOPER Jan (1) 241, 32
 KOSOBUECKA Marta (1) 399, 54
 KOTOWSKI Andrzej (1) 117, 15
 KOWALSKA Małgorzata (2) 641, 84, (2) 651, 85
 KOZAK Janusz (2) 601, 79
 KOZŁOWSKI Rafał (2) 757, 99
 KRÁĽOVÁ Katarína (1) 155, 20
 KREMS Paweł (2) 659, 86
 KRET Ewa (1) 109, 14
 KRYSA Anna (1) 365, 49
 KRZYŚKO-ŁUPICKA Teresa (2) 461, 59
 KUBICZEK Artur (1) 125, 16
 KUSZA Grzegorz (1) 371, 50
 KUZIEMSKA Beata (1) 215, 28
- LACH Joanna (2) 735, 96
 LENARTOWICZ Jacek (1) 43, 5
 LEWANDOWSKI Witold M. (1) 163, 21, (2) 511, 67
 LIPSKA Ilona (1) 427, 58, (2) 765, 100
 LIŚKIEWICZ Joanna (2) 679, 89
- ŁĄGÓD Grzegorz (1) 357, 48, (2) 609, 80
 ŁOBOS-MOYSA Ewa (1) 377, 51
- MACHNICKA Alicja (2) 567, 75, (2) 673, 88
 MACHOWSKA Halina (2) 667, 87
 MAKOWSKI Andrzej (1) 13, 1
 MALINA Grzegorz (1) 109, 14
 MAŁAGOCKI Paweł (1) 325, 44
 MAŁKOWSKA Elżbieta (1) 223, 29, (1) 29, 3
- MAŁKOWSKI Łukasz (1) 223, 29
 MARCINKOWSKI Tadeusz (1) 405, 55
 MASZEWSKI Sebastian (1) 325, 44, (2) 685, 90, (2) 745, 97
 MATUSIAK Agnieszka (2) 593, 78
 MIKOŁAJCZYK Szczepan (2) 685, 90, (2) 745, 97
 MUŃSKA Kamilla Teresa (1) 399, 54
 MUSIALIK Małgorzata (1) 133, 17
- NABRDALIK Małgorzata (1) 75, 9
 NADGÓRSKA-SOCHA Aleksandra (1) 29, 3, (2) 485, 63
 NIEMIEC Marcin (2) 553, 73
 NOWAK Kamila (2) 497, 65
 NOWAK Kamila J. (1) 143, 18
 NOWICKA Ewelina (2) 567, 75, (2) 673, 88
- OCIEPA Ewa (1) 303, 41
 OLSZOWSKI Tomasz (1) 385, 52
 OSTROWSKA Barbara (1) 133, 17
- PALOWSKI Bernard (1) 223, 29
 PAPLA Paulina (1) 427, 58
 PAWLAK Ewa (2) 651, 85
 PAWLAK-KRUCZEK Halina (1) 149, 19
 PEŠKO Matúš (1) 155, 20
 PESZKE Sara (2) 467, 60
 PIECZYKOLAN Barbara (1) 23, 2
 PIEROŻYŃSKI Bogusław (1) 399, 54
 PIETKUN-GREBER Izabela (2) 679, 89
 PIOTROWSKA-DŁUGOSZ Anna (1) 229, 30
 PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA Jadwiga (1) 325, 44, (2) 685, 90, (2) 745, 97
 PŁONKA Izabela (1) 23, 2
 POTASZNIK Angela (2) 713, 93
 PROCHASKA Krystyna (2) 633, 83
- RABAJCZYK Anna (1) 287, 39
 RAJCA Mariola (1) 393, 53, (2) 695, 91
 RAJFUR Małgorzata (2) 659, 86, (2) 727, 95, (2) 757, 99
 RAUCKYTE-ŽAK Teresa (2) 503, 66
 ROPEK Dariusz (1) 199, 26, (1) 237, 31, (1) 365, 49
 ROSIK-DULEWSKA Czesława (1) 43, 5
 RYCHTER Piotr (2) 575, 76
 RYMS Michał (1) 163, 21, (2) 511, 67
 RYPiŃSKA Iwona (2) 703, 92
 RZĘTAŁA Mariusz (1) 349, 47
 RZĘTAŁA Martyna A. (1) 349, 47
- SARZYŃSKI Rafał (2) 517, 68
 SIDORUK Marcin (2) 713, 93
 SIKORA Jakub (2) 553, 73
 SIKORSKI Mikołaj (1) 333, 45
 SIWIK-ZIOMEK Anetta (1) 241, 32
 SKOCZOWSKI Andrzej (1) 37, 4

-
- SKONIECZEK Paweł (1) 247, 33
 SKRZYPIEC Mariusz (2) 601, 79
 SMOCHYŃSKI Lech (1) 253, 34, (1) 399, 54
 SOBCZAK Andrzej (1) 13, 1, (1) 187, 24, (1) 273, 37, (1) 427, 58, (2) 525, 69, (2) 765, 100
 SOBIANOWSKA-TUREK Agnieszka (1) 405, 55
 SOLECKI Andrzej T. (1) 143, 18
 SPOREK Monika (2) 721, 94
 SUCHORAB Zbigniew (1) 171, 22
 SZADEJ Tobiasz J. (1) 143, 18
 SZCZEPANIAK Włodzimierz (1) 405, 55
 SZCZEPKA Natalia (1) 273, 37
 SZCZERKOWSKA Dominika (1) 267, 36
 SZCZYRBA Elżbieta (2) 473, 61
 SZELĄG-SIKORA Anna (2) 553, 73
 SZEWCZYK Agnieszka (2) 727, 95
 SZEWCZYKOWSKA Karolina (1) 223, 29
 SZWED Mirosław (1) 287, 39
 SZYMCZAK Radosław (2) 593, 78
 SZYMCZYK Sławomir (1) 259, 35
 SZYMONIK Anna (2) 735, 96
- ŚWITAJSKA Ilona Joanna (1) 259, 35
- TARNAWSKI Marek (1) 193, 25, (2) 531, 70
 TOMASZEWICZ Tomasz (1) 81, 10
 TOMCZAK Elwira (1) 267, 36
- ULAŃCZYK Matusz (2) 679, 89
- WACŁAWEK Stanisław (2) 567, 75
 WARDZYŃSKA Regina (1) 253, 34, (1) 399, 54
 WARENIK-BANY Małgorzata (2) 685, 90, (2) 745, 97
 WERLE Sebastian (2) 751, 98
 WIDŁAK Małgorzata (1) 413, 56
 WIECZOREK Jerzy (1) 199, 26, (1) 281, 38, (1) 421, 57
 WILCZEWSKI Edward (1) 229, 30
 WILK Ryszard K. (2) 751, 98
 WRÓBEL Mariola (1) 81, 10
- ZADROŻNY Paweł (1) 421, 57
 ZAŁĘSKA-CHRÓST Beata (1) 253, 34, (1) 399, 54
 ZAMORSKA-WOJDYŁA Dorota (1) 405, 55
 ZAWIŚLAK Maciej (1) 149, 19, (1) 177, 23
 ZGÓRSKA Aleksandra (1) 319, 43
 ZIELIŃSKA Maria (2) 757, 99
 ZIELIŃSKI Marcin (1) 49, 6
 ZIEMBIK Zbigniew (2) 479, 62
 ZIEMIAŃSKA Justyna (1) 13, 1, (1) 427, 58, (2) 765, 100
 ZNÓJ Katarzyna (1) 59, 7
- ŻUKOWSKI Witold (1) 87, 11

Subject index

Meaning of the digits in the index entries -
(no. of issue) first page, *no. of the article* (in the volume contents)

2,4,6-trichlorophenol (2) 651, 85

AAS (1) 385, 52

accumulation (2) 485, 63

activated carbon (2) 539, 71

activity concentration (2) 479, 62

actual thickness (1) 303, 41

adsorption (2) 703, 92

advanced oxidation processes (1) 23, 2

air purification (2) 517, 68

aliphatic hydrocarbons (1) 43, 5

Alphaguard (2) 479, 62

Alternaria sp. (1) 75, 9

anaerobic process (1) 49, 6

animal production (2) 553, 73

antifungal activity (1) 75, 9

apparent thickness (1) 303, 41

arginine deaminase activity (1) 229, 30

arylsulphatase (1) 241, 32

ash components (1) 259, 35

atmospheric air (1) 343, 46

Bacillus sp. (1) 75, 9

barley (1) 59, 7

batch culture (2) 473, 61

BCR (1) 311, 42

Bergerhoff's vessel (1) 385, 52

Besko reservoir (1) 193, 25

bioaccumulation factor (1) 155, 20

biobutanol (1) 125, 16

bioconcentration factor values (BCF) (1) 295, 40

biodegradation (1) 13, 1, (2) 473, 61, (2) 641, 84, (2) 651, 85

biodiesel (2) 511, 67

bioethanol (1) 163, 21

biofuels (1) 163, 21, (2) 511, 67

biogas (1) 49, 6, (2) 567, 75

bioindication (1) 223, 29

biomass (2) 721, 94

biomonitoring (2) 757, 99

bioremediation (1) 67, 8

biosorbents (1) 267, 36

BOD₅ (1) 377, 51

bottom deposits (2) 713, 93

bottom sediment (1) 193, 25, (2) 531, 70, (1) 287, 39, (1) 349, 47, (1) 371, 50

broad bean (1) 37, 4, (2) 485, 63

cadmium (1) 405, 55

caffeine (1) 87, 11

capillary rise (1) 171, 22

Carabidae (1) 67, 8

carcass (2) 491, 64

CFD modeling (1) 149, 19, (1) 177, 23

chemical coagulation (1) 399, 54

chemical composition of water (2) 727, 95

chemistry textbooks (1) 133, 17

chlorophyll *a* fluorescence (1) 207, 27

chromium (1) 215, 28

Clostridium perfringens (2) 673, 88

coagulant dose (1) 399, 54

coagulation (1) 253, 34

coal (1) 143, 18

coal combustion (1) 149, 19

coal-fired boiler (2) 751, 98

cobalt toxicity (1) 207, 27

COD (1) 259, 35, (1) 357, 48, (1) 377, 51, (2) 609, 80

Colorado potato beetle (1) 365, 49

combined sewage system (1) 101, 13, (2) 617, 81

community amenities (1) 343, 46

compost (1) 43, 5

content of macro- and microelements in soil (1) 81, 10

copper (2) 703, 92

copper accumulation (1) 155, 20

copper sorption (2) 659, 86

corrosion potential (2) 679, 89

crisis situations (1) 325, 44

critical micellar concentration (2) 633, 83

crop production (2) 553, 73

decrease of hydraulic capacity of membrane (2) 561, 74

degradation (1) 187, 24

delta sediments (1) 349, 47

dioxins (1) 325, 44, (2) 685, 90, (2) 745, 97

drinking water (2) 735, 96

dry ice (2) 673, 88

dust deposition (1) 385, 52

dye wastewater (1) 23, 2

dyes (2) 539, 71

EDCs (2) 467, 60

efficiency of the pollutants decrease (1) 311, 42

elements seed yielding (1) 37, 4

energy potential (2) 721, 94

environment (2) 667, 87

environmental education (1) 133, 17

enzymatic activity (1) 229, 30

enzymatic membranes (2) 651, 85

eutrophication (2) 727, 95

exchangeable aluminum (1) 413, 56

- Fe (2) 485, 63
 Fe³⁺ ions (1) 273, 37
 Fenton's reagent (1) 23, 2, (2) 539, 71
 fermentation solutions (2) 561, 74
 fertilization (1) 241, 32
 fertilization with wastewater (2) 503, 66
 fertilizer (2) 587, 77
 forest hydrology (2) 627, 82
 forest soil (2) 547, 72
 fractional composition of mercury in soil (2) 503, 66
 fractional derivatives (1) 267, 36
 free-living animals (2) 745, 97
 freshwater fish (2) 685, 90
 fungal diseases (1) 59, 7
 furans (2) 685, 90

 gamma spectrometry (1) 143, 18, (2) 497, 65
 gardening mineral wool (2) 587, 77
 groundwater (1) 259, 35, (2) 627, 82
 groundwater table (1) 303, 41
 growth kinetic (2) 473, 61
 growth rate index (1) 75, 9

 haloacetic acids (2) 641, 84
 heavy metal ions (1) 267, 36
 heavy metals (1) 29, 3, (1) 223, 29, (1) 281, 38, (1) 287, 39, (1) 295, 40, (1) 333, 45, (1) 385, 52, (1) 421, 57, (2) 485, 63, (2) 531, 70, (2) 547, 72, (2) 757, 99
 HRMS (2) 745, 97
 hybrid disintegration (2) 567, 75
 hydraulic fracturing (2) 667, 87
 hydraulic head (1) 303, 41
 hydrogen degradation (2) 679, 89
 hydrogen galvanic cell (2) 679, 89
 hydroponic cultivation (2) 593, 78

 immobilization (2) 651, 85, (2) 765, 100
 indoor measurements (1) 93, 12
 intrinsic biodegradation (1) 109, 14
 ionic liquids (1) 125, 16
 irrigation with wastewater (2) 503, 66

 kinetics of sorption (2) 659, 86
 Krakow (1) 343, 46

 lakes (2) 713, 93
 land contamination (1) 349, 47
 land use (2) 601, 79
 leaf diseases (1) 37, 4
 leaf stomatal conductance (1) 207, 27
 leek (2) 575, 76
 leguminous plants (1) 207, 27
 light soil (1) 193, 25
 liming (1) 215, 28
 lipid peroxidation (1) 155, 20

 liquid-liquid extraction (1) 125, 16
 LNAPL (1) 303, 41
 low magnetic susceptibility (1) 371, 50
 Luvisol (1) 229, 30

 macroelements (1) 193, 25
 magnesium and cadmium interaction (2) 491, 64
 maize (1) 193, 25
 mathematical modelling (1) 101, 13, (2) 617, 81
 membrane reactor (1) 393, 53, (2) 695, 91
 membrane surface cleaning (2) 561, 74
 mercury (1) 405, 55
Metarhizium anisopliae (1) 365, 49
 methane fermentation (1) 49, 6
 microbial diversity (2) 461, 59
 microbiological determination (2) 461, 59
 microorganisms (1) 343, 46
 Microtox (1) 281, 38
 MIEX[®]DOC process (1) 393, 53
 migration (1) 237, 31
 mineral fertilization (2) 575, 76
 mineral fertilizers (2) 497, 65
 mineral plants composition (2) 575, 76
 mineral soil (1) 413, 56
 mineral wool waste (2) 593, 78
 model wastewater (1) 399, 54
 moisture (2) 587, 77
 mountain areas (2) 601, 79
 municipal landfill site (1) 199, 26
 municipal sewage (1) 357, 48, (2) 609, 80
Myriophyllum spicatum L. (2) 659, 86
 nanofiltration (2) 467, 60, (2) 561, 74

 native enzymes (2) 641, 84
 natural watercourses (1) 377, 51
 necrotic bark of pine (2) 547, 72
 new core curriculum (1) 133, 17
 nickel (1) 215, 28
 nicotine (1) 187, 24
 nitrate reductase (1) 229, 30
 nitrogen (2) 587, 77
 nitrosamine (1) 187, 24
 Norway spruce (1) 29, 3
 NO_x (2) 751, 98

 Odra river (2) 757, 99
 oil derivatives (1) 67, 8, (1) 237, 31
 oleochemical production (2) 503, 66
 organic compounds (1) 377, 51
 organic farming (2) 553, 73
 organic fertilization (2) 553, 73
 organic matter (1) 413, 56
 oxidation by-products (1) 319, 43
 ozonation (1) 319, 43

- Palmaria palmata* algae (2) 757, 99
 pathogenicity (1) 365, 49
 PCBs (2) 685, 90, (2) 745, 97
 PCE (1) 109, 14
 pesticides (1) 37, 4
 pH (1) 413, 56, (2) 587, 77
 Phaeozem (1) 229, 30
 pharmaceuticals (1) 13, 1, (2) 735, 96
 phytosaprophags (1) 295, 40
 phosphorus (2) 587, 77
 photocatalysis (1) 187, 24, (1) 273, 37, (1) 319, 43, (1) 427, 58, (2) 525, 69, (2) 695, 91, (2) 765, 100
 photocatalyst (1) 427, 58, (2) 765, 100
 photodegradation (1) 273, 37
 photosynthesis (1) 207, 27
 Phytotoxkit™ (2) 531, 70
 podzolization (1) 421, 57
 potato tubers (1) 199, 26
 precooked methods (2) 659, 86
 predators (1) 295, 40
 pro-environmental attitude (1) 133, 17
 purification efficiency (1) 357, 48, (2) 609, 80

 radiation model (1) 149, 19
 radionuclides (2) 497, 65
²²²Rn (2) 479, 62
 rain model (1) 117, 15
 rain wastewater (1) 333, 45
 rapeseed (1) 155, 20
 rat (2) 491, 64
 reaction pH (1) 259, 35
 reburning (2) 751, 98
 red brick (1) 171, 22
 reduction of pollutants (1) 247, 33
 regeneration (2) 539, 71
 relative accumulation factors *RAF* (2) 757, 99
 remediation (1) 109, 14
 renewable energy (1) 49, 6
 renewable energy sources (2) 721, 94
 renewable resources (1) 125, 16
 reservoir (1) 287, 39
 reservoir basin (1) 287, 39
 response surface methodology (1) 23, 2
 retention (2) 491, 64
 retention reservoir (1) 247, 33, (1) 371, 50
 risk reduction (1) 109, 14
 roadside flora (1) 81, 10
 roadside soils (1) 81, 10
Robinia pseudoacacia (1) 223, 29
 roe deer (2) 745, 97
 salinity (1) 259, 35

Salmonella sp. (2) 673, 88
 salts of chromium(III) (2) 633, 83
 saprophags (1) 295, 40
 SBR reactors (1) 357, 48, (2) 609, 80

 Scots Pine (2) 721, 94
 screening method (1) 325, 44
 sequential extraction procedure (1) 215, 28
 sewage (1) 311, 42
 sewage sludge (1) 215, 28, (2) 461, 59
 sewage sludge gasification (2) 751, 98
 sewage treatment plant (1) 311, 42
 sewer flooding (1) 117, 15
 shale gas (2) 667, 87
 Silesian Beskid (1) 29, 3
 simulation (1) 253, 34
 soil (1) 67, 8, (1) 215, 28, (1) 281, 38
 soil acidity (1) 413, 56
 soil enzymes (1) 29, 3
 soil fauna (1) 295, 40
 soils acidification (2) 601, 79
 soils pollution (2) 601, 79
 sol (1) 253, 34
 solubility (2) 633, 83
 sorbents (1) 43, 5
 sorption (1) 43, 5
Spartina pectinata (1) 49, 6
 spatial variability (1) 229, 30
 spectrometer (2) 479, 62
 spring thaw events (1) 333, 45
 spring wheat seeds (1) 199, 26
Steinernema feltiae (1) 237, 31
 storm overflow (1) 101, 13, (2) 617, 81
 storm water management model (1) 117, 15
 Sudetes (1) 143, 18
 sulfonamides (1) 13, 1
 sulphate sulphur(VI) (1) 241, 32
 sulphonamides (1) 427, 58
 sunscreens (1) 273, 37
 surface TDR probes (1) 171, 22
 surface water (2) 727, 95, (2) 735, 96
 surplus activated sludge (2) 673, 88

 Tatra National Park (1) 421, 57
 TCE (1) 109, 14
 TDS (1) 259, 35
 technology of production (1) 163, 21, (2) 511, 67
 Teprosyn Mn (1) 59, 7
 the concentration (2) 685, 90
 TiO₂ (2) 525, 69
 TiO₂ P25 (1) 273, 37
 TOC (1) 357, 48, (1) 377, 51, (2) 609, 80
 total nitrogen (1) 229, 30, (2) 609, 80
 total phosphorus (2) 609, 80
 toxic effects (1) 319, 43
 toxicity (1) 93, 12, (2) 531, 70, (2) 735, 96
 toxins producing fungi (1) 199, 26
 trace elements (2) 713, 93
 trace metals (2) 601, 79
 trickle-bed bioreactor (2) 517, 68
 TSS (1) 357, 48, (2) 609, 80

-
- turbidity (2) 525, 69
two stage fermentation (2) 567, 75

ultrafiltration (1) 393, 53, (2) 633, 83, (2) 651, 85,
(2) 695, 91
Upper Silesian region (1) 349, 47
uranium (1) 143, 18
urbanization (1) 343, 46
urease (1) 229, 30
utilization (2) 593, 78

vaseline plates (1) 385, 52
vehicle interior (1) 93, 12, (1) 177, 23
vinyl acetate (2) 517, 68
volatile organic compounds (1) 177, 23, (1) 93, 12

wastewater treatment (2) 467, 60, (2) 525, 69
water pollution (1) 87, 11
water quality (2) 627, 82
water reservoir (1) 349, 47, (2) 627, 82
water treatment (1) 393, 53, (2) 695, 91
watercourse (1) 87, 11
wild boar (2) 745, 97
willow bark (2) 703, 92

yield (1) 193, 25, (2) 575, 76
yield of biogas (2) 567, 75

zearalenone (1) 319, 43
zinc (1) 215, 28, (2) 703, 92
zinc-carbon batteries (1) 405, 55

Indeks rzeczowy

Sposób zapisu odnośników haseł -
(nr zeszytu) pierwsza strona artykułu, *nr artykułu* (w spisie treści rocznika)

2,4,6-trichlorofenol (2) 651, 85

AAS (1) 385, 52

adsorpcja (2) 703, 92

akrylan butylu (2) 473, 61

aktywność (2) 479, 62

aktywność enzymatyczna (1) 229, 30

aktywność fungistatyczna (1) 75, 9

akumulacja (2) 485, 63

akumulacja miedzi (1) 155, 20

Alphaguard (2) 479, 62

Alternaria sp. (1) 75, 9

analiza sekwencyjna (1) 215, 28

antropopresja (2) 713, 93

arylosulfataza (1) 241, 32

azot (2) 587, 77

azot ogólny (2) 609, 80

Bacillus sp. (1) 75, 9

barwniki (2) 539, 71

baterie cynkowo-węglowe (1) 405, 55

BCR (1) 311, 42

Beskid Śląski (1) 29, 3

bielicowanie (1) 421, 57

biobutanol (1) 125, 16

biodegradacja (1) 13, 1, (2) 473, 61, (2) 641, 84,
(2) 651, 85

biodiesel (2) 511, 67

bioetanol (1) 163, 21

biogaz (1) 49, 6, (2) 567, 75

bioindykacja (1) 223, 29

biomasa (2) 721, 94

biomonitoring (2) 757, 99

biopaliwa (1) 163, 21, (2) 511, 67

bioreaktor strużkowy (2) 517, 68

bioremediacja (1) 67, 8

biosorbenty (1) 267, 36

bób (1) 37, 4, (2) 485, 63

bulwy ziemniaka (1) 199, 26

BZT₅ (1) 377, 51

Carabidae (1) 67, 8

cegła ceramiczna pełna (1) 171, 22

choroby grzybowe (1) 59, 7

choroby liści (1) 37, 4

chrom (1) 215, 28

ChZT (1) 357, 48, (1) 377, 51, (2) 609, 80

ChZT_{Cr} (1) 259, 35

ciecze jonowe (1) 125, 16

ciek (1) 87, 11

Clostridium perfringens (2) 673, 88

Computational Fluid Dynamisc (CFD) (1) 149, 19

cynk (1) 215, 28, (2) 703, 92

czarna ziemia (1) 229, 30

czyszczenie powierzchni membran (2) 561, 74

dawka koagulantu (1) 399, 54

degradacja (1) 187, 24

dezintegracja hybrydowa (2) 567, 75

dioksyny (1) 325, 44, (2) 685, 90, (2) 745, 97

drapieżce (1) 295, 40

drobnoustroje (1) 343, 46

dwustopniowa fermentacja (2) 567, 75

dzik (2) 745, 97

EDCs (2) 467, 60

edukacja prośrodowiskowa (1) 133, 17

efekt toksyczny (1) 319, 43

ekstrakcja ciecz-ciecz (1) 125, 16

elektrolityczne wodorowanie (2) 679, 89

elementy plonowania nasion (1) 37, 4

energia odnawialna (1) 49, 6

enzymy glebowe (1) 29, 3

enzymy natywne (2) 641, 84

eutrofizacja (2) 727, 95

farmaceutyki (1) 13, 1, (2) 735, 96

fauna glebowa (1) 295, 40

Fe (2) 485, 63

fermentacja metanowa (1) 49, 6

fitosaprofagi (1) 295, 40

flora przydrożna (1) 81, 10

fluorescencja chlorofilu *a* (1) 207, 27

fosfor (2) 587, 77

fosfor ogólny (2) 609, 80

fotokataliza (1) 187, 24, (1) 273, 37, (1) 319, 43,

(1) 427, 58, (2) 525, 69, (2) 695, 91, (2) 765, 100

fotokatalizator (1) 427, 58, (2) 765, 100

fotosynteza (1) 207, 27

furany (2) 685, 90

galwaniczne ogniwo wodorowe (2) 679, 89

gamma spektrometria (1) 143, 18, (2) 497, 65

gaz z łupków (2) 667, 87

gleba (1) 67, 8, (1) 215, 28, (1) 281, 38

gleba lekka (1) 193, 25

gleba mineralna (1) 413, 56

gleba płowa (1) 229, 30

gleby leśne (2) 547, 72

gleby przydrożne (1) 81, 10

glin wymienny (1) 413, 56

glony *Palmaria palmata* (2) 757, 99

- grzyby toksynotwórcze (1) 199, 26
- hodowla okresowa (2) 473, 61
- HRMS (2) 745, 97
- hydrauliczne szczelinowanie (2) 667, 87
- immobilizacja (2) 651, 85, (2) 765, 100
- indeks tempa wzrostu (1) 75, 9
- interakcja magnezu z kadmem (2) 491, 64
- jakość wód (2) 627, 82
- jęczmień (1) 59, 7
- kadm (1) 405, 55
- kanalizacja ogólnospławna (1) 101, 13, (2) 617, 81
- kinetyka sorpcji (2) 659, 86
- koagulacja (1) 253, 34
- koagulacja chemiczna (1) 399, 54
- kocioł węglowy (2) 751, 98
- kofeina (1) 87, 11
- komposty (1) 43, 5
- kora sosny (2) 547, 72
- kora wierzby (2) 703, 92
- korpus (2) 491, 64
- Kraków (1) 343, 46
- krytyczne stężenie micelarne (2) 633, 83
- kukurydza (1) 193, 25
- kwasowość gleby (1) 413, 56
- kwasy halogenoocetowe (2) 641, 84
- likwidacja zagrożenia (1) 109, 14
- LNAPL (1) 303, 41
- lotne związki organiczne (1) 93, 12, (1) 177, 23
- makroelementy (1) 193, 25
- mała retencja (2) 627, 82
- materia organiczna (1) 413, 56
- membrany enzymatyczne (2) 651, 85
- metale ciężkie (1) 29, 3, (1) 223, 29, (1) 267, 36, (1) 281, 38, (1) 287, 39, (1) 295, 40, (1) 333, 45, (1) 385, 52, (1) 421, 57, (2) 485, 63, (2) 531, 70, (2) 547, 72, (2) 713, 93, (2) 757, 99
- metale śladowe (2) 601, 79
- Metarhizium anisopliae* (1) 365, 49
- metoda powierzchni odpowiedzi (1) 23, 2
- metoda przesiewowa (1) 325, 44
- metody pogłębionego utleniania (AOPs) (1) 23, 2
- mętność (2) 525, 69
- miąższość pozorna (1) 303, 41
- miąższość rzeczywista (1) 303, 41
- Microtox (1) 281, 38
- miedź (2) 703, 92
- miernik Bergerhoffa (1) 385, 52
- migracja (1) 237, 31
- model zarządzania wodami opadowymi (1) 117, 15
- modelowanie (1) 149, 19
- modelowanie matematyczne (1) 101, 13, (2) 617, 81
- modelowanie przepływów (1) 177, 23
- Myriophyllum spicatum* L. (2) 659, 86
- nanofiltracja (2) 467, 60, (2) 561, 74
- naturalne ciekły (1) 377, 51
- nawadnianie ściekami (2) 503, 66
- nawozy (2) 587, 77
- nawozy mineralne (2) 497, 65
- nawożenie (1) 241, 32
- nawożenie mineralne (2) 575, 76
- nawożenie organiczne (2) 553, 73
- nawożenie ściekami (2) 503, 66
- nikiel (1) 215, 28
- nikotyna (1) 187, 24
- niskopolowa podatność magnetyczna (1) 371, 50
- nitroreduktaza (1) 229, 30
- nitrozoaminy (1) 187, 24
- N-ogółem (1) 229, 30
- nowa podstawa programowa (1) 133, 17
- NO_x (2) 751, 98
- obiekty komunalne (1) 343, 46
- obniżenie wydajności hydraulicznej membrany (2) 561, 74
- ocena mikrobiologiczna (2) 461, 59
- octan winylu (2) 517, 68
- oczyszczalnia ścieków (1) 311, 42
- oczyszczanie powietrza (2) 517, 68
- oczyszczanie ścieków (2) 467, 60, (2) 525, 69
- oczyszczanie wód (1) 393, 53, (2) 695, 91
- odczyn (1) 259, 35
- odczynniki Fentona (1) 23, 2
- odnawialne źródła energii (1) 125, 16, (2) 721, 94
- odpadowa węgla mineralna (2) 593, 78
- ogrodnicza węgla mineralna (2) 587, 77
- opad modelowy (1) 117, 15
- opad pyłu (1) 385, 52
- osad denny (1) 193, 25
- osad nadmierny (2) 673, 88
- osad ściekowy (1) 215, 28, (2) 461, 59
- osady deltowe (1) 349, 47
- osady denne (1) 287, 39, (1) 349, 47, (1) 371, 50, (2) 531, 70, (2) 713, 93
- OWO (1) 357, 48, (1) 377, 51, (2) 609, 80
- OXY (1) 149, 19
- ozonowanie (1) 319, 43
- patogeniczność (1) 365, 49
- PCB (2) 685, 90, (2) 745, 97
- PCE (1) 109, 14
- peroksydacja lipidów (1) 155, 20
- pestycydy (1) 37, 4
- pH (1) 413, 56, (2) 587, 77
- Phytotoxkit™ (2) 531, 70
- plon (1) 193, 25, (2) 575, 76

- płytki miernicze (1) 385, 52
 podciąganie kapilarne (1) 171, 22
 podręczniki chemiczne (1) 133, 17
 pomiary jakości powietrza wewnętrznego (1) 93, 12
 por (2) 575, 76
 postawa prośrodowiskowa (1) 133, 17
 potencjał energetyczny (2) 721, 94
 potencjał korozyjny (2) 679, 89
 powierzchniowe sondy TDR (1) 171, 22
 powietrze atmosferyczne (1) 343, 46
 poziom amonifikacji argininy (1) 229, 30
 proces MIE^x® DOC (1) 393, 53
 process beztlenowy (1) 49, 6
 produkcja oleochemiczna (2) 503, 66
 produkcja roślinna (2) 553, 73
 produkcja zwierzęca (2) 553, 73
 przelew burzowy (1) 101, 13, (2) 617, 81
 przewodność szparkowa liścia (1) 207, 27

 radiacyjny model spalania (1) 149, 19
 radionuklidy (2) 497, 65
²²²Rn (2) 479, 62
 reagent Fentona (2) 539, 71
 reaktor membranowy (1) 393, 53, (2) 695, 91
 reaktor typu SBR (1) 357, 48, (2) 609, 80
 reburning (2) 751, 98
 redukcja zanieczyszczeń (1) 247, 33
 regeneracja (2) 539, 71
 region górnośląski (1) 349, 47
 remediacja (1) 109, 14
 retencja (2) 491, 64
Robinia pseudoacacia (1) 223, 29
 rolnictwo ekologiczne (2) 553, 73
 ropopochodne (1) 67, 8, (1) 237, 31
 rośliny strączkowe (1) 207, 27
 roztwory fermentacyjne (2) 561, 74
 równania różniczkowe ułamkowe (1) 267, 36
 różnorodność mikrobiologiczna (2) 461, 59
 rtęć (1) 405, 55
 ryby słodkowodne (2) 685, 90
 rzeka Odra (2) 757, 99
 rzepak (1) 155, 20

Salmonella sp. (2) 673, 88
 samoistna biodegradacja (1) 109, 14
 saprofagi (1) 295, 40
 sarna (2) 745, 97
 siarka siarczanowa(VI) (1) 241, 32
 skład chemiczny wód (2) 727, 95
 skład frakcyjny rtęci w glebie (2) 503, 66
 skład mineralny roślin (2) 575, 76
 składniki popielne (1) 259, 35
 składowisko odpadów komunalnych (1) 199, 26
 skuteczność zmniejszania zanieczyszczeń (1) 311, 42
 sole chromu(III) (2) 633, 83
 sole Fe³⁺ (1) 273, 37

 solubilizacja (2) 633, 83
 sorbenty (1) 43, 5
 sorpcja (1) 43, 5
 sorpcja miedzi (2) 659, 86
 sosna zwyczajna (2) 721, 94
 spalanie pyłu węglowego (1) 149, 19
Sparina pectinata (1) 49, 6
 spektrometr (2) 479, 62
 spiętrzenia w lasach (2) 627, 82
 sposoby preparowania (2) 659, 86
 sprawność oczyszczania ścieków (2) 609, 80
 sprawność procesu oczyszczania ścieków (1) 357, 48
Steinernema feltiae (1) 237, 31
 stężenie (2) 685, 90
 stonka ziemniaczana (1) 365, 49
 substancje promieniochronne (1) 273, 37
 suchy lód (2) 673, 88
 Sudety (1) 143, 18
 sulfonamidy (1) 13, 1, (1) 427, 58
 symulacja (1) 253, 34
 sytuacje kryzysowe (1) 325, 44
 szczur (2) 491, 64

 ścieki (1) 311, 42
 ścieki barwne (1) 23, 2
 ścieki deszczowe (1) 333, 45
 ścieki komunalne (1) 357, 48, (2) 609, 80
 ścieki modelowe (1) 399, 54
 środowisko (2) 667, 87
 świerk pospolity (1) 29, 3

 Tatrzański Park Narodowy (1) 421, 57
 TCE (1) 109, 14
 TDS (1) 259, 35
 technologie produkcji (1) 163, 21, (2) 511, 67
 Teprosyn Mn (1) 59, 7
 tereny górskie (2) 601, 79
 TiO₂ (2) 525, 69
 TiO₂ P25 (1) 273, 37
 toksyczność (1) 93, 12, (2) 531, 70, (2) 735, 96
 toksyczność kobaltu (1) 207, 27

 uboczne produkty utleniania (1) 319, 43
 ultrafiltracja (1) 393, 53, (2) 633, 83, (2) 651, 85,
 (2) 695, 91
 uprawa hydroponiczna (2) 593, 78
 uran (1) 143, 18
 urbanizacja (1) 343, 46
 ureaza (1) 229, 30
 utylizacja (2) 593, 78
 użytkowanie ziemi (2) 601, 79

 wapnowanie (1) 215, 28
 wezbranie roztopowe (1) 333, 45
 węgiel (1) 143, 18
 węgiel aktywny (2) 539, 71

- węglowodory alifatyczne (1) 43, 5
wilgotność (2) 587, 77
wnętrze pojazdu (1) 93, 12, (1) 177, 23
woda przeznaczona do spożycia (2) 735, 96
wody gruntowe (1) 259, 35, (2) 627, 82
wody powierzchniowe (2) 727, 95, (2) 735, 96
wskaźnik bioakumulacji (1) 295, 40
współczynnik akumulacji względnej *RAF* (2) 757, 99
współczynnik bioakumulacji (1) 155, 20
wydatek biogazu (2) 567, 75
wylania z kanalizacji (1) 117, 15
wysokość hydrauliczna (1) 303, 41
- zakwaszenie gleb (2) 601, 79
zanieczyszczenia organiczne (1) 377, 51
zanieczyszczenie gleb (2) 601, 79
zanieczyszczenie gruntów (1) 349, 47
- zanieczyszczenie wody (1) 87, 11
zasolenie (1) 259, 35
zawartość makro- i mikroskładników w glebie (1) 81, 10
zawiesina ogólna (1) 357, 48, (2) 609, 80
zbiornik (1) 287, 39
zbiornik Besko (1) 193, 25
zbiornik retencyjny (1) 247, 33, (1) 371, 50
zbiornik wodny (1) 349, 47
zearalenon (1) 319, 43
zgazowanie osadów ściekowych (2) 751, 98
ziarno pszenicy jarej (1) 199, 26
zlewnia (1) 287, 39
zmienność przestrzenna (1) 229, 30
zol (1) 253, 34
zwierciadło wody podziemnej (1) 303, 41
zwierzęta wolno żyjące (2) 745, 97

Varia

CENTRAL EUROPEAN CONFERENCE ECOpole'13

Invited speakers of ECOpole'13 Conference



Miroslav ČERNÍK
(Technical University of Liberec, CZ)

*Technologies for groundwater
remediation based on application
of zero-valent iron nanoparticles*



Marina V. FRONTASYEVA
(Frank Laboratory of Neutron Physics
Joint Institute for Nuclear Research,
Dubna, RU)

*Contribution of the Joint Institute
for Nuclear Research to the
programme of the United Nations
on the study of atmospheric
deposition of heavy metals in Europe
based on moss analysis*



Władysław KAMIŃSKI
and Elwira TOMCZAK (Lodz
University of Technology, Łódź, PL)

*Low-cost sorbents applications
for water treatment*



Jacek NAMIEŚNIK,
Łukasz MARCINKOWSKI
and Adam KLOSKOWSKI (Gdansk
University of Technology, Gdańsk, PL)

*Green aspects of sample preparation
techniques for isolation of organic
analytes from environmental samples*



Eiliv STEINNES
(Norwegian University of Science and
Technology, Trondheim, NO)

*Metal contamination
of the terrestrial environment from
long-range atmospheric transport:
evidence from 35 years of research
in Norway*

SCIENTIFIC BOARD of the ECOpole'13 Conference

Witold WACŁAWEK - Opole University, Opole - Chairman
Jerzy BARTNICKI - Meteorological Institute - DNMI, Oslo-Blindern, NO
Mykhaylo BRATYCHAK - National University of Technology, Lviv, UA
Bogusław BUSZEWSKI - Nicolaus Copernicus University, Toruń
Miroslav ČERNÍK - Technical University of Liberec, Liberec, CZ
Zbigniew FIGAS - Provincial Fund of Environmental Protection
and Water Management, Opole
Andrzej GAWDZIK - Opole University, Opole
Milan KRAITR - University, Plzeň, CZ
Andrzej KULIG - Warsaw University of Technology, Warszawa
Bernd MARKERT - International Graduate School [IHI], Zittau, DE
Jacek NAMIEŚNIK - Gdansk University of Technology, Gdańsk
Łucjan PAWŁOWSKI - Lublin University of Technology, Lublin
Vasil SIMEONOV - University of Sofia, Sofia, BG
Bohumil VYBÍRAL - University of Hradec Králové, Hradec Králové, CZ
Wiesław WASIAK - Adam Mickiewicz University, Poznań
Roman ZARZYCKI - Technical University of Lodz, Łódź

ORGANIZING COMMITTEE

Maria WACŁAWEK - Opole University, Opole - Chairperson
Agnieszka DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA - Opole University, Opole
Andrzej KŁOS - Opole University, Opole
Karel KOLÁŘ - University of Hradec Králové, Hradec Králové, CZ
Jan KŘÍŽ - University of Hradec Králové, Hradec Králové, CZ
Tadeusz MAJCHERCZYK - Opole University, Opole
Małgorzata RAJFUR - Opole University, Opole
Aleksander ZAREMBA - Czestochowa University of Technology, Częstochowa
Zbigniew ZIEMBIK - Opole University, Opole

SPONSOR of the ECOpole'13 Conference

Ministry of Science and Higher Education, Warszawa

Short Conference Report

The Conference ECOpole'13 was held in 23-26 X 2013 in Hotel Ziemowit in Jarnoltowek, PL. It was the twenty second ecological conference of the series of meetings organised by the Society of Ecological Chemistry and Engineering, Opole, PL.

133 participants, including delegates representing following countries: Czech Republic, Germany, Great Britain, Norway, Poland, Russian Federation, took part in the event and presented 23 oral contributions and 124 posters.

The Abstracts of the Conference contributions were and are available on the Conference website

ecopole.uni.opole.pl

The Conference issue of the quarterly *Ecological Chemistry and Engineering S* containing among others keynote speakers papers, was distributed at the Conference Reception desk together with a CD-ROM (containing short info on Keynote Speakers, Abstracts of the Conference presentations as well as ECOpole'13 Conference Programme).

On Wednesday (23rd October 2013) at 19.00 after a brief Opening Ceremony performed by prof. Maria Waclawek Chairperson of the Organising Committee and prof. Witold Waclawek, Chairman of the Conference Scientific Board and President of the Society of Ecological Chemistry and Engineering, the participants were invited for the Guitar recital of Tadeusz Pabisiak entitled: *From Bach to Beatles*. The Programme contained works by J.S. Bach, I. Albeniz, F. Chopin, P. de Lucia, V. Gomez, E. Lecuona, N. Paganini, and also J. Lennon and P. McCartney. The audience applauded the player and claimed for encore.

The Conference Agenda was divided into 4 sections:

- SI Ecological Chemistry and Engineering
- SII Environment Friendly Production and Use of Energy
- SIII Forum of Young Scientists and Environmental Education
- SIV Health, Ecology and Agriculture.

On Thursday, 24th October 2013 at 9.00 a.m. **prof. Eiliv STEINNES** (Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, NO) initiated the First Plenary Session with the invited lecture: *Metal contamination of the terrestrial environment from long-range atmospheric transport: evidence from 35 years of research in Norway*. Then was delivered a lecture of authors **prof. Jacek NAMIEŚNIK**, **Łukasz MARCINKOWSKI** and **Adam KLOSKOWSKI** (Gdansk University of Technology, Gdańsk, PL): *Green aspects of sample preparation techniques for isolation of organic analytes from environmental samples*. During the conference the plenary lectures were also delivered by other invited lecturers: **prof. Marina V. FRONTASYEVA** (Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, RU): *Contribution of the Joint Institute for Nuclear Research to the programme of the United Nations on the study of atmospheric deposition of heavy metals in Europe based on moss analysis*, **prof. Miroslav ČERNÍK** (Technical University of Liberec, Liberec, CZ): *Technologies for groundwater remediation based on application*

of zero-valent iron nanoparticles and **prof. Władysław KAMIŃSKI** and **Elwira TOMCZAK** (Lodz University of Technology, Łódź, PL): *Low-cost sorbents applications for water treatment.*

There were also presented very interesting lectures, eg by **dr Z.A. Szydło** (Highgate School, London, UK): *The chemical theatre - education, enlightenment, entertainment* - this contribution was met with great interest of the audience, **prof. S. Fränzle** and **A. Bauer** (Internatinal School Zittau (IHI), DE): *Biomonitoring and ore prospection by means of chitin and living arthropods*, **S.V. Gorelova**, **M.V. Frontasyeva**, **A.V. Gorbunov**, **S.M. Lyapunov** and **O.I. Okina** (L.N. Tolstoy TSPU, Tula, RU): *Exotic woody shrubs which can be used for bioaccumulation of technogenic pollution in urban ecosystems of non-chernozem zone of Russia*, **E. Tomczak** and **A. Dominiak** (Lodz University of Technology, Łódź, PL): *Historical changes in the water supply system and maintenance of drinking water quality standards in the city of Lodz*, **T. Olszowski** (Opole University of Technology, Opole, PL): *Study of scavenging PM₁₀ by large-scale precipitation (frontal rainfall)* and **T. Ciesielczuk** and **C. Rosik-Dulewska** (Opole University, Opole): *Possibility of compost use as a sorbent of petroleum products in simulated conditions.*

Thursday, a day of hard work, was finished with the Poster Session. Many of the discussions started at the posters, lasted until the evening hours.

At 19.30 the Conference participants were invited for a Conference Dinner.

As usually during the ECOpole Conferences, the second day included the Session of the Young Scientists (a forum of young scientists that present and discuss local ecological problems of their countries). During the Young Scientists' and Environmental Education Poster Session 35 posters were presented.

The Scientific Board: **prof. Maria Waclawek** (Opole University, Opole, PL) - Chairperson, **prof. Marina V. Frontasyeva** (Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, RU), **prof. Stefan Fränzle** (IHI, Zittau, DE), **prof. Bohumil Vybíral** (University of Hradec Kralove, Hradec Králové, CZ) and **prof. Grzegorz Wielgosiński** (Lodz University of Technology, Łódź, PL) granted awards (sponsored by the Society of Ecological Chemistry and Engineering) for the best presentations. The awards for oral presentations were given to: **Patrycja Łechtańska**, M. Sc., Eng. (Lodz University of Technology, Łódź, PL) for the lecture: **P. Łechtańska** and **G. Wielgosiński**: *Use of ammonium sulfate as an inhibitor of dioxins synthesis in iron ore sintering process*. **Anna Szymonik**, M. Sc. (Czestochowa University of Technology, Częstochowa, PL) for the presentation: **A. Szymonik** and **J. Lach**: *Pharmaceuticals in surface and drinking water* and **Anna Kamińska**, M.Sc. (Lodz University of Technology, Łódź, PL) for the lecture: **A. Kamińska**, **M. Jędrzejczak** and **K. Wojciechowski**: *Toxicity studies of metalcomplex dyes on Daphnia pulex*.

The awards for poster presentations were given to **Edyta Kudlek**, M.Sc. (Silesian University of Technology, Gliwice) for the poster: **J. Bohdziewicz**, **E. Kudlek** and **M. Dudziak**: *Changes in toxicity of water containing selected pharmaceuticals during the photocatalytic oxidation process*, to **Agnieszka Szewczyk**, M.Sc. (Institute of Ceramics and Building Material, Opole, PL) for the poster: **A. Szewczyk**, **A. Kłos**, **M. Rajfur** and **K. Ejsmont**: *Effects of eutrophication with changes of chemical composition on surface waters* and to **Stanisław Waclawek**, M.Sc., Eng. (Technical University of Liberec, Liberec, CZ) for the poster: **S. Waclawek**, **P. Hrabák**, **M. Stuchlik**, **J. Machackova**, **L.**

Lacinová and **M. Černík** *History of Hajek site and remediation of hexachlorocyclohexanes (HCH) and chlorobenzenes (CB) contamination.*

On Saturday morning an excursion was organised to the gold mine in Złoty Stok.

Closing the conference, prof., prof. Maria and Witold Waclawek made short recapitulation. In general, ECOpole'13 was focused on monitoring of the quality of natural environment, its effects on human life, environmental education as well as application of renewable sources of energy.

They expressed gratitude to all participants for coming and taking active part in the Conference and thanked Sponsor (Ministry of Science and Higher Education, Warszawa, PL) as well as all Chairpersons of Sessions.

The organizers informed that the electronic version of the presented contributions (lecture or poster) could be published on the Conference website. They announced, that full texts of the presented papers will be published (after obtaining reviewers' positive opinions) in the successive issues of the journals *Ecological Chemistry and Engineering A* and *S* and they will be distributed to all participants. The Extended Abstracts of the presentations will be published in two subsequent issues of semi-annual *Proceedings of the ECOpole*.

At the end they invited all Colleagues to attend the ECOpole'14 Conference, which will be held in Hotel **Ziemowit in Jarnoltowek**, PL in the next October.

Maria Waclawek

SPRAWOZDANIE z Środkowoeuropejskiej Konferencji ECOpole'13

W dniach 23-26 października 2013 r. odbywała się w Jarnołtówku XXII Środkowoeuropejska Konferencja ECOpole'13, zorganizowana przez Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej (TChIE). Uczestniczyły w niej 133 osoby reprezentujące Anglię, Czechy, Niemcy, Norwegię, Polskę i Rosję, które przedstawiły 23 referaty oraz 124 postery.

Każdy z uczestników otrzymał w teczce konferencyjnej egzemplarze kwartalnika *Ecological Chemistry and Engineering S* oraz *Proceedings of ECOpole*, a także CD-ROM z krótkimi informacjami o zaproszonych wykładowcach, abstraktami wystąpień oraz programem konferencji. Abstrakty wystąpień były i są dostępne na stronie internetowej konferencji

ecopole.uni.opole.pl

Podobnie jak w latach poprzednich, konferencja ECOpole'13 była poświęcona różnym aspektom ochrony środowiska przyrodniczego. Jej obrady były zgrupowane w czterech Sekcjach:

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

W środę (23.10.2013) o godz. 19.00 konferencję otworzyli prof. Maria Waclawek (Uniwersytet Opolski) - przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego - i prof. Witold Waclawek (Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej, Opole) - przewodniczący Rady Naukowej Konferencji i prezes TChIE, a następnie odbył się recital gitarowy Tadeusza Pabisiaka pt. *Od Bacha do Beatlesów*. W programie znalazły się utwory między innymi J.S. Bacha, I. Albeniza, F. Chopina, P. de Lucia, V. Gomeza, E. Lecuona, N. Paganiniego, a także J. Lennona i P. McCartneya. Publiczność dziękowała artyście za występ hucznymi oklaskami i skutecznie domagała się bisów.

W czwartek pierwszą sesję plenarną rozpoczął **prof. Eiliv STEINNES** (Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norwegia) referatem: *Metal contamination of the terrestrial environment from long-range atmospheric transport: evidence from 35 years of research in Norway*. Następnie został wygłoszony wykład autorów **prof. Jacek NAMIEŚNIK**, **Łukasz MARCINKOWSKI** i **Adam KLOSKOWSKI** (Politechnika Gdańska, Gdańsk): *Green aspects of sample preparation techniques for isolation of organic analytes from environmental samples*. Zaproszeni wykładowcy wygłosili w czasie konferencji jeszcze trzy referaty plenarne, a mianowicie: **prof. Marina V. FRONTASYEVA** (Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Federacja Rosyjska): *Contribution of the Joint Institute for Nuclear Research to the programme of the United Nations on the study of atmospheric deposition of heavy metals in Europe based on moss analysis*, **prof. Miroslav ČERNÍK** (Technical University of Liberec, Liberec, Czechy): *Technologies for groundwater remediation based on application of zero-valent iron nanoparticles* oraz **prof. Władysław KAMIŃSKI** i **Elwira**

TOMCZAK (Politechnika Łódzka, Łódź): *Low-cost sorbents applications for water treatment.*

Ponadto bardzo interesujący referat przedstawił **dr Z.A. Szydło** (Highgate School, London, Anglia): *The chemical theatre - education, enlightenment, entertainment* Spotkał się on z dużym zainteresowaniem uczestników. Na uwagę zasługują także referaty **S. Fränze** i **A. Bauer** (Internatinal School Zittau (IHI), Niemcy): *Biomonitoring and ore prospection by means of chitin and living arthropods*, **S.V. Gorelovej**, **M.V. Frontasyevaj**, **A.V Gorbunova**, **S.M. Lyapunova** i **O.I. Okinej** (L.N. Tolstoy TSPU, Tula, Federacja Rosyjska): *Exotic woody shrubs which can be used for bioaccumulation of technogenic pollution in urban ecosystems of non-chernozem zone of Russia*, **E. Tomczak** i **A. Dominiak** (Politechnika Łódzka, Łódź): *Historical changes in the water supply system and maintenance of drinking water quality standards in the city of Lodz*, **T. Olszowskiego** (Politechnika Opolska, Opole): *Study of scavenging PM₁₀ by large-scale precipitation (frontal rainfall)* oraz **T. Ciesielczuka** i **C. Rosik-Dulewskiej** (Uniwersytet Opolski, Opole): *Possibility of compost use as a sorbent of petroleum products in simulated conditions.*

W czwartek po południu odbyła się druga z kolei Sesja Posterowa. Zaprezentowano 34 plakaty. Wiele dyskusji rozpoczętych przy plakatach kontynuowano do późnych godzin wieczornych.

O 19.30 uczestnicy konferencji zostali zaproszeni na uroczystą kolację.

W piątek po południu tradycyjnie odbywało się Forum Młodych (FM). Młodzi ekolodzy w czasie swoich wystąpień (było ich 7) poruszali i dyskutowali nad lokalnymi problemami ekologicznymi w swoich krajach. W czasie Sesji Posterowej Forum Młodych zaprezentowano 35 posterów.

Jury w składzie **prof. Maria Wacławek** (Uniwersytet Opolski, Opole) - przewodnicząca, **prof. Marina V. Frontasyeva** (Frank Laboratory of Neutron Physics Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Federacja Rosyjska), **prof. Stefan Fränze** (IHI, Zittau, Niemcy), **prof. Bohumil Vybíral** (University of Hradec Kralove, Hradec Králové, Czechy) oraz **prof. Grzegorz Wielgoński** (Politechnika Łódzka, Łódź) przyznało nagrody młodym pracownikom naukowym.

I nagrodę przyznano **mgr inż. Patrycji Łechtańskiej** (Politechnika Łódzka, Łódź) za referat: **P. Łechtańska** i **G. Wielgoński**: *Use of ammonium sulfate as an inhibitor of dioxins synthesis in iron ore sintering process.*

II nagrodę uzyskała **mgr Anna Szymonik** (Politechnika Częstochowska, Częstochowa) za prezentację ustną: **A. Szymonik** i **J. Lach**: *Pharmaceuticals in surface and drinking water.*

III nagrodę przyznano **mgr Annie Kamińskiej** (Politechnika Łódzka, Łódź) za referat: **A. Kamińska**, **M. Jędrzejczak** i **K. Wojciechowski**: *Toxicity studies of metalcomplex dyes on Daphnia pulex.*

Ponadto przyznano trzy nagrody za plakaty.

I nagrodę otrzymała **mgr Edyta Kudlek** (Politechnika Śląska, Gliwice) za plakat **J. Bohdziewicz**, **E. Kudlek** i **M. Dudziak**: *Changes in toxicity of water containing selected pharmaceuticals during the photocatalytic oxidation process.*

II nagrodę - **mgr Agnieszka Szewczyk** (*Ośrodek Inżynierii Procesowej, Materiałów Budowlanych, Opole*) za plakat **A. Szewczyk, A. Kłos, M. Rajfur i K. Ejsmont**: *Effects of eutrophication with changes of chemical composition on surface waters*.

III nagrodę uzyskał **mgr inż. Stanisław Waclawek** (*Politechnika w Libercu, Liberec, Czechy*) za plakat **S. Waclawek, P. Hrabák, M. Stuchlik, J. Machackova, L. Lacinová i M. Černík**: *History of Hajek site and remediation of hexachlorocyclohexanes (HCH) and chlorobenzenes (CB) contamination*.

W przerwach między obradami licznie odwiedzano ekspozycję książek opublikowanych przez Wydawnictwa Naukowo-Techniczne (WNT) oraz książek i czasopism wydanych przez Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej w Opolu.

W sobotę została zorganizowana wycieczka do kopalni złota w Złotym Stoku.

Na zakończenie konferencji prof. prof. Maria i Witold Waclawek podziękowali wszystkim uczestnikom za udział, a szczególnie gorąco osobom mającym wystąpienia oraz przewodniczącym obradom. Słowa gorących podziękowań zostały także skierowane do członków Komitetu Organizacyjnego konferencji za duży, wielomiesięczny wkład ich pracy oraz do Sponsora Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego od lat wspierającego organizatorów konferencji, co umożliwia m.in. obniżenie opłaty konferencyjnej młodych naukowców.

Wszyscy uczestnicy konferencji zostali zaproszeni do publikacji swoich prac. Organizatorzy poinformowali, że elektroniczna wersja prezentowanego wystąpienia (wykładu, a także posteru) może być opublikowana na stronie konferencji. Zapewnili oni, że pełne artykuły z wystąpień konferencyjnych będą sukcesywnie publikowane w *Ecological Chemistry and Engineering A* oraz *S*. Poinformowali też, że rozszerzone streszczenia ukażą się w półroczniku *Proceedings of ECOpole*.

Organizatorzy konferencji zaprosili wszystkich do udziału w dwudziestej trzeciej konferencji ECOpole. Zapowiedzieli oni, że aktywni uczestnicy Forum Młodych konferencji ECOpole'14 mogą znowu liczyć na znaczne obniżenie opłaty konferencyjnej.

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

INVITATION FOR ECOpole'14 CONFERENCE

CHEMICAL SUBSTANCES IN ENVIRONMENT



We have the honour to invite you to take part in the 23rd annual Central European Conference ECOpole'14, which will be held in 15-18 X 2014 (Wednesday-Saturday) in Hotel Ziemowit in Jarnoltowek, PL.

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

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

The Conference language is English.

Contributions to the Conference will be published as:

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

Additional information one could find on Conference website

ecopole.uni.opole.pl

The deadline for sending the Abstracts is **15th July 2014** and for the Extended Abstracts: **1st October 2014**. The actualized list (and the Abstracts) of the Conference contributions accepted for presentation by the Scientific Board, one can find (starting from **31st July 2014**) on the Conference website.

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

At the Reception Desk each participant will obtain abstracts of the Conference contributions as well as the Conference Programme recorded on electronic media (the Programme will be also published on the ECOpole'14 website).

After the ECOpole'14 Conference **it will be possible to publish electronic version of presented contributions** (oral presentations as well as posters) on this site.

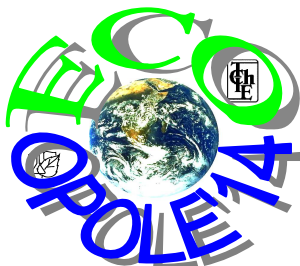
Further information is available from:

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Chairperson of the Organising Committee
of ECOpole'14 Conference
University of Opole
email: Maria.Waclawek@o2.pl
and mrajfur@o2.pl
phone +48 77 401 60 42
fax +48 77 401 60 51

Conference series

1. 1992 Monitoring'92 Opole
2. 1993 Monitoring'93 Turawa
3. 1994 Monitoring'94 Pokrzywna
4. 1995 EKO-Opole'95 Turawa
5. 1996 EKO-Opole'96 Kędzierzyn Koźle
6. 1997 EKO-Opole'97 Duszniki Zdrój
7. 1998 CEC ECOpole'98 Kędzierzyn Koźle
8. 1999 CEC ECOpole'99 Duszniki Zdrój
9. 2000 CEC ECOpole 2000 Duszniki Zdrój
10. 2001 CEC ECOpole'01 Duszniki Zdrój
11. 2002 CEC ECOpole'02 Duszniki Zdrój
12. 2003 CEC ECOpole'03 Duszniki Zdrój
13. 2004 CEC ECOpole'04 Duszniki Zdrój
14. 2005 CEC ECOpole'05 Duszniki Zdrój
15. 2006 CEC ECOpole'06 Duszniki Zdrój
16. 2007 CEC ECOpole'07 Duszniki Zdrój
17. 2008 CEC ECOpole'08 Piechowice
18. 2009 CEC ECOpole'09 Piechowice
19. 2010 CEC ECOpole'10 Piechowice
20. 2011 CEC ECOpole'11 Zakopane
21. 2012 CEC ECOpole'12 Zakopane
22. 2013 CEC ECOpole'13 Jarnołtówek

**ZAPRASZAMY
DO UDZIAŁU W ŚRODKOWOEUROPEJSKIEJ KONFERENCJI**



**SUBSTANCJE CHEMICZNE W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM
w dniach 15-18 X 2014 w hotelu Ziemowit w Jarnołtówku**

Będzie to **dwudziesta trzecia z rzędu** konferencja poświęcona badaniom podstawowym oraz działaniom praktycznym dotycząca różnych aspektów ochrony środowiska przyrodniczego. Doroczne konferencje ECOpole mają charakter międzynarodowy i za takie są uznane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Obrady konferencji ECOpole'14 będą zgrupowane w czterech Sekcjach:

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

Materiały konferencyjne będą opublikowane w postaci:

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

Termin nadsyłania angielskiego i polskiego streszczenia o objętości 0,5-1,0 strony (wersja cyfrowa) planowanych wystąpień upływa w dniu 15 lipca 2014 r. Lista prac zakwalifikowanych przez Radę Naukową Konferencji do prezentacji będzie sukcesywnie publikowana od 31 lipca 2014 r. na tej stronie. Aby praca (dotyczy to także streszczenia, które powinno mieć tytuł w językach polskim i angielskim, słowa kluczowe w obydwu językach) przedstawiona w czasie konferencji mogła być opublikowana, jej tekst winien być przygotowany zgodnie z wymaganiami stawianymi artykułom drukowanym w czasopismach *Ecological Chemistry and Engineering* ser. A oraz S, które są dostępne w wielu bibliotekach naukowych w Polsce i zagranicą. Zalecenia te są również umieszczone na stronie internetowej Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej

tchie.uni.opole.pl

Po konferencji zostaną wydane 5-8-stronicowe rozszerzone streszczenia wystąpień w półroczniku *Proceedings of ECOpole*. Artykuły te winny być przesłane do **1 października 2014** r. Wszystkie nadsyłane prace podlegają zwykłej procedurze recenzyjnej.

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

ecopole.uni.opole.pl

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

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego
Konferencji ECOpole'14

Wszelkie uwagi i zapytania można kierować na adres:
Maria.Waclawek@o2.pl lub mrajfur@o2.pl
tel. 77 401 60 42
fax 77 401 60 51

GUIDE FOR AUTHORS ON SUBMISSION OF MANUSCRIPTS

A digital version of the Manuscript addressed:

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

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

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

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

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

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

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

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

Generally, a standard scientific paper is divided into:

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

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

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

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

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

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

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

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

References cited chronologically should follow the examples given below:

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

Please remember that every sign in the references counts.

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

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

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

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

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

ZALECENIA DOTYCZĄCE PRZYGOTOWANIA MANUSKRYPTÓW

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Literaturę prosimy zamieszczać wg poniższych przykładów:

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

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

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

ACKNOWLEDGEMENT OF REVIEWERS

PODZIĘKOWANIA DLA RECENZENTÓW

We would like to express our gratitude to the following Reviewers
who helped in the peer-review
process of the papers considered for publication in the journal *Proceedings of ECOpole*

Jerzy BARTNICKI
Michael BRATYCHAK
Witold BROSTOW
Dragan DJORDJEVIC
Agnieszka DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA
Agata FARGASOVA
Stefan FRAENZLE
Hartmut FRANK
Marina V. FRONTASYEVA
Stanisław GAJDA
Dimitrios A. GEORGAKELLOS
Gyorgy HELTAI
Lidmila HYŠPLEROVÁ
Marek JÓŹWIAK
Władysław KAMIŃSKI
Stanisław KALEMBASA
Milan KRAITR
Katarina KRAĽOVÁ
Jan KŘÍŽ
Jozef LEHOTAY
Elena MAESTRI

Tadeusz MAJCHERCZYK
Michał MAŁACHOWSKI
Elena MASAROVICHOVÁ
Małgorzata RAJFUR
Tadeusz RODZIEWICZ
Krzysztof J. RUDZIŃSKI
Manfred SAGER
František ŠERŠEŇ
Petr ŠKARPA
Jerzy SKRZYPSKI
Roman SLAVÍK
Andrzej SOLECKI
Eiliv STEINNES
Anca STOICA
Elwira TOMCZAK
Bohumil VYBÍRAL
Maria WACŁAWEK
Witold WACŁAWEK
Barbara WIŚNIEWSKA-KIELIAN
Roman ZARZYCKI
Aleksander ZAREMBA

Editorial Board

PRZYGOTOWANIE DO DRUKU

Zdzisława Tasarz

Lucyna Żyła

SKŁAD KOMPUTEROWY

Aleksander Zaremba

PROJEKT OKŁADKI

Marcin Smuda

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