

Artykuły

Papers

Józef Piotr ANTONOWICZ¹

DOBOWE FLUKTUACJE SUBSTANCJI BIOGENICZNYCH I CHLOROFILU W EKOTONIE: HYDROSFERA - ATMOSFERA JEZIORA LOBELIOWEGO

DAILY FLUCTUATIONS OF NUTRIENTS AND CHLOROPHYLL OCCURRENCE IN THE ECOTONE HYDROSPHERE - ATMOSPHERE OF A LOBELIA LAKE

Abstrakt: Wykonano cykl badań dobowych określających dobową dynamikę stężenia wybranych rozpuszczalnych związków biogenych, takich jak: fosfor fosforanowy, azot amonowy i azot azotanowy oraz ilości chlorofilu *a*. Próbki wody pozyskano z ekotonu mikrowarstwy powierzchniowej oraz z warstwy wody podpowierzchniowej z jeziora lobeliowego. Próbki pobierano w cyklu czterogodzinnym przez okres trzech dni. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że badane parametry zmieniają swoje stężenie w sposób cykliczny. Dynamika stężenia chlorofilu *a* wskazuje na transport fitoneustonów między mikrowarstwą powierzchniową i niżej położonymi warstwami wody.

Słowa kluczowe: mikrowarstwa powierzchniowa, dobowa zmienność stężenia, chlorofil *a*, fitoneuston

Mikrowarstwa powierzchniowa jest cienką warstwą o grubości do kilkuset mikrometrów występującą na styku powierzchni wody i atmosfery [1]. Warstwa ta reprezentuje znikomą część wodnego środowiska. Tworzy się ona na powierzchni wszystkich ekosystemów wodnych. Ta powierzchniowa mikrowarstwa zbiorników wodnych jest środowiskiem szczególnym pod względem chemicznym i fizycznym, zupełnie różnym od wody podpowierzchniowej. Ma ona zdolność do gromadzenia substancji chemicznych w większych ilościach w porównaniu do niższych partii wody. Właściwość ta wynika m.in. z procesów transportu na granicy hydrosfery - atmosfery oraz transportu w obrębie samej mikrowarstwy powierzchniowej [2, 3]. Celem prezentowanej pracy jest przedstawienie transportu substancji biogenych oraz chlorofilu *a* między wodą podpowierzchniową a mikrowarstwą podpowierzchniową.

Materiały i metody

Obiektem badań jest jezioro Gubisz usytuowane w pobliżu miasta Bytów na Pomorzu. Próbki mikrowarstwy powierzchniowej wody (SML) pobierane były techniką siatki Garretta [4]. Metoda ta polega na zanurzaniu w wodzie i następnie powolnym ruchem wyjmowaniu z niej próbnika. Podczas wyciągania przylega do niej ostatnia warstwa wody, przez jaką ona przechodzi. Warstwę tę zbiera się do pojemnika. Z danych literaturowych wynika, że specyfika materiału, z którego jest wykonana siatka Garretta, umożliwia pobranie warstwy o grubościach $242 \mu\text{m} \pm 40$. Jako drugą warstwę pobierano próbki wody z głębokości około 15 cm (SUB). Próbki wody pobierano w odstępach czterogodzinnych przez okres dwóch dobowych w 2007 roku.

¹ Zakład Chemii Środowiskowej, Akademia Pomorska w Słupsku, ul. K. Arciszewskiego 22b, 76-200 Słupsk, tel. 59 840 53 86, email: antonowicz@apsl.edu.pl

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'11, Zakopane, 13-15.10.2011

Analiza chemiczna i statystyczna

Stężenie wapnia i magnezu oznaczano metodą kompleksometryczną. Oznaczenia związków azotu i fosforu wykonano technikami spektrofotometrycznymi: N-NH₄ metodą bezpośredniej nessleryzacji, P-PO₄ z kwasem askorbinowym, natomiast N-NO₃ metodą z salicylanem sodu [5]. Stężenie chlorofilu *a* oznaczono spektrofotometrycznie metodą Jeffery'a i Humphrey'a [6].

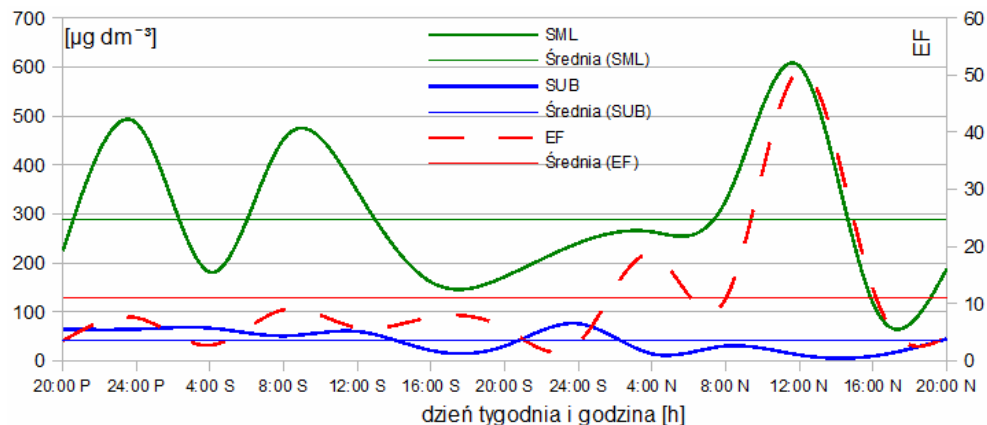
W celu porównania dwóch badanych środowisk: wody z mikrowarstwy powierzchniowej i wody podpowierzchniowej użyto współczynników wzbogacenia (*EF*), które obliczano z poniższego wzoru:

$$EF = C_M/C_P$$

gdzie: C_M - stężenie analizowanego składnika w odpowiedniej mikrowarstwie powierzchniowej, C_P - stężenie tego samego składnika w wodzie podpowierzchniowej.

Omówienie wyników i dyskusja

Prezentowane badania dostarczają informacji o przebiegu zmian w krótkich odstępach czasu. Podobne prace były już opisane m.in. w środowisku morskim w Zatoce Gdańskiej przez Falkowską [7, 8] oraz Magulskiego i in. [9], jak również w jeziorach przybrzeżnych Gardno [10] i Dołgie Wielkie [11], a także w stawach [12]. Analizując zgromadzone dane w tych pracach, zauważyć można powtarzającą się właściwość fluktuacji czasowych stężenia analizowanych składników. Fluktuacje te wykazują często charakter cykliczny.



Rys. 1. Zmienność dobową stężenia fosforu fosforanowego [$\mu\text{g dm}^{-3}$] w mikrowarstwie powierzchniowej oraz w wodzie podpowierzchniowej w jeziorze Gubisz. Linia przerywaną zaznaczono współczynniki wzbogacenia

Fig. 1. Daily concentration change of phosphorus [$\mu\text{g dm}^{-3}$] in the surface microlayer and subsurface water of lake Gubisz. The dotted line indicates the enrichment factors

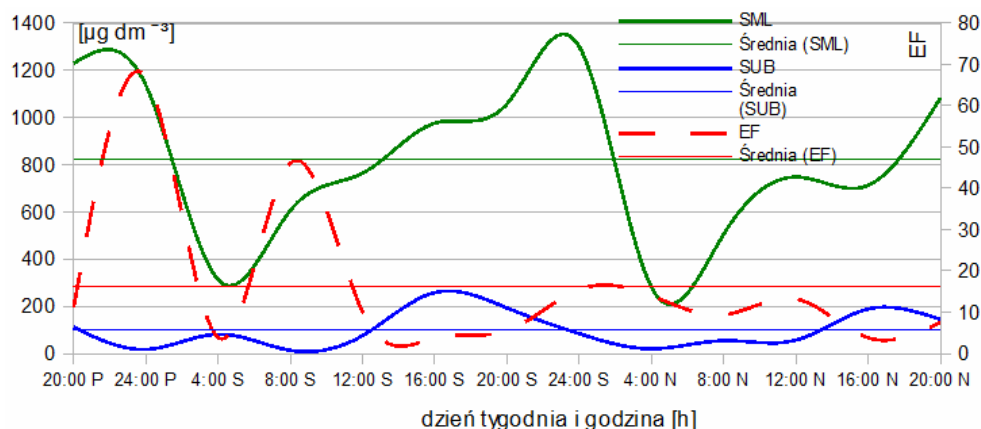
Średnie stężenie P-PO₄ w mikrowarstwie powierzchniowej wynosiło 289,22 $\mu\text{g dm}^{-3}$, natomiast w toni wodnej stężenie to było średnio siedmiokrotnie mniejsze 41,81 $\mu\text{g dm}^{-3}$ (rys. 1). Tak znaczna różnica w stężeniu P-PO₄ między ekotonem mikrowarstwy

powierzchniowej wody a tonią wodną wskazuje na silne wzbogacanie tej interfazy. Uzyskane współczynniki wzbogacenia wynosiły od 2,78 aż do 50,78, uzyskując wartość średnią na wysokości 10,91. Otrzymane wartości należą do bardzo wysokich. Przykładowo, w sąsiadującym jeziorze Gardno uzyskano podczas dobowego doświadczenia współczynnik 1,27 dla fosforanów [10].

Dobowe fluktuacje stężenia $P-PO_4$ zmieniały się w następujący sposób: Stężenia rozpuszczonych fosforanów w mikrowarstwie powierzchniowej o godzinie 20 wykazywały trzykrotnie w ciągu kolejnych dób zbliżoną wartość stężenia (około $200 \mu g dm^{-3}$). W godzinach rannych obserwowano wzrost stężenia fosforanów, po którym następował spadek stężenia o godzinie 16. Natomiast w warstwie wody podpowierzchniowej widoczne są powtarzające się wartości minimalne o godzinie 16.

Rysunek 2 ilustruje fluktuacje stężenia $N-NH_4$ podczas analizowanego doświadczenia dobowego. Średnie stężenie $N-NH_4$ w mikrowarstwie powierzchniowej wynosiło $825,22 \mu g dm^{-3}$, natomiast w toni wodnej stężenie to było 8,2 razy mniejsze - $99,69 \mu g dm^{-3}$. Podobnie jak wyżej omawiany składnik, również azot amonowy wykazywał znaczące silne wzbogacanie mikrowarstwy powierzchniowej w ten składnik. Uzyskane współczynniki wzbogacenia wynosiły od 3,78 aż do 66,88, a ich wartość średnia była na poziomie 16,88. Uzyskane wartości EF należą do wysokich.

Przykładowo, w stawie badanym przez Makiego i Remsenena [12] współczynnik ten wynosił od 1,1 do 3,8, w odległym o około 50 km od badanego obiektu jeziorze Gardno współczynnik ten wyniósł 1,27 [10], natomiast w jeziorze Dołgie Wielkie współczynnik ten wyniósł 1,03 [11].



Rys. 2. Zmienność dobowa stężenia azotu amonowego [$\mu g dm^{-3}$] w mikrowarstwie powierzchniowej oraz w wodzie podpowierzchniowej w jeziorze Gubisz. Linia przerywaną zaznaczono współczynniki wzbogacenia

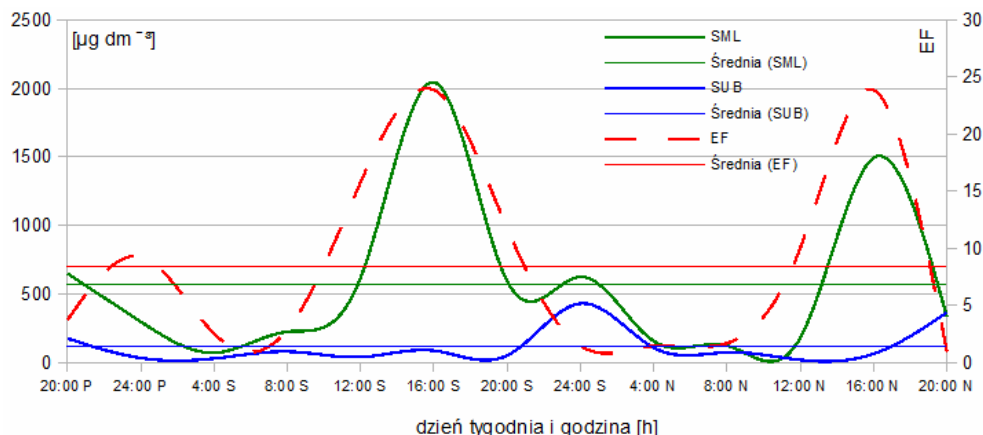
Fig. 2. Daily concentration change of ammonium nitrogen [$\mu g dm^{-3}$] in the surface microlayer and subsurface water of lake Gubisz. The dotted line indicates the enrichment factors

Stężenie rozpuszczonych związków amonowych za każdym razem wzrastało w ekotonie mikrowarstwy powierzchniowej od godziny 4 (wartość minimalna) nad ranem

aż do północy, osiągając maksimum. W warstwie SUB natomiast obserwuje się powtarzającą się wartość maksymalną około godziny 16. Analizując linię symbolizującą czasowe współczynniki wzbogacenia, zauważyć można wzbogacanie mikrowarstwy powierzchniowej w N-NH_4 o północy, po której następuje transport tego składnika z mikrowarstwy powierzchniowej do warstwy wody podpowierzchniowej i po kilku godzinach ponowne wzbogacenie SML (rys. 2).

W podobnym doświadczeniu prowadzonym na jeziorze Dołgie Wielkie obserwowano również występowanie wzrostu stężenia N-NH_4 w mikrowarstwie powierzchniowej od godziny 20 do około północy [11]. Na jeziorze Dołgie Wielkie były prowadzone w cyklu godzinnym i tak częste pobieranie próbek wykazało dodatkowe fluktuacje stężenia, oscylujące wokół trendów stężenia. Nad ranem, około godziny 3, natomiast zaobserwowano podobnie jak w jeziorze Gubisz minimalną koncentrację N-NH_4 w warstwie SML.

Średnie stężenie N-NO_3 w mikrowarstwie powierzchniowej wynosiło $569,62 \mu\text{g dm}^{-3}$, natomiast w toni wodnej stężenie to było 5 razy mniejsze - $118,66 \mu\text{g dm}^{-3}$ (rys. 3). Współczynnik wzbogacenia w N-NO_3 osiągnął maksymalną wartość 23,87, a średnia wyniosła 7,80.



Rys. 3. Zmienność dobową stężenia azotu azotanowego [$\mu\text{g dm}^{-3}$] w mikrowarstwie powierzchniowej oraz w wodzie podpowierzchniowej w jeziorze Gubisz. Linią przerywaną zaznaczono współczynniki wzbogacenia

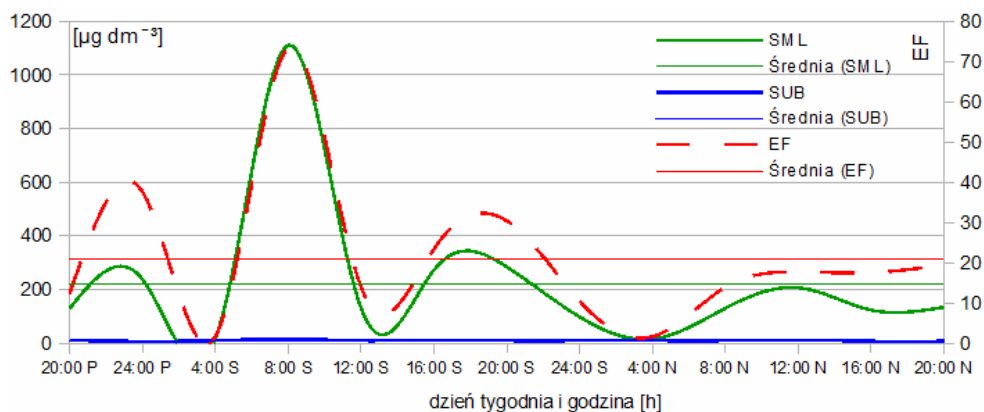
Fig. 3. Daily concentration change of nitrate nitrogen [$\mu\text{g dm}^{-3}$] in the surface microlayer and subsurface water of lake Gubisz. The dotted line indicates the enrichment factors

Na rysunku 3 przedstawiono zmienność dobową stężenia N-NO_3 w obu analizowanych warstwach. Widoczne są powtarzające się maksymalne wartości stężenia N-NO_3 w mikrowarstwie powierzchniowej o godzinie 16. Również w tym czasie obserwowano najwyższe współczynniki wzbogacenia. Widoczny był także niewielki wzrost stężenia o godzinie 8 nad ranem i po nim następował spadek i kolejny wzrost stężenia do godziny 16. W warstwie wody podpowierzchniowej natomiast stężenie N-NO_3 nie wykazało maksimum w podobnych godzinach: w pierwszym dniu badań maksimum osiągnięto

o godzinie 20, a w kolejnym cztery godziny później. Widoczne są powtarzające się niskie stężenia utrzymujące się w godzinach od 4 do 16.

Na rysunku 4 przedstawiono stężenie chlorofilu *a* będącego wskaźnikiem biomasy fitoneuston i fitoplanktonu [13]. Średnie stężenie chlorofilu w ekotonie mikrowarstwy powierzchniowej wynosiło $222,1 \mu\text{g dm}^{-3}$, natomiast w warstwie wody podpowierzchniowej było średnio tego składnika aż o ponad 23 razy mniej ($9,6 \mu\text{g dm}^{-3}$) (rys. 4). Średni współczynnik wzbogacenia wynosił 21,0, a maksymalna jego wartość wynosiła aż 73,4.

Dobowe fluktuacje stężenia chlorofilu, czyli związanej z tym liczebności fitoneuston, dynamicznie zmieniały się w badanym okresie. Największe ilości fitoneuston pojawiały się o godzinie 8 rano drugiego dnia badań. Po czym ich ilość gwałtownie spadła na skutek wysokiej radiacji słonecznej tego dnia w okolicach godziny 12. Wzrost liczebności fitoneuston pojawił się następnie w okolicach godziny 20 tego samego dnia. Następnego dnia niebo było zachmurzone, stąd fitoneuston pojawił się w mikrowarstwie około godziny 12. Obserwowana dynamika związana jest prawdopodobnie z wędrówkami fitoneuston fakultatywnego i w momentach dużej radiacji słonecznej organizmy te schodzą do niższych partii wody. W pracy poświęconej podobnym badaniom jeziora Dołgie Wielkie prowadzonych przez Antonowicz [14] zaobserwowano analogiczne zachowanie fitoneuston. W obu przypadkach obserwuje się, że organizmy z grupy fitoneuston opuszczają mikrowarstwę powierzchniową w godzinach najwyższego nasłonecznienia, a po zmniejszeniu natężenia promieniowania słonecznego powracają do tego ekotonu.



Rys. 4. Zmienność dobową stężenia chlorofilu *a* [$\mu\text{g dm}^{-3}$] w mikrowarstwie powierzchniowej oraz w wodzie podpowierzchniowej w jeziorze Gubisz. Linia przerywaną zaznaczono współczynniki wzbogacenia. Przedstawiono wartość średnią.

Fig. 4. Daily concentration change of chlorophyll *a* [$\mu\text{g dm}^{-3}$] in the surface microlayer and subsurface water of lake Gubisz. The dotted line indicates the enrichment factors

Podsumowanie

Analizowane substancje biogenne wykazały znaczną dynamikę stężeń. Dynamika ta jest szczególnie widoczna w mikrowarstwie powierzchniowej. Substancje te kumulowały się w mikrowarstwie powierzchniowej w wysokim stopniu. Zauważalne jest, że podczas

doświadczenia dobowego w wielu przypadkach w podobnych godzinach występowały powtarzające się wartości maksymalne oraz minimalne stężenia, co świadczy o cyklicznym charakterze tych fluktuacji.

Literatura

- [1] Mudryk Z, Skórczewski P. *Estuar Coast and Shelf S.* 2004;59:59-67.
- [2] Hillbricht-Ilkowska A, Jasser I, Kostrzewska-Szlakowska I. *Verh Inter Verein Limnol.* 1997;26:319-322.
- [3] Skórczewski P, Mudryk Z, Dwulit M. *Limnol Pap.* 2007;2:43-52.
- [4] Garrett W. *Limnol Oceanogr.* 1965;10:602-605.
- [5] Dojlido J, Dożańska W, Hermanowicz W, Koziorowski B, Zerbe J. *Fizyko-chemiczne badanie wody i ścieków.* Warszawa: Arkady; 2010.
- [6] Jeffery SW, Humphrey GF. *Plant Physiology and Biochemistry.* 1975;167:191-194.
- [7] Falkowska L. *Mikrowarstwa powierzchniowa morza.* Gdańsk: Gdansk University Press; 1996.
- [8] Falkowska L. *Oceanol.* 2001;43(2):201-222.
- [9] Magulski R, Falkowska L, Dunajska D, Pryputniewicz D, Sikorowicz G. *Oceanol Hydrobiol St.* 2004;33(3):57-68.
- [10] Antonowicz J. *Probl Ekol.* 2008;5:260-266.
- [11] Antonowicz J, Trojanowski J, Trojanowska C. *Baltic Coastal Zone.* 2010;14:37-47.
- [12] Maki J, Remsen C. *Hydrobiologia.* 1989;182:25-34.
- [13] Hutorowicz A, Napiórkowska-Krzebietke A, Pasztaleniec A, Hutorowicz J, Solheim AL, Skjelbred B. In: Soszki H, editor. *Ecological Status Assessment of the Waters in the Wel River Catchment (in Polish).* Olsztyn: IRS Press; 2011;143-168.
- [14] Antonowicz J. In: Nriagu J, Pacyna J, Szefer P, Markert B, Wünschmann S, Namiesnik J, editors. *Heavy Metals in the Environment. Selected Papers from the 15th ICHMET Conference Maralte BV, Leiden.* 2012;2:123-132.

DAILY FLUCTUATIONS OF NUTRIENTS AND CHLOROPHYLL OCCURRENCE IN THE ECOTONE HYDROSPHERE - ATMOSPHERE OF A LOBELIA LAKE

Department of Environmental Chemistry, Pomeranian Academy in Słupsk

Abstract: A series of studies concerning daily fluctuation cycles of selected soluble nutrients compounds like phosphorus, nitrates and phytoneuston occurrence was performed. The samples were gained from the ecotone surface microlayer and the water depths of a lobelia lake. Water samples were sampled in a four hour cycle for three days. On the basis of the gained data it was stated that the studied parameters changed periodically. The dynamics of amount of chlorophyll *a* indicate movement of phytoneuston between surface microlayer and the water depths.

Keywords: surface microlayer, diel changes, chlorophyll, phytoneuston

Agnieszka A. BARSZCZ¹, Marcin SIDORUK², Ewa SIEMIANOWSKA¹
Krystyna A. SKIBNIEWSKA¹ i Józef SZAREK³

BIOAKUMULACJA SKŁADNIKÓW MINERALNYCH W MIĘŚNIACH PSTRĄGA TĘCZOWEGO W ZALEŻNOŚCI OD WARUNKÓW CHOWU

BIOACCUMULATION OF MINERALS IN MUSCLE TISSUE OF RAINBOW TROUT IN DEPENDENCE ON BREEDING CONDITIONS

Abstrakt: Chów pstrąga wymaga szczegółowej wiedzy dotyczącej warunków produkcji oraz czynników chemicznych i biologicznych obecnych w środowisku. Zarówno opłacalność produkcji, jak i wpływ systemu produkcyjnego na środowisko przyrodnicze powinny być uwzględnione przy wyborze optymalnej technologii gospodarowania wodą w chowie pstrąga. W krajach o ograniczonych zasobach wodnych, do których należy Polska, wskazana jest oszczędność wody, co prowadzi do doskonalenia metod produkcji rybactwej o zmniejszonym zużyciu wody. Celem pracy było określenie wpływu jakości wody oraz technologii chowu pstrąga na biokoncentrację wapnia, magnezu, sodu i potasu w tkance mięśniowej pstrąga tęczowego. Badania przeprowadzono w latach 2010 i 2011. Do badań wytypowano 2 gospodarstwa pstrągowe (województwo pomorskie). W pierwszym gospodarstwie stosowano system z jednokrotnym przepływem wody, a w drugim obiekcie - system recyrkulacji wody. Stwierdzono, że wody zastosowane w obiektach hodowlanych spełniały wymagania dla wód śródlądowych odpowiednich do hodowli ryb łososiowatych. W badanych obiektach technologia chowu wpływała istotnie na biokoncentrację magnezu, sodu i potasu w wodzie, natomiast nie miała wpływu na bioakumulację metali w tkance mięśniowej pstrąga. Jakość wody wpływała na bioakumulację metali w mięśniach pstrąga.

Słowa kluczowe: technologia chowu pstrąga, właściwości fizyczne wód, właściwości chemiczne wód, bioakumulacja, wapń, magnez, sód, potas

Produkcja ryb, w tym chów pstrąga, wymaga szczegółowej wiedzy dotyczącej warunków produkcji oraz czynników chemicznych i biologicznych obecnych w środowisku. Zarówno opłacalność produkcji, jak i wpływ systemu produkcyjnego na środowisko przyrodnicze powinny być uwzględnione przy wyborze optymalnej technologii gospodarowania wodą w chowie pstrąga [1, 2]. W intensywnym chowie ryby przetrzymuje się w znacznym zagęszczeniu, co powoduje, że resztki nieskarmionej paszy oraz produkty przemiany materii ryb dostają się do wody. Duże zagęszczenie ryb powoduje wzrost stężenia tych zanieczyszczeń w wodzie i deficyty tlenowe [3]. W krajach o ograniczonych zasobach wodnych, do których należy Polska, wskazana jest oszczędność wody, co prowadzi do doskonalenia metod produkcji rybactwej o zmniejszonym zużyciu wody.

Celem pracy było określenie wpływu jakości wody oraz technologii chowu pstrąga na biokoncentrację wapnia, magnezu, sodu i potasu w tkance mięśniowej pstrąga tęczowego.

¹ Katedra Podstaw Bezpieczeństwa, Wydział Nauk Technicznych, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Heweliusza 10, 10-719 Olsztyn, tel. 89 524 56 15, email: ewa.siemianowska@uwm.edu.pl

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

³ Katedra Patofizjologii, Weterynarii Sądowej i Administracji, Wydział Medycyny Weterynaryjnej, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Oczapowskiego 14, 10-719 Olsztyn

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

Material i metody

Badania nad bioakumulacją wybranych składników mineralnych w tkance mięśniowej pstrąga tęczowego (*Oncorhynchus mykiss* Walbaum) przeprowadzono w latach 2010 i 2011 w sezonach wiosennym i jesiennym. Do badań wytypowano 2 gospodarstwa pstrągowe położone w województwie pomorskim, różniące się technologią gospodarowania wodą. W pierwszym gospodarstwie stosowano system z jednokrotnym przepływem wody (FTS), a w drugim obiekcie - system recyrkulacji wody (RAS). W każdym z sezonów próbki wody analizowano trzykrotnie, w tym: wodę dopływającą do gospodarstwa, odpływającą ze stawów, po wykorzystaniu jej w chowie pstrągów oraz odpływającą z gospodarstwa po przepłynięciu przez lagunę doczyszczającą. Analizie chemicznej poddano również próbki tkanki mięśniowej pstrąga tęczowego w postaci wycinka o szerokości ok. 5 cm, pobranego bez skóry i ości, wyciętego ze środkowej części filetu od strony dorsalnej (grzbietowej) do brzusznej. Zawartość wapnia, magnezu, sodu i potasu w 40 próbkach ryb pobranych z każdego gospodarstwa oraz w próbkach wody ozanczono metodą spektrofotometrii absorpcji atomowej. Wyniki poddano analizie statystycznej (Statistica 10, StatSoft Kraków), zastosowano test Tukeya oraz analizę korelacji do określenia zależności bioakumulacji metali w tkance mięśniowej pstrąga tęczowego od warunków chowu i jakości wody.

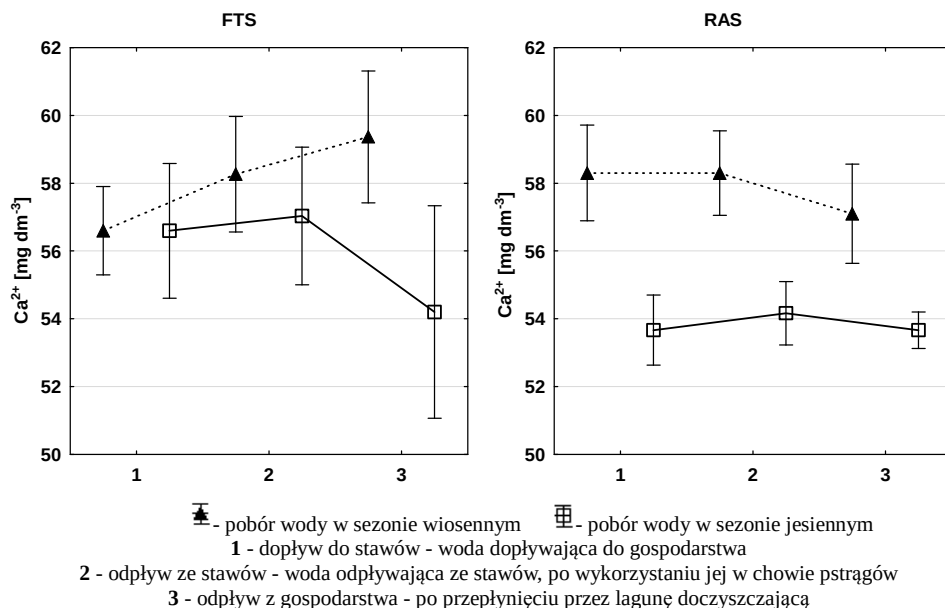
Wyniki i ich analiza

W wodach powierzchniowych wapń występuje pod postacią rozpuszczonego węglanu wapnia, a jego zawartość jest uzależniona od obecności ditlenku węgla w wodzie [4]. Wapń jest składnikiem, który wraz z magnezem, wodorowęglanami i siarczanami decyduje o typie hydrochemicznym większości wód krążących w zlewniach strefy młodoglacjalnej, a jego duża zawartość w wodach powierzchniowych wynika przede wszystkim z intensywnego wypłukiwania go z gleb [5]. W klimacie umiarkowanym jest on intensywnie wypłukiwany z gleb, czemu sprzyja między innymi zakwaszenie opadów. Odpowiednio wysokie stężenie wapnia w wodzie jest ważne ze względu na jego znaczenie buforujące oraz istotne dla produkcji pierwotnej, zapewniając dostateczne stężenie CO₂ dla fotosyntezy.

Na podstawie analiz uzyskanych wyników badań stwierdzono, że koncentracja wapnia w wodach dopływających do obu gospodarstw rybackich była na zbliżonym poziomie i kształtowała się od 53,8 do 58,2 mg/dm³ (rys. 1). Wody wykorzystywane do zasilania stawów w całym okresie badawczym nie przekraczały norm I klasy jakości wód (Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r., Dziennik Ustaw Nr 257).

W ośrodku stosującym system przepływowy (FTS) w wyniku wykorzystania wody na cele hodowlane w okresie wiosennym w wodzie odpływającej ze stawów obserwowano wzrost stężenia wapnia do poziomu 58,2 mg/dm³. Nie stwierdzono pozytywnego wpływu laguny, ponieważ w wodach odpadowych stężenie wapnia kształtowało się na poziomie 59,3 mg/dm³. Nieco odmienną sytuację obserwowano w sezonie jesiennym, gdzie w wodzie odpływającej ze stawów pstrągowych w porównaniu do ich zasilającej następował nieznaczny wzrost stężenia wapnia do poziomu 56,5 mg/dm³, natomiast po przepłynięciu przez lagunę stwierdzono redukcję stężenia Ca²⁺ do poziomu 54,2 mg/dm³. W przypadku gospodarstwa stosującego recyrkulację wód (RAS) w sezonie wiosennym

stwierdzono brak wpływu prowadzonej hodowli na zawartość wapnia w wodach stawów oraz obserwowano jego redukcję (o około 2%) w wyniku przepłynięcia wody odpadowej przez lagunę. W sezonie jesiennym w wodzie odpływającej ze stawów hodowlanych stwierdzono nieznaczny przyrost stężenia Ca^{2+} do poziomu $54,1 \text{ mg/dm}^3$ oraz jego redukcję w wyniku przepłynięcia wody przez lagunę doczyszczającą (rys. 1). W wodach odpadowych z obu gospodarstw w całym okresie badawczym nie stwierdzono przekroczenia norm I klasy jakości wód.



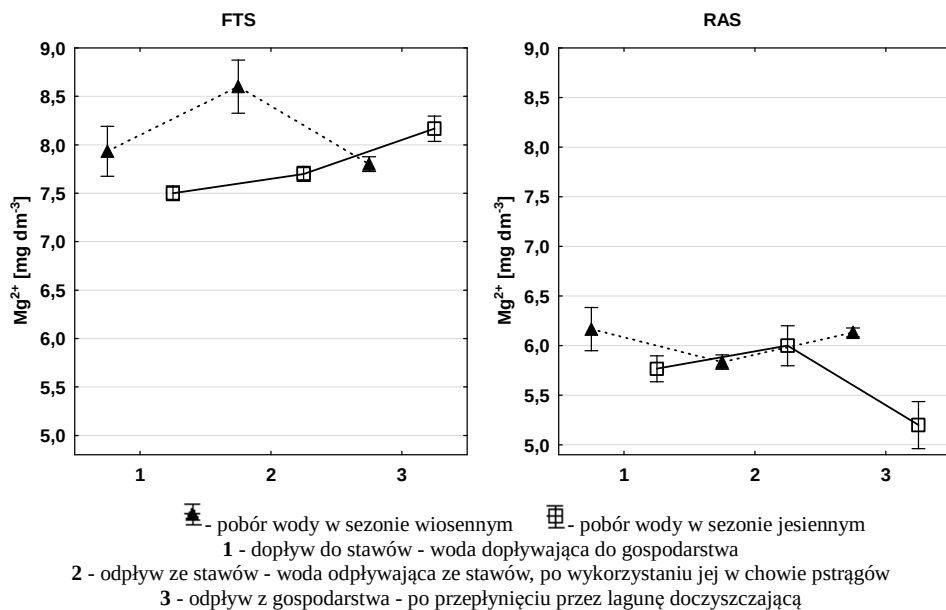
Rys. 1. Biokoncentracja wapnia w zbiornikach wodnych w gospodarstwach stosujących system z jednokrotnym przepływem wody (FTS) i system recyrkulacji wody (RAS) (średnia $\pm$ SEM)

Fig. 1. Bioconcentration of calcium in the water reservoirs on farms using a system with flow-through system (FTS) and water recirculation system (RAS) (mean $\pm$ SEM)

Związki magnezu w wodach pochodzą przede wszystkim z procesów rozpuszczania minerałów, takich jak dolomity czy magnezyty. Zmiana stężeń magnezu w wodach powierzchniowych jest związana m.in. z obecnością w wodzie substancji humusowych. Substancje te mogą występować w formie rozpuszczonej lub koloidalnej, tworząc kompleksy magnezowo-humusowe. Zdolność wiązania kationów magnezu przez substancje humusowe zależy w dużej mierze od odczynu (pH), a co za tym idzie również od stopnia dysocjacji grup funkcyjnych [6].

Na podstawie analizy uzyskanych wyników badań stwierdzono, że średnia koncentracja magnezu w wodach zasilających gospodarstwa pstrągowe kształtowała się na poziomie $7,5\text{--}7,9 \text{ mg/dm}^3$ w ośrodku FTS oraz od $5,7$ do $6,2 \text{ mg/dm}^3$ w gospodarstwie RAS (rys. 2). Na wyższe stężenia Mg^{2+} w wodach zasilających ośrodek FTS wpływ mogły wywierać odmienne warunki geologiczne i glebowe występujące w zlewni cieków

zasilającego gospodarstwo rybackie. W wyniku wykorzystania wody na cele hodowlane w gospodarstwie stosującym system przepływowy przyrost stężenia magnezu w wodzie odpływającej ze stawów w sezonie wiosennym był na poziomie około 9%, natomiast jesienią wynosił około 2%. Stwierdzono skuteczne działanie laguny w sezonie wiosennym (redukcja stężenia wynosiła o około 11%), natomiast jesienią następował przyrost zawartości magnezu (około 8%) w wodzie odpływającej z laguny. Odmienna sytuacja wystąpiła w ośrodku RAS, tj. wiosną w wodzie wykorzystanej na cele hodowlane (odpływającej ze stawów) stwierdzono redukcję stężenia Mg^{2+} o około 5%, a następnie po przepłynięciu przez staw doczyszczający ponowny wzrost jego stężenia do poziomu $6,1 \text{ mg/dm}^3$. W jesiennym sezonie hodowlanym obserwowano nieznaczny przyrost stężenia magnezu w wodach stawów do poziomu $6,0 \text{ mg/dm}^3$ oraz jego redukcję o około 14% w wyniku przepłynięcia przez lagunę.

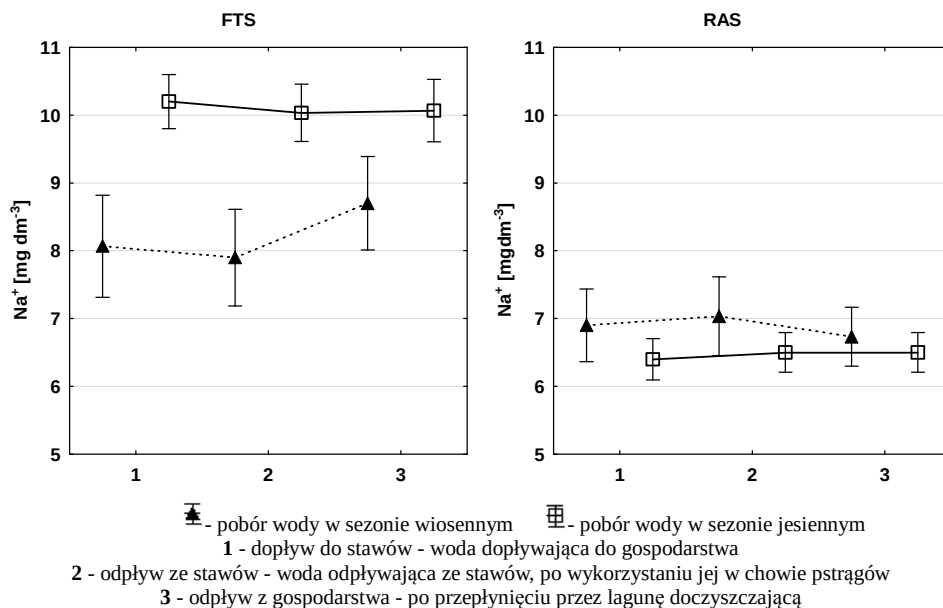


Rys. 2. Biokoncentracja magnezu w zbiornikach wodnych w gospodarstwach stosujących system z jednokrotnym przepływem wody (FTS) i system recyrkulacji wody (RAS) (średnia $\pm$ SEM)

Fig. 2. Bioconcentration of magnesium in the water reservoirs on farms using a system with flow-through system (FTS) and water recirculation system (RAS) (mean $\pm$ SEM)

Sód i potas występują w litosferze w zbliżonych ilościach i są one pierwiastkami zbliżonymi do siebie pod względem chemicznym, jednak ze względu na uczestnictwo w procesach wymiany jonowej i sorpcji biologicznej drogi ich migracji są znacznie zróżnicowane [7]. Potas, podobnie jak związki magnezu, znajduje się w podłożu w formach słabo rozpuszczalnych jako składnik np. ortoklazu czy biotyty. Natomiast w środowisku podziemnym migracja potasu jest znacznie utrudniona ze względu na sorpcję przez minerały ilaste. Kationy sodu występują w wodach powierzchniowych tak jak związki

wapnia bardzo powszechnie. Sód pochodzić może z rozpuszczonych ewaporatów oraz zanieczyszczeń antropogenicznych, jednakże powszechnym jego źródłem są minerały sodowe. Jony sodowe, podobnie jak kationy potasu, ulegają sorpcji przez minerały ilaste [8].



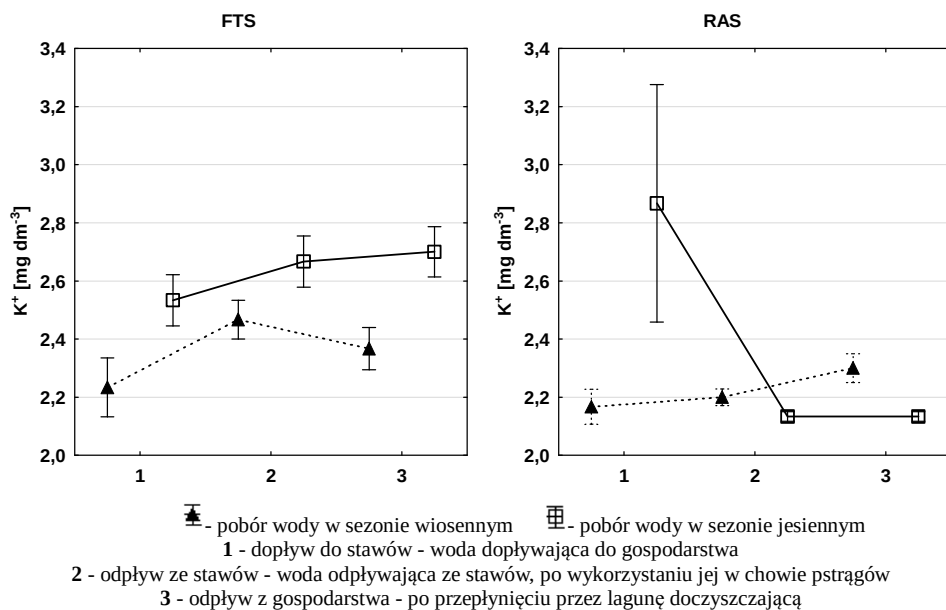
Rys. 3. Biokoncentracja sodu w zbiornikach wodnych w gospodarstwach stosujących system z jednokrotnym przepływem wody (FTS) i system recyrkulacji wody (RAS) (średnia $\pm$ SEM)

Fig. 3. Bioconcentration of sodium in the water reservoirs on farms using a system with flow-through system (FTS) and water recirculation system (RAS) (mean $\pm$ SEM)

W wodach dopływających do obiektów hodowlanych średnia koncentracja sodu i potasu kształtowała się na niskim poziomie, a jej zakres mieścił się w przedziale od 8,1 do 10,2 mg Na/dm³ i od 2,2 do 2,5 mg K/dm³ w gospodarstwie FTS oraz od 6,2 do 6,9 mg Na/dm³ i od 2,2 do 2,9 mg K/dm³ w ośrodku RAS (rys. 3, 4). W ośrodku pstrągowym stosującym przepływowy system gospodarowania wodą w jesiennym sezonie hodowlanym obserwowano wyższe stężenia Na⁺ niż w sezonie wiosennym. W całym okresie badawczym stwierdzano nieznaczłą redukcję stężenia sodu w wodach odpływających ze stawów hodowlanych. W sezonie wiosennym w wodzie odpadowej po przepłynięciu przez lagunę doczyszczającą obserwowano wzrost stężenia sodu o 0,7 mg/dm³, natomiast w sezonie jesiennym nie stwierdzono zmian koncentracji Na⁺ w wodzie przepływającej przez lagunę. W przypadku gospodarstwa RAS także nie stwierdzono wpływu prowadzonej działalności na zawartość sodu w wodzie odpływającej ze stawów pstrągowych. W sezonie wiosennym obserwowano pozytywne działanie stawu doczyszczającego (redukcja o około 3%), natomiast jesienią w wodzie odpływającej z laguny koncentracja sodu w wodzie była na takim samym poziomie jak w wodzie do niej dopływającej. Analizując wpływ stosowanej technologii gospodarowania wodą na zawartość potasu w wodach, można

stwierdzić, że w odpływie ze stawów pstrągowych w ośrodku FTS następował nieznaczny przyrost jego koncentracji zarówno w sezonie wiosennym, jak i jesiennym. Natomiast w gospodarstwie RAS wiosną stwierdzono nieznaczny wzrost jego stężenia, a jesienią redukcję na poziomie około 28%. Analizując skuteczność stawów doczyszczających, można stwierdzić, że w ośrodku stosującym system przepływowy w sezonie wiosennym w wodach odpływających z gospodarstwa obserwowano redukcję koncentracji potasu na poziomie 8%, natomiast jesienią nie zauważono żadnego wpływu. Odmienną sytuację obserwowano w ośrodku wykorzystującym recyrkulację wód - i tak w sezonie wiosennym następował wzrost stężenia K^+ o około 4%, natomiast wiosną sytuacja była taka sama jak w ośrodku FTS, tj. brak zmiany stężeń w wodzie odpływającej z laguny w stosunku do niej dopływającej.

Technologia chowu wpływała statystycznie istotnie na biokoncentrację większości badanych pierwiastków w analizowanych próbkach wody (tab. 1). Zawartość magnezu w wodzie wykazała z technologią chowu korelację bardzo wysoką ($-0,86$, $p < 0,05$), zawartość sodu i potasu korelację umiarkowaną ($-0,58$, $p < 0,05$; $-0,52$, $p < 0,05$). Technologia stosowana w gospodarstwach nie miała wpływu na koncentrację wapnia w wodzie, która zależała w istotny sposób tylko od roku poboru próbek ($-0,65$, $p < 0,05$). Rok poboru wpływał również istotnie ($-0,47$, $p < 0,05$) na biokoncentrację sodu. Sezon poboru i miejsce pobrania próbek nie decydowały o koncentracji badanych metali w wodzie.



Rys. 4. Biokoncentracja potasu w zbiornikach wodnych w gospodarstwach stosujących system z jednokrotnym przepływem wody (FTS) i system recyrkulacji wody (RAS) (średnia $\pm$ SEM)

Fig. 4. Bioconcentration of potassium in the water reservoirs on farms using a system with flow-through system (FTS) and water recirculation system (RAS) (mean $\pm$ SEM)

Współczynniki korelacji Spearmana zależności biokoncentracji metali
w zbiornikach wodnych od warunków chowu

Tabela 1

Spearman correlation coefficients depending on the bioconcentration of metals
in water tank of the breeding technology

Table 1

Pierwiastek	Technologia	Rok	Sezon	Miejsce
Ca ²⁺	-0,14	-0,65*	-0,13	0,05
Mg ²⁺	-0,86*	0,12	-0,01	0,03
Na ⁺	-0,58*	-0,47*	-0,13	0,02
K ⁺	-0,52*	0,19	-0,06	0,10

* Współczynniki korelacji Spearmana istotne przy $p < 0,05$ ($< 0,2$ - korelacja słaba, $0,2-0,4$ - korelacja niska, $0,4-0,6$ - korelacja umiarkowana, $0,6-0,8$ - korelacja wysoka, $0,8-0,9$ - korelacja bardzo wysoka, $0,9-1$ - korelacja pełna). Technologia - technologia chowu (FTS, RAS). Rok - rok pobrania próbek (2010, 2011). Sezon - sezon odłowu (wiosna, jesień). Miejsce - miejsce pobrania próbek wody (dopływ ze stawów, odpływ ze stawów, odpływ z gospodarstwa)

* Spearman correlation coefficients significant at $p < 0.05$ (< 0.2 - weak correlation, $0.2-0.4$ - correlation of low, $0.4-0.6$ - moderate correlation, 0.6 to 0.8 - correlation of high, $0.8-0.9$ - very high correlation, $0.9-1$ - full correlation). Technology - Breeding technology (FTS, RAS). Year - the year of sampling (2010, 2011). Season - netting season (spring, autumn). Point - point of water sampling (inflow to ponds, outflow from ponds, and outflow from the farm)

Technologia gospodarowania wodą w obiektach rybackich oraz wpływ systemu produkcyjnego na środowisko przyrodnicze kształtuje jakość wody, a tym samym ryb w niej hodowanych [9-11]. O jakość ryb decyduje m.in. ilość zawartych w niej składników pokarmowych, w tym związków mineralnych. Zawartość metali w tkance mięśniowej pstrąga tęczowego (*Oncorhynchus mykiss* Walbaum) analizowanych próbek była zróżnicowana w zależności roku poboru i sezonu odłowu (tab. 2). Rok poboru wpływał istotnie na zawartość wapnia i sodu, a sezon odłowu tylko na zawartość sodu w pstrągu. W badanych obiektach nie stwierdzono wpływu stosowanej technologii na zawartości metali w mięśniach pstrąga.

Zawartość metali w tkance mięśniowej pstrąga tęczowego (*Oncorhynchus mykiss* Walbaum)

Tabela 2

The metal content in muscle tissue of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss* Walbaum)

Table 2

Parametr		Ca	Mg	Na	K
		średnia±SEM [mg kg ⁻¹]			
Średnia		335±28	312±5	427±17	4388±60
Technologia	FTS	395±52 ^a	307±12 ^a	487±34 ^a	4333±160 ^a
	RAS	300±32 ^a	316±3 ^a	464±18 ^a	4419±27 ^a
Rok poboru	2010	485±55 ^a	319±5 ^a	565±16 ^a	4492±54 ^a
	2011	275±28 ^b	310±6 ^a	435±20 ^b	4346±81 ^a
Sezon	wiosna	394±37 ^a	309±4 ^a	563±12 ^a	4409±36 ^a
	jesień	306±37 ^a	314±7 ^a	427±21 ^b	4377±89 ^a

Wartości średnie w kolumnach oznaczone tymi samymi literami w grupach (Technologia, Rok, Sezon) nie różnią się istotnie statystycznie przy $p < 0,05$

Mean values in columns marked with the same letters in groups (technology, year, season) do not vary significantly at $p < 0.05$

Warunki chowu ryb i jakość wody decydują o bioakumulacji metali w ich mięśniach [12, 13]. Stosowana w badanych obiektach technologia produkcji nie wpływała na bioakumulację wapnia, magnezu i sodu w tkance mięśniowej pstrąga, wykazała jedynie niską korelację z zawartością potasu ($-0,27$, $p < 0,05$) (tab. 3). Rok poboru próbek był w sposób umiarkowany skorelowany z bioakumulacją wapnia ($-0,44$, $p < 0,05$) i sodu ($-0,40$, $p < 0,05$). Sezon odłowu najczęściej decydował o bioakumulacji metali w pstrągu. Wykazał korelację niską z zawartością wapnia ($0,27$, $p < 0,05$) i magnezu ($-0,31$, $p < 0,05$) w mięśniach oraz umiarkowaną z zawartością sodu ($0,48$, $p < 0,05$). Stwierdzono korelację pomiędzy bioakumulacją wapnia w tkance mięśniowej pstrąga a koncentracją tego pierwiastka w analizowanych próbkach wody, a także wysoką korelację z koncentracją sodu w wodzie. Podobną zależność wykazała również biokoncentracja sodu w pstrągu. Jakość wody i ilość zawartych w niej metali wpływały w sposób istotny na biokoncentrację wapnia, sodu i potasu w tkance mięśniowej pstrąga.

Tabela 3

Współczynniki korelacji Spearmana zależności bioakumulacji metali w tkance mięśniowej pstrąga tęczowego od warunków chowu i jakości wody

Table 3

Spearman correlation coefficients depending on the bioaccumulation of metals in muscle tissue of rainbow trout from the breeding condition and water quality

Pierwiastek	Technologia	Rok	Sezon	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Ca	-0,19	-0,44*	0,27*	0,51*	0,04	0,71*	0,12
Mg	-0,19	-0,03	-0,31*	0,01	0,25	0,08	-0,03
Na	-0,12	-0,40*	0,48*	0,54*	0,02	0,50*	0,07
K	-0,27*	-0,09	-0,07	0,03	0,34*	0,22	0,20

* Współczynniki Spearmana istotne przy $p < 0,05$ ($< 0,2$ - korelacja słaba, $0,2-0,4$ - korelacja niska, $0,4-0,6$ - korelacja umiarkowana, $0,6-0,8$ - korelacja wysoka, $0,8-0,9$ - korelacja bardzo wysoka, $0,9-1$ - korelacja pełna). Technologia - technologia chowu (FTS, RAS). Rok - rok pobrania próbek (2010, 2011). Sezon - sezon odłowu (wiosna, jesień). Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ - koncentracja metali w zbiornikach wodnych

* Spearman coefficients significant at $p < 0,05$ ($< 0,2$ - weak correlation, $0,2-0,4$ - low correlation, $0,4-0,6$ - moderate correlation, $0,6$ to $0,8$ - high correlation, $0,8-0,9$ - very high correlation, $0,9-1$ - full correlation). Technology - Breeding technology (FTS, RAS). Year - the year of sampling (2010, 2011). Season - netting season (spring, autumn). Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ - concentration of metals in water reservoirs

Wnioski

1. Produkcja pstrąga nie wpływała znacząco na wskaźniki zasolenia wód zarówno w gospodarstwie z jednokrotnym, jak i wielokrotnym wykorzystaniem wody, a pogorszenie wskaźników jakości wód w wyniku wykorzystywania ich w chowie pstrągowym nie powodowało zmiany klasy ich jakości.
2. W wyniku wykorzystania wody na cele hodowlane w gospodarstwie FTS obserwowano nieznaczny wzrost koncentracji Ca²⁺, Mg²⁺ oraz K⁺ w odpływie ze stawów, natomiast w ośrodku RAS wzrost stężenia wystąpił jedynie w przypadku Mg²⁺.
3. W ośrodku FTS w wodzie odpływającej z laguny stwierdzono redukcję jedynie w przypadku Ca²⁺ (jesień) oraz Mg²⁺ (wiosna), natomiast w gospodarstwie RAS

- pozytywne działanie laguny obserwowano w odniesieniu do Ca^{2+} (cały okres badawczy), Mg^{2+} (jesień) oraz Na^+ (wiosna).
4. W badanych obiektach technologia chowu wpływała istotnie na biokoncentrację magnezu, sodu i potasu w wodzie, natomiast nie miała wpływu na bioakumulację metali w tkance mięśniowej pstrąga.
 5. Jakość wody wpływała na bioakumulację metali w mięśniach pstrąga.

Podziękowania

Badania sfinansowane przez UE oraz Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi w ramach Programu Operacyjnego „Zrównoważony rozwój sektora rybołówstwa i nadbrzeżnych obszarów rybackich, „PO Ryby 2007-2013”, umowa nr 00001-61724-OR1400002/10.

Literatura

- [1] Tucholski S, Sidoruk M. The effect of feeding fish ponds with biologically treated wastewater on pond water quality. *Ecol Chem Eng A*. 2013;20(3):391-399. DOI: 10.2428/ecea.2013.20(03)038.
- [2] Prądyńska D. Próba oceny oddziaływania stawów hodowlanych na środowisko przyrodnicze (na przykładzie gminy Malechowo). *Studia Ekologiczno-Krajobrazowe w Prognozowaniu Rozwoju Zrównoważonego, Problemy Ekologii Krajobrazu*. 2004;XIII:221-226.
- [3] Roque d'orbcastel E, Blancheton JP, Belaud A. Water quality and rainbow trout performance in a Danish Model Farm recirculating system: Comparison with a flow through system. *Aquacultural Engineering*. 2009;40:135-143.
- [4] Degefu F, Mengistu S, Schagerl M. Influence of fish cage farming on water quality and plankton in fish ponds: A case study in the Rift Valley and North Shoa reservoirs, Ethiopia. *Aquaculture*. 2011;316:129-135. DOI: 10.1016/j.aquaculture.2011.03.010.
- [5] Koc J, Szymczyk S. Wpływ intensyfikacji rolnictwa na odpływ fosforu do wód powierzchniowych. *Zesz Probl Post Nauk Roln*. 2003;494:191-197.
- [6] Kolanek A, Kowalski T. Wpływ procesów biochemicznych i substancji humusowych na stężenie związków wapnia i magnezu w wodach. *Ochrona Środowiska*. 2002;1(84):9-12.
- [7] Jawecki B. Dobowe ekstrema tlenowe w stawie rybnym. *Zesz Probl Post Nauk Roln*. 2008;528:373-379.
- [8] Skonieczek P, Koc J. Role of retention reservoir in sodium migration from agricultural and afforested catchment areas. *Ecol Chem Eng A*. 2011;18(3):435-443.
- [9] Teodorowicz M. Surface water quality and intensive fish culture. *Archives of Polish Fisheries*. 2013;21:65-111.
- [10] Wedekind H. Qualität von Fischen aus der Aquakultur. *Fleischwirtschaft*. 2009;89(5):113-118.
- [11] Tkaczewska J, Migdał W. Porównanie wydajności rzeźnej, zawartości podstawowych składników odżywczych oraz poziomu metali ciężkich w mięśniach pstrąga tęczowego (*Oncorhynchus mykiss*) pochodzącego z różnych rejonów Polski. *Żywność - Nauka Technologia Jakość*. 2012;5(84):177-186.
- [12] Brucka-Jastrzębska E, Kawczuga D, Protasowicki M, Rajkowska M. Effect of culture conditions on magnesium and zinc concentrations in muscles of freshwater fish. *J Elementol*. 2010;15(2):239-250.
- [13] Fallah AA, Siavash S, Dehkordi S, Nematollahi A. Comparative assessment of proximate composition, physicochemical parameters, fatty acid profile and mineral content in farmed and wild rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Int J Food Sci Technol*. 2011;46(4):767-773.

BIOACCUMULATION OF MINERALS IN MUSCLE TISSUE OF RAINBOW TROUT IN DEPENDENCE ON BREEDING CONDIONS

¹ Chair of Foundations of Safety, University of Warmia and Mazury in Olsztyn, Poland

² Chair of Land Reclamation and Landscape Management, University of Warmia and Mazury in Olsztyn, Poland

³ Chair of Pathophysiology, Forensic Veterinary Medicine and Administration
University of Warmia and Mazury in Olsztyn, Poland

Abstract: Breeding of rainbow trout needs detailed knowledge on production conditions and chemical and biological parameters of the environment. Both profitability of production and influence of production system on nature should be considered during selection the optimal water management in trout breeding technology. In countries of limited water resources, including Poland, water saving is suggested what leads to improving the methods of fishing production of decreased water consumption. The aim of the water was to assess the influence of water quality and type of breeding technology on bioaccumulation of calcium, magnesium, sodium and potassium in meat muscle of rainbow trout. Research was performed in 2010 and 2011. Two trout farms were selected for the experiment (in pomorskie voivodeship). In one farm system of through-flow of water was applied and in the other - water recirculation. It has been found that water used in both farms for fish breeding fulfilled Polish legal demands for inland waters suitable for salmonids breeding. Type of breeding technology significantly influenced concentration of magnesium, sodium and potassium in water, and had no influence on bioaccumulation of the metals in muscle tissue. Content of the metals in muscle tissue significantly depended on water quality.

Keywords: breeding technology, physical and chemical properties of water, bioaccumulation, calcium, magnesium, sodium, potassium

Anna CHRZAN¹

BIOAKUMULACJA METALI CIĘŻKICH W FAUNIE GLEBOWEJ W PUSZCZY NIEPOŁOMICKIEJ

BIOACCUMULATION OF HEAVY METALS IN SOIL INVERTEBRATES IN NIEPOŁOMICE FOREST

Abstrakt: Celem badań było określenie zawartości metali ciężkich (Pb, Cd, Ni, Zn i Cu) w glebie i wyekstrahowanej faunie glebowej w dwóch typach siedliskowych lasów w Puszczy Niepołomickiej, odległej o 20 km na wschód od centrum Krakowa. Próbkę glebową pobierano w III klasie wiekowej każdego typu drzewostanu obejmującą drzewa w wieku od 41 do 60 lat. Zbadano również liczebność i strukturę troficzną zespołów pedofauny. Zawartość metali ciężkich uzależniona była od typu lasu i grupy troficznej. Najwyższe wartości kadmu, ołowiu i miedzi odnotowano w glebie w borze mieszanym świeżym (BMśw), a niklu w borze mieszanym wilgotnym (BMw). Wskaźnik biokoncentracji wskazuje, że zarówno saprofagi, jak i drapieżne bezkręgowce glebowe w największej ilości kumulowały Cd, w mniejszej Zn, natomiast pozostałe metale kumulowane były w zależności od typu siedliskowego lasu. W borze mieszanym świeżym drapieżce kumulowały metale w kolejności Cd>Zn>Pb>Ni>Cu, a saprofagi Cd>Zn>Ni>Cu>Pb.

Słowa kluczowe: Puszcza Niepołomicka, metale ciężkie, grupy troficzne, saprofagi, drapieżne

Wstęp

Gleba jest podstawowym elementem wszystkich ekosystemów lądowych. Procesy zachodzące w glebie mają istotne znaczenie dla zachowania trwałości i produktywności ekosystemów lądowych, w tym również leśnych. Ściółka leśna jest źródłem większości składników pokarmowych pobieranych corocznie przez rośliny.

Działalność antropogeniczna powoduje zasadnicze zmiany w obiegu pierwiastków w środowisku, co prowadzi do zanieczyszczenia nimi poszczególnych jego komponentów. Szczególnie niebezpieczny jest proces nagromadzenia się kationowych pierwiastków śladowych z grupy metali ciężkich [1-3]. Metale ciężkie w nadmiernych ilościach stwarzają poważne zagrożenie dla roślin, zwierząt i człowieka. Ich obecność w glebie i organizmach glebowych stanowi wskaźnik stanu środowiska. Dlatego też istnieje potrzeba bieżącego monitoringu ich zawartości w poszczególnych komponentach środowiska [4-7].

Systematycznie wprowadzane do gleby pierwiastki śladowe kumulują się w jej wierzchniej warstwie, ponieważ są wiązane przez kompleks sorpcyjny gleby oraz bardzo wolno przemieszczają się w głąb profilu glebowego. W ściółkach leśnych i w środowisku glebowym metale ciężkie charakteryzują się zróżnicowaną mobilnością. Ołów wiązany jest silnie przez substancję organiczną powierzchniowej warstwy gleby i w nieznacznym stopniu migruje w głąb profilu, nieco bardziej ruchliwa jest miedź, a cynk stosunkowo łatwo przemieszcza się w głąb gleby. O całkowitej zawartości metali w ściółkach decydują, obok wielkości depozycji, także warunki humifikacji materiału roślinnego, bilans procesów akumulacji metali oraz ich wymywania [2, 5, 8].

¹ Zakład Ekologii, Badań Łowieckich i Ekoturystyki, Instytut Biologii, Uniwersytet Pedagogiczny, ul. Podbrzezie 3, 31-054 Kraków, tel. 12 662 67 05, email: annachrz871@gmail.com

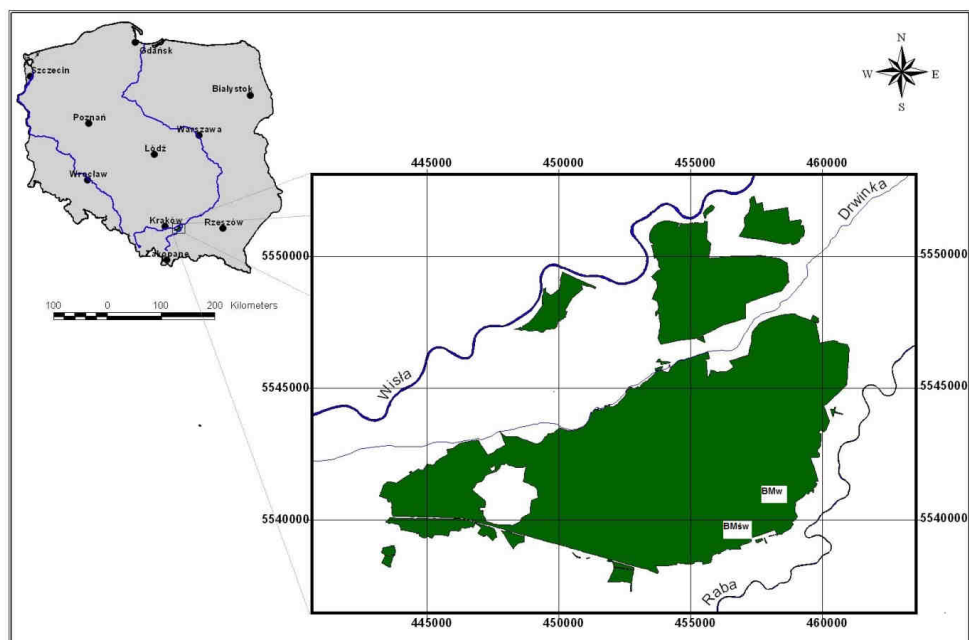
*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

Celem badań było określenie zawartość metali ciężkich (Pb, Cd, Ni, Zn i Cu) w glebie i wyekstrahowanej faunie glebowej w dwóch typach siedliskowych lasu w Puszczy Niepołomickiej.

Material i metodyka

Puszcza Niepołomska jest dużym kompleksem leśnym położonym około 25 km na wschód od Krakowa. Lasy zajmują blisko 90% powierzchni obszaru. Wśród zbiorowisk leśnych Puszczy Niepołomickiej dominują bory sosnowe - bór mieszany świeży, wilgotny i bagienny, las mieszany świeży, wilgotny i bagienny, las świeży, las wilgotny, ols, ols jesionowy [9].

Badania prowadzono w borze mieszanym wilgotnym (BMw) o największym udziale w puszczy i w borze mieszanym świeżym (BMśw) (rys. 1).



Rys. 1. Położenie stanowisk badawczych w Puszczy Niepołomickiej

Fig. 1. Location of the study area in Niepołomice Forest

Próby glebowe pobierano w okresie jesiennym sezonu wegetacyjnego 2011 i 2012 w III klasie wiekowej każdego drzewostanu zwanej drągowiną, obejmującą drzewa w wieku od 40 do 60 lat.

Próbki glebowe pobierano z badanych stanowisk za pomocą ramy glebowej o wymiarach 25 cm x 25 cm z powierzchni 1 m² i wypłaszano z nich faunę glebową metodą dynamiczną w zmodyfikowanym aparacie Tullgrena. Faunę glebową rozdzielono na grupy troficzne - saprofagi, drapieżne i fitosaprofagi, w których oznaczono metale ciężkie.

Zawartość wybranych metali ciężkich w glebie i faunie glebowej oznaczono metodą FAAS po uprzedniej mineralizacji badanego materiału glebowego i materiału zwierzęcego. W tym celu próbki gleby i zwierzęta suszono w temperaturze 105°C do uzyskania suchej masy. Po uzyskaniu suchej masy każdą grupę troficzną ważono. Odważono również po 2 g wysuszonej gleby z każdego stanowiska. Glebę i organizmy glebowe poddano procedurze mineralizacyjnej w mineralizatorze w stężonym kwasie azotowym w temperaturze 120°C aż do całkowitego rozpuszczenia tkanek. Następnie otrzymane roztwory przelewano do kolb miarowych i dopełniano wodą destylowaną do objętości 10 cm³. W tak przygotowanych roztworach oznaczano zawartość metali ciężkich - kadmu, ołowiu, niklu, miedzi i cynku w spektrofotometrze (firmy BUCK 200 A) metodą FAAS.

Wyniki były przeanalizowane jednoczynnikową analizą wariancji ANOVA. Analiza post hoc została wykonana z użyciem testu HSD Tukeya. Dodatkowo obliczono współczynnik korelacji Pearsona oraz współczynnik r^2 pomiędzy stężeniem metali ciężkich w glebie i w badanej faunie. Różnice uznano za istotne pod względem statystycznym przy $p < 0,05$ [10].

Wyniki i ich omówienie

Charakterystykę badanych gleb przedstawiono w tabeli 1. Gleby na badanych stanowiskach wykazywały odczyn kwaśny (4,5-4,7). Ważnym parametrem glebowym wpływającym na różnorodność pedofauny jest wilgotność, której niskie wartości odnotowano na obydwu stanowiskach. Na badanych stanowiskach występowały gleby bielnicowe, bielnicowo-murszaste, murszowo-glejowe (tab. 1).

Tabela 1

Charakterystyka badanych stanowisk

Table 1

Comparison of studied habitat types of the forest

Parametry	BMw	BMśw
pH gleby	4,48	4,69
Wilgotność [%]	6,93	7,94
Typ gleby	bielnicowo-murszaste, murszowo-glejowe	bielnicowe
Zawartość % próchnicy	11,34	15,40

Nie stwierdzono przekroczeń wartości dopuszczalnych stężeń badanych metali określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 roku dla gleb Polski [11]. Natomiast stwierdzono różnice w stężeniach metali w badanych typach siedliskowych. Wyższe stężenie kadmu, ołowiu, miedzi i cynku odnotowano w BMśw, a niklu w BMw. Największe różnice odnotowano w zawartości ołowiu w badanych typach siedliskowych lasu. W glebie BMśw ogólna ilość ołowiu była dziewięciokrotnie wyższa niż w glebie BMw, na co mogła wpłynąć wyższa zawartość próchnicy na tym stanowisku (tab. 1 i 2). Koncentracja metali ciężkich w glebie i ściółce jest uzależniona od rodzaju i zawartości materii organicznej [2, 12]. Wielu autorów podkreśla, iż ołów gromadzi się w warstwie próchnicznej profilu glebowego [12-14]. Według Cieśli i in. [13], wyższa akumulacja ołowiu w glebach leśnych może być spowodowana nie tylko kwaśnym

odczynem, ale i wysoką zawartością węgla organicznego. Stężenie Cd, Pb, Cu i Ni w glebach obydwu typów lasów było istotne statystycznie (tab. 2).

Tabela 2

Średnia zawartość metali ciężkich w glebie [mg/kg s.m.] ($\pm$ SD)

Table 2

Mean contents of heavy metals in soil [mg/kg d.m.] ($\pm$ SD)

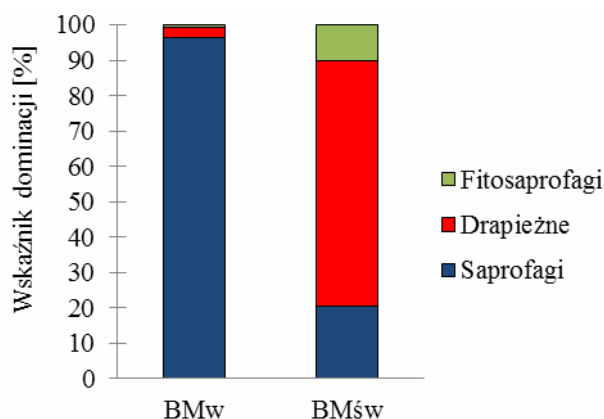
Metal	BMw	BMśw	Wartości graniczne ¹	<i>p</i> (BMw vs BMśw) ²
Cd	0,5 $\pm$ 0,1	0,9 $\pm$ 0,7	4	*
Pb	8,4 $\pm$ 0,5	76,1 $\pm$ 15,3	100	***
Ni	12,4 $\pm$ 1,8	6,4 $\pm$ 0,2	100	***
Cu	10,4 $\pm$ 1,6	15,9 $\pm$ 1,6	150	*
Zn	61,6 $\pm$ 11,4	89,4 $\pm$ 20,8	300	NS

¹ Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (DzU 2002, Nr 165, poz. 1359 z dn. 4.10.2002)

² *p* - istotność różnic pomiędzy stężeniem metali w glebie BMśw i BMw

* 0,05 > *p* > 0,01; ** 0,01 > *p* > 0,001; *** *p* < 0,001; NS - brak istotnych różnic

Zbadano również strukturę troficzną zespołów pedofauny. Pod względem troficznym w borze mieszanym wilgotnym zdecydowanie dominowały saprofagi glebowe (Enchytreidae, Lumbricidae, Isopoda, Collembola, larwy Diptera), których udział w ogólnej liczebności wynosił 96%. Natomiast w BMśw prawie 70% wskaźnik dominacji osiągnęły drapieżne bezkręgowce (Chilopoda, dorosłe i larwalne chrząszcze z rodziny Carabidae i Staphylinidae, larwy muchówek z rodziny Dolichopodidae oraz błonkówki Formicidae), a saprofagi miały 20% udział w liczebności (rys. 2).



Rys. 2. Wskaźnik dominacji grup troficznych pedofauny [%]

Fig. 2. Indicator of domination of trophic groups [%]

Zawartość metali ciężkich w faunie glebowej była zróżnicowana w zależności od typu lasu i grupy troficznej. Ołów w większej ilości występował u drapieżców zarówno w BMśw, jak i w BMw. Stężenie kadmu w bezkręgowcach glebowych było znacznie

wyższe niż w glebie. Podobne zależności wykazali u saprofagów (dżdżownic) między innymi Morgan i Morgan [15]. W badaniach własnych stężenie kadmu w drapieżnych bezkręgowcach było wyższe niż u saprofagów i oscylowało w granicach 13,0-22,6 mg/kg s.m. Nieco niższe zawartości tego metalu odnotowali w swoich badaniach dotyczących Carabidae Van Straalen i in. [6]. Nikiel występował w ilościach 6,6 do 27,3 mg/kg s.m., przy czym u drapieżców glebowych jego zawartości były wyższe niż u saprofagów. Miedź w największym stężeniu występowała u drapieżnych form bezkręgowców w BMw. Cynk jest niezbędny dla prawidłowego funkcjonowania wszystkich komórek organizmu, jest składnikiem wielu enzymów odpowiedzialnych m.in. za metabolizm białek, węglowodanów i tłuszczów, dlatego jego stężenie jest w organizmach wysokie [15] (tab. 3).

Tabela 3

Zawartość metali ciężkich w grupach troficznych

Table 3

Content of heavy metals in trophic groups

Metal	Saprofagi		Drapieżne	
	BMw	BMśw	BMw	BMśw
Cd	12,2	3,0	13,7	22,6
Pb	74,4	19,4	79,4	220,5
Ni	10,1	6,6	27,3	14,8
Cu	19,0	14,8	81,0	18,7
Zn	862,2	280,9	938,0	779,6

Stężenie cynku w bezkręgowcach glebowych było wysokie (280-938 mg/kg s.m.), przy czym najwyższe wartości odnotowano w BMw zarówno u saprofagów, jak i u drapieżców (tab. 3).

Istotne różnice w BMw, jak również BMśw odnotowano pomiędzy zawartością Zn w glebie i faunie ($p = 0,003$, $p = 0,0208$). Zawartość Cd w glebie BMw korelowała istotnie ze stężeniem tego metalu w faunie bezkręgowej ($t = 4,1187$; $p = 0,0062$), natomiast w BMśw istotne statystycznie różnice wystąpiły również pomiędzy zawartością ołowiu ($p = 0,0382$) i Cu ($p = 0,0015$) w faunie i glebie.

Tabela 4

Współczynnik biokoncentracji saprofagów i drapieżnych w BMw i BMśw

Table 4

Bioconcentration factor saprophags and predators

Metal	Saprofagi		Drapieżne	
	BMw	BMśw	BMw	BMśw
Pb	8,9	0,25	9,4	2,9
Cd	24,4	3,3	27,4	25,1
Ni	0,8	1	5	2,3
Cu	1,8	0,9	7,8	1,2
Zn	14	3,1	15,2	8,7

Metale ciężkie podlegają biokoncentracji, tak w organizmach roślinnych, jak i zwierzęcych [7]. Współczynnik biokoncentracji wyrażany jest jako stosunek stężenia

substancji chemicznej w organizmie do jej stężenia w otaczającym środowisku. Wskaźnik biokoncentracji wskazuje, że saprofagiczne i drapieżne bezkręgowce glebowe w największej ilości kumulowały Cd, w mniejszej Zn, natomiast pozostałe metale kumulowane były w zależności od typu siedliskowego lasu. W borze mieszanym świeżym drapieżne bezkręgowce kumulowały metale w kolejności Cd>Zn>Pb>Ni>Cu, a saprofagi Cd>Zn>Ni>Cu>Pb. W lesie mieszanym świeżym najniższy BCF wykazano dla Pb. W borze mieszanym wilgotnym wskaźnik biokoncentracji dla Cd, Pb i Zn dla saprofagów i drapieżców był podobny. Przyswajalność metali przez faunę glebową w tym typie lasu przedstawiała się następująco: Cd>Zn>Pb>Cu>Ni (tab. 4).

Wnioski

- Zawartość badanych metali nie przekraczała wartości dopuszczalnych dla gleb Polski (Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (DzU 2002, Nr 165, poz. 1359 z dn. 4.10.2002).
- Podwyższone stężenie Pb odnotowano w glebie boru mieszanego świeżego.
- Drapieżne bezkręgowce glebowe w największej ilości kumulowały kadm w obydwu typach lasu.
- Cynk kumulowany był w dużych stężeniach przez bezkręgowce glebowe w borze mieszanym wilgotnym.

Literatura

- [1] Santorufo L, Van Gestel CAM, Rocco A, Maisto G. Soil invertebrates as bioindicators of urban soil quality. *Environ Pollut.* 2012;161:57-63. DOI:10.1016/j.envpol.2011.09.042.
- [2] Laskowski R, Niklińska M, Maryński M. The dynamics of chemical elements in forest litter. *Ecology.* 1995;76:1393-1406. DOI:org/10.2307/1938143.
- [3] Dube A, Zbytniewski R, Kowalkowski T, Cukrowska E, Buszewski B. Adsorption and migration of heavy metals in soil. *Pol J Environ Stud.* 2001;10:5-12.
- [4] Lavelle P, Decaëns T, Aubert M, Barot S, Blouin M, Bureau F, et al. Soil invertebrates and ecosystem services. *Eur J Soil Biol.* 2006;42:S3-S15. DOI:10.1016/j.ejsobi.2006.10.002.
- [5] Cortet J, Gomot-De Vaulflery A, Poinot-Balaguer N, Gomot L, Texier C, Cluzeau D. The use of invertebrate soil fauna in monitoring pollutant effects. *Eur J Soil Biol.* 1999;35:115-134. DOI: 10.1016/S1164-5563(00)00116-3.
- [6] Van Straalen NM, Butovsky AD, Pokarzhevskii AS, Zaitsev S, Verhoef R. Metal concentrations in soil and invertebrates in the vicinity of a metallurgical factory near Tula (Russia). *Pedobiologia.* 2001;45:451-466. DOI: 10.1078/0031-4056-00099.
- [7] Notten MJM, Oosthoek AJP, Rozema J, Aerts R. Heavy metal concentrations in a soil-plant-snail food chain along a terrestrial soil pollution gradient. *Environ Pollut.* 2005;138:178-190. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.01.011.
- [8] Van Gestel CAM. Physico-chemical and biological parameters determine metal bioavailability in soils. *Sci Total Environ.* 2008;406:385-395. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.05.050.
- [9] Gruszczyk A. Types of forest site of Niepołomice. *Studia Ośrodka Dokumentacji Fizjograficznej. PAN.* 1981;9:205-219.
- [10] Stanisław A. *Przystępny kurs STATYSTYKI PL z zastosowaniem na przykładach z medycyny.* Kraków: StatSoft; 2006.
- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. *DzU* 02.165.1359 z dnia 4 października 2002 r.
- [12] Brożek S, Grzywnowicz I, Wojciechowicz A. Metale ciężkie w skałach macierzystych gleb leśnych. *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 2003;493:53-63.
- [13] Cieśla W, Dąbkowska-Naskręt H, Borowska K, Malczyk P, Długosz J, Jaworska H, et al. Pierwiastki śladowe w glebach wybranych obszarów Pomorza i Kujaw. *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 1994;414:63-70.

- [14] Jelaska LŠ, Blanuša M, Durbešić P, Jelaska SD. Heavy metal concentrations in ground beetles, leaf litter, and soil of a forest ecosystem. *Ecotox Environ Safe*. 2007;66(1):74-81. DOI:10.1016/j.ecoenv.2005.10.017.
- [15] Morgan JE, Morgan AJ. Earthworms as biological monitors of cadmium, copper, lead and zinc in metalliferous soils. *Environ Pollut*. 1988;54:123-138. DOI: 10.1016/0269-7491(88)90142-X.

BIOACCUMULATION OF HEAVY METALS IN SOIL INVERTEBRATES IN NIEPOLOMICE FOREST

Department of Ecology, Wildlife Research and Ecotourism, Institute of Biology
Pedagogical University of Krakow

Abstract: The purpose of the research was to determine the respective contents of heavy metals (Pb, Cd, Ni, Zn and Cu) in soil and extracted soil fauna in two types of forest habitats of Niepolomice Forest distant about 20 km east of the Krakow centre. Soil samples were taken during autumn of 2011-2012 vegetation season in two stands of age category III (41 to 60 years). Also tested was the trophic structure of pedofauna assemblages. The contents of heavy metals varied, depending on the forest type and trophic group. The highest values of cadmium, lead, and copper content were recorded in fresh mixed broadleaved forest MBBF, while of nickel in moisture mixed coniferous forest MHCF. Bioconcentration factor shows that both soil saprophages and predacious invertebrates accumulated the largest amounts of Cd and smaller amounts of Zn, while the accumulation of remaining metals depended on the type of forest habitat. In fresh mixed coniferous forest predators accumulated heavy metals in the following order: Cd>Zn>Pb>Ni>Cu, in the case of saprophages it was: Cd>Zn>Ni>Cu>Pb.

Keywords: Niepolomice Forest, heavy metals, trophic groups, saprophages, predators

Iwona DESKA¹ i Maciej MROWIEC¹

WPLYW WAHAŃ ZWIERCIADŁA WODY NA NASYCENIE OŚRODKA POROWATEGO LEKKIMI CIECZAMI ORGANICZNYMI

INFLUENCE OF THE WATER TABLE FLUCTUATIONS ON THE POROUS MEDIUM SATURATION WITH ORGANIC LIQUIDS

Abstrakt: Celem badań prowadzonych w ramach niniejszej pracy było ustalenie, jak zachowuje się warstwa LNAPL (lekkiej cieczy organicznej niemieszającej się z wodą) na zwierciadle wody podziemnej w ośrodku porowatym, w którym wcześniej doszło do zmian wysokości hydraulicznej (obniżenia, a następnie wzniosu zwierciadła wody). Otrzymane wyniki porównano z wynikami uzyskanymi w przypadku ośrodka porowatego, w którym nie nastąpiły wahania poziomu zwierciadła wody podziemnej. Wyniki wskazują, że zmiany wysokości hydraulicznej w znacznym stopniu wpływają na stopień nasycenia górnej części strefy saturacji płynami zwilżającymi i niezwilżającymi (wodą i powietrzem). Obniżenie, a następnie wznios poziomu zwierciadła wody podziemnej, poprzedzające wyciek LNAPL, wpływają na zwiększenie zawartości powietrza w porach gruntu, co utrudnia infiltrację LNAPL i przyczynia się do zmniejszenia stopnia nasycenia górnej części strefy saturacji lekką cieczą organiczną. Zmiany wysokości hydraulicznej mające miejsce jeszcze przed wystąpieniem wycieku lekkiej cieczy organicznej mogą komplikować prawidłowe oszacowanie miąższości warstwy LNAPL oraz objętości lekkiej cieczy organicznej w ośrodku wodno-gruntowym.

Słowa kluczowe: LNAPL, miąższość rzeczywista, miąższość pozorna, wysokość hydrauliczna, nasycenie

Bardzo poważnym zagrożeniem dla zasobów wód podziemnych są lekkie ciecze organiczne niemieszające się z wodą (LNAPL), dostające się do środowiska w wyniku wycieków z uszkodzonych, nieszczelnych podziemnych zbiorników magazynujących paliwa oraz na skutek awarii rurociągów transportujących paliwa, wypadków z udziałem cystern itp. [1]. Źródło zanieczyszczenia substancjami ropopochodnymi (SR) mogą także stanowić m.in. nieprawidłowo zabezpieczone składowiska odpadów (odcieki z tych składowisk) [2] oraz eksploatacja złóż paliw kopalnych [3].

Substancje ropopochodne w fazie ciekłej - zarówno jako wolny produkt (postać mobilna), jak i faza rezydualna (niemobilna, nieciągła) stanowią źródło wtórnego zanieczyszczenia środowiska wodno-gruntowego frakcjami rozpuszczalnymi [4]. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) są słabo rozpuszczalne w wodzie, ale w określonych warunkach mogą być wymywane z zanieczyszczonej gleby i dostają się do wód podziemnych [5]. Dodatkowe zagrożenie, jakie wiąże się z zanieczyszczeniem środowiska gruntowo-wodnego SR polega na tym, że substancje te mogą zmieniać pierwotne właściwości gruntów spoistych, stanowiących barierę ochronną dla zbiorników wód podziemnych, co prowadzi do pogorszenia się ich zdolności izolacyjnych [6]. Na obszarach zanieczyszczonych dochodzi nie tylko do zmian morfologii, ale również do skażenia związkami toksycznymi i zakłócenia przebiegu procesów biologicznych [7].

W związku z tym, w przypadku zidentyfikowania zanieczyszczenia ośrodka wodno-gruntowego SR, należy niezwłocznie podjąć działania mające na celu

¹ Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60A, 42-200 Częstochowa, tel. 34 325 09 17, email: ideska@is.pcz.czest.pl

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

zaprojektowanie i przeprowadzenie remediacji gruntu i/lub wód podziemnych [8]. Jeżeli na zwierciadle wody podziemnej jest obecna mobilna LNAPL (wolny produkt), pierwszy etap remediacji powinno stanowić jej szcerpanie [9]. W celu opracowania odpowiedniej strategii szcerpywania należy określić poziomy zasięg plamy zanieczyszczenia i ustalić, czy przemieszcza się ona na powierzchni zwierciadła wody podziemnej [8]. Bardzo ważnym elementem projektowania operacji szcerpywania jest oszacowanie objętości wolnego produktu [10], np. na podstawie pomiaru miąższości LNAPL w studniach obserwacyjnych odwierconych w zanieczyszczonym ośrodku wodno-gruntowym [11].

Należy jednak podkreślić, że miąższość LNAPL na zwierciadle wody podziemnej (miąższość rzeczywista) może się znacząco różnić od miąższości zmierzonej w studni obserwacyjnej (tzw. miąższości pozornej) [12, 13], na co wpływ mają zarówno właściwości gruntu, jak i ilość oraz właściwości LNAPL [14-16].

Istnieje wiele metod służących do ustalania pionowego zasięgu strefy zanieczyszczonej na podstawie miąższości pozornej LNAPL, ale często uzyskuje się przy ich zastosowaniu wyniki bardzo rozbieżne i obarczone znacznymi błędami [12, 14, 17].

Część z tych metod służy do określania miąższości rzeczywistej LNAPL, którą, zgodnie z modelem rozwiniętym w latach 80. ubiegłego stulecia (tzw. modelem „Pancake”), można zdefiniować jako miąższość warstwy ośrodka wodno-gruntowego, w którym obecna jest LNAPL [13]. W modelu tym nie uwzględniono wpływu zjawisk kapilarnych na stopień nasycenia gruntu wodą, LNAPL i powietrzem i wprowadzono uproszczenie, że LNAPL na zwierciadle wody podziemnej tworzy ciągłą warstwę, w której pory gruntu prawie w 100% wypełnione są wolnym produktem. Przyjęcie tego typu uproszczenia prowadzi do znacznego przeszacowania objętości LNAPL obecnej na zwierciadle wody podziemnej [13].

W latach 90. XX wieku opracowano nową koncepcję zachowania LNAPL na zwierciadle wody podziemnej (tzw. model wielofazowy - ang. *multiphase model*) [12, 13, 18]. Model ten wprowadza pojęcie tzw. objętości jednostkowej LNAPL (ang. *LNAPL specific volume*), czyli objętości LNAPL przypadającej na jednostkę powierzchni zwierciadła wody [12]. Objętość jednostkowa posiada wymiar liniowy i jest w rzeczywistości wysokością słupa LNAPL w profilu gruntowym, jaka pozostałaby po usunięciu gruntu, wody i powietrza. Objętość jednostkowa LNAPL jest zawsze mniejsza od miąższości rzeczywistej [12].

Model „wielofazowy” uwzględnia fakt, że LNAPL, woda i powietrze równocześnie wypełniają pory w strefie występowania zanieczyszczenia. W związku z tym nasycenie porów ośrodka gruntowego LNAPL nigdy nie osiąga 100% i waha się w granicach od 5 do ok. 70%. Nasycenie LNAPL w strefie ośrodka porowatego poniżej zwierciadła LNAPL w studni jest funkcją ciśnienia kapilarnego na granicy faz woda-LNAPL. Z kolei nasycenie LNAPL w strefie powyżej swobodnego zwierciadła LNAPL w studni jest funkcją ciśnienia kapilarnego na granicy faz powietrze-LNAPL [12, 13].

Na wzajemną zależność między miąższością pozorną i rzeczywistą wpływają wahania zwierciadła wody podziemnej, które przyczyniają się do zmian położenia plamy wolnego produktu, oraz do rozszerzenia strefy występowania zanieczyszczenia w fazie rezydualnej, a tym samym do zmniejszenia się ilości mobilnej LNAPL [19, 20]. Generalnie, w przypadku obniżania się wysokości hydraulicznej obserwuje się zwiększenie miąższości pozornej, natomiast wzrost wysokości hydraulicznej prowadzi do zmniejszania się

miąższości pozornej [20-22]. W związku z tym zmiany wysokości hydraulicznej mogą w bardzo znaczącym stopniu komplikować ustalanie rzeczywistej miąższości LNAPL na zwierciadle wody podziemnej [20, 21]. Wpływ na wzajemną zależność między miąższością pozorną i rzeczywistą mogą mieć nie tylko wahania zwierciadła wody podziemnej w obecności wolnego produktu, ale także te, mające miejsce jeszcze przed wystąpieniem wycieku SR. Stopień nasycenia porów ośrodka płynem zwilżającym (wodą) oraz niezwilżającym (powietrzem) zależy bowiem od tego, czy nasycenie to jest wynikiem wzniosu zwierciadła wody czy jego obniżania [12]. Z kolei stopień nasycenia ośrodka płynami zwilżającymi i niezwilżającymi (wodą i powietrzem) może znacząco wpłynąć na infiltrację LNAPL, która jest płynem niezwilżającym względem wody, ale zwilżającym względem powietrza [11].

Celem eksperymentów scharakteryzowanych w niniejszym artykule było ustalenie, jak zachowuje się warstwa LNAPL na zwierciadle wody w gruncie, w którym przed infiltracją lekkiej cieczy organicznej następowały wahania zwierciadła wody podziemnej (najpierw obniżenie, a następnie jego wznios). Uzyskane wyniki porównano z wynikami otrzymanymi dla przypadku, w którym nie następowały zmiany wysokości hydraulicznej przed infiltracją LNAPL.

Metodyka badań

Badania wpływu zmian wysokości hydraulicznej na nasycenie ośrodka porowatego płynami: wodą, LNAPL i powietrzem były prowadzone z zastosowaniem 2 gruntów piaszczystych bardzo równomiernie uziarnionych, których właściwości podano w tabeli 1. Jako LNAPL zastosowano olej rzepakowy o gęstości $\rho = 918 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ i lepkości dynamicznej $\mu = 0,07 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (w temperaturze 20°C).

Tabela 1

Właściwości gruntów zastosowanych w badaniach

Table 1

Properties of soils used in the experiments

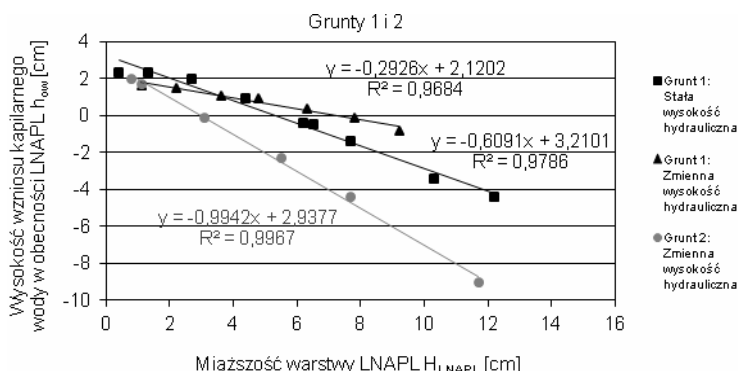
Grunt	Minimalna średnica ziaren $d_{\min}$ [mm]	Maksymalna średnica ziaren $d_{\max}$ [mm]	Współczynnik filtracji w temperaturze 10°C k_{10} [m/d]	Gęstość objętościowa gruntu suchego $[\text{g}/\text{cm}^3]$	Porowatość [-]
1	0,315	0,5	$7,13 \cdot 10^1$	$1,70 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,01$
2	0,5	0,63	$1,07 \cdot 10^2$	$1,67 \pm 0,03$	$0,37 \pm 0,01$

Badania prowadzono w wyskalowanych kolumnach z plexiglasu o średnicy wewnętrznej 5 cm i długości 25 cm z jednym końcem zafiltrowanym przy pomocy siatki metalowej o rozmiarach oczek odpowiednio 0,2 i 0,5 mm, w zależności od uziarnienia gruntu. W tak przygotowanych kolumnach umieszczono próbki gruntów o wysokości ok. 12 cm. Przygotowano po dwie kolumny z każdym z gruntów (1 i 2). Próbkę gruntów przed umieszczeniem w kolumnie były gotowane przez ok. 20 minut w celu usunięcia z nich pęcherzyków powietrza. Tak przygotowane próbki gruntów porcjami przenoszono do kolumn umieszczonych w zlewce z wodą w ten sposób, aby do przestrzeni porowej nie dostało się powietrze. Każdą porcję gruntu po umieszczeniu w kolumnie zagęszczano przy użyciu drewnianego ubijaka. Kolumny umiejscowiono w zlewkach w takim położeniu, aby

swobodne zwierciadło wody w zlewce (krawędź przelewowa) znajdowało się ok. 2 cm pod powierzchnią gruntu w kolumnie. Następnie podwyższono położenie dwóch kolumn (po jednej z każdym rodzajem gruntu) w celu obniżenia się poziomu swobodnego zwierciadła wody w próbkach gruntu. Po upływie 24 godzin ponownie obniżono kolumny w taki sposób, aby swobodne zwierciadło wody znalazło się w poprzednim położeniu, czyli ok. 2 cm pod powierzchnią gruntu. Po ok. 3 dniach do każdej z kolumn na powierzchnię gruntu dodano pierwszą dawkę LNAPL zabarwionej przy zastosowaniu barwnika Sudan III. Do gruntu 1 aplikowano dawki po 20 oraz 10 cm³, natomiast do gruntu 2 - pierwsza wynosiła 4 cm³, a kolejne po 2 cm³. Następnie, po ok. 7 dniach obserwowano położenie dolnej i górnej krawędzi warstwy LNAPL w każdej kolumnie. W większości przypadków górną krawędź warstwy LNAPL stanowiło jej swobodne zwierciadło położone nad powierzchnią gruntu. Procedury iniekcji LNAPL i rejestracji położenia warstwy LNAPL powtarzano kilka razy. Między kolejnymi iniekcjami LNAPL zachowywano przerwę min. 7 dni (w celu ustalenia się równowagi hydrostatycznej w układzie badawczym). Badania były prowadzone w temperaturze ok. 20°C.

Wyniki badań i dyskusja

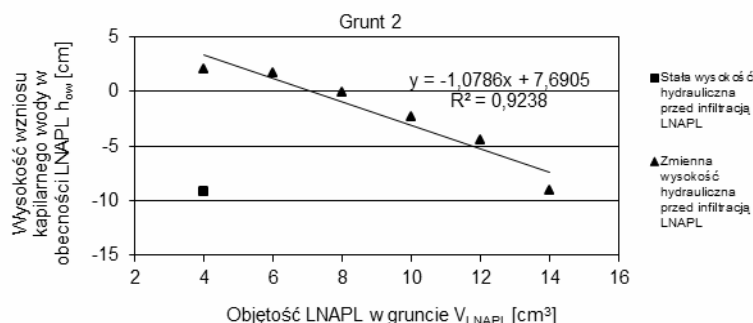
Na rysunku 1 przedstawiono zależność między wysokością wzniosu kapilarnego wody w obecności warstwy LNAPL a miąższością tej warstwy w kolumnach dla dwóch przypadków: (a) stałego położenia zwierciadła wody przed infiltracją LNAPL (tylko dla gruntu 1), (b) wahań (obniżenia, a następnie wzniosu) poziomu zwierciadła wody przed infiltracją LNAPL (dla gruntów 1 i 2). Dodatnia wartość wzniosu kapilarnego wody w obecności LNAPL oznacza, że dolna granica warstwy LNAPL znajdowała się nad zwierciadłem wody podziemnej. Z kolei ujemna wartość tego parametru świadczy o tym, że dolna granica warstwy LNAPL znalazła się pod poziomem zwierciadła wody podziemnej.



Rys. 1. Zależność wysokości wzniosu kapilarnego wody w obecności LNAPL od miąższości warstwy LNAPL dla gruntów 1 i 2

Fig. 1. The relation between height of the water capillary fringe in presence of LNAPL and the thickness of LNAPL layer for soils 1 and 2

W przypadku gruntu 2 nie było możliwe wykreślenie krzywej zależności między wysokością wzniosu kapilarnego wody w obecności LNAPL a miąższością warstwy LNAPL dla próbki, w której nie następowały wahania położenia zwierciadła wody podziemnej, ponieważ już po zatłoczeniu pierwszej porcji LNAPL (4 cm^3) dotarła ona do dolnej części kolumny. Poza tym swobodne zwierciadło LNAPL znajdowało się w tym przypadku pod powierzchnią gruntu i nie można było dokładnie ustalić jego położenia. W związku z tym na rysunku 2 przedstawiono zależność między objętością zatłoczonej LNAPL a wysokością wzniosu kapilarnego wody w obecności LNAPL dla gruntu 2.



Rys. 2. Zależność wysokości wzniosu kapilarnego wody w obecności LNAPL od objętości LNAPL w gruncie 2

Fig. 2. The relation between height of the water capillary fringe in presence of LNAPL and the volume of LNAPL in soil 2

Otrzymane wyniki wskazują, że infiltracja LNAPL w głąb strefy saturacji przebiegała znacznie szybciej w przypadku gruntów, w których nie doszło do wahań zwierciadła wody przed iniekcją LNAPL, a więc przestrzeń porowa była prawie w 100% nasycona wodą. W przypadkach tych dla takich samych miąższości warstwy LNAPL uzyskiwano mniejsze wysokości wzniosu kapilarnego wody w obecności LNAPL (dolna granica warstwy LNAPL szybciej przemieszczała się poniżej poziomu swobodnego zwierciadła wody). Z kolei w gruntach, w których obniżono, a następnie podwyższono wysokość hydrauliczną, pewna część powietrza została uwięziona w przestrzeni porowej w strefie aeracji i saturacji. Nasycenie ośrodka wodą nie wynosiło w tym przypadku 100%, a pęcherzyki powietrza unieruchomione w porach gruntu stanowiły płyn niezwilżający, zarówno w odniesieniu do wody, jak i LNAPL. Wyniki wskazują, że obecność pęcherzyków powietrza w przestrzeni porowej wyraźnie hamowała infiltrację LNAPL. Poza tym zaobserwowano, że dla gruntu w 100% nasyconego wodą infiltracja przebiegała w dużym stopniu równomiernie na całym obwodzie kolumny, podczas gdy w gruncie nasyconym wodą i powietrzem infiltracja LNAPL odbywała się w sposób bardzo nieregularny. W tym drugim przypadku LNAPL wnikała tylko do określonych partii przestrzeni porowej, a pozostała część gruntu pozostawała zajęta tylko przez wodę i powietrze, nawet w przypadku iniekcji następnych dawek LNAPL.

Na podstawie wyników przedstawionych na rysunku 2 można stwierdzić, że w przypadku gruntu 2, w kolumnie, w której nie następowały zmiany wysokości hydraulicznej, już po iniekcji pierwszej dawki LNAPL (4 cm^3) infiltracja cieczy

organicznej zachodziła bardzo intensywnie i ciecz ta dotarła prawie do dolnej części kolumny. Można przypuszczać, że LNAPL w tym przypadku infiltrowała głównie przy ściankach kolumny tam, gdzie przestrzenie porowe były względnie największe, ponieważ tak niewielka ilość LNAPL nie mogła zanieczyścić całej objętości gruntu w kolumnie. Na uwagę zasługuje fakt, że w drugiej kolumnie z gruntem 2 (w której miały miejsce zmiany wysokości hydraulicznej) pęcherzyki powietrza widoczne przy ściankach kolumny znacząco blokowały infiltrację i przy tej samej ilości LNAPL (4 cm^3) swobodne zwierciadło oleju utrzymywało się kilka milimetrów nad powierzchnią gruntu.

Uzyskane wyniki wskazują, że historia wahań zwierciadła wody podziemnej ma wpływ na przebieg infiltracji LNAPL, a co za tym idzie na ostateczny stopień nasycenia ośrodka płynami: wodą, LNAPL i powietrzem. Ustalanie miąższości rzeczywistej LNAPL na podstawie miąższości zmierzonej w studni obserwacyjnej, bez uwzględnienia wpływu wahań zwierciadła wody podziemnej, występujących w obecności plamy LNAPL, bądź mających miejsce jeszcze przed jej pojawieniem się, może prowadzić do otrzymania nieprecyzyjnych wyników.

Wnioski

1. Infiltracja LNAPL była w znacznym stopniu spowalniana i hamowana, gdy poprzedzało ją obniżenie, a następnie wznios poziomu zwierciadła wody podziemnej.
2. Nasycenie ośrodka porowatego LNAPL, zarówno w strefie aeracji, jak i saturacji, przy tej samej ilości zatłoczonej LNAPL, było wyższe w przypadku gruntu, w którym przed infiltracją LNAPL nie następowały zmiany wysokości hydraulicznej.
3. Infiltracja LNAPL i obniżanie powierzchni rozdziału faz LNAPL-woda przebiegały bardziej równomiernie na całym obwodzie kolumny w przypadku gruntu, w którym nie wystąpiły wcześniej wahania zwierciadła wody, niż w przypadku gruntu, w którym następowały zmiany wysokości hydraulicznej.
4. Wyniki wskazują, że plama LNAPL o niewielkiej miąższości może utrzymywać się na powierzchni strefy wzniosu kapilarnego wody. Jednak w miarę zwiększania się miąższości wolnego produktu znaczna jego część przemieszcza się poniżej poziomu zwierciadła wody podziemnej, zwłaszcza w przypadku gruntów grubiej uziarnionych.

Podziękowania

Praca została sfinansowana w ramach badań statutowych BS-PB/401/306/11.

Literatura

- [1] Malina G. Wielofazowa migracja zanieczyszczeń ropopochodnych w strefie aeracji i saturacji. Inż. Ochr. Środow. 1998;1(1):85-105.
- [2] Rosik-Dulewska C, Karwaczyńska U, Ciesielczuk T. Migracja WWA z nieuszczelnionego składowiska odpadów do wód podziemnych. Rocznik Ochr. Środow. 2007;9:335-343.
- [3] Jabłońska B. Sorption of phenol on rock components occurring in mine drainage water sediments. Int J Miner Process. 2012;104-105:71-79. DOI: 10.1016/j.minpro.2011.12.008.
- [4] Newell CJ, Acree SD, Ross RR, Huling SG. Light Nonaqueous Phase Liquids, Ground Water Issue. EPA/540/S-95/500. 1995.
- [5] Włodarczyk-Makula M, Janosz-Rajczyk M. Wymywanie WWA, AOX i metali ciężkich z mieszaniny gleby i osadów ściekowych. Inż. Ochr. Środow. 2006;9(4):409-420.

- [6] Korzeniowska-Rejmer E, Izdebska-Mucha D. Ocena wpływu zanieczyszczeń ropopochodnych na uziarnienie i plastyczność gruntów spoistych. *Inż Ochr Środow.* 2006;9(1):89-103.
- [7] Nowak M, Kacprzak M, Grobelak A. Osady ściekowe jako substytut glebowy w procesach remediacji i rekultywacji terenów skażonych metalami ciężkimi. *Inż Ochr Środow.* 2010;13(2):121-131.
- [8] Light Non-Aqueous Phase Liquid Management Strategy, Guidance Document 2-02. Minnesota Pollution Control Agency; July 2010.
- [9] Hernández-Espriú A, Martínez-Santos P, Sánchez-León E, Marín L.E. Free-product plume distribution and recovery modeling prediction in a diesel-contaminated volcanic aquifer. *Phys Chem Earth.* 2012;37-39:43-51. DOI:10.1016/j.pce.2010.12.007.
- [10] Dippenaar MA, Sole MD, Van Rooy JL, du Toit GJ, Reynecke JL. Determining actual LNAPL plume thickness: review and case study in a fractured aquifer. *Bull Eng Geol Environ.* 2005;64:347-360. DOI: 10.1007/s10064-005-0278-5.
- [11] Charbeneau RJ. LNAPL Distribution and Recovery Model. Distribution and Recovery of Petroleum Hydrocarbon Liquids in Porous Media. Vol. 1. API Publication 4760. Washington, DC: API Publications; 2007.
- [12] Lenhard RJ, Parker JC. Estimation of free hydrocarbon volume from fluid levels in monitoring wells. *Ground Water.* 1990;28(1):57-67. DOI:10.1111/j.1745-6584.1990.tb02229.x
- [13] Golder Associates Ltd. Report on guidance on assessment of light non-aqueous phase liquid mobility for site classification purposes in British Columbia. Report Submitted to BC Ministry of Environment. October 9, 2008. 46 pp. (no. 08-1436-0016).
- [14] USEPA. How to effectively recover free product at leaking underground storage tank sites: A guide for state regulators. EPA 510-R-96-001. 1996.
- [15] Deska I, Tkaczyńska A. Empirical model for estimating the actual LNAPL thickness based on the hydraulic conductivity. *Ecol Chem Eng A.* 2012;19(7):787-794. DOI: 10.2428/ecea.2012.19(07)078.
- [16] Deska I, Ociepa E. Wpływ parametrów gruntów na zależność między miąższością rzeczywistą i pozorną LNAPL na zwierciadle wody podziemnej. *Inż Ochr Środow.* 2012;15(2):191-202.
- [17] Deska I, Malina G. Estimation of actual free product thickness on the groundwater table based on soil and LNAPL properties. *Proc ECOpole.* 2008;2(2):303-308. http://tchie.uni.opole.pl/ecoproc08b/DeskaMalina_08b.pdf.
- [18] Farr AM, Houghtalen RJ, McWhorter DB. Volume estimation of light nonaqueous phase liquids in porous media. *Ground Water.* 1990;28(1):48-56. DOI: 10.1111/j.1745-6584.1990.tb02228.x.
- [19] Aral MM, Liao B. Effect of groundwater table fluctuations on LNAPL thickness in monitoring wells. *Environ Geol.* 2002;42:151-161. DOI: 10.1007/s00254-001-0485-8.
- [20] Kemblowski MW, Chiang CY. Hydrocarbon thickness fluctuations in monitoring Wells. *Ground Water.* 1990;28:244-252. DOI: 10.1111/j.1745-6584.1990.tb02252.x.
- [21] Marinelli F, Durnford DS. LNAPL thickness in monitoring wells considering hysteresis and entrapment. *Ground Water.* 1996;34(3):405-414. DOI: 10.1111/j.1745-6584.1996.tb02021.x.
- [22] Deska I, Ociepa E. Wpływ wahań poziomu zwierciadła wody podziemnej na różnicę między miąższością pozorną i rzeczywistą LNAPL. *Proc ECOpole.* 2013;7(1):303-309. DOI: 10.2429/proc.2013.7(1)041.

INFLUENCE OF THE WATER TABLE FLUCTUATIONS ON THE POROUS MEDIUM SATURATION WITH ORGANIC LIQUIDS

Institute of Environmental Engineering, Czestochowa University of Technology

Abstract: The major objectives of this study became to investigate the behavior of LNAPL (light non-aqueous phase liquid) on the groundwater table in the porous medium, in that, before LNAPL infiltration, the hydraulic head fluctuations have occurred (the fall and the subsequent rise of the hydraulic head). These results were compared with results obtained for porous medium without the groundwater table fluctuations. The results show that the hydraulic head changes (the fall, and subsequently rise) influence the water and air saturations in the upper part of the phreatic zone. They have an impact on an increase of the air content in the soil pores, what inhibits the LNAPL infiltration and causes the decrease of LNAPL saturation in the upper part of the phreatic zone. The water table fluctuations occurring before the spill and infiltration of LNAPL may complicate the proper estimation of the thickness and volume of LNAPL layer.

Keywords: LNAPL, actual thickness, apparent thickness, hydraulic head, groundwater table, saturation

Katarzyna GÓRSKA¹, Bartosz SZELAĞ¹, Jarosław GÓRSKI¹ i Łukasz BĄK¹

KORELACJE MIĘDZY WYBRANYMI ZANIECZYSZCZENIAMI W ŚCIEKACH DESZCZOWYCH

CORRELATION BETWEEN SELECTED POLLUTANTS IN RAINFALL WASTEWATER

Abstrakt: W ostatnim okresie coraz częściej zwraca się uwagę na fakt, że zanieczyszczenia ścieków deszczowych to nie tylko definiowane odpowiednimi przepisami zawiesiny ogólne i związki ropopochodne, ale też inne związki mające wpływ na środowisko gruntowe i wody odbiornika. Należą do nich m.in. metale ciężkie, chlorki, siarczany, biogeny, zanieczyszczenia mikrobiologiczne. Różnicowanie czynników wpływających na jakość ścieków deszczowych, związanych między innymi z zanieczyszczeniem powietrza atmosferycznego czy rodzajem pokrycia terenu oraz prowadzonej działalności człowieka, powoduje, że określenie typowego ich składu jest zadaniem bardzo trudnym, szczególnie jeśli mamy do czynienia z terenami zurbanizowanymi. W rezultacie duże zanieczyszczenie wód opadowych odprowadzanych z terenów miejskich wpływa zdecydowanie na okresowe pogorszenie stanu czystości wód oraz destabilizuje równowagę biologiczną w odbiorniku. W artykule przedstawiono wyniki badań stanu zanieczyszczenia ścieków deszczowych wpływających systemem kanalizacyjnym z obszaru wybranej zlewni o typowo miejskim charakterze, zlokalizowanej w centrum Kielc. Do analiz wytypowano wezbrania z okresu letniego i zimowego, w czasie których pobrano za pomocą automatycznego samplera próby ścieków deszczowych i roztopowych. Oznaczono w nich stężenia metali ciężkich (Ni, Cu, Cr, Zn, Pb, Cd), chlorków oraz określono pH i temperaturę. Do oceny korelacji między analizowanymi wskaźnikami zanieczyszczeń zastosowano metodę składowych głównych, a na tej podstawie sporządzono biploty oraz wyznaczono współrzędne czynnikowe.

Słowa kluczowe: ścieki deszczowe, metale ciężkie, analiza składowych głównych, biploty

Wprowadzenie

Badania terenowe jakości ścieków deszczowych prowadzone w zlewniach zurbanizowanych [1-3] wykazują znaczne zróżnicowanie stężeń poszczególnych zanieczyszczeń w nich zawartych. Ich źródłem jest najczęściej ruch uliczny (zużywanie się części pojazdów, w tym opon i klocków hamulcowych, wycieki benzyny, spaliny samochodowe, korozja powierzchni metalowych i galwanizowanych, ścieranie się nawierzchni drogowej), atmosfera (pyły i cząstki w niej zawieszone) oraz w mniejszym stopniu tereny zielone (nawozy i środki owado- i grzybobójcze). Na zmienność wskaźników zanieczyszczeń zasadniczy wpływ ma przede wszystkim pora roku, ukształtowanie, rodzaj oraz wilgotność powierzchni terenu, prędkość wiatru, charakterystyki opadowe, kierunek przemieszczania się frontu opadowego, a także natężenie ruchu samochodowego [4-9]. Czynniki te determinują zawartość zawieszin ogólnych oraz metali ciężkich, jakie są akumulowane i zmywane z powierzchni zlewni. Badania prowadzone w kraju i zagranicą [10-17] podają, że ich stężenia w ściekach deszczowych odpływających ze zlewni miejskich zmieniają się w bardzo dużym zakresie, nawet jeżeli są to obszary o podobnym sposobie zagospodarowania. Stwierdzenie to

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 34 24 733, email: k.gorska@tu.kielce.pl

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

upoważnia do postawienia tezy o braku możliwości ustalenia typowego składu ścieków deszczowych.

Wiele praktycznych informacji na temat procesu gromadzenia metali ciężkich i lotnych związków organicznych można znaleźć w pracy Mahbuba i in. [18]. Autorzy analizowali w niej nawierzchnie drogowe w zlewniach (zabudowa jednorodzinna, tereny przemysłowe oraz centra miast) w południowo-wschodniej części stanu Queensland w Australii. Badano w nich stężenia metali ciężkich (Ni, Al, Mn, Cu, Zn, Cd, Cr) oraz lotnych związków organicznych. Do interpretacji wyników wykorzystano analizę głównych składowych, która potwierdziła istotny wpływ średnicy zawieszin na zależność między średnim natężeniem ruchu a analizowanymi zanieczyszczeniami. Ponadto stwierdzono, że sposób użytkowania terenu nie ma wpływu na proces gromadzenia się zanieczyszczeń (metali ciężkich i lotnych związków organicznych) na nawierzchniach drogowych.

Badania zlewni drogowych (o pow. 0,392-1,280 ha) w USA prowadzone przez Stenstroma i Kayhaniana [19] wykazały silne korelacje między stężeniami wybranych metali ciężkich (Cu i Ni, Pb i Zn, Cd i Zn, Ni i Cr) oraz wartościami ChZT a stężeniami azotu amonowego, azotu Kjeldahla i całkowitego fosforu. Analizą zmian stężenia zanieczyszczeń w procesie depozycji i zmywania zajmowali się także Wicke i in. [20], przy czym w badaniach tych ograniczono się wyłącznie do powierzchni parkingowych. Wykazali oni silną zależność między ilością metali ciężkich (Zn, Cu, Pb) oraz zawieszin ogólnych deponowanych na różnych powierzchniach parkingowych a długością okresu bezdeszczowego.

Celem niniejszego artykułu są badania zależności między metalami ciężkimi (Ni, Cd, Pb, Cu, Cr, Zn) a stężeniem chlorków, pH i temperaturą ścieków deszczowych, do których wykorzystano analizę głównych składowych. Omówiono również zakresy zmian poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń.

Materiał i metody

Opis obiektu

W pracy wykorzystano badania jakości ścieków deszczowych wykonane w latach 2009-2011 w zlewni zurbanizowanej kanału Si9 na terenie miasta Kielce. Analizowana zlewnia zlokalizowana jest w centralno-wschodniej części miasta Kielce, a jej całkowita powierzchnia równa jest 62 ha. Zabudowę zlewni stanowią głównie osiedla mieszkaniowe, budynki użyteczności publicznej, ulice magistralne oraz boczne. Szczegółowy opis zlewni można odnaleźć w pracach Górskiej i Sikorskiego [3] oraz Bąka i in. [21].

Stanowisko badawcze zostało wyposażone w automatyczne urządzenie do poboru próbek ścieków ("SAMPLER 6712") oraz przepływomierz typu "2150" firmy Teledyne ISCO zlokalizowane w komorze rozdziału oczyszczalni wód deszczowych.

Metodyka badań

W przypadku prowadzonych badań sampler został skonfigurowany w ten sposób, że uruchamiano go w momencie przekroczenia zadanego poziomu ścieków w kanale (3-5 cm), rejestrowanego przez sondę do pomiaru napełnienia. Ilość próbek ścieków (max 24) oraz odstęp czasowy pomiędzy kolejnymi próbkami (5-20 min) ustalano indywidualnie dla

poszczególnych wezbrań. Zainstalowany przepływomierz działał na zasadzie pomiaru ciśnienia słupa wody oraz pomiaru prędkości średniej w znanym przekroju poprzecznym kanału. Wielkości te rejestrowane były za pomocą sondy AV zlokalizowanej w kanale Si9. Zamontowany w sondzie czujnik pomiaru temperatury ścieków deszczowych dokonywał pomiaru z dokładnością $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ oraz krokiem czasowym 15 min.

Odczyn pH zmierzono za pomocą pehametru HI 9321 MICROPROCESSOR firmy HANNA Instruments, zgodnie z normą PN-90/C-04510/01. Stężenie chlorków Cl^- oznaczono według metodyki podanej w normie PN-ISO 9297/1994. Zawartość metali ciężkich zbadano metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej (ASA) z atomizacją płomieniową według normy PN-EN ISO 8288:2002. Przed wykonaniem oznaczenia próbki zostały zmineralizowane według metodyki opisanej w normie EN ISO 15587-1:2002.

W pierwszym etapie analiz określono zakresy oraz wartości średnie badanych zanieczyszczeń ścieków deszczowych, a następnie wyniki te porównano z badaniami z innych zlewni zurbanizowanych [22-24]. Następnie, do oceny zależności pomiędzy poszczególnymi wskaźnikami jakości ścieków zastosowano analizę głównych składowych. Jest to metoda redukcji wielowymiarowości danych zawierających dużą liczbę skorelowanych zmiennych. Redukcja ta jest osiągana przez transformację danych wejściowych do nowych zmiennych (głównych składowych), które są ortogonalne (nieskorelowane). Redukcja wymiaru przestrzeni cech, uporządkowanie ich na podzbiory (główne składowe) jest przydatna głównie ze względu na możliwość zinterpretowania relacji między składowymi, graficznej prezentacji konfiguracji porównywanych zmiennych, a wreszcie uporządkowania tych zmiennych według przyjętych cech. Analiza głównych składowych jest powszechnie stosowaną metodą do analizy danych jakościowych i ilościowych [25, 26].

Dyskusja i wyniki badań

Zakres badań obejmował okres od kwietnia 2009 r. do maja 2011 r., w czasie którego przeanalizowano 17 fal wezbraniowych w tym 13 wywołanych opadem deszczu (wiosna-lato-jesień) oraz 4 spowodowane topnieniem śniegu (zima).

Analizując zestawione w tabeli 1 zakresy stężeń chlorków, można zauważyć, że w przypadku zlewni kieleckiej ich wartości maksymalne nie przekraczały $185,0 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ dla wezbrań deszczowych oraz $325 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ dla wezbrań roztopowych. W okresie zimowym wartości średnie były ponad 3-krotnie wyższe niż w letnim. Porównując uzyskane wyniki z badaniami prowadzonymi w innych zlewniach [22-24], w których stężenia Cl^- osiągały nawet $25\,000 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, można stwierdzić, że otrzymane wartości były wielokrotnie niższe. Należy podkreślić, że wysokie wartości stężeń chlorków w ściekach deszczowych wynikają głównie z używania mieszaniny piasku i chlorku sodu do zimowego utrzymania ulic. O prawidłowym wyznaczeniu wartości maksymalnych decyduje więc przede wszystkim właściwy moment poboru próby. Wykorzystywany w zlewni kieleckiej sampler podczas wysokich mrozów był demontowany (groźba uszkodzenia pompy perystaltycznej), a uruchamiany w momencie, kiedy temperatury nie były niższe niż -5°C .

Wartości pH zmieniały się w bardzo wąskim zakresie: 7,2-7,6 w zimie oraz 7,05-7,8 w lecie, mieszcząc się w przedziałach podawanych w literaturze [22, 23]. Temperatura

ścieków deszczowych wahała się w granicach 4,28-15,61°C (średnia 11,12°C) w wezbraniach deszczowych oraz 1,49-3,80°C (średnia 2,99°C) w roztopowych.

Tabela 1

Stężenia metali ciężkich i chlorków w ściekach deszczowych w świetle badań własnych i literaturowych

Table 1

Concentrations of heavy metals and chlorides in wastewater rain in terms of research their own and literature

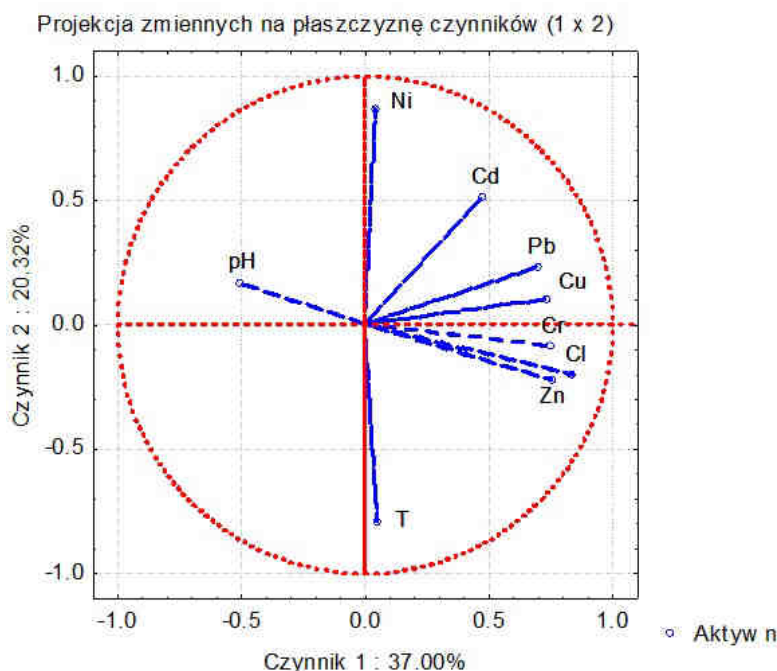
Miary statystyczne	Chlorki	Metale ciężkie					
	Cl ⁻	Ni	Cu	Cr	Zn	Pb	Cd
	[g·m ⁻³]	[g·m ⁻³]	[g·m ⁻³]	[g·m ⁻³]	[g·m ⁻³]	[g·m ⁻³]	[g·m ⁻³]
Badania własne							
wezbrania deszczowe (okres letni)							
zakres	30,0-185,0	0,000-0,114	0,024-1,068	0,002-0,350	0,045-3,873	0,049-1,282	0,000-0,162
średnia	54,65	0,034	0,122	0,068	0,414	0,403	0,021
wezbrania roztopowe (okres zimowy)							
zakres	66,0-325,0	0,011-0,168	0,054-0,320	0,000-0,196	0,091-0,858	0,157-1,405	0,007-0,034
średnia	188,0	0,083	0,137	0,062	0,371	0,391	0,018
Dąbrowski [22]							
zakres	10,6-3843	-	-	0,030-0,400	0,450-8,250	0,160-2,500	0,000-0,400
Królikowski i Tuz [23]							
zakres	265,0-9900	0,016-0,073	0,017-0,314	0,006-0,097	0,131-1,581	0,030-0,580	0,001-0,008
średnia	1959	0,036	0,132	0,057	0,867	0,250	0,003
Garbarczyk [24]							
zakres	10,0-25000	0,020-0,040	0,100-0,200	0,020-0,060	0,300-0,800	0,200-0,400	0,002-0,003

Dla wezbrań deszczowych i roztopowych stwierdzono nieznaczne różnice średnich stężeń w przypadku Cr i Cd. Z kolei dla Ni i Cu wartości średnie były wyższe w okresie zimowym, natomiast dla Zn i Pb zależność była odwrotna. W przypadku wartości maksymalnych dla wezbrań roztopowych znacznie niższe stężenia osiągały Cu i Zn oraz w mniejszym stopniu Cr i Cd (tab. 1).

Porównując obliczone wartości średnie stężeń z danymi literaturowymi (tab. 1), można zauważyć, że tylko dla Pb i Cd były one wyższe, a dla pozostałych metali (oprócz Zn) były porównywalne. Natomiast dla wartości maksymalnych jedynie w przypadku Ni (0,168 g·m⁻³) oraz Cu (1,068 g·m⁻³) nie mieściły się one w zakresach podanych przez innych badaczy.

W pierwszym etapie analizy głównych składowych wyznaczono wartości własne dla danych z okresu letniego i zimowego niezbędnych do określenia liczby składowych. W tym celu zastosowano kryterium Kaisera, zgodnie z którym powinno przyjmować się czynniki o wartościach własnych powyżej 1,0. Dla obydwu badanych okresów czasu w dalszych rozważaniach uwzględniono wyłącznie 3 pierwsze główne składowe. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że w przypadku wezbrań roztopowych i deszczowych pierwsza składowa objaśnia odpowiednio 49,16 i 37,0% wariancji, natomiast II i III składowe objaśniają odpowiednio 20,87 i 11,74% oraz 20,32 i 14,75% wariancji.

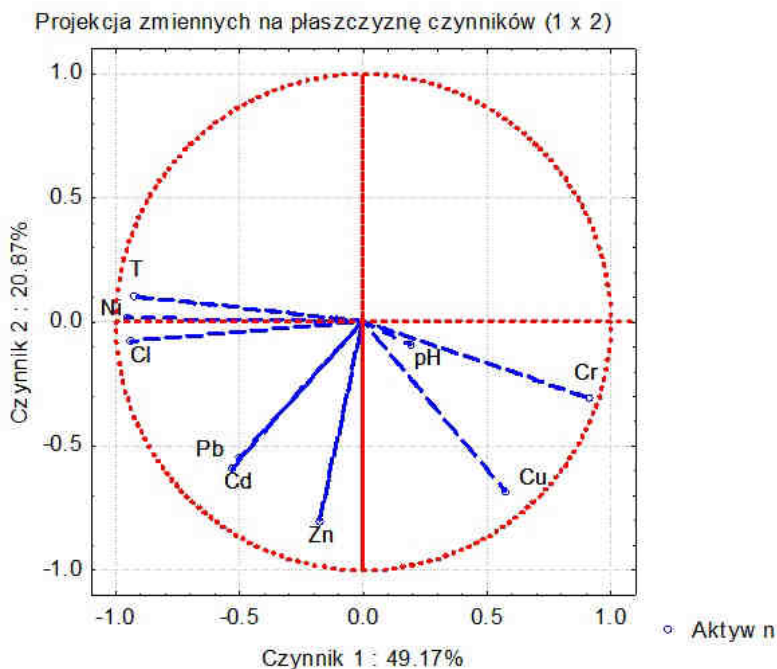
Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że w przypadku wezbrań deszczowych występują zależności pomiędzy wartością pH a stężeniami chlorków, cynku i chromu (rys. 1), co jednak ma charakter całkowicie przypadkowy i nie jest uzasadnione z chemicznego punktu widzenia. Ponadto, analizując kąty między promieniami wodzącymi, zauważono występowanie zależności pomiędzy stężeniami Cl^- i Zn oraz Cl^- i Cr, Cr i Zn, a także Pb i Cu. Na wielkość pierwszej składowej decydujący wpływ ma stężenie chlorków, miedzi, chromu i ołowiu, z kolei na drugą i trzecią składową wpływają odpowiednio: zawartość niklu i temperatura przepływających ścieków deszczowych (T) oraz stężenie ołowiu i kadmu.



Rys. 1. Konfiguracja wektorów ładunków względem dwóch pierwszych składowych dla ścieków deszczowych z okresu letniego

Fig. 1. Configure the load vectors of the first two components of storm water from period of summer

Dla analizowanych wezbrań roztopowych wykazano zależności pomiędzy temperaturą ścieków deszczowych i stężeniami miedzi oraz chromu, a także pomiędzy wartościami pH i zawartością niklu (rys. 2). Podobnie jak w poprzednim przypadku, zależności te mają charakter typowo stochastyczny i nie mogą być podstawą do jakichkolwiek uogólnień. Stwierdzono także silną zależność między stężeniami Cd i Pb oraz Cl^- i Ni. Na pierwszą składową istotny wpływ ma stężenie chlorków, niklu, chromu oraz temperatura przepływających ścieków, natomiast na drugą oraz trzecią składową odpowiednio: stężenia miedzi i cynku oraz pH. Przeprowadzone obliczenia wykazały znacznie mniejsze oddziaływanie zawartości ołowiu i kadmu na wartość drugiej składowej.



Rys. 2. Konfiguracja wektorów ładunków względem dwóch pierwszych składowych dla ścieków roztopowych z okresu zimowego

Fig. 2. Configure the load vectors of the first two components of snowmelt from period of winter

Wnioski

1. Wartości średnie stężeń metali ciężkich w wezbraniach roztopowych były wyższe niż w deszczowych wyłącznie w przypadku Ni i Cu, zaś wartości maksymalne jedynie dla Ni i Pb, przy czym różnice te były nieznaczne. Odbiega to od powszechnego przekonania o znacznie wyższym zanieczyszczeniu ścieków deszczowych metalami ciężkimi w okresie zimowym.
2. Zakresy badanych stężeń metali ciężkich mieszczą się zasadniczo w granicach podawanych w literaturze. Wyjątek stanowią jedynie wartości maksymalne stężeń Ni oraz Cu, które są znacznie wyższe od podawanych.
3. Na podstawie analizy głównych składowych w zakresie danych jakościowych ścieków deszczowych zinterpretowano następujące zależności relacji między składowymi:
 - dla okresu letniego - pomiędzy stężeniami Cl^- i Zn, Cl^- i Cr, Cr i Zn oraz Pb i Cu,
 - dla okresu zimowego - pomiędzy stężeniami Cd i Pb oraz Cl^- i Ni.
4. Stwierdzone zależności pomiędzy Cd oraz Pb są typowe dla punktowych i obszarowych źródeł antropogenicznych. Metale te sorbuje się na powierzchniach pyłów w procesie spalania węgla kamiennego (okres zimowy) oraz dostają się do środowiska wraz ze ścieraniem się ogumienia pojazdów. Podobnie stężenia Ni, który

występuje w oleju napędowym i opałowym, czy stężenia Zn i Cr pochodzące głównie ze ścierania powłok galwanicznych pojazdów.

5. Występowanie związków pomiędzy analizowanymi metalami a chlorkami może być związane z korozyjnym oddziaływaniem soli na elementy metalowe pojazdów samochodowych.

Literatura

- [1] Jaromin-Gleń KM, Widomski MK, Łagód G, Mazurek W. *Proc ECOpole*. 2012;6(2):725-730. DOI: 10.2429/proc.2012.6(2)099.
- [2] Gnecco I, Berretta C, Lanza LG, La Barbera P. *Italy Atmos Res*. 2005;77:60-73. DOI: 10.1016/j.atmosres.2004.10.017.
- [3] Górską K, Sikorski M. *Proc ECOpole*. 2013;7(1):333-341. DOI: 10.2429/proc.2013.7(1)045.
- [4] Chudziak A. *Wod Kan*. 2008;1:44-45.
- [5] Górską K. Zmienność ładunków zanieczyszczeń w ściekach deszczowych na przykładzie wybranej zlewni. [Rozprawa doktorska]. Kielce: Politechnika Świętokrzyska; 2012.
- [6] Małecka D, Małecki JJ. Udział opadów atmosferycznych w kształtowaniu chemizmu wód strefy hipergenicnej. Stan i antropogeniczne zmiany jakości wód w Polsce. Łódź: Wyd. Uniwersytetu Łódzkiego; 2000.
- [7] Sansalone JJ, Buchberger SG. *J. Environ Eng*. 1997;123(2):134-143. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(1997)123:2(134).
- [8] Sawicka-Siarkiewicz H. Ograniczenie zanieczyszczeń w spływach powierzchniowych z dróg. Ocena technologii i zasady wyboru. Warszawa: Wyd. IOŚ; 2003.
- [9] Twarowski R, Błachuta J, Gendolla T, Liana E, Sienkiewicz R. Rozkład przestrzenny depozycji zanieczyszczeń z opadów atmosferycznych na obszarze Polski w zależności od kierunków napływu mas powietrza. Stan i antropogeniczne zmiany jakości wód w Polsce. Łódź: Wyd. Uniwersytetu Łódzkiego; 2002.
- [10] Królikowski A, Garbarczyk K, Gwoździej-Mazur J, Butarewicz A. Osady powstające w obiektach kanalizacji deszczowej. Monografia 35. Lublin: PAN; 2005.
- [11] Mangani G, Berloni A, Bellucci F, Tatano F, Maione M. *Water Air Soil Pollut*. 2005;160:213-228.
- [12] Rossa L, Sikorski M. Woda - Środowisko - Obszary Wiejskie. 2006;1(16):335-347.
- [13] Ernst WH, Joosse-Van Damme NG. Zanieczyszczenie środowiska substancjami mineralnymi. Skutki biologiczne. Warszawa: PWRiL; 1989.
- [14] Lee JH, Lau SL, Kayhanian M, Stenstrom MK. *Water Res*. 2004;38:4153-4163. DOI: 10.1016/j.watres.2004.07.012.
- [15] Soller J, Stephenson J, Olivieri K, Downing J, Olivieri AW. *J Environ Manage*. 2005;76:309-318. DOI: 10.1016/j.jenvman.2004.12.007.
- [16] Lee JH, Bang KW. *Water Res*. 2000;34(6):1773-1780. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00325-5.
- [17] Zobrist J, Müller SR, Ammann A, Mottier V, Ochs M, Schoenenberger R, et al. *Water Res*. 2000;34(5):1455-1462. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00290-0.
- [18] Mahbub P, Goonetilleke A, Ayoko GA, Egodawatta P, Yigitcanlar T. Analysis of build-up of heavy metals and volatile organics on urban roads in Gold Coast. 7th International Conference on Sustainable Techniques and Strategies for Urban Water Management. Australia: 2010.
- [19] Stenstrom MK, Kayhanian M. First Flush Phenomenon Characterization. Report to the California Department of Transportation. Sacramento: 2005.
- [20] Wicke D, Cochrane TA, O'Sullivan A. *J Environ Manage*. 2012;113:347-354. DOI: 10.1016/j.jenvman.2012.09.005
- [21] Bąk Ł, Górski J, Górską K, Szela B. *Ochr Środow*. 2012;34(2):49-52.
- [22] Królikowski A, Tuz PK. Ocena stanu czystości wód małych rzek będących odbiornikami ścieków opadowych z terenu zurbanizowanego. IV Kongres Kanalizatorów Polskich POLKAN. Łódź; 1999:269-281.
- [23] Dąbrowski W. Oddziaływanie sieci kanalizacyjnych na środowisko. Kraków: Wyd. Politechniki Krakowskiej; 1998.
- [24] Garbarczyk K. Wpływ ścieków deszczowych na zawartość zanieczyszczeń w osadach zatrzymywanych w urządzeniach kanalizacji deszczowej systemu rozdzielczego. [Rozprawa doktorska]. Białystok: Politechnika Białostocka; 1999.

- [25] Goonetilleke A, Thomas E, Ginn S, Gilbert D. J Environ Manage. 2005;74(1):31-42. DOI: 10.1016/j.jenvman.2004.08.006
- [26] Huang J, Du P, Ao C, Ho M, Lei M, Wang Z. Bull Environ Contam Toxicol. 2007;79(6):650-654. DOI: 10.1007/s00128-007-9297-1.

CORRELATION BETWEEN SELECTED POLLUTANTS IN RAINFALL WASTEWATER

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

Abstract: Recently, increasing attention has been paid to the fact that the rainfall wastewater pollution is defined not only by the suspended solids and oil derivatives, the admissible levels of which are given in regulations, but also by other compounds that affect the soil environment and the waters of the receiver. Those include, among others, heavy metals, chlorides, sulphates, biogenic substances, and microbiological pollutants. The quality of rainfall wastewater is influenced, among others by atmospheric air pollution, type of terrain coverage, and human activity. Diversity of factors that affect the quality of rainfall wastewater is enormous, which makes it extremely difficult to determine a typical composition of such wastewater, especially in urbanised areas. As a result, high pollution of rainfall waters running off from urban areas has a decisive impact on periodic deterioration of water purity and it disturbs the biological balance in the receiver. The paper presents the results of investigations on the pollution of rainfall wastewater running off, through a sewer system, from the area of selected catchment, typically urban in character, located in the centre of Kielce. The analysis was conducted for high water stages occurring in summer and winter periods. Samples of rainfall and spring thaw wastewater were collected using an automatic sampler. Heavy metals (Ni, Cu, Cr, Zn, Pb, Cd) and chloride concentrations, pH and temperature were determined for those samples. To assess the correlation between analysed pollution indexes, the Principal Component Analysis was used, on the basis of which biplots were made and factor coordinates were determined.

Keywords: rainfall wastewater, heavy metals, Principal Component Analysis, biplots

Jacek GRZYB¹, Renata FRAS¹ i Krzysztof FRĄCZEK¹

STAN MIKROBIOLOGICZNY WÓD Z KRAKOWSKICH FONTANN

MICROBIOLOGICAL QUALITY OF WATER FROM FOUNTAINS OF KRAKOW

Abstrakt: Celem pracy była ocena stanu mikrobiologicznego wody z 6 krakowskich fontann oraz stworzenie na tej podstawie rankingu czystości fontann. Ocena ta obejmowała analizę liczby bakterii psychrofilnych i mezofilnych, bakterii z grupy coli, bakterii grupy coli typu kałowego, *Escherichia coli* i paciorkowców kałowych. Wyniki zostały odniesione do stosownych aktów prawnych. Wykazano znaczne zanieczyszczenie wody z badanych fontann. W pięciu z sześciu fontann woda była niezdatna do kąpiei, we wszystkich do picia. Najmniej zanieczyszczona była woda z fontanny na pl. Szczepańskim, najbardziej zanieczyszczona z fontann przed Uniwersytetem Rolniczym i w parku Krakowskim.

Słowa kluczowe: fontanny, woda, Kraków, mikrobiologia, bakterie

Wstęp

Woda z fontann stanowi mikrosiedliska dla flory i fauny wodnej, poidła dla zwierząt, a czasami również kąpieliska dla ludzi [1, 2]. Umieszczenie, jak również sposób użytkowania fontann powoduje, że woda jest narażona na zanieczyszczenie przez bakterie mogące powodować problemy zdrowotne. Najważniejsze z nich to bakterie z grupy coli, *Escherichia coli*, paciorkowce kałowe (w tym *Enterococcus faecalis*), *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas fluorescens*, *Vibrio cholerae*, *Salmonella* sp. oraz *Shigella* sp. Wymienione mikroorganizmy nie namnażają się w środowisku wodnym, ale mogą w nim bytować przez dłuższy lub krótszy czas - do momentu obumarcia komórek. W Europie najczęstszą przyczyną zakażeń epidemiologicznych przenoszonych przez wodę są gramujemne pałeczki *Salmonella* sp. oraz *Shigella* sp. [3].

Celem niniejszej pracy było zbadanie czystości mikrobiologicznej wód z wybranych krakowskich fontann oraz stworzenie rankingu czystości mikrobiologicznej fontann.

Metodyka badań

W Krakowie funkcjonuje obecnie 11 fontann. Do badań wybrano losowo 6 z nich - znajdujących się na Starym Mieście lub w odległości do 1 kilometra od niego:

- w parku Krakowskim,
- na Plantach w pobliżu Barbakanu,
- na pl. św. Marii Magdaleny,
- naprzeciwko Filharmonii - przy skrzyżowaniu ul. Franciszkańskiej i Straszewskiego,
- na pl. Szczepańskim,
- przy al. Mickiewicza przed budynkiem Wydziału Biologii i Hodowli Zwierząt Uniwersytetu Rolniczego.

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

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

W 2011 roku wykonano trzy serie badawcze reprezentujące różne pory roku: wiosnę, lato oraz jesień. Taki sposób wykonania badań wynikał po pierwsze z okresu, w którym funkcjonują fontanny (od maja do października), a po drugie: miał dać odpowiedź na pytanie, czy występuje zróżnicowanie sezonowe w ilości drobnoustrojów występujących w wodzie fontann. Próbkę do badań mikrobiologicznych pobierano do jałowych butelek o pojemności 2000 cm³. Wszystkie badania były wykonywane w 3 powtórzeniach.

W wodach z krakowskich fontann zbadano:

- ogólną liczbę bakterii psychrofilnych wyrosłych na agarze odżywczym w temperaturze 22°C w czasie 72 h,
- ogólną liczbę bakterii mezofilnych wyrosłych na agarze odżywczym w temperaturze 37°C w czasie 48 h,
- liczby bakterii z grupy coli wyrosłych na pożywce Endo inkubowanych w temperaturze 37°C przez 48 h,
- obecność paciorkowców kałowych z rodzaju *Enterococcus* wyrosłych na pożywce SB w temperaturze 37°C w ciągu 48 h,
- obecność pałeczek z rodzajów *Salmonella* i *Shigella* na agarze SS inkubowanych w temperaturze 37°C w czasie 48 h.

Badania ogólnej liczby bakterii psychrofilnych, ogólnej liczby bakterii mezofilnych oraz *Salmonella* i *Shigella* zostały wykonane za pomocą metody płytek lanych. Analizy bakterii grupy coli oraz paciorkowców kałowych wykonane zostały metodą filtrów membranowych. W tym celu filtrowano po 100 cm³ badanej wody przez filtr membranowy (Sartorius) o średnicy porów 0,45 µm. Filtry umieszczano na przygotowanych uprzednio szalkach Petriego ze stosowną pożywką. Po okresie inkubacji dokonywano zliczania wyrosłych kolonii.

Wyniki i ich dyskusja

W wyniku przeprowadzonych badań zauważono, że najniższe średnie liczebności dla bakterii psychrofilnych stwierdzono w przypadku fontanny przy Barbakanie (911 jtk w 1 cm³), dla bakterii mezofilnych taką wartość odnotowano w wodzie z fontanny na pl. Szczepańskim (0 jtk w 1 cm³). Maksima dla obu ww. grup bakterii zostały stwierdzone w wodzie z fontanny przed Uniwersytetem Rolniczym (tab. 1).

Tabela 1
Minimalne, maksymalne i średnie liczebności badanych bakterii w wodach badanych fontann [jtk w 1 cm³]

Table 1
Minimum, maximum and mean number of tested bacteria in water of the tested fountains [cfu in 1 cm³]

Lokalizacja fontanny Fountains locations	Grupa bakterii / Bacteria's group	Minimum	Maksimum	Średnia
		Minimum	Maximum	Mean
		[jtk 1 cm ⁻³] / [cfu 1 cm ⁻³]		
Filharmonia Philharmonic	bakterie mezofilne/mesophilic bacteria	1,0 · 10 ²	1,5 · 10 ²	5,0 · 10 ¹
	bakterie psychrofilne/psychrophilic bacteria	7,0 · 10 ¹	2,6 · 10 ²	8,8 · 10 ¹
	bakterie grupy coli / coliforms	1,4 · 10 ³	4,6 · 10 ³	2,5 · 10 ³
	<i>Salmonella</i>	0	3 · 10 ⁰	1 · 10 ⁰
	enterokoki / enterococci	0	5,7 · 10 ²	2,6 · 10 ²

Lokalizacja fontanny Fountains locations	Grupa bakterii / Bacteria's group	Minimum	Maksimum	Średnia
		Minimum	Maximum	Mean
		[jtk 1 cm ⁻³] / [cfu 1 cm ⁻³]		
Barbakan Barbican	bakterie mezofilne/mesophilic bacteria	$3,2 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^3$	$9,2 \cdot 10^2$
	bakterie psychrofilne/psychrophilic bacteria	$7,5 \cdot 10^1$	$1,8 \cdot 10^3$	$9,1 \cdot 10^2$
	bakterie grupy coli / coliforms	$9,0 \cdot 10^2$	$4,7 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^3$
	<i>Salmonella</i>	$2,8 \cdot 10^1$	$3,8 \cdot 10^1$	$3,3 \cdot 10^1$
	enterokoki / enterococci	0	$7,6 \cdot 10^2$	$3,9 \cdot 10^2$
pl. Szczepański Szczepanski Square	bakterie mezofilne/mesophilic bacteria	0	0	0
	bakterie psychrofilne/psychrophilic bacteria	0	$4,2 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^3$
	bakterie grupy coli / coliforms	0	0	0
	<i>Salmonella</i>	0	0	0
	enterokoki / enterococci	0	0	0
pl. Marii Magdaleny Marii Magdaleny Square	bakterie mezofilne/mesophilic bacteria	0	$2,1 \cdot 10^4$	$6,9 \cdot 10^3$
	bakterie psychrofilne/psychrophilic bacteria	0	$2,0 \cdot 10^4$	$6,6 \cdot 10^3$
	bakterie grupy coli / coliforms	0	$1,5 \cdot 10^4$	$5,1 \cdot 10^4$
	<i>Salmonella</i>	0	$7,5 \cdot 10^1$	$3,9 \cdot 10^1$
	enterokoki / enterococci	0	$2,9 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^2$

Tabela 2

Minimalne, maksymalne i średnie liczebności bakterii wskaźnikowych w wodach badanych fontann

Table 2

Minimum, maximum and mean number of indicator bacteria in water the tested fountains

Lokalizacja fontanny Fountains locations	Grupa bakterii / Bacteria's group	Minimum	Maksimum	Średnia
		Minimum	Maximum	Mean
		[jtk 100 cm ⁻³] / [cfu in 100 cm ⁻³]		
Filharmonia Philharmonic	bakterie grupy coli / coliforms	1400	4600	2510
	bakterie grupy coli-typ kałowy / fecal coliforms	2	155	72
	<i>Salmonella</i>	0	3	1
	enterokoki / enterococci	0	575	258
	bakterie grupy coli / coliforms	900	4715	2262
Barbakan Barbican	bakterie grupy coli-typ kałowy / fecal coliforms	100	260	187
	<i>Salmonella</i>	28	38	33
	enterokoki / enterococci	0	760	387
	bakterie grupy coli / coliforms	0	0	0
pl. Szczepański Szczepanski Square	bakterie grupy coli-typ kałowy / fecal coliforms	0	0	0
	<i>Salmonella</i>	0	0	0
	enterokoki / enterococci	0	0	0
	bakterie grupy coli / coliforms	0	14 625	5075
pl. Marii Magdaleny Marii Magdaleny Square	bakterie grupy coli-typ kałowy / fecal coliforms	0	30	17
	<i>Salmonella</i>	0	75	39
	enterokoki / enterococci	0	290	163
	bakterie grupy coli / coliforms	700	3895	2202
park Krakowski Krakowski Park	bakterie grupy coli-typ kałowy / fecal coliforms	25	98	54
	<i>Salmonella</i>	4	75	38
	enterokoki / enterococci	94	915	436
	bakterie grupy coli / coliforms	300	3720	1770
Uniwersytet Rolniczy University of Agriculture	bakterie grupy coli-typ kałowy / fecal coliforms	54	250	128
	<i>Salmonella</i>	0	23	10
	enterokoki / enterococci	30	310	143

W przypadku badanych bakterii wskaźnikowych (bakterii grupy coli, bakterie grupy coli typu kałowego, bakterii z rodzaju *Salmonella* oraz enterokoków) (tab. 2) najczystsza wodę - z racji braku przedstawicieli wszystkich 4 badanych grup drobnoustrojów - stwierdzono w fontannie na pl. Szczepańskim. Maksymalne średnie ilości odnotowano: dla bakterii grupy coli oraz *Salmonella* w wodzie z fontanny na pl. Marii Magdaleny (5,075 jtk w 1 cm³); bakterii grupy coli-typu kałowego - z fontanny przy Barbakanie (187 jtk w 1 cm³); dla enterokoków - z fontanny w Parku Krakowskim (436 jtk w 1 cm³).

Uznaje się, że bakterie grupy coli typu kałowego zawierają głównie szczepy *Escherichia coli*. Stwierdzono, że największy ich udział w stosunku do bakterii grupy coli odnotowano w sezonie jesiennym w wodzie z fontanny przed budynkiem Uniwersytetu Rolniczego. Najniższy średni procentowy udział stwierdzono w sezonie letnim - 2,2% wobec 5,2% na wiosnę i 8,5% w jesieni (tab. 3).

Tabela 3

Procentowy udział bakterii grupy coli typu kałowego w liczebności bakterii z grupy coli

Table 3

Percentage of fecal coliforms in total number of coliform bacteria

Lokalizacja fontanny Fountains locations	Pora roku / Season		
	Wiosna / Spring	Lato / Summer	Jesień / Autumn
Filharmonia Philharmonic	0,1	2,4	4,3
Barbakan Barbican	22,2	2,8	11,1
pl. Szczepański Szczepanski Square	0,0	0,0	0,0
pl. Marii Magdaleny Marii Magdaleny Square	0,0	1,2	3,3
park Krakowski Krakowski Park	4,9	2,8	5,7
Uniwersytet Rolniczy University of Agriculture	4,2	4,0	26,7
Średnia ze wszystkich fontann Mean from all fountains	5,2	2,2	8,5

Zakładając, że badana woda z fontann miałaby służyć jako woda pitna zarówno dla mieszkańców, jak i turystów, powinna spełniać wymagania mikrobiologiczne zawarte w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [4]. Stwierdzono, że dla bakterii grupy coli, bakterii grupy coli typu kałowego oraz dla bakterii mezofilnych ilość przekroczeń wynosiła 14 na 18 wyników pomiarów (77,8%). Najmniejsza ilość przekroczeń dopuszczalnych wartości dotyczy bakterii psychrofilnych - 50% pomiarów (tab. 4).

Gdyby potraktować badane fontanny jako kąpieliska, to woda w nich znajdująca się musiałaby spełniać wymagania zawarte w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 16 października 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinna odpowiadać woda w kąpieliskach [5]. Wymagania mikrobiologiczne przy takim wykorzystaniu wód są mniej rygorystyczne; w odniesieniu do wartości dopuszczalnych stwierdzono, że najczęstszym zanieczyszczeniem jest obecność bakterii z rodzaju *Salmonella* (11 przekroczeń, czyli

61,1% pomiarów). Na przeciwnym biegunie są bakterie grupy coli typu kałowego, które nie przekroczyły ani raz dopuszczalnej wartości (tab. 5).

Tabela 4

Ilość przekroczeń dopuszczalnych wartości skażenia przez poszczególne grupy drobnoustrojów przy założeniu, że badana woda z fontann jest traktowana jako woda pitna

Table 4

Number of results that exceeded limit values of contamination by examined groups of microorganisms, assuming that the test water of the fountains is treated as drinking water

Grupa bakterii / <i>Bacteria's group</i>	Ilość przekroczeń / Number	% przekroczeń / Percent
bakterie grupy coli / coliforms	14	77,8
bakterie grupy coli-typ kałowy / fecal coliforms	14	77,8
Enterokoki / enterococci	12	66,7
bakterie mezofilne / mesophilic bacteria	14	77,8
bakterie psychrofilne / psychrophilic bacteria	9	50,0

Tabela 5

Ilość przekroczeń dopuszczalnych wartości skażenia przez poszczególne grupy drobnoustrojów przy założeniu, że badana woda z fontann jest traktowana jako woda w kąpieliskach

Table 5

Number of results that exceeded limit values of contamination by examined groups of microorganisms, assuming that the test water of the fountains is treated as bathing water

Grupa bakterii / <i>Bacteria's group</i>	Ilość przekroczeń / Number	% przekroczeń / Percent
bakterie grupy coli / coliforms	1	5,6
bakterie grupy coli-typ kałowy / fecal coliforms	0	0,0
<i>Salmonella</i>	11	61,1
Enterokoki / enterococci	4	22,2

Tabela 6

Procentowy udział pomiarów, podczas których wykazano przekroczenia dopuszczalnych wartości dla badanych grup drobnoustrojów zgodnie z odpowiednimi rozporządzeniami

Table 6

Percentage of measurements that results exceeded limit values for examined groups of microorganisms in accordance with relevant regulations

Lokalizacja fontanny / <i>Fountains locations</i>	Woda pitna / <i>Drinking water</i>	Kąpieliska / <i>Watering place</i>
	[%]	
Filharmonia / <i>Philharmonic</i>	80	16,7
Barbakan / <i>Barbican</i>	86,7	41,7
pl. Szczepański / <i>Szczepanski Square</i>	13,3	0
pl. Marii Magdaleny / <i>Marii Magdaleny Square</i>	60	25
park Krakowski / <i>Krakowski Park</i>	93,3	33,3
Uniwersytet Rolniczy / <i>University of Agriculture</i>	93,3	16,7

Najczystsza woda z badanych fontann była w tej zlokalizowanej na pl. Szczepańskim - traktowana jako woda w kąpielisku spełniała wszystkie stosowne kryteria mikrobiologiczne przez cały sezon. Woda z tej samej fontanny traktowana jako woda pitna przekraczała stosowne wymagania tylko dla 13,3% pomiarów. Najbardziej zanieczyszczona była woda

(jako woda pitna) w fontannach w parku Krakowskim oraz przed Uniwersytetem Rolniczym (93,3% pomiarów). Z kolei jako kąpielisko wymagań najczęściej nie spełniała woda z fontanny na Plantach - przy Barbakanie (tab. 6).

Nie ma publikacji naukowych, do których można by odnieść uzyskane wyniki. Woda w fontannach nie jest regularnie badana pod względem mikrobiologicznym przez żadne służby, dlatego że woda ta nie służy do kąpieli ani tym bardziej jako woda do picia. Fontanny uznawane są za elementy architektury, które służą wyłącznie ozdobie. Przy wybranych fontannach znajdują się tabliczki „zakaz kąpieli”. Ludzie lekceważą te zakazy i w upalne dni z chęcią ochładzają się wodą z fontann. Należy mieć świadomość, że upalne dni sprzyjają namnażaniu się drobnoustrojów, problem ten kumuluje zamknięty obieg wody w fontannach, a jednocześnie woda spłukuje coraz większe ilości zanieczyszczeń. W czerwcu 2010 roku przy fontannie na pl. Szczepańskim krakowska straż miejska rozdawała ulotki ostrzegające, że w fontannach mogą znajdować się drobnoustroje chorobotwórcze, ponieważ fontanny nie są wyposażone w system odkażania wody, a jedynie dodawane są do nich substancje chemiczne, które mają zapobiegać powstawaniu glonów. Środki te mogą u osób o wrażliwej skórze powodować uczulenie. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki w 2011 roku (zupełny brak bakterii mezofilnych i wskaźnikowych), należy wnioskować, że woda z ww. fontanny zaczęła być poddawana procesom dezynfekcji. Jest to działanie słuszne, bo w przypadku tej fontanny, z racji jej kształtu i umiejscowienia, często w okresie letnim „pluskały się” w niej dzieci.

Na szeroką skalę były prowadzone badania mikroorganizmów wskaźnikowych w wodzie morskiej z kąpielisk zlokalizowanych np. w Portugalii [6], USA [7]; wody pitnej [8, 9]; wody w basenach [10, 11]. Jak dotąd, nie wykonywano pomiarów mikrobiologicznych dotyczących wód w fontannach.

Wnioski

1. Najmniej zanieczyszczoną pod względem mikrobiologicznym wodę stwierdzono w fontannie na pl. Szczepańskim. Nie występowały w niej bakterie mezofilne oraz żadne z badanych organizmów wskaźnikowych.
2. Gdyby wodę z tej fontanny traktować jako wodę z kąpieliska, nie stwierdzono by przekroczenia dopuszczalnej wartości w odniesieniu do stosownych wytycznych. Przy traktowaniu wody z tej fontanny jako wody pitnej - przekroczenia dotyczyłyby 13,3% wykonanych pomiarów.
3. Najbardziej zanieczyszczona woda - traktowana jako woda pitna - została stwierdzona w fontannach w parku Krakowskim i przed Uniwersytetem Rolniczym - odnotowano w niej przekroczenia dopuszczalnych wartości w stosunku do 93,3% wykonanych pomiarów.
4. Jako woda w kąpieliskach najbardziej zanieczyszczona była woda z fontanny zlokalizowanej przy Barbakanie (dla 41,7% wykonanych pomiarów).

Literatura

- [1] Haber Z, Urbański P. Kształtowanie terenów zieleni z elementami ekologii. Poznań: Wyd AR im A. Cieszkowskiego w Poznaniu; 2005.
- [2] Zimny H. Ekologia miast. Warszawa: Agencja Rekl-Wyd A. Grzegorzcyk; 2005.
- [3] Libudziś Z, Kowal K, Żakowska Z. Mikrobiologia techniczna. Łódź: Wyd Nauk PWN; 2008;1.

- [4] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [DzU 2007.61.417].
- [5] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16 października 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinna odpowiadać woda w kąpieliskach [DzU 2002.183.1530].
- [6] Mansilha CR, Coelho CA, Heitor AM, Amado J, Martins JP, Gameiro PP. Mar Pollut Bull. 2009;58(10):1562-5. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2009.03.018.
- [7] Griffith JF, Kenneth C, Schiff KC, Lyon GS, Fuhrman JA. Mar Pollut Bull. 2010;60:500-508. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2009.11.015.
- [8] Schets FM, During M, Italiaander R, Heijnen L, Rutjes SA, van der Zwaluw WK, et al. Water Res. 2005;39:4485-4493.
- [9] Wang D, Fiessel WJ. Environ Sci. 2008;20:273-277.
- [10] Guida M, Galle F, Mattei ML, Anastasi D, Liguori G. Pub Health. 2009;123:448-451. DOI: 10.1016/j.puhe.2009.03.008.
- [11] Casanovas-Massana A, Blanch AR. Int J Hyg Environ Health. 2013;216(2):132-7. DOI: 10.1016/j.ijheh.2012.04.002.

MICROBIOLOGICAL QUALITY OF WATER FROM FOUNTAINS OF KRAKOW

Department of Microbiology, University of Agriculture in Krakow

Abstract: Public fountains of various architectural forms had already been known in ancient Persia. Their abundance greatly increased in the times of ancient Rome and Greece, where they decorated public gardens, parks and thermal baths. They currently still play an important role as a part of street furniture, but also provide the possibility of cooling down in their vicinity or even in the water from the fountain on hot summer days. The aim of this study was the assessment of microbiological quality of water from 6 fountains of Krakow and the creation of the purity ranking of the Krakow fountains. This assessment included the total number of psychrophilic and mesophilic bacteria, coliforms, fecal coliforms, *Escherichia coli* and fecal enterococci. The results were referred to the relevant standards. The results of the study demonstrated a significant pollution of water from the analyzed fountains. Water from five of the six fountains was unsuitable for bathing purposes and from all for drinking. Water from the fountain on the Szczepanski Square was the least contaminated, while the most polluted were the ones from the fountains in front of the University of Agriculture and from Krakowski Park.

Keywords: fountains, water, Krakow, microbiology, bacteria

Józef HOFFMANN¹, Jakub SKUT¹ i Jakub ZMUDA¹

BADANIE ZAWARTOŚCI WYBRANYCH FORM FOSFORU W CZĘŚCIOWO ROZŁOŻONYCH FOSFORYTACH WZBOGACONYCH W SIARKE

CONTENT OF SELECTED PHOSPHORUS FORMS IN PARTIALLY ACIDULATED PHOSPHATE ROCK FERTILIZERS ENRICHED WITH SULFUR

Abstrakt: Ograniczanie poziomu zasobności gleby w przyswajalne związki siarki na terytorium Polski skutkuje potrzebą dodawania siarki do produktów nawozowych. Interesującym rozwiązaniem w tej dziedzinie jest wzbogacanie nawozów fosforowych typu PAPR (ang. Partially Acidulated Phosphate Rock) w ten makroelement. Specyficzna technologia produkcji nawozów PAPR, polegająca na rozkładzie surowców fosforowych (głównie fosforytów) niestechiometryczną, względem reakcji wytwarzania superfosfatów, ilością kwasów mineralnych (głównie siarkowym lub fosforowym) pozwala na wykorzystanie dodatkowej funkcji siarki po aplikacji nawozu do gleby. Siarka w tak przygotowanym układzie nawozowym może po uprzednim procesie mineralizacji (warunki optymalne: pH ~6,0-7,0; wilgotność ~60%, temp. 20-30°C) zostać wykorzystana przez rośliny jako składnik odżywczy w postaci jonu siarczanowego SO_4^{2-} , a dodatkowo działać jako czynnik intensyfikujący przyswajalność fosforu z nawozu PAPR. W optymalnych warunkach (pH ~6,0-6,8) jony SO_4^{2-} mogą aktywować konwersję nierozłożonej frakcji fluoropatyty ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{F}$), zawartego w surowcu fosforowym, do przyswajalnych jonów fosforanowych w formie H_2PO_4^- i HPO_4^{2-} . Celem niniejszych badań była ocena zawartości poszczególnych form fosforu nawozów PAPR wzbogaconych w siarkę, uwzględniając różne metody wzbogacania. Analizy zawartości poszczególnych form P przeprowadzono metodyką analityczną, zgodną z dyrektywą Wspólnoty Europejskiej w sprawie nawozów oraz z procedurami zawartymi w polskich normach. Otrzymane preparaty charakteryzujące się stałym stosunkiem S: P_2O_5 (1:1 m/m), wartością stopnia normy stechiometrycznej PAPR ($\eta_{\text{PAPR}} = 0,5$) oraz zmienną wilgotnością, co osiągnięto poprzez zmienne ilości wody wprowadzanej do układu (0, 15, 35% m/m), uzyskiwały najwyższe zawartości przyswajalnych form P (P rozpuszczalny w wodzie: 8,13% P_2O_5 m/m, P rozpuszczalny w obojętnym cytrynianie amonu: 10,15% P_2O_5 m/m) dla metody dodawania siarki w postaci zawiesiny wodnej bez dodatku surfaktantu (H_2O ~35% m/m). Do dalszych badań laboratoryjnych wybrano metodę produkcji, gdzie dodatek H_2O jest niższy (~15% m/m), a surfaktant wprowadzony do zawiesiny wodnej S. W toku przeprowadzonych badań stwierdzono, że metoda stapiania S może być najlepsza do produkcji przemysłowej, gdzie stosowanie stopionej S lub temperatury rzędu 140°C zostało opanowane w stopniu znacznie ułatwiającym produkcję bez dodawania zbędnej zawartości wody, posiadającej niekorzystny wpływ na proces granulacji.

Słowa kluczowe: nawozy fosforowe, fosforyty częściowo rozłożone (PAPR), siarka elementarna, P przyswajalny

Polska po wstąpieniu do UE zobowiązała się do spełniania wymogów standardów w zakresie ochrony środowiska. Od roku bazowego, tj. 1988, ograniczono całkowitą emisję ditlenku siarki (SO_2) do atmosfery do poziomu 861 tys. ton w roku 2009, przy czym w latach 2000-2009 zanotowano obniżenie tej wartości o 43% [1]. Zmniejszanie dopływu SO_2 z głównych źródeł zanieczyszczeń, tj. stacjonarnych, energetyki zawodowej, a także energetyki przemysłowej (udziały odpowiednio 39,3; 37,5; 20,7%), przy jednoczesnym ograniczeniu zużycia nawozów zawierających ten pierwiastek, przyczyniło się w rezultacie

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

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

pod koniec lat 90. ubiegłego stulecia do pogorszenia zaopatrzenia gleby, a przez to również roślin w przyswajalne formy tego składnika pokarmowego [2].

W glebie S występuje głównie w postaci organicznej (np. aminokwasy: cysteina i metionina, decydujące o zawartości i wartości biologicznej białka), natomiast bezpośrednim źródłem S przyswajalnej są wyłącznie siarczany nieorganiczne [3, 4]. W celu uzupełnienia niedoboru jonów SO_4^{2-} w glebie stosuje się preferencyjnie nawozy mineralne wzbogacone w S. Są to głównie nawozy siarczanowe, będące bezpośrednim źródłem tego składnika pokarmowego dla roślin, takie jak siarczan amonu, superfosfat pojedynczy, siarczan potasu czy też gips [5]. Interesującym rozwiązaniem w tej grupie produktów są nawozy typu PAPR (ang. Partially Acidulated Phosphate Rock) wzbogacone w S. Specyficzna technologia produkcji nawozów PAPR, polegająca na rozkładzie surowców fosforowych (głównie fosforytów) niestechiometryczną, względem reakcji wytwarzania superfosfatów, ilością kwasów mineralnych (głównie siarkowym, ortofosforowym lub ich mieszaniną), pozwala na wykorzystanie dodatkowej funkcji siarki po aplikacji nawozu do gleby [6]. W technologii PAPR, oprócz rozpuszczalnego w wodzie $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, powstaje także siarczan wapnia (źródło SO_4^{2-}) - ważne źródło S, którego uzupełnieniem jest S elementarna [7, 8]. S elementarna w tak przygotowanym układzie nawozowym może po uprzednim procesie mineralizacji (warunki optymalne: pH ~6,0-7,0; wilgotność ~60%, temp. 20-30°C) zostać wykorzystana przez rośliny jako składnik odżywczy w postaci jonu siarczanowego SO_4^{2-} , a dodatkowo działać jako czynnik intensyfikujący przyswajalność fosforu z nawozu PAPR. W optymalnych warunkach (pH ~6,0-6,8) jony SO_4^{2-} mogą aktywować konwersję nierozłożonej frakcji fluoroapatytu ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{F}$) zawartego w surowcu fosforowym do przyswajalnych jonów ortofosforanowych w formie H_2PO_4^- i HPO_4^{2-} [9-11].

W technologicznych metodach wzbogacania nawozów PAPR w S istotnym czynnikiem jest optymalizacja parametrów procesu dodawania siarki do półproduktu ze względów ekonomicznych oraz ekologicznych. Ważnym problemem wprowadzania siarki jest emisja łatwopalnych pyłów, która wynika z mocnego rozdrobnienia. Kolejnym czynnikiem jest ilość wody stosowana w zawiesinie z siarką elementarną, rzutująca na koszty procesu granulacji w związku ze zwiększoną wilgotnością. Ponadto procesy mineralizacji siarki zachodzące w środowisku glebowym wiążą się z obniżeniem pH. Obniżenie odczynu gleby nawożonej wytworzonym preparatem nawozowym do lekko kwaśnego i kwaśnego powoduje wzrost stężenia w roztworze glebowym, dostępnych dla roślin, ruchomych form metali ciężkich, a tym samym podwyższenie wskaźnika ich akumulacji w roślinach. Spowodowane jest to wzrostem rozpuszczalności chemicznych połączeń tych pierwiastków, jak również zmniejszeniem ich absorpcji na koloidach glebowych przy niskim pH gleby [4].

Materialy i metody

Celem badań było określenie wpływu metod dodawania siarki do produktów nawozowych na zawartość poszczególnych form P w produkcie nawozowym typu PAPR

otrzymanym w skali laboratoryjnej. Parametrami produkcyjnymi podlegającymi modyfikacji były:

- metoda dozowania siarki elementarnej: siarka w zawiesinie wodnej; siarka stopiona;
 - procentowy udział wody dozowanej do układu (0 - brak, 15, 35% m/m);
 - procentowy udział surfaktantu dozowanego do układu (0 - brak, 15, 35% m/m).
- Matrycę eksperymentu będącego przedmiotem niniejszych badań przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Matryca eksperymentu

Table 1

Matrix of the experiment

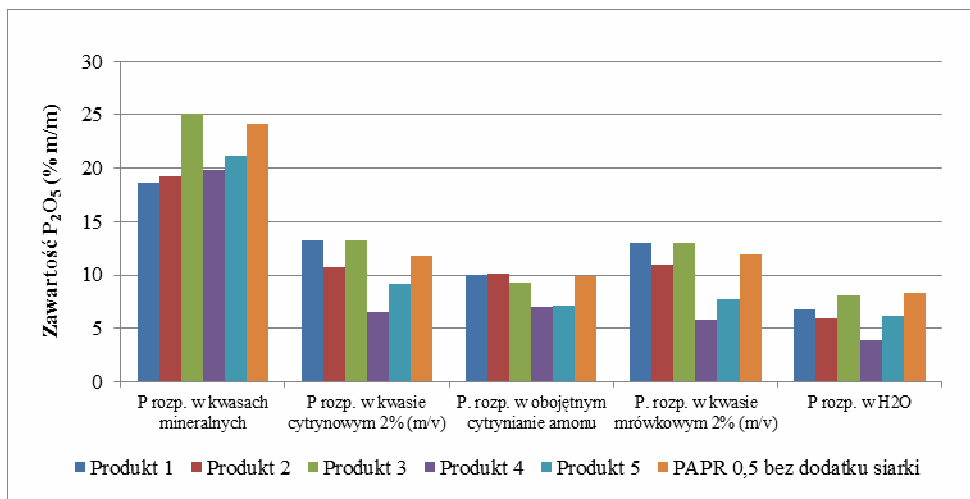
Produkt nawozowy PAPR	Naważka fosforytu ZIN [g]	Stosunek $P_2O_5:S$ [m/m]	Udział H_2O dozowanej do układu [% m/m]	Udział surfaktantu dozowanego do układu [% m/m]	Metoda dozowania S oraz surfaktantu do układu
1	100	1 : 1	35	2,3 (5 cm ³)	Wodna zawiesina S Surfaktant dodany do pulpy
2			15	3,0 (5 cm ³)	Wodna zawiesina S Surfaktant dodany do zawiesiny S
3			35	0	Wodna zawiesina S
4			0	0	Siarka stopiona
5			0	3,5 (5 cm ³)	Siarka stopiona Surfaktant dodany do pulpy
6			0	0	Próba kontrolna PAPR 0,5 bez dodatku siarki

Do badań zastosowano fosforyt ZIN, dla którego przyjęto stałą wartość stopnia normy stechiometrycznej PAPR: $\eta_{PAPR} = 0,5$. Założono stosunek $P_2O_5:S$ wynoszący 1 : 1. Badania polegały na analizie poszczególnych form P zgodnie z procedurami zawartymi w Rozporządzeniu (WE) Nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13.10.2003 r. w sprawie nawozów oraz Polskiej Normie PN-88 C-87015 [8, 12]. Badania procesu otrzymywania preparatów nawozowych typu PAPR w skali laboratoryjnej prowadzono w aparaturze modelowej zbudowanej z jednostkowych elementów modułowych typu Atlas (Syrris Ltd.), zaopatrzonej w naczynie reakcyjne o objętości roboczej, wykonane z teflonu w płaszczu o grubości 1 cm z aluminium, zbudowane na podstawie własnego projektu. Jako głowicę mieszającą zastosowano mieszadło mechaniczne RW 28 basic (IKA®-Werke GmbH & Co. KG). Zastosowana aparatura umożliwiała prowadzenie procesu o charakterze periodycznym. W badaniach zastosowano surfaktant „Superplastifikator CA40”, będący wodnym roztworem soli wapniowych polikondensatów formaldehydowych kwasów naftalenosulfonowych, otrzymany do testów od producenta PCC Rokita S.A., który dozowano do pulpy lub zawiesiny siarki w wodzie i mieszano z uzyskanym produktem nawozowym PAPR. W drugim wariantcie dozowano siarkę do reaktora i ogrzewano do temperatury ok. 140°C, do stopienia S, poddając

mieszaniu o intensywności 50 rpm. Po zakończeniu procesu szarża produktu poddawana była suszeniu na powietrzu i analizie.

Wyniki

Na rysunku 1 przedstawione zostały wyniki analizy poszczególnych form P w badanych produktach nawozowych PAPR wzbogaconych w S.



Rys. 1. Wyniki analiz poszczególnych form P w badanych produktach wyrażonych w % P_2O_5 (m/m)

Fig. 1. Results of various forms of P analysis in the investigated products expressed as % P_2O_5 (w/w)

Najwyższą zawartością przyswajalnych form fosforu (P rozp. w H_2O : 8,13% m/m) charakteryzował się produkt 3, jednak zastosowana w tym przypadku metoda nie zapewnia dobrego wymieszania siarki z nawozem, a także wymaga dodania dużej ilości wody, która ma niekorzystny wpływ na granulację. Metody polegające na stopieniu siarki w celu wymieszania zawierają najmniej rozpuszczalnych form fosforu (odpowiednio 3,87% i 6,13% m/m dla P rozp. w H_2O). Może być to związane z wysoką temperaturą procesu, która rozkłada te formy do nierozpuszczalnych. W celach badań laboratoryjnych wybrano metodę produkcji wg produktu 2, gdzie wilgotność jest niższa, a wymieszanie siarki z nawozem dostateczne. Trzeba jednak zaznaczyć, że metoda ze stapianiem siarki może być najlepsza do produkcji przemysłowej, gdzie obchodzenie się ze stopioną siarką lub temperaturą rzędu $140^\circ C$ zostało opanowane w stopniu znacznie ułatwiającym produkcję bez dodawania zbędnej wody.

Wnioski

Z przeprowadzonych badań wynika, że najlepszą metodą dodawania siarki do nawozów jest metoda, za pomocą której otrzymano produkt 2. Charakteryzuje się mniejszą ilością wprowadzanej wody (15% zamiast 35% m/m) i dobrym wymieszaniem (poprzez użycie surfaktantu). Niższa zawartość wody ma mniejszy wpływ na proces granulacji

i suszenia produktu nawozowego, a stosowanie siarki w zawiesinie wodnej znacznie redukuje niebezpieczeństwa jej stosowania i ułatwia przenoszenie. Z punktu widzenia przemysłu najlepszą metodą wydaje się użycie stopionej siarki z dodatkiem surfaktantu (produkt 5), ponieważ zawartość przyswajalnych form fosforu jest na podobnym poziomie co w metodzie produkcji produktu 2. Zarówno przesyłanie i transport stopionej siarki, jak i temperatura rzędu 140°C zostały opanowane w stopniu pozwalającym na znaczne uproszczenie produkcji.

Podziękowania

Praca finansowana z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Nr zlec. S40647.

Literatura

- [1] GUS. Ochrona Środowiska 2011. Warszawa: 2011.
- [2] Kaczor A, Zuzańska J. Chem Dydak Ekol Metrol. 2009;14:69-78. http://tchie.uni.opole.pl/freeCDEM/CDEM09/KaczorZuzanska_CDEM09%281-2%29.pdf.
- [3] Haneklaus S, Bloem E, Schnug E. Folia Univ Agricult Stetin. 2000;204:17-32.
- [4] Pedersen CA, Knudsen L, Schnug EW. Sulphur in agroecosystems. Dordrecht: E. Schnug; 1998;115-133.
- [5] Riley NG, Zhao FJ, McGrath SP. Plant Soil. 2000;222:139-147.
- [6] Skut J, Hoffmann J, Hoffmann K. Przem Chem. 2010;89:534-539.
- [7] Skut J, Hoffmann J, Hoffmann K. Przem Chem. 2011;90:792-797.
- [8] Skut J, Rolewicz M, Hoffmann K, Hoffmann J. Proc ECOpole. 2011;5:293-299.
- [9] Skut J, Hoffmann J, Hoffmann K. Przem Chem. 2012;91:1000-1006.
- [10] Hoffmann K, Hoffmann J, Donigiewicz F. Proc ECOpole. 2011;5:223-226.
- [11] Rozporządzenie (WE) No 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 X 2003 r. w sprawie nawozów. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej 21 XI 2003r., L 304.
- [12] Strona autorska dra Bogdana Z. Jarocińskiego, Dostęp: lipiec 2012. <http://www.raportrolny.pl/index.php/home/zalecenia-nawozowe/92-zalecenia-nawozowe/2578-znaczenie-siarki-w-uprawach-rolniczych.html>
- [13] Kopeć M, Gondek K. Nawozy i Nawożenie. 2004;1:62-74.
- [14] Hoffmann J, Korzeniowska J, Stanisławska-Głubiak E, Hoffmann K. Przem Chem. 2012;91:745-748.
- [15] PN-88/C-87015 - Nawozy sztuczne, Metody badań zawartości fosforanów.

THE CONTENT OF SELECTED PHOSPHORUS FORMS IN PAPR-TYPE FERTILIZERS ENRICHED WITH SULFUR

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

Abstract: A decrease in levels of available sulfur compounds in Polish soil results in a requirement for adding sulfur to fertilizer products. Interesting solution in this case might be enrichment of PAPR-type phosphorus fertilizers with this element. Specific technology of PAPR-type fertilizer production consisting of phosphate rock acidulation with non-stoichiometric, in relation to production of superphosphates, amount of mineral acid (mainly orthophosphoric or sulfuric acids). It allows to utilize an additional function of S after applying fertilizer to soil. S in product made that way can be, after the process of mineralization (optimal conditions: pH ~6.0-7.0; humidity ~60%, temp. 20-30°C), used by plants as a nutrient in form of sulfate ion SO_4^{2-} , additionally it can act as an increasing factor in the phosphorus availability from PAPR-type fertilizer. In an optimal conditions (pH ~6.0-6.8) SO_4^{2-} ions can activate conversion of unacidulated part of fluorapatite ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{F}$), contained in phosphate rock, to available phosphate ions in form of H_2PO_4^- and HPO_4^{2-} . The aim of this research was the evaluation of contents of selected phosphorus forms in PAPR-type fertilizer enriched with S taking into account a various

methods of enrichment. Contents of selected forms of P were analyzed using methods included in the regulation of European Parliament relating to fertilizers and procedures in polish standards. The obtained products were characterized by constant ratio of S:P₂O₅ (1:1 w/w), value of degree of PAPR stoichiometric norm ($\eta_{\text{PAPR}} = 0.5$) and variable humidity, which was achieved by different amounts of water introduced into the system (0, 15, 35% w/w) gained the highest results of available forms of P (water-soluble P: 8.13% P₂O₅ w/w, P soluble in neutral ammonium citrate: 10.15% P₂O₅ w/w respectively) for method of adding sulfur in water slurry without addition of surfactant (H₂O~35% w/w). Method with less additional H₂O (~15% m/m) and surfactant added to slurry was selected for further studies. As revealed by the research progress the method with melted S might be the best solution for industrial manufacturing, where using melted S and temperatures of 140°C are easily achievable and facilitates production without adding dispensable water, which has a negative influence on granulation process.

Keywords: phosphate fertilizers, partially acidulated phosphate rocks (PAPR), elemental sulfur, available P

Robert JABŁECKI¹, Volodymyr G. ZINKOVSKYY¹, Olga V. ZHUK¹ i Maksym ZHUK²

WYZNACZENIE POCZĄTKOWEJ LICZEBNOŚCI „LUDZKOŚCI WSPÓŁCZESNEJ” I MODELOWANIE DYNAMIKI JEJ PRZEJŚCIA DEMOGRAFICZNEGO

DETERMINATION OF INITIAL SIZE OF “MODERN HUMANITY” AND MODELING OF DYNAMICS OF ITS DEMOGRAPHIC TRANSITION

Abstrakt: Przedstawiono analizę szeregu wcześniej stosowanych modeli logistycznych, potęgowych itd., opisujących dynamikę liczebności populacji ludzkiej. Zaproponowane w pracy metody analizy matematycznej pozwoliły na modelowanie dynamiki przejścia demograficznego populacji ludzkiej w zakresie liczebności od 0,3 do 7 mld i określenie początkowej liczebności ludzkości oraz portretu fazowego procesu.

Słowa kluczowe: dynamika liczebności ludzkiej, portret fazowy, liczebność początkowa ludzkości, przejście demograficzne

Wzrost liczebności ludzkości w ciągu ostatnich dwóch stuleci budzi zainteresowanie naukowców, polityków i ludzi żądnych wiedzy. Badania dynamiki liczebności populacji ludzkiej obecnie są skoncentrowane na znalezieniu odpowiedzi na następujące pytania:

1. Czy wzrost liczebności ludzkości odbywa się w sposób ograniczony czy nieograniczony [1]?
2. Jeżeli wzrost ludzkiej populacji przebiega wolniej, to do jakiej (maksymalnej) wartości dąży [2, 3]?
3. Jaką liczebność osiągnie ludzkość w ciągu kolejnych lat (tj. prognoza bieżąca) [4, 5]?

Paradygmat w demografii współczesnej - teoria przejścia demograficznego [4] - nie jest matematycznie sformalizowany i dotyczy jedynie ludności pojedynczych państw, a nie całej ludzkości. W niniejszym opracowaniu przedstawiona została matematyczna analiza dynamiki liczebności ludzkości w celu oznaczenia najprostszej zależności opisującej proces przejścia demograficznego i obliczenia wyjściowej („początkowej”) liczebności populacji, która miała miejsce w momencie powstania populacji, rozwijającej się jako całość.

Dane statystyczne i wielkości od nich pochodne

Obliczenie szybkości zmiany populacji ludzkiej możliwe jest tylko na odcinkach czasu (np. t_i i t_j , $t_i > t_j$) i w wyniku tego obliczenie liczebności populacji (N_i i N_j) możliwe jest jako $(N_i - N_j)(t_i - t_j)^{-1}$. Te wielkości odniesiono do średniej geometrycznej ($N_{ij} = (N_i N_j)^{0.5}$). Odpowiednio, na odcinkach czasu ($t_i - t_j$) szybkość zmian liczebności populacji w przeliczeniu na jednego człowieka (*per capita*) wyliczono jako $((N_i - N_j)(t_i - t_j)^{-1})N_{ij}^{-1}$.

W pracy wykorzystano statystyczne dane i wielkości pochodne przedstawione w tabeli 1. Wyjściowe dane pochodzą z [6].

¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, tel./fax 77 401 60 48, email: olga_zhuk@uni.opole.pl

² Państwowa Medyczna Wyższa Szkoła Zawodowa w Opolu, ul. Katowicka 68, 45-060 Opole, tel. 77 441 08 82

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

Tabela 1

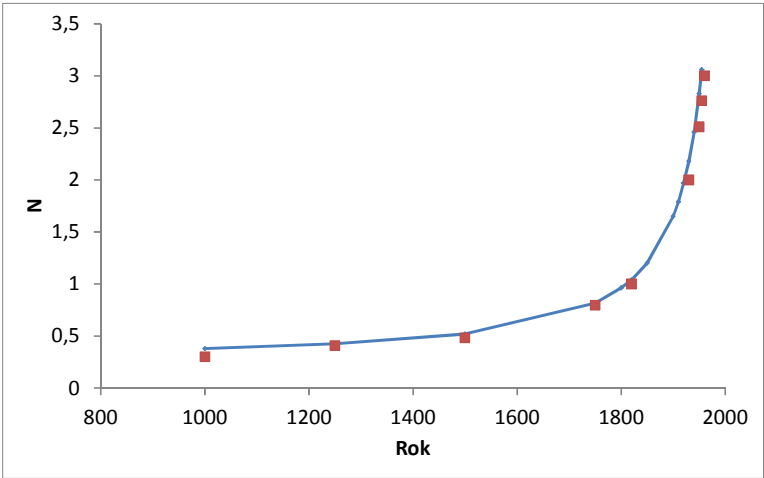
Wzrost liczebności populacji ludzkiej

Table 1

Human population growth

Rok	N [mld]	$(N_i - N_j)/(t_i - t_j)$	$(N_i \cdot N_j)^{0,5}$	$[(N_i - N_j)/(t_i - t_j)] \cdot (1/(N_i \cdot N_j)^{0,5})$
2011	7			
1999	6	0,0833	6,48	0,0129
1988	5	0,0909	5,48	0,0166
1974	4	0,0714	4,47	0,0160
1960	3	0,0714	3,46	0,0206
1950	2,51	0,0490	2,74	0,0179
1930	2	0,0255	2,24	0,0114
1820	1	0,0091	1,41	0,0064
1750	0,79	0,0029	0,89	0,0033
1500	0,48	0,0013	0,62	0,0020
1250	0,41	0,0003	0,44	0,0007
1000	0,3	0,0004	0,35	0,0012

Jak widać z rysunku 1, liczebność ludzkości monotonnie wzrasta w czasie. Próby matematycznego opisania tego procesu wydają się słuszne i zasadne.



Rys. 1. Zmiana liczebności populacji ludzkiej w czasie. Dane statystyczne zaznaczone jako punkty, linia odpowiada rozrachunkowej liczebności ludzkości obliczonej według modelu (równanie (4))

Fig. 1. Change of human population in time. Statistic data marked points and line is based on estimated overall human population using mathematical model (equation (4))

Analiza dyskryminacyjna i rozbudowanie niektórych modeli dynamiki wzrostu populacji ludzkiej

W pracach [1, 7] stwierdzono, że szybkość wzrostu liczebności populacji ludzkiej $\left(\frac{dN}{dt}\right)$ rośnie wprost proporcjonalnie do kwadratu jej liczebności (N):

$$\frac{dN}{dt} = kN^2 \quad (1)$$

gdzie k - stała > 0 .

Całkując równanie (1) od czasu t_0 do t , otrzymuje się wielkości N względem t (N_t):

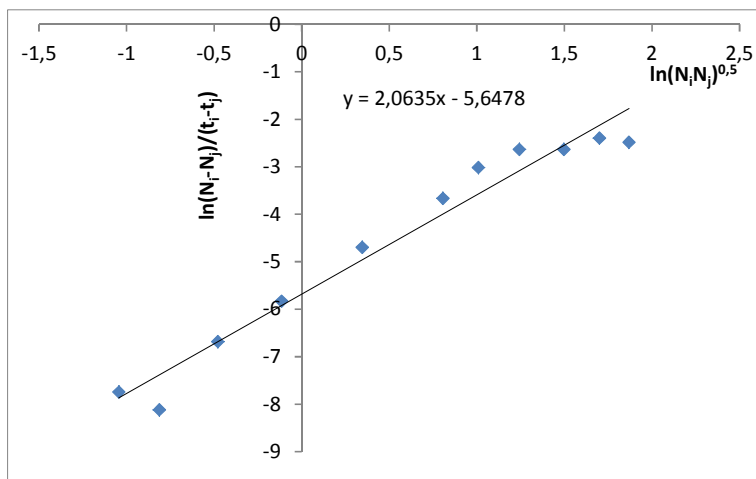
$$N_t = \frac{N_0}{1 - kN_0(t - t_0)} \quad (2)$$

gdzie: N_t i N_0 - liczebność ludzkości w momentach t i t_0 .

Z równań (1) i (2) wynika, że przy $t - t_0 = k/N_0$ funkcja (2) nie jest ciągła. Według obliczenia autorów [7] przy $t \rightarrow 2035$ r.n.e., $N_t \rightarrow \infty$, tj. ludzkość czeka „katastrofa demograficzna”.

Rzeczywiście (rys. 2) zależność logarytmów szybkości zmiany liczebności populacji od logarytmów jej liczebności może być scharakteryzowana jako liniowa, wzrastająca ze współczynnikiem kierunkowym równym ≈ 2 :

$$\ln\left(\frac{dN}{dt}\right) = 2 \ln N \quad (3)$$



Rys. 2. Zależność logarytmu szybkości zmian liczby ludności od logarytmów liczebności ludzkiej populacji

Fig. 2. Dependence of the logarithm of the rate of change of population to the logarithm of the size of the human population

Jeżeli analizowany model, zaproponowany w [7], odpowiada statystycznym danym, to:

1. Szybkość wzrostu liczebności populacji $\left(\frac{dN}{dt}\right)$ jest wprost proporcjonalna do kwadratu jej liczebności (N^2) (rys. 3).
2. Szybkość (*per capita*) $\left(\frac{dN}{dt} \cdot \frac{1}{N}\right)$ ma być liniowo zależna od (N) (rys. 4).

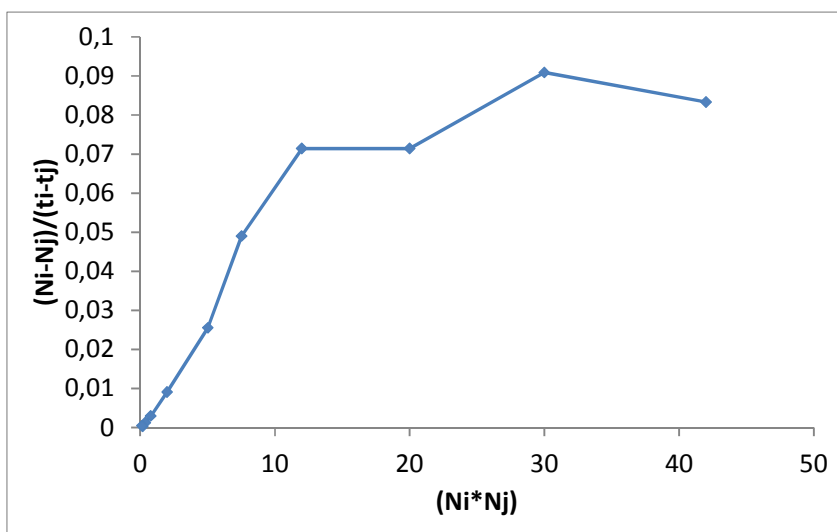
Jak widać z rysunków 3 i 4, analizowany model tylko częściowo odpowiada danym statystycznym w zakresie 1000-1960 r.n.e. Ułożenie danych statystycznych przedstawionych na rysunku 4 nie daje możliwości bezpośredniego zastosowania modeli logistycznych i równań Gombertziego do opisanie danych dynamiki populacji ludzkiej.

Model 1 wymaga szerszego sprecyzowania oraz rozbudowy. Jeżeli do opisanie dynamiki rozwoju ludzkości w zakresach od 1000 do 1960 r.n.e. przyjąć model kwadratowy, to z rysunku 4 można wnioskować, że nie odpowiada on równaniu (1).

Właściwa szybkość wzrostu ludzkiej populacji odpowiada równaniu (4) (patrz także linie regresji na rysunku 4):

$$\frac{dN}{dt} \cdot \frac{1}{N} = kN - k_0 \quad (4)$$

gdzie: k_0 - stała równa $2 \cdot 10^{-3} \text{ rok}^{-1}$, k - stała równa $6,66 \cdot 10^{-3} \text{ mld}^{-1} \text{ rok}^{-1}$.



Rys. 3. Zależność tempa wzrostu liczby ludności $\left(\frac{dN}{dt}\right)$ od kwadratu jej wielkości (N^2)

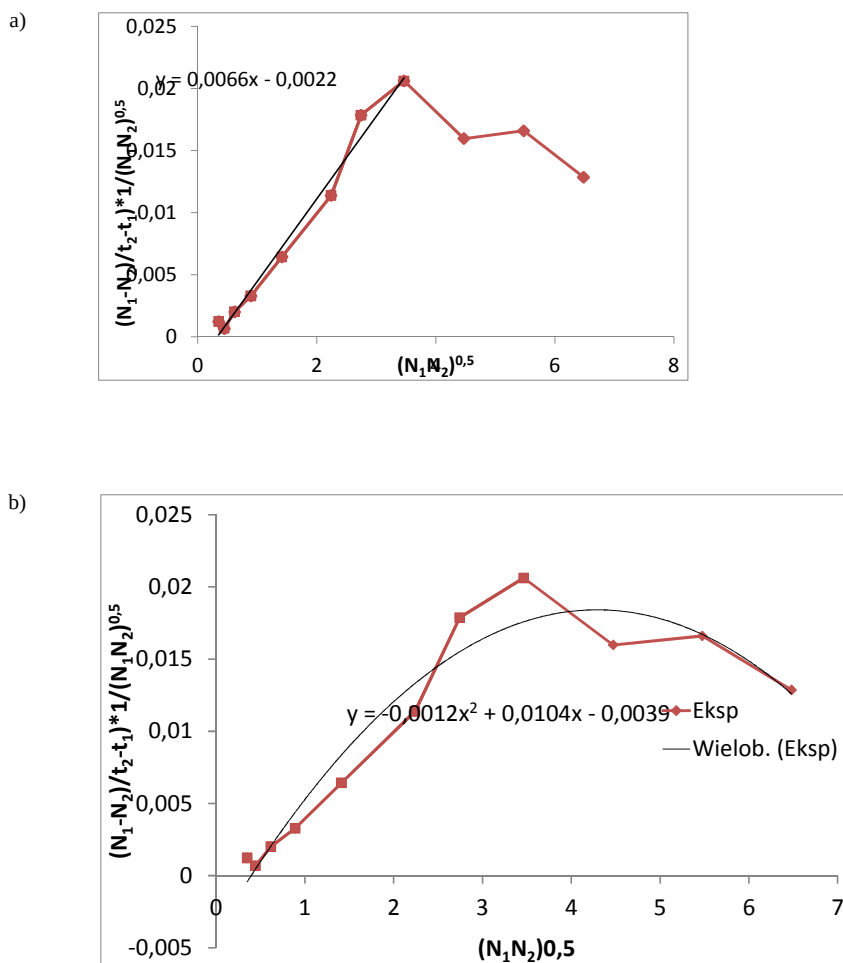
Fig. 3. Dependence of the rate of population growth $\left(\frac{dN}{dt}\right)$ to the square of its size (N^2)

Wtedy przy $N_t = N_0 = k_0/k = 0,333 \text{ mld}$, $\frac{dN}{dt} \cdot \frac{1}{N} = 0$.

Zgodność równania (4) ze statystycznymi danymi (tab. 1) przedstawiono na rysunku 4a. Na pokazanych fazach wzrostu populacji zgodnie z równaniem (4) znajduje się jeden niestabilny punkt [8]: przy $N_t < k_0/k$, $\frac{dN}{dt} \cdot \frac{1}{N} < 0$ i N_t dąży do 0; przy $N_t > k_0/k$ wzrasta z przyspieszeniem w zakresie wartości od 0,333 do 3,5 mld. Całkowanie równania (4) po N

w zakresie jego wielkości od N_{t1} do N_{t2} (zarejestrowanych w momentach czasu t_1 i t_2) prowadzi do równania:

$$\frac{1}{k_0} \cdot \ln \left(\frac{kN_1 - k_0}{kN_1 - k_0} \cdot \frac{N_2}{N_1} \right) = t_1 - t_2 \quad (5)$$



Rys. 4. Właściwa szybkość (*per capita*) wzrostu populacji ludzkości $\left(\frac{dN}{dt} \cdot \frac{1}{N} \right)$ względem jej liczebności:

a) liniowa regresja statystycznych danych w zakresie 1000-1960 r.n.e., b) nieliniowa regresja danych statystycznych w zakresie 1000-2011 r.n.e.

Fig. 4. Proper rate (*per capita*) of human population growth $\left(\frac{dN}{dt} \cdot \frac{1}{N} \right)$ relative to its population size: a) linear regression statistical data for 1000-1960 A.D., b) nonlinear regression statistics for 1000-2011 A.D.

Biorąc pod uwagę $k_0/k = N_0$, możemy zapisać równanie (5) jako:

$$\frac{1}{k_0} \cdot \ln \left(\frac{N_1 - N_0}{N_1} \cdot \frac{N_2 - N_0}{N_2} \right) = t_1 - t_2 \quad (6)$$

Z równania (6) uzyskujemy równanie, które pozwala oszacować adekwatność modelu do danych statystycznych (wartość N przy różnych wartościach t):

$$N_1 = N_0 \left\{ 1 - \left[(N_2 - N_0) / N_2 \right] e^{k_0(t_1 - t_2)} \right\}^{-1} \quad (7)$$

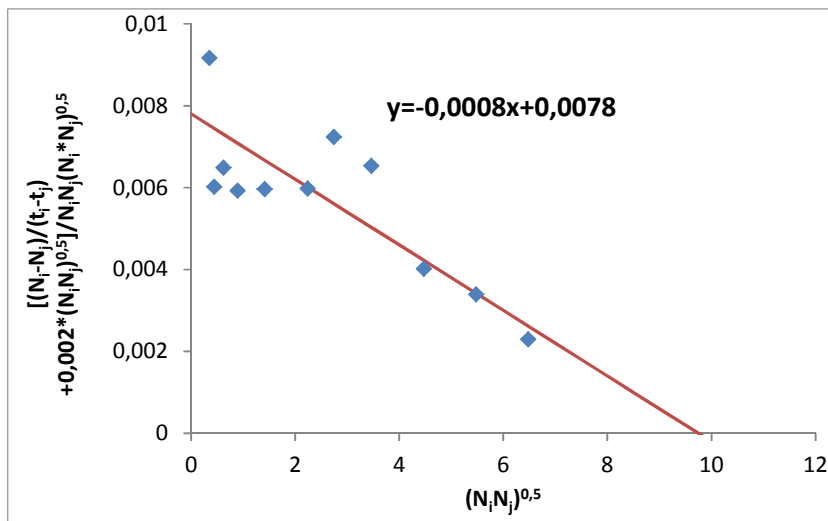
Jak widać z rysunku 1, we wskazanym zakresie czasowym model odpowiada danym statystycznym, jednak przy $t > 1960$ r.n.e. jego dokładność gwałtownie spada. „Katastrofa demograficzna” według równania (7) miałaby nastąpić w 2013 r.

Modelowanie dynamiki wzrostu populacji ludzkiej w zakresie jej liczebności od 0,3 do 7 mld

Z rysunku 4 można założyć, że zależność pomiędzy $\left(\frac{dN}{dt} \cdot \frac{1}{N} \right)$ i N ma formę:

$$\left(\frac{dN}{dt} \cdot \frac{1}{N} \right) = -k_0 + k_1 N - k_2 N^m \quad (8)$$

gdzie: k_2 - stała > 0 , m - stała, większa od 1 (przypuszczalnie $m = 2$).



Rys. 5. Analiza regresyjna zmiany właściwej szybkości wzrostu populacji ludności zgodnie z równaniem (9)

Fig. 5. Regression analysis of changes in specific growth rate of the population according to equation (9)

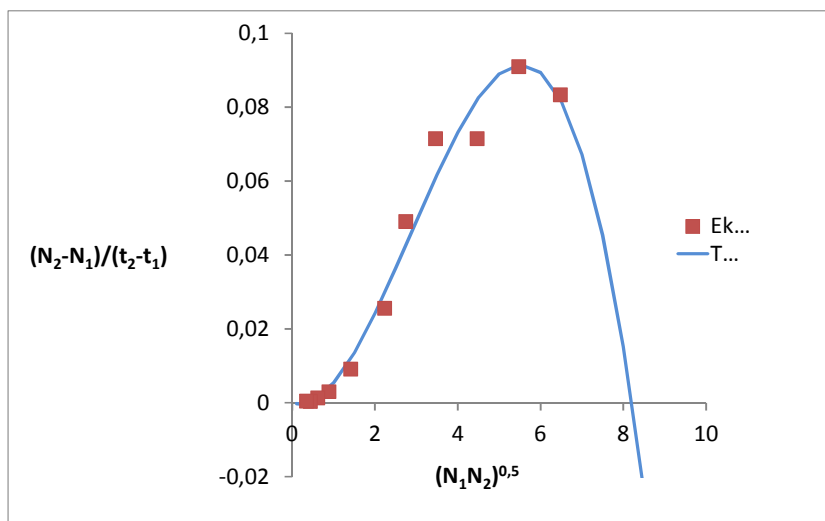
W celu uzasadnienia tego założenia przedstawiono równanie (8) w formie liniowej pod warunkiem, że $m = 2$:

$$\frac{\frac{dN}{dt} \cdot \frac{1}{N} + k_0}{N} = k_1 - k_2 N \quad (9)$$

Jak widać z rysunku 5, forma zależności odpowiada równaniu (9). Wtedy:

$$\frac{dN}{dt} = k_1 N^2 - k_0 N - k_2 N^3 \quad (10)$$

Zgodność statystycznych danych linii regresji odpowiadającej równaniu (10) przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Zależność szybkości wzrostu liczby ludności $\left(\frac{dN}{dt}\right)$ od N (punkty) oraz rezultaty obliczeń szybkości według równania (10) (linia)

Fig. 6. The dependence of population growth rate $\left(\frac{dN}{dt}\right)$ of N (points) and the results of calculations according to equation (10) (line)

Parametry modeli (8)-(10)

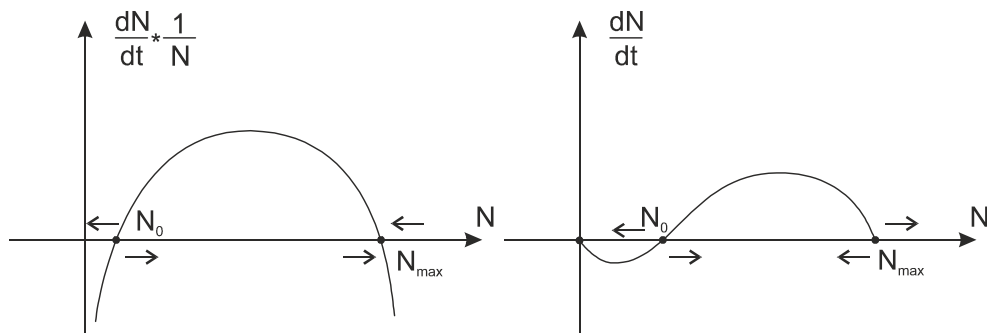
W punktach $N = N_0$ i $N = N_{max}$ (N_{max} - poszukiwana wielkość liczebności populacji, do której dąży ludzkość przy $t \rightarrow \infty$) wartości $\left(\frac{dN}{dt} \cdot \frac{1}{N}\right)$ i $\frac{dN}{dt}$ równe są zero, to znaczy, że są to pierwiastki równań (8) i (10). Trzeci pierwiastek równania sześciennego (10) wynosi: $N = 0$. Wyznaczamy parametry równania (8) z danych statystycznych metodą najmniejszych kwadratów (rys. 4b): $k_0 = 0,0037$, $k_1 = 0,0103$, $k_2 = 0,0012$.

Obliczamy z nich: $N_0 = 0,375$ mld ludzi, $N_{max} = 8,2$ mld ludzi.

Fazowy obraz modeli (8)-(10)

Jak wynika z rysunku 7, który odtwarza formę krzywych podanych na wykresach 4 i 6, odpowiadających zależnościom (8) i (10), fazowa dynamika liczebności populacji ludzkiej ma jeden stabilny punkt (N_{max}) i jeden niestabilny (N_0).

W formie klasycznej zależność logistyczna ma niestabilny punkt $\frac{dN}{dt} = 0$ przy $N = 0$.



Rys. 7. Fazowy portret dynamiki liczebności ludzkiej populacji

Fig. 7. Phase portrait of human population dynamics

Badania ekologiczne dowodzą, że w przypadku populacji, a nawet gatunków zwierząt istotne zmniejszenie liczebności (poniżej pewnej progowej ilości) doprowadza do ich wyginięcia [9, 10]. Wskutek tego w ich fazowym ujęciu musi istnieć punkt niestabilny przy $N_0 > 0$ (jak na rys. 7). W pracy [10] punkt ten określany jest jako „nadmierny połów”. Jednak wydaje się, że liczba 0,3-0,4 mld ludzi nie może być traktowana jako „wyjściowa (początkowa) ilość”, która posłużyła za punkt startowy rozwoju (przejścia demograficznego) całej populacji ludzkiej.

Możemy przypuścić, że równanie (10), które opiera się na statystycznych danych w zakresach: $N = 0,3-7$ mld ludzi, nie uwzględnia formy krzywej dynamiki populacji ludzkiej przy małych N .

Wiarygodne okazuje się przypuszczenie o istnieniu (przy $N < N_0$) jeszcze jednego stabilnego punktu, np. na skutek włączenia do równania (10) jeszcze jednego członu. Wtedy starożytna ludzkość mogłaby możliwie długo istnieć w liczebności nieprzekraczającej 0,3 mld ludzi. Na skutek „zdarzenia nieznanej natury” N_t okazało się większe niż N_0 (albo N_0 zmniejszyło się do wielkości mniejszej od N_t) i to dało początek rozwojowi „ludzkości współczesnej”, powiększającej swoją liczebność aż do następnego stabilnego punktu $N_{max} = 8,2$ mld ludzi. W fazie przejścia demograficznego (fazie eksplozji, patrz [5]) przyrost naturalny liczebności ludzkości odbywa się nie wykładniczo ($\frac{dN_t}{dt} = N_t k$), a paraboliczne ($\frac{dN_t}{dt} = N_t (N_t k - k_0)$), co powoduje błędne tłumaczenie skutków modelowania [1, 7] i deklaracji o nadciągającej „katastrofie demograficznej”.

Literatura

- [1] Varfolomejev SD, Gurevich KG. Biokinetics, Practical Course. Moscow: Faer-Press; 1999.
- [2] Holzer JZ. Demografia. Warszawa: PZWL; 2003.
- [3] Kałuża-Kopias D, Lange M, Rossa A, Szveda-Lewandowska Z. Przegląd metod modelowania i prognozowania umieralności. W: Analiza i modelowanie umieralności w ujęciu dynamicznym. Rossa A, redaktor. Łódź: Wyd. Uniwersytetu Łódzkiego; 2011; 41-77.
- [4] Cieślak M. Demografia. Metody analizy i prognozowania. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1992.
- [5] Okólski M. Demografia, Podstawowe pojęcia, procesy i teorie w encyklopedycznym zarysie. Warszawa: WN Scholar; 2005.
- [6] Haub C. How many people have ever lived on Earth? Popul Today. 1995;2:4-5.
- [7] Varfolomejev SD, Gurevich KG. The hyperexponential growth of the human population on a macrohistorical scale. J Theor Biol. 2001;212(3):367-372. DOI: 10.1006/jtbi.2001.2384.
- [8] Foryś U. Matematyka w biologii. Warszawa: WNT; 2005.
- [9] Krebs CJ. Ekologia. Eksperymentalna analiza rozmieszczenia i liczebności. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2011.
- [10] Murray JD. Wprowadzenie do biomatematyki. Warszawa: WNT; 2006.

DETERMINATION OF INITIAL SIZE OF “MODERN HUMANITY” AND MODELING OF DYNAMICS OF ITS DEMOGRAPHIC TRANSITION

¹Independent Chair of Biotechnology and Molecular Biology, University of Opole

²Medical State High Professional School in Opole

Abstract: A number of previously used logistic, n-power and other models describing the dynamics of the human population were analyzed. The proposed methods of mathematical modeling allowed to describe demographic transition dynamics of the human population in terms of its size from 0.3 to 7 billion, and determine the initial numbers of humanity and the phase portrait of that process.

Keywords: dynamics of human population, phase portrait, initial size of humanity, demographic transition

Ewelina KLEM¹, Marta HUCULAK-MĄCZKA¹, Krystyna HOFFMANN¹
i Józef HOFFMANN¹

OKREŚLENIE STOPNIA SKOMPLEKSOWANIA CYNKU PRZEZ AMINOKWAS *L*-LIZYNĘ ORAZ SUBSTANCJĘ SYNTETYCZNĄ - *S,S*-EDDS

DETERMINING THE DEGREE OF COMPLEXATION ZINC BY AN AMINO ACID *L*-LYSINE AND SYTHETIC CHELATING AGENT - *S,S*-EDDS

Abstrakt: Intensyfikacja upraw doprowadziła do zubożenia gleb w mikroelementy oraz substancje odżywcze. Istotnym komponentem w produkcji nawozów płynnych są chelaty. Chelaty to kompleksy kleszczowe, które cechują się dużą trwałością. Substancją chelatującą jest związek mineralno-organiczny zawierający co najmniej dwa miejsca koordynacyjne. Połączenia takie charakteryzują się swoistą inertnością wobec wodorotlenków, fosforanów, węglanów oraz tlenków. Stosowanie mikroelementów w takiej postaci pozwala na ich stopniowe uwalnianie, tym samym zapewniając optymalną przyswajalność. Jako dodatki do nawozów stosuje się chelaty mikroelementów z substancjami syntetycznymi, które w krajach Unii Europejskiej określone są w Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady WE nr 2003/2003 z dnia 13 października 2003 roku. Wymagania środowiskowe stawiane produkcji i stosowaniu nawozów, związane z ochroną gleby oraz produkcją tzw. zdrowej żywności, określają ocenę biodegradowalności jako jeden z czynników mających znaczenie przy doborze substancji kompleksującej. Stopień skompleksowania mikroelementu (Cu, Fe, Mn, Zn), zgodnie z wymogami formalnymi, powinien wynosić przynajmniej 80% deklarowanej, rozpuszczalnej w wodzie, całkowitej zawartości metalu. Czas pobierania mikroelementu przez roślinę w środowisku glebowym powinien odpowiadać okresowi degradowalności użytego związku, co stanowi istotny problem w przypadku substancji syntetycznych. Rozwiązaniem może być stosowanie, jako czynnika kompleksującego, substancji pochodzenia naturalnego. W Rozporządzeniu Nawozowym znajduje się tylko jedna taka substancja: ligninosulfoniany. Wydaje się, że użycie aminokwasów pochodzących z hydrolizy białek może być alternatywą dla stosowanych syntetycznych pochodnych związków aminopolikarboksylowych ze względu na ich działanie stymulujące i antystresowe. Celem badań było określenie stopnia skompleksowania cynku oraz stosunku metal:ligand dwóch substancji chelatujących: aminokwasu oraz syntetycznej pochodnej aminopolikarboksylowej. Pomiaru prowadzono z wykorzystaniem woltamperometrii pulsowo różnicowej w pH obojętnym w środowisku wodnym. Zastosowanym aminokwasem była *L*-lizynę, natomiast substancją syntetyczną, znajdującą się w Rozporządzeniu Nawozowym, była sól trisodowa kwasu *S,S*-etylenodiaminodiburszynowego.

Słowa kluczowe: chelaty, mikroelementy, nawozy płynne

Stosowanie intensywnych upraw oraz wprowadzenie nowych gatunków roślin przyczyniło się do wyczerpania naturalnych źródeł mikroelementów, co wpłynęło w ostatnich latach na poszukiwania nowych i rozwój rynku chelatów stosowanych w rolnictwie. Chelaty to kompleksy cechujące się większą trwałością niż kompleksu monodentne. Znalazły one wiele zastosowań w różnych gałęziach przemysłu, takich jak: przemysł farmaceutyczny, nawozowy, paszowy. W substancjach nawozowych oraz dodatkach paszowych istotny jest stopień przyswajalności makro- i mikroelementów przez organizmy żywe oraz rośliny, ich trwałość, a także toksyczność. Chelaty charakteryzują się swoistą inertnością wobec związków występujących w glebie, takich jak wodorotlenki, fosforany, węglany oraz tlenki [1].

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

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

Chelaty wykorzystywane jako substancje nawozowe składają się z mikroelementu oraz, najczęściej stosowanego, syntetycznego, organicznego liganda posiadającego co najmniej dwa miejsca koordynacji. W przemyśle nawozowym stosuje się takie ligandy, jak: kwas nitrylotrioctowy (NTA), kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA), kwas dietylenotriaminopentaoctowy (DTPA), kwas [o,o]: etylenodiamino-di [(orto-hydroksyfenylo)octowy] ([o,o]EDDHA), kwas [o,o]: etylenodiamino-*N,N'*-di[(orto-hydroksy-metylofenylo)octowy] ([o,o]EDDHMA), kwas iminodibursztynowy (IDHA), kwas *N*-hydroksyetyloetylenodiaminotrioctowy (HEEDTA) i inne [2, 3]. Wszystkie te substancje tworzą kompleksy z metalem z stosunku 1:1 oraz charakteryzują się dużą wartością stałej trwałości w szerokim zakresie pH. Najczęściej wykorzystywana jest sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA). Jednak badania wykazały, że czas biodegradacji tego związku jest stosunkowo długi, co może prowadzić do eutrofizacji wód oraz wprowadzenia metali ciężkich do łańcucha pokarmowego [4-7]. Ciągłe poszukuje się nowych pochodnych, które charakteryzowałyby się krótszym czasem biodegradacji, dużą stabilnością w szerokim zakresie pH, dobrą rozpuszczalnością oraz umożliwiałby roślinie jak największą przyswajalność mikroelementu [8, 9].

Nowym rozwiązaniem w rolnictwie są nawozy dolistne zawierające chelaty, w których ligandem jest aminokwas. Związki te nazywane są stymulatorami lub środkami antystresowymi. W Polsce takie preparaty stosuje się po okresie zimowym, suszy czy powodziach w celu zniwelowania skutków stresu rośliny. W krajach zachodnioeuropejskich stosowane są w normalnym cyklu upraw. Tak jak w przypadku dodatków paszowych, stosuje się aminokwasy bioaktywne, pochodzące z hydrolizy białek (forma L). Przyswajalność chelatów aminokwasowych w nawożeniu dolistnym jest bliska 100%. Zastosowanie ich pozwala korzystnie wpłynąć na procesy biochemiczne (prekursory do syntezy fitohormonów) i metaboliczne roślin. Jako ligandy aminokwasowe najczęściej stosuje się: tryptofan, metioninę, glicynę, kwas glutaminowy, prolinę oraz lizynę [9].

W przemyśle dodatków paszowych najczęściej stosuje się chelaty mikroelementów z egzogennymi aminokwasami. Należą do nich: leucyna, izoleucyna, lizyna, fenyloalanina, metionina, walina, treonina, tryptofan, histydyna oraz arginina. Aminokwasy stosowane jako ligandy wpływają na przyswajalność metalu, a także stanowią materiał budulcowy białek, pełnią funkcję metaboliczną, a także zmniejszają ilość substancji toksycznych w odchodach [10, 11]. Mała masa cząsteczkowa, niższa niż 1500 Da, ułatwia przenikanie przez błonę jelitową, dzięki czemu wydajnie dostarczają substancji pokarmowych. Chelaty, w skład których wchodzi aminokwasy, charakteryzują się inertynością, ponieważ nie reagują z wodorotlenkami, fosforanami, węglanami i tlenkami [12].

Materiały i metody

Celem badań było porównanie stopnia skompleksowania cynku(II) przez substancję syntetyczną oraz substancję naturalną. Kompleksującą substancją syntetyczną był związek aminopolikarboksylowy: sól trisodowa kwasu *S,S*-etylenodiaminodibursztynowego (*S,S*-EDDS), substancją naturalną był egzogeny aminokwas: *L*-lizyna. Stopień skompleksowania został wyznaczony z wykorzystaniem woltamperometrii pulsowo różnicowej z zastosowaniem elektrody rtęciowej pracującej w trybie SMDE (*Statistic Mercury Drop Electrode*). Elektroda pomocnicza wykonana była z węgla szklatego,

a elektrodą odniesienia była elektroda chlorosrebrowa. Pomiary zostały wykonane na aparacie holenderskim firmy Eco Chemie: AUTOLAB PGSTST 12. Metoda ta polega na pomiarze natężenia prądu płynącego przez roztwór z oznaczaną substancją podczas elektrolizy w zależności od liniowo zmieniającego się potencjału.

Badania prowadzono w środowisku elektrolitu podstawowego 0,1 M KCl. Stosowano różne stężenia ligandu, odpowiadające stosunkowi molowemu metal-ligand 1:1, 1:2 oraz 1:3. Badania prowadzono przy najmniejszym rozmiarze kropli rtęci równym 0,25 mm². Potencjał skokowy wynosił 0,00495 V, a amplituda modulacji 0,00255 V przy czasie modulacji 0,05 s. Czas ustalania równowagi wynosił 5 s, a liczba powtórzeń wynosiła 2. Potencjał depozycji wynosił -1,3 V przy czasie depozycji 60 s. Odpowiednie próbki o pojemności 25 cm³ zawierające elektrolit podstawowy, mikroelement (0,001 mol/dm³) oraz ligand umieszczano w naczyniu elektrolitycznym, umieszczano w nim elektrody i przepuszczano przez układ azot w celu usunięcia tlenu. Z woltamperogramu odczytano potencjał redukcji jonów metalu [V] oraz wysokość piku [A].

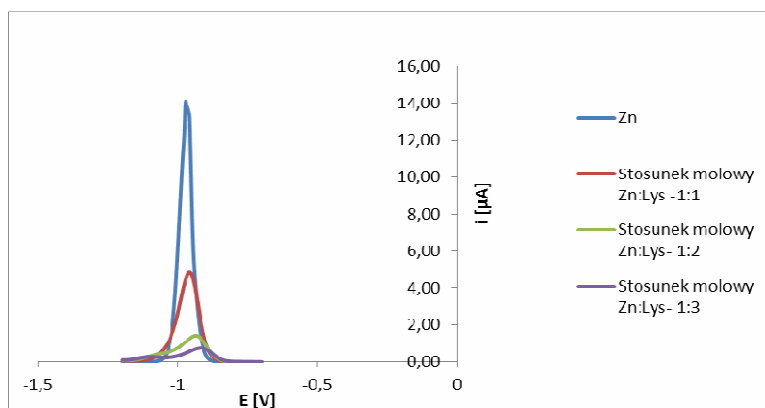
Stopień kompleksowania mikroelementów został wyznaczony na podstawie wysokości sygnału natężenia prądu, który jest wprost proporcjonalny do stężenia niezwiązanego mikroelementu w roztworze. Różnica wysokości sygnału samego kationu oraz kationu z ligandem pozwoliła obliczyć stopień kompleksowania cynku:

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

gdzie: X - stopień kompleksowania [%], C_0 - stężenie jonów cynku [mol/dm³], C - stężenie niezwiązanych jonów cynku [mol/dm³]

Wyniki

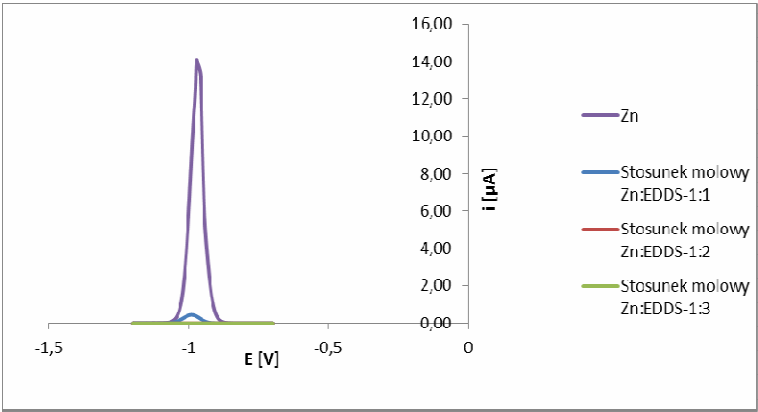
Rysunek 1 przedstawia woltamperogram jonów cynku z naturalną substancją chelatującą *L*-lizyną w różnych stosunkach molowych metal ligand, a także sygnał odpowiadający układowi, który zawiera tylko jony cynku. Na podstawie wysokości sygnału określono stężenie jonów cynku w każdym z układów, a także obliczono stopień kompleksowania.



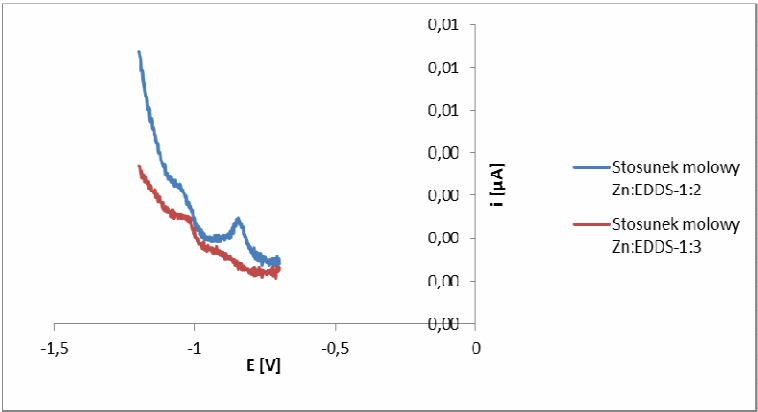
Rys. 1. Woltamperogram jonów cynku z *L*-lizyną w stosunku molowym równym 1:1, 1:2 oraz 1:3

Fig. 1. Voltammogram of zinc with *L*-lysine in a molar ratio of 1:1, 1:2 and 1:3

Na rysunku 2 przedstawiono woltamperogram jonów cynku dla układów, w których znajdują się jony cynku lub jony cynku i substancja chelatująca S,S-EDDS w stosunku molowym metal-ligand równym 1:1, 1:2 oraz 1:3. Na rysunku 3 pokazano powiększenie dla układów zawierających cynk oraz S,S-EDDS w stosunku molowym 1:2 oraz 1:3.



Rys. 2. Woltamperogram jonów cynku z S,S-EDDS w stosunku molowym równym 1:1, 1:2, 1:3
Fig. 2. Voltammogram of zinc with S,S-EDDS in a molar ratio of 1:1, 1:2 and 1:3



Rys. 3. Powiększenie woltamperogramu dla jonów cynku z S,S-EDDS w stosunku molowym 1:2 oraz 1:3
Fig. 3. Magnification voltammogram of zinc ions from S,S-EDDS in a molar ratio of 1:2 and 1:3

Stopień skompleksowania jonów cynku przez substancje chelatujące w stosunku molowym metal-ligand równym 1:1, 1:2 oraz 1:3

Tabela 1

The degree of complexation of zinc ions by the chelating agents in metal-ligand molar ratio equal to 1:1, 1:2 and 1:3

Table 1

Stosunek molowy metal ligand	1:1	1:2	1:3
S,S-EDDS	88,98%	99,99%	100%
L-lizyna	33,33%	65,87%	84,67%

Przeprowadzone pomiary pozwoliły na obliczenie stopnia skompleksowania dla obu substancji chelatujących; wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Wnioski

Woltamperometria pulsowa różnicowa pozwoliła na określenie stopnia skompleksowania cynku przez *L*-lizynę oraz *S,S*-EDDS. W Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady WE nr 2003/2003 z dnia 13 października 2003 roku znajdują się wymogi dotyczące chelatów nawozowych. Stopień skompleksowania mikroelementu przez substancję chelatującą powinien wynosić co najmniej 80% deklarowanej, rozpuszczalnej w wodzie całkowitej zawartości metalu. Z przedstawionych analiz wynika, że syntetyczna substancja chelatująca reaguje z cynkiem w stosunku molowym 1:1, a stopień skompleksowania wynosi około 89%, co odpowiada parametrom określonym w Rozporządzeniu nawozowym. W przypadku substancji naturalnej stopień skompleksowania mikroelementu wyższy niż 80% uzyskano przy stosunku molowym 1:3. Prawdopodobnie dłuższy czas reakcji w przypadku lizyny pozwoliłby na otrzymanie wyższego stopnia skompleksowania. Można zatem wnioskować, że zastosowanie substancji syntetycznej pozwala na skompleksowanie większej ilości cynku niż zastosowanie aminokwasu.

Podziękowania

Praca finansowana z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Nr zlec. S40647.

Literatura

- [1] Czuba R. Nawożenie mineralne roślin uprawnych. Police: Zakłady Chemiczne „POLICE” S.A.; 1996.
- [2] Hoffmann J, Hoffmann K. Liquid multicomponent fertilizers with micronutrients. Chem Agricul, Prague-Brussels, Czech-Pol-Trade. 2002;3:54-57.
- [3] Clemens DF, Whitehurst MB, Whitehurst GB. Chelates in agriculture. Fert Res. 1990;25:127-131.
- [4] Alxerez JM, Obrador A, Rico MI. Effects of chelated zinc, soluble and coated fertilizers, on soil zinc status and zinc nutrition of maize. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 1996;27:7-19. DOI: 10.1080/00103629609369539.
- [5] Meers E, Ruttens A, Hopgood MJ, Samson D, Tac FMG. Comparison of EDTA and EDDS as potential soil amendments for enhanced phytoextraction of heavy metals. Chemosphere. 2005;58:1011-1022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.09.047.
- [6] Borowiec M, Hoffmann J, Hoffmann K. Ocena właściwości kompleksujących chelatów nawozowych. Przem. Chem. 2010;4:312-316.
- [7] Borowiec M, Huculak-Mączka M, Hoffmann K, Hoffmann J. Biodegradation of selected substances used in liquid fertilizers as an element of Life Cycle Assessment. Pol J Chem Technol. 2009;11:1-3. DOI: 10.2478/v10026-009-0001-6.
- [8] Xue HB, Sigg L. Zinc speciation in lake waters and its determination by ligand exchange with EDTA and differential pulse anodic stripping voltammetry. Analyt Chem Acta. 1994;284:505-515. DOI: 10.1016/0003-2670(94)85057-7.
- [9] Villen M, Garcia-Arsuaga A, Lucena JJ. Potential use of biodegradable chelate N-(1,2-Dicarboxyethyl)-d,l-aspartic acid/Fe³⁺ as an Fe fertilizer. J Agric Food Chem. 2007;55:402-407. DOI: 10.1021/jf062471w.
- [10] Babik J. Ocena przydatności nawozów do produkcji warzywniczej. Puławy: Raporty PIB, Instytut Uprawy Nawożenia, Gleboznawstwa - Państwowy Instytut Badawczy; 2006.
- [11] Czech A, Grela E. Wpływ dodatków chelatów mineralnych w mieszankach dla rosnących świń na wzrost i składniki krwi, Sectio EE. Lublin: Akademia Rolnicza w Lublinie; 2006.

[12] Kołodziejczyk A. Przemysłowa produkcja aminokwasów. *Przem Chem.* 2005;2:84-91.

[13] Jamróz D. *Żywnie zwierząt i paszoznawstwo*. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2001.

DETERMINING THE DEGREE OF COMPLEXATION ZINC BY AN AMINO ACID *L*-LYSINE AND SYTHETIC CHELATING AGENT - *S,S*-EDDS

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

Abstract: Intensification of crop led to the impoverishment of the soil with trace elements and nutrients. Important components in the production of liquid fertilizers are chelates. Chelate complexes forceps, which are characterized by high durability. Chelating substance is a mineral-organic compound containing at least two coordination sites. These connections are characterized by a specific indifferent to hydroxides, phosphates, carbonates and oxides. The use of trace elements in a form allows for a gradual release thereof, thereby ensuring optimal availability. As an additive to fertilizers used chelated micronutrients with synthetic chemicals that in the European Union are set out in the Regulation of the European Parliament and Council Regulation EC No 2003/2003 of 13th October 2003. Environmental requirements placed on the production and use of fertilizers, associated with soil conservation and production of so-called. Healthy food determine the biodegradability assessment as one of the relevant factors in the selection of complexing substances. The degree of complexation trace element (Cu, Fe, Mn, Zn) in accordance with the formal requirements should be at least 80% of the declared, soluble in water, the total metal content. Download time micronutrient in the plant in the soil environment should correspond to what degradable compound used as an important problem in the case of synthetic substances. The solution may be the use of substances of natural origin as a complexing agent. The Regulation of Fertilizers is only one such substance: ligninosulfonates. It appears that the use of amino acids derived from the hydrolysis of proteins, can be an alternative to use, synthetic derivatives of aminopolycarboxylic, due to their stimulating effect and stress. The aim of this study was to determine the degree of complexation of zinc and the ratio of metal: ligand two chelating agents: an amino acid and a synthetic derivative of aminopolycarboxylic. Measurements performed using differential pulse voltammetry at neutral pH in aqueous medium. Used the amino acid *L*-lysine was but a synthetic substance, which is located in the Regulation of fertilizer was trisodium salt of acid *S,S*-ethylenodiaminodisuccinic.

Keywords: chelate, micronutrients, liquid fertilizers

Janusz KOZAK¹ i Piotr SURYŁO²

PRZESTRZENNA ZMIENNOŚĆ STĘŻENIA DITLENKU SIARKI NA OBSZARZE BIELSKA-BIAŁEJ

SPATIAL VARIABILITY OF SULFUR DIOXIDE CONCENTRATION IN BIELSKO-BIALA AREA

Abstrakt: Ditlenek siarki jest jednym ze wskaźnikowych gazów, które decydują o jakości powietrza atmosferycznego, zwłaszcza na obszarach aglomeracji miejskich. Pochodzi on zarówno z emisji przemysłowej, jak i ze źródeł lokalnych (tzw. niskiej emisji). Celem pracy była analiza rozkładu przestrzennego ditlenku siarki na obszarze Bielska-Białej oraz opracowanie mapy jakości powietrza z uwzględnieniem indeksu jakości powietrza dla badanego polutanta. W pracy wykorzystano materiały z przeprowadzonych w 2012 r. badań własnych, zrealizowanych w oparciu o japońską metodę Amaya-Sugiura w modyfikacji Krochmala. Materiał badawczy pochodził z ekspozycji próbników pasywnych na 30-50 stanowiskach pomiarowych, rozmieszczonych z uwzględnieniem zróżnicowanej topografii oraz form zagospodarowania terenu w granicach administracyjnych gminy Bielsko-Biała. Na podstawie miesięcznych stężeń ditlenku siarki, wahających się od $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na obszarach pozamiejskich do $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w centrum miasta, oraz przyjętych klas indeksu jakości powietrza opracowano mapę bonitacyjną sytuacji aerasanitarnej.

Słowa kluczowe: zanieczyszczenie atmosfery, stężenie SO_2 , indeks jakości powietrza, Bielsko-Biała

Ditlenek siarki (SO_2) pochodzący głównie z emisji przemysłowej, jak również ze źródeł lokalnych (tzw. niskiej emisji) jest jednym ze wskaźnikowych gazów, które decydują o jakości powietrza atmosferycznego, zwłaszcza na obszarach aglomeracji miejskich. Wahania stężenia SO_2 w powietrzu (emisja) zależą głównie od charakteru i wielkości emisji oraz warunków meteorologicznych. Ważnym elementem jest również wpływ rzeźby i pokrycia terenu na zmienność tego polutanta w powietrzu [1]. Obraz kartograficzny emisji ditlenku siarki może być dobrym odzwierciedleniem aktualnego stanu geokompleksu miasta [2]. Prowadzone pomiary zanieczyszczeń powietrza przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Katowicach w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska na terenie Bielska-Białej tylko w jednym punkcie dają niepełny obraz sytuacji aerasanitarnej miasta, tym bardziej, że w granicach administracyjnych miasta spotyka się ogromną zmienność warunków topograficznych, klimatycznych i urbanistycznych. Zastosowano więc do badań pomiary pasywne. Metoda, ze względu na możliwość prowadzenia pomiarów w warunkach terenowych bez potrzeby wykorzystywania zaawansowanej i drogiej aparatury pomiarowej, idealnie nadaje się do analiz zmienności przestrzennej w sytuacji, gdzie wystarczające są wartości średniej miesięcznej stężenia SO_2 [3-7]. Wcześniejsze lokalne badania pokazały dużą zmienność w obrębie poszczególnych dzielnic miasta [8].

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

² Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Politechnika Krakowska, ul. Warszawska 24 (C-1), 31-155 Kraków, tel. 12 628 27 07, email: pesur@chemia.pk.edu.pl

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

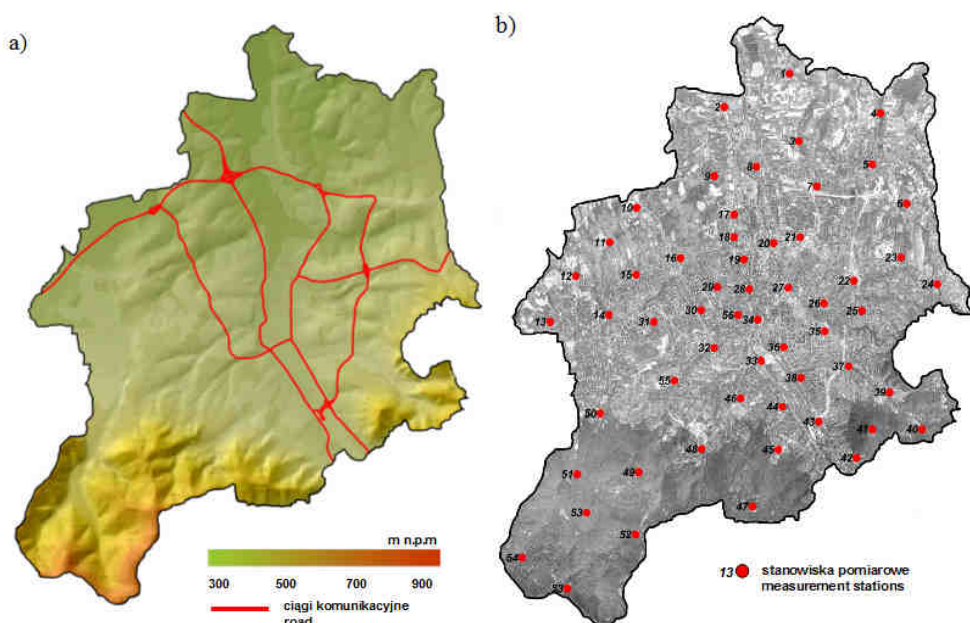
Metody

Do pomiarów zmienności przestrzennej ditlenku siarki zastosowano japońską metodę Amaya-Sugiura w modyfikacji Krochmala, wykorzystującą pasywną ekspozycję materiału absorbującego [9-11]. Dla zapewnienia dokładności pomiarów w każdym punkcie równocześnie ekspozowane były 3 próbniki, natomiast wartość ślepej próby obliczono na podstawie dodatkowych, nieekspozowanych próbników.



Rys. 1. Próbniki pasywne (PN-98 Z-04092/08)

Fig. 1. Passive samplers (PN-98 Z-04092/08)



Rys. 2. Lokalizacja stanowisk pomiarowych (a) oraz infrastruktura miejska i warunki topograficzne (b) na obszarze Bielska-Białej. Źródło: geoportal.gov.pl

Fig. 2. Location of measuring stations (a), urban infrastructure and topography (b) in the area of Bielsko-Biala
Source: geoportal.gov.pl

Jako ostateczną wartość stężenia w danym punkcie przyjęto średnią arytmetyczną z trzech próbników, odrzucając wartości różniące się więcej niż 25% od średniej. Wszystkie oznaczenia wykonano w laboratorium Politechniki Krakowskiej. Próbniki ekspozycyjne w terenie, kierując się ogólnymi zasadami projektowania sieci monitoringu zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego Państwowej Inspekcji Ochrony Środowiska [12].

Przed instalacją (ekspozycją) próbników (rys. 1b), służących do pomiarów zanieczyszczenia powietrza, wybrano charakterystyczne stanowiska reprezentujące określone typy zagospodarowania przestrzennego terenu (rys. 2a). Próbniki ekspozycyjne w terenie w interwałach miesięcznych przez okres całego 2012 r.

Wyniki i dyskusja

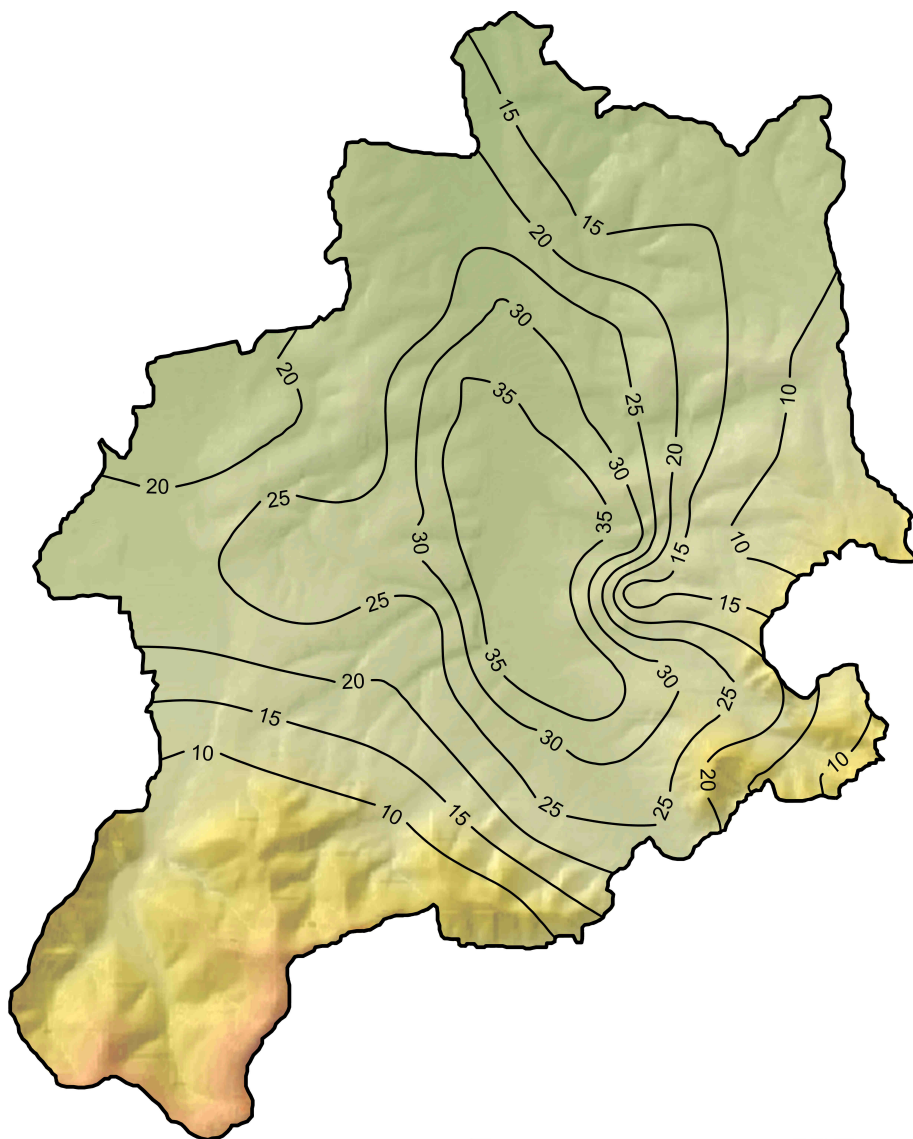
Przeprowadzone całoroczne pomiary na badanym obszarze pokazały dużą zmienność stężenia ditlenku siarki (SO_2), zależną od pory roku i związaną z tym czynnikiem emisyjnym, jakim są lokalne indywidualne źródła ogrzewania. W okresie letnim stężenie SO_2 jest prawie cztery razy niższe niż w okresie zimowym (grzewczym) oraz obserwowane jest stosunkowo małe zróżnicowanie przestrzenne stężeń. Natomiast w okresie zimowym (grzewczym) obserwuje się (tab. 1) duże zróżnicowanie stężeń ditlenku siarki (SO_2) uwarunkowane źródłami emisji, formami zagospodarowania terenu (rodzaj zabudowy, tereny przemysłowe, ciągi komunikacyjne), topografią i lokalnymi warunkami meteorologicznymi (temperatura powietrza, inwersja w dolinie rzeki Białej oraz słabe lub dobre przewietrzanie).

Tabela 1
Przedziały wartości stężeń SO_2 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] w imisji dla różnych form zagospodarowania przestrzennego terenu z podziałem na pory roku

Table 1
The ranges of concentrations of SO_2 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] in immission for various forms of spatial development of the division on the time of year

Zagospodarowanie terenu	SO_2 - imisja [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		
	Rok	Zima (okres grzewczy)	Lato
Tereny zabudowy mieszkaniowej wielorodzinnej (ogrzewanie indywidualne)	20-26	26-42	5-15
Tereny zabudowy mieszkaniowej wielorodzinnej (ogrzewanie centralne)	15-18	15-25	5-10
Tereny zabudowy jednorodzinnej	10-21	15-35	5-15
Tereny obiektów produkcyjnych, składów i magazynów	18-24	20-40	5-15
Tereny rekreacyjne i zieleni miejskiej i rolnicze	10-15	10-20	5-10
Tereny leśne	>10	>10	>5
Średnie dla całego obszaru badawczego	18	26	7

Duże zróżnicowanie stężenia SO_2 w okresie zimowym (grzewczym) pozwoliło na opracowanie kartograficzne zmienności stężenia badanego polutanta (rys. 3).

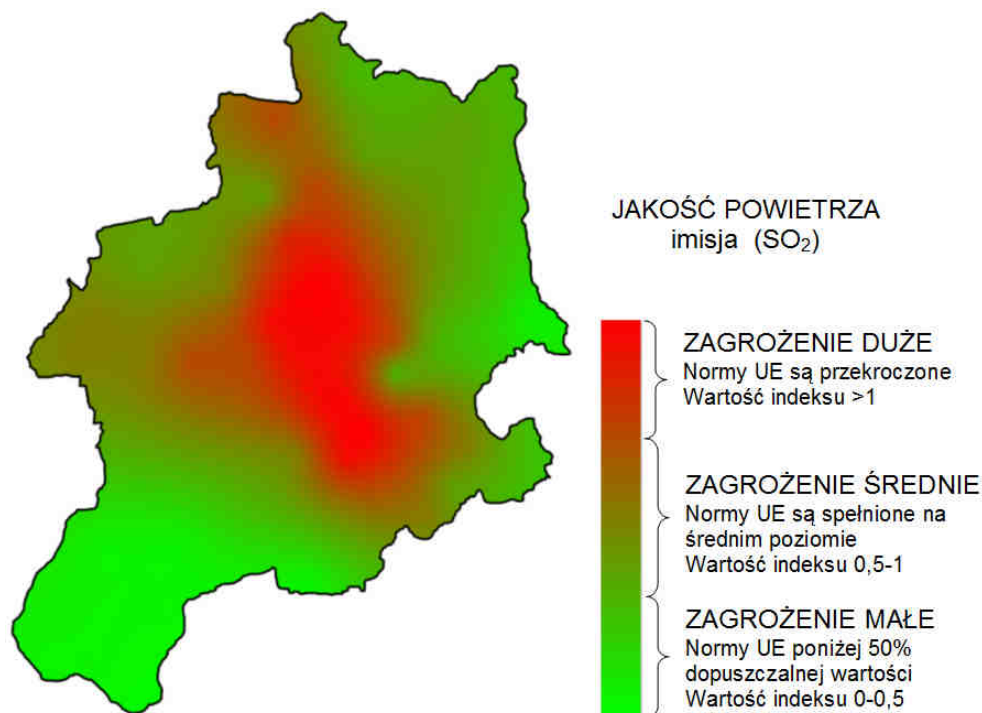


Rys. 3. Rozkład przestrzenny stężenia SO_2 (imisja) na terenie Bielska Białej w zimie 2012 r.

Fig. 3. The spatial distribution of SO_2 concentration (immission) in Bielsko-Biala in winter of 2011

W celu zaprezentowania informacji o jakości powietrza w sposób zrozumiały i porównywalny wszystkie wartości stężeń SO_2 (imisja) zostały przekształcone w roczny indeks jakości powietrza, który oparty jest na rocznych europejskich normach badanego polutanta [13, 14]. Za wartość graniczną jakości powietrza przyjęto indeks równy 1, odpowiadający aktualnej rocznej dopuszczalnej normie ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Tak opracowane

wyniki przedstawione zostały w formie mapy (rys. 4) stopnia zagrożenia obszaru miasta imisją ditlenku siarki. Widać na nich, że największe zagrożenie występuje w ścisłym centrum miasta o dużym wpływie infrastruktury komunalno-transportowej oraz niekorzystnych warunkach topoklimatycznych (częste inwersje temperatur powietrza).



Rys. 4. Ocena stopnia zagrożenia Bielska-Białej imisją ditlenku siarki w 2012 r.

Fig. 4. Evaluation of the degree of risk of Bielsko-Biala immission of sulfur dioxide in 2012

Wnioski

1. Analiza rozkładu przestrzennego ditlenku siarki na obszarze Bielska-Białej wykazała duże zróżnicowanie wielości stężeń w zależności od pory roku, warunków topograficznych, jak również infrastruktury miejskiej.
2. Wpływ infrastruktury komunalno-transportowej na koncentrację ditlenku siarki jest istotny głównie w okresie zimowym (grzewczym).
3. Z przeprowadzonej bonitacji stopnia zagrożenia imisją ditlenku siarki dla obszaru miasta wynika, że najbardziej zagrożonymi terenami są ściśle centrum miasta o zwartej zabudowie oraz tereny przemysłowe.

Literatura

- [1] Siuta J. Siarka w biosferze. Warszawa: PWRiL; 1980.
- [2] Bartkowski T. Zastosowania geografii fizycznej. Warszawa: PWN; 1986.

- [3] Śnieżek T, Degórska A. Pasywna metoda pomiaru wybranych zanieczyszczeń powietrza na potrzeby oceny jakości powietrza w Polsce. Monitoring Środ Przr. 2009;10:19-27. http://www.ujk.edu.pl/ios/wydawnictwa/z10/sniezek_degorska.pdf.
- [4] He J, Xu H, Balasubramanian R, Chan CY, Wang C. Comparison of NO₂ and SO₂ measurements using different passive samplers in tropical environment. Aerosol Air Qual Res. 2014;14:355-363. DOI: 10.4209/aaqr.2013.02.0055.
- [5] Byanju RM, Gewali MB, Manandhar K. Passive sampling of ambient nitrogen dioxide using local tubes. J Environ Prot. 2012;3:177-186. DOI: 10.4236/jep.2012.32022.
- [6] Akdemir A. The creation of pollution mapping and measurement of ambient concentration of sulfur dioxide and nitrogen dioxide with passive sampler. J Environ Health Sci Eng. 2014;12:111. DOI: 10.1186/s40201-014-0111-9.
- [7] Tang H. Introduction to Maxxam all-season passive sampling system and principles of proper use of passive samplers in the field study. Proceedings of the International Symposium on Passive Sampling of Gaseous Air Pollutants in Ecological Effects Research. The Scientific World. 2001;1:463-474. DOI: 10.1100/tsw.2001.80.
- [8] Kozak J. Rozkład przestrzenny ditlenku siarki w okresie grzewczym 2005/2006 na obszarze Straconki (Bielsko-Biała). Ochr Środ Zas Nat. 2009;38:149-153. <http://www.ios.edu.pl/pol/wydawnictwa/nr38.pdf>.
- [9] Krochmal D, Kalina A. Zastosowanie metody z pasywnym pobieraniem próbek do pomiaru zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego przez NO₂ i SO₂ na terenie całej Polski. Chem Inż Ekol. 1996;3:325-335.
- [10] Krochmal D, Kalina A. Porównanie międzylaboratoryjne w zakresie oznaczania SO₂, NO₂, NO i CO w powietrzu atmosferycznym. Chem Inż Ekol. 1998;5:315-329.
- [11] Krochmal D, Kalina A. A method of nitrogen dioxide and sulfur dioxide determination in ambient air by use of passive samplers and ion chromatography. Atmos Environ. 1997;31:3473-3479. DOI: 10.1016/S1352-2310(97)00154-4.
- [12] Zasady projektowania elementów sieci monitoringu zanieczyszczenia atmosfery. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa: PIOŚ; 1991.
- [13] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 26 stycznia 2010 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu. DzU 2010, Nr 16, poz. 87.
- [14] <http://www.airqualitynow.eu/pl>.

SPATIAL VARIABILITY OF SULFUR DIOXIDE CONCENTRATION IN BIELSKO-BIALA AREA

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

² Institute of Inorganic Chemistry and Technology, Krakow University of Technology, Poland

Abstract: Sulphur dioxide is one of the indicator gases that affect the air quality, especially in urban areas. It comes mostly from industrial emissions as well as from local sources (so-called low emission). The aim of this study was to analyze the spatial distribution of sulfur dioxide in Bielsko-Biala area and to develop maps of the air quality taking into account the air quality index for the pollutant tested. The paper includes test results obtained by means of a Japanese method (the Amaya-Sugiura's method) modified by Krochmal. The research material came from the exposure of passive samplers located in 30-40 measuring stands in administrative boundary of Bielsko-Biala. The samplers were distributed taking into account a diversity of topography and a land development plan. On the basis of month concentrations of sulfur dioxide ranging from 5 µg/m³ in non-urban areas to 20 µg/m³ in the city center and accepted classes of the air quality index, a bonitation map of air quality situation was made.

Keywords: air pollution, SO₂ concentration, index of air quality, Bielsko-Biala

Barbara KOZAK¹, Marcin K. WIDOMSKI¹ i Grzegorz ŁAGÓD¹

BADANIA MODELOWE EFEKTYWNOŚCI FUNKCJONOWANIA SEPARATORA FAZY STAŁEJ ŚCIEKÓW DESZCZOWYCH

MODELING THE EFFICIENCY OF STORM WATER SOLID PHASE SEPARATOR

Abstrakt: Odprowadzanie ścieków deszczowych z terenów zurbanizowanych związane jest z koniecznością przeciwdziałania rzutowi znacznych ładunków zanieczyszczeń, w tym zawiesiny łatwo opadającej i ropopochodnych oraz tłuszczów, do odbiorników ścieków. W tym celu, przed skierowaniem ścieków do kanalizacji deszczowej, stosowane są różnego rodzaju separatory mające za zadanie oddzielić i zatrzymać fazy rozproszone - ciekłą i stałą. Efektywność ich pracy jest zatem miarą ochrony wód odbiorników ścieków deszczowych. Praca niniejsza przedstawia wyniki trójwymiarowych badań modelowych efektywności pracy prostego separatora fazy stałej oczyszczającego ścieki deszczowe. Badania modelowe zostały przeprowadzone w komercyjnym programie CFD Fluent Ansys Inc. Zaprezentowane obliczenia symulacyjne objęły przepływ ścieków deszczowych zawierających trzy frakcje fazy rozproszonej. Zastosowano trzy zróżnicowane prędkości przepływu ścieków deszczowych oraz trzy średnice ziaren fazy rozproszonej charakterystyczne dla frakcji piaskowej, pylastej i ilastej. Czas trwania odwzorowywanego zjawiska przepływu ścieków przez separator oraz zawartość procentową danej frakcji oparto o wartości charakterystyczne dla warunków lubelskich. Wyniki zaprezentowanych obliczeń numerycznych obejmowały rozkład prędkości przepływu wody i poszczególnych badanych frakcji przez separator, a także masę oraz rozkład przestrzenny zatrzymanych osadów w objętości zbiornika. Przeprowadzone badania umożliwiły ocenę skuteczności zatrzymywania poszczególnych frakcji oraz kształt objętości czynnej zbiornika separatora w funkcji prędkości przepływu. Ze względu na brak walidacji modelu otrzymane wyniki należy traktować jako wyniki badań wstępnych.

Słowa kluczowe: separator fazy stałej, ścieki deszczowe, modelowanie numeryczne

Wstęp

Ścieki deszczowe, zwłaszcza z terenów zurbanizowanych, zawierają znaczne ilości zanieczyszczeń [1-3]. Do najważniejszych zanieczyszczeń wód deszczowych można zaliczyć substancje ropopochodne i oleiste, zawiesinę mineralną i substancje organiczne oraz metale ciężkie [2-7]. Wprowadzanie ścieków deszczowych bez podczyszczania bezpośrednio do odbiornika może stanowić zagrożenie dla środowiska wodnego [8-10]. Ponadto, obecnie coraz częściej stosuje się układy odzyskujące wodę deszczową. Wykorzystanie podczyszczonej wody deszczowej w budynkach użyteczności publicznej pozwala na zredukowanie poboru wody wodociągowej nawet do 60% [11]. Istnieje wiele rodzajów urządzeń stosowanych do podczyszczania ścieków deszczowych. Ze względu na to, że zwykle największy udział we wszystkich zanieczyszczeniach ma zawiesina mineralna [12], najpopularniejszym urządzeniem w układzie z wodą deszczową jest separator tego typu zawieszin. Separator w najprostszej postaci to zbiornik przepływowy z ukierunkowanym przepływem. Poprzez zwiększenie średnicy przepływu we wnętrzu osadnika następuje redukcja prędkości przepływu, dzięki czemu cząstki frakcji mineralnej sedymentują. Ponieważ w ściekach deszczowych mogą występować bardzo zróżnicowane

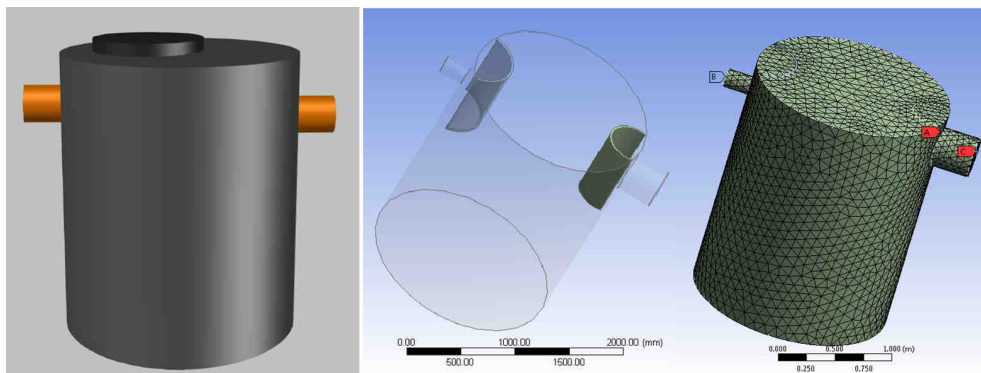
¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 81 538 44 13, email: M.Widomski@wis.pol.lublin.pl

^{*}Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

zanieczyszczenia zarówno pod względem składu, jak i ilości, niemożliwe jest dokładne przewidzenie efektywności separatora tak w warunkach laboratoryjnych, jak i analizie komputerowej. Jednakże przeprowadzenie analizy w programie służącym do modelowania przepływu płynów pozwala na skorygowanie kształtów oraz wstępne określenie warunków pracy urządzenia. Program Ansys Fluent pozwala na wykonanie symulacji dowolnego płynu przy zdefiniowanym modelu fizycznym. Dzięki zastosowaniu metody elementów skończonych możliwe jest rozwiązanie układów równań różniczkowych niemożliwych do rozwiązania bez metod komputerowych. To natomiast umożliwia wykonanie wielu symulacji danego urządzenia w dość krótkim czasie. Otrzymane symulacje pozwalają przeprowadzić kompletną analizę wybranego urządzenia, zbadanie kierunku przepływu, określenie prędkości, ciśnienia, zawartości zawiesiny oraz wielu innych parametrów charakterystycznych dla rozpatrywanego przypadku. Wykonywanie symulacji jest przydatnym narzędziem przy projektowaniu nowych urządzeń, które umożliwia wprowadzanie niezbędnych zmian już na etapie projektowania. Praca niniejsza przedstawia próbę oceny efektywności zatrzymywania fazy rozproszonej przez osadnik przepływowy. Badania oparto na obliczeniach numerycznych wykonanych za pomocą komercyjnego programu Fluent, Ansys Inc.

Material i metody

Badania modelowe zostały przeprowadzone w komercyjnym programie obliczeniowej mechaniki płynów (computational fluid dynamics) CFD Fluent Ansys 12.1, Ansys Inc., USA [13]. Program umożliwia wykonanie analizy przepływu dowolnego płynu przez zaprojektowany model fizyczny. Do przeprowadzenia analizy wybrano separator zanieczyszczeń mineralnych o kształcie walcowym zaprezentowany na rysunku 1. Separator dobrano na założony przepływ wg PN-EN 858-2:2005 [14].



Rys. 1. Osadnik zawiesiny mineralnej, model geometryczny oraz siatka elementów skończonych

Fig. 1. Storm water solid phase separator, geometry and finite elements mesh

Przyjęta średnica urządzenia wynosi 1740 mm, zaś jego wysokość to 2230 mm. Osadnik posiada wlot o średnicy 100 mm oraz wylot o średnicy 400 mm, które zlokalizowane są naprzeciwko siebie w górnej części urządzenia. Dodatkowo, aby

ukierunkować przepływ ścieków przez separator, przy wlocie oraz wylocie pionowo umieszczone są deflektory o półkolistym kształcie i długości 700 mm.

W badaniach uwzględniono przepływ przez osadnik ścieków w postaci wody deszczowej zanieczyszczonej trzema rodzajami frakcji mineralnej tj. ił, pył oraz piasek. Założono zróżnicowane parametry fizyczne dla każdej z frakcji. Zestawione parametry prezentuje tabela 1. Dodatkowo, dobrano również zawartość procentową poszczególnych frakcji jak dla gruntu ilastego wg normy ISO 14 688-1 [15].

Założone parametry poszczególnych frakcji mineralnych

Tabela 1

Table 1

Established parameters for each mineral fraction

Frakcja	ił	pył	piasek
Średnica ziarna [mm]	0,002	0,01	0,2
Gęstość [kg/m^3]	2720	2670	2650
Masa ziarna [kg]	$1,1 \cdot 10^{-14}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
Zawartość procentowa [%]	40	35	25
Udział masowy w ściekach [-]	0,00044	0,000385	0,000275
Udział objętościowy w ściekach [-]	0,00016	0,00014	0,0001

Ogólną zawartość zanieczyszczeń mineralnych w ściekach ustalono na poziomie 1100 mg/dm^3 . Jest to wartość należąca do górnego zakresu stężeń dla terenów o średnim natężeniu ruchu kołowego, charakterystyczna dla spływu powierzchniowego w czasie trwania opadu atmosferycznego [2, 12, 16-18]. Po przeliczeniu na wskaźnik masowy wartość ta wynosi $0,0011 \text{ (kg zawiesiny mineralnej/kg ścieków)}$. Dobrano czas symulacji równy 12 minut, pozwalający na ustabilizowanie przepływu przez urządzenie.

W obliczeniach zastosowano model przepływu mieszaniny eulerowskiej, dwurównaniowy k-epsilon z uwzględnieniem działania siły grawitacji [19-22]. Przyjęto 4 fazy uczestniczące w przepływie, tj. woda, ił, pył oraz piasek. Jako warunki brzegowe zastosowano model oparty o wartości prędkości, intensywności turbulencji i średnicę dopływu. Ustalono prędkość nadawy o wartości $1,1 \text{ m/s}$ oraz intensywność turbulencji równą 7%. Dla założonego podziału procentowego poszczególnych frakcji mineralnych, na podstawie wartości średniej zawiesiny w ściekach równej 1100 mg/dm^3 , obliczono udziały masowe w objętości ścieków, zaprezentowane w tabeli 1. Przyjęto długość kroku czasowego równą 1 sekundzie, czas trwania symulacji ustalono na 12 minut.

Wyniki badań modelowych

Rezultaty obliczeń numerycznych efektywności funkcjonowania separatora fazy stałej obejmowały hydraulikę zbiornika, tzn. układ linii prądu przepływu wody, układ przestrzenny ułamka masowego danej, rozpatrywanej fazy gruntu oraz masę danej fazy zatrzymanej wewnątrz zbiornika w dowolnym kroku czasowym. Rysunek 2 przedstawia układ linii prądu przepływu wody przez zbiornik separatora. Widoczny jest charakterystyczny, U-kształtny, układ linii prądu wywołany przez dwa deflektory - napływowy i odpływowy. Zastosowanie kierownic wymusza pionowy kierunek przepływu

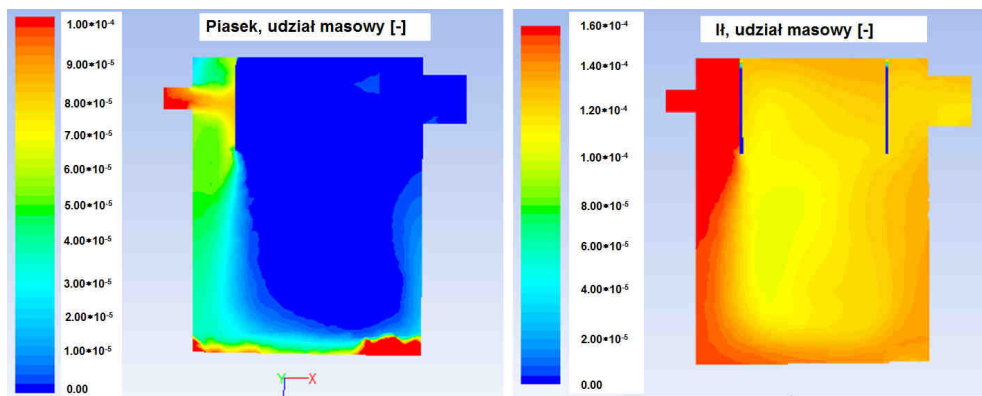
zawiesiny po wejściu do zbiornika, co ma w założeniu sprzyjać osadzaniu ziaren zanieczyszczeń mineralnych w dennej części zbiornika.



Rys. 2. Hydraulika zbiornika separatora, linie prądu przepływu fazy ciągłej (wody) w objętości zbiornika

Fig. 2. Hydraulics of separator tank, pathlines of water flow through water body of tank

Rysunek 3 przedstawia układ przestrzenny udziałów objętościowych dwóch wybranych, skrajnych, frakcji rozproszonych łu i piasku o największej różnicy mas cząstek w wybranym kroku czasowym trwania symulacji.



Rys. 3. Układ przestrzenny zawartości frakcji piaskowej i ilastej wewnątrz zbiornika separatora

Fig. 3. Spatial distribution of sand and clay fraction inside the water body of separator

Wyraźnie widoczne jest zróżnicowanie przestrzenne zawartości poszczególnych frakcji w objętości zbiornika. Ziarna piasku, jako cięższe od ziaren łu o kilka rzędów wartości, 10^{-8} wobec 10^{-14} kg, wyraźnie gromadzą się w rejonach dominujących stref przepływu w czynnej objętości zbiornika, pokazanych na rysunku 2. Zawartość frakcji piaskowej w tych obszarach jest wyraźnie wyższa niż w pozostałej części objętości zbiornika. Nieco odmienną sytuację można zaobserwować w przypadku lżejszych ziaren frakcji ilastej,

których udział objętościowy w środkowej, nieaktywnej części zbiornika jest zdecydowanie wyższy niż frakcji piaskowej.

W tabeli 2 przedstawiono zestawienie obliczonych mas zawartości poszczególnych frakcji dopływających oraz zatrzymywanych w zbiorniku umożliwiające określenie efektywności jego pracy. Analiza danych wskazuje, iż w czasie trwania symulowanego opadu efektywność pracy była stosunkowo niska, sięgając 51% dla frakcji piaskowej oraz zaledwie 11% dla łu i pyłu.

Tabela 2

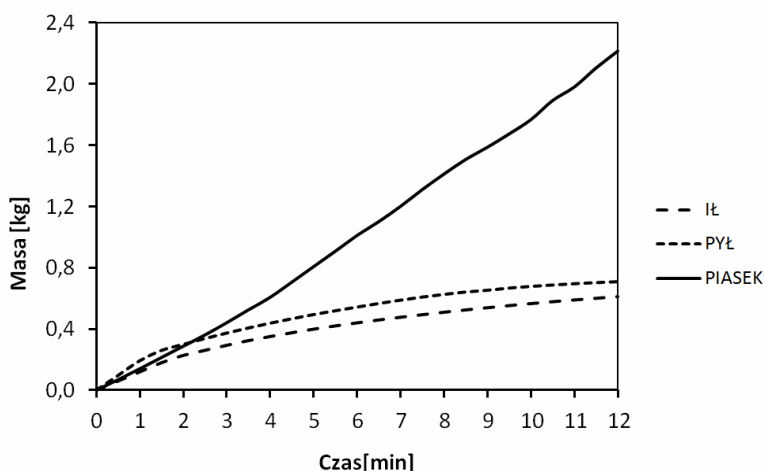
Zestawienie mas zatrzymywanych cząstek frakcji ilastej, pylastej i piaskowej

Table 2

Masses of retained particle fractions of clay, silt and sand

Parametr	Frakcja		
	Ł	Pył	Piasek
Udział masowy w ściekach deszczowych	0,00044	0,000385	0,000275
Masa ziaren doprowadzonych do osadnika	7,44	6,39	4,35
Masa ziaren zatrzymanych	0,81	0,71	2,21
Efektywność zatrzymywania [%]	10,9	11,1	50,8

Na rysunku 4, przedstawiającym zmienną w czasie zawartość poszczególnych frakcji wewnątrz zbiornika, można zauważyć, iż przebieg funkcji charakteryzującej osadzanie piasku ma odmienny charakter niż w przypadku łów i pyłów. Krzywa odzwierciedlająca kumulatywną masę zatrzymanej frakcji piaskowej ma charakter zbliżony do rosnącej funkcji liniowej. Piasek osadzany jest w zbiorniku ze stałym w przybliżeniu przyrostem. Natomiast osadzanie łów i pyłów na rysunku 4 opisane jest przez krzywą o kształcie zbliżonym do wykresu funkcji logarytmicznej. Widać, iż wraz z przyrostem czasu trwania obliczeń zmniejszała się prędkość przyrostu zatrzymanej masy frakcji rozproszonych.



Rys. 4. Kumulatywna masa osadzanych ziaren poszczególnych frakcji fazy rozproszonej

Fig. 4. Cumulated mass of settled particles of dispersed phase's various fraction

Należy zauważyć, że po osiągnięciu pewnej, zbliżonej do 0,4 kg, wartości zawartości iłu i pyłu w zbiorniku modelowe osadzanie omawianych frakcji zostało znacznie spowolnione, a nawet wstrzymane.

Podsumowanie i wnioski

Przedstawiony osadnik zawiesiny mineralnej przy prędkości nadawy 1,1 m/s spełnia swoją funkcję tylko częściowo. Zatrzymywanie ziaren piasku zachodzi prawidłowo, aczkolwiek i z tak ograniczoną do ok. 50% skutecznością, natomiast dla pyłu i iłu, które stanowią większą część założonej zawiesiny mineralnej, proces zachodzi w bardzo niewielkim stopniu (efektywność rzędu 10%).

Wykonanie analizy w programie Ansys Fluent umożliwiło przeprowadzenie obliczeń niezbędnych do określenia efektywności pracy osadnika w stosunkowo krótkim czasie. Dzięki temu można korygować model fizyczny danego urządzenia już na etapie projektowania, a nie zaś dopiero podczas badań laboratoryjnych prototypów urządzeń. Wykorzystanie przekrojów przez osadnik umożliwia wskazanie punktów, w których gromadzi się zawiesina, jak również stwierdzenie, czy proces sedymentacji zachodzi dla danej frakcji oraz określenie intensywności tego procesu. Wyniki przedstawionej symulacji CFD mają charakter orientacyjny i mogą służyć głównie jako pomoc w projektowaniu urządzeń.

Literatura

- [1] Bertrand-Krajewski JL, Chebbo G, Saget A. Distribution of pollutant mass vs volume in stormwater discharges and the first flush phenomenon. *Water Res.* 1998;32(8):2341-2356. DOI: 10.1016/S0043-1354(97)00420-X.
- [2] Gnecco I, Berretta C, Lanza LG, La Barbera P. Storm water pollution in the urban environment of Genoa, Italy. *Atmos Res.* 2005;77(1-4):60-73. DOI: 10.1016/j.atmosres.2004.10.017.
- [3] Göbel P, Dierkes C, Coldewey WG. Storm water runoff concentration matrix for urban areas. *J Contam Hydrol.* 2007;91(1-2):26-42. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2006.08.008.
- [4] Królikowska J, Królikowski A. Wody opadowe, odprowadzanie, zagospodarowanie, podczyszczanie i wykorzystanie. Warszawa: Wyd. Seidel-Przywecki; 2012.
- [5] Jaromin-Gleń KM, Widomski MK, Łagód G. Stężenia zanieczyszczeń w ściekach deszczowych dla wybranej zlewni miasta Lublin. *Proc ECOpole.* 2012;6(2):725-730. DOI: 10.2429/proc.2012.6(2)099.
- [6] Luo HB, Luo L, Huang G, Liu P, Li J, Hu S, et al. Total pollution effect of urban surface runoff. *J Environ Sci-China.* 2009;21(9):1186-1193. DOI: 10.1016/S1001-0742(08)62402-X.
- [7] Lee JH, Bang KW. Characterization of urban stormwater runoff. *Water Res.* 2000;34(6): 1773-1780. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00325-5.
- [8] Ellis JB, Hvitved-Jacobsen T. Urban drainage impacts on receiving waters. *J Hydraulic Res.* 1996;34(6):771-783. DOI: 10.1080/00221689609498449.
- [9] Ellis JB. Risk assessment approaches for ecosystem responses to transient pollution events in urban receiving waters. *Chemosphere.* 2000;41(1-2):85-91. DOI: 10.1016/S0045-6535(99)00393-8.
- [10] Kominkova D, Stransky D, St'astna G, Caletkova J, Nabelkova J, Handova Z. Identification of ecological status of stream impacted by urban drainage. *Water Sci Technol.* 2005;51(2):249-256. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15790250>.
- [11] Słyś D. Zrównoważone systemy odwodnienia miast. Wrocław: Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne; 2013.
- [12] Ellis JB. The characterization of particulate solids and quality of water discharged from an urban catchment. *UNESDOC-UNESCO.* 1977;283-291.
- [13] ANSYS FLUENT 12.0. User's guide. ANSYS Inc; 2009.
- [14] PN-EN 858-2:2005. Instalacje oddzielaczy cieczy lekkich (np. olej i benzyna) - Część 2: Dobór wielkości nominalnych, instalowanie, użytkowanie i eksploatacja.

- [15] PN-EN ISO 14 688-1. Badania geotechniczne. Oznaczenia i klasyfikacja gruntów. Część 1. Polski Komitet Normalizacji, czerwiec 2006.
- [16] Mannina G, Viviani G. An urban drainage stormwater quality model: Model development and uncertainty quantification. *J Hydrol.* 2010;381(3-4):248-265. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2009.11.047.
- [17] Ociepa E, Kisiel A, Lach J. Zanieczyszczenia wód opadowych spływających do systemów kanalizacyjnych. *Proc ECOpole.* 2010;4(2):465-469. http://tchie.uni.opole.pl/ecoproc10b/OciepaKisielLach_PECO10_2.pdf.
- [18] Bąk Ł, Górski J, Górski K, Szela B. Zawartość zawieszin i metali ciężkich w wybranych falach ścieków deszczowych w zlewni miejskiej. *Ochr Środ.* 2012;34(2):49-52. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2012/2-2012/Bak_2-2012.pdf.
- [19] Bowen RM. Theory of mixtures. In: *Continuum Physics, Vol. III*, Eringen AC, editors. New York: Academic Press; 1976.
- [20] Kołodziejczyk K. Symulacje numeryczne procesu sedymentacji w laboratoryjnym osadniku wielostrumieniowym. *Inż Ap Chem.* 2013;52(3):194-195. http://inzynieria-aparaturna-chemiczna.pl/pdf/2013/2013-3/InzApChem_2013_3_194-195.pdf.
- [21] Kołodziejczyk K. Numerical simulations of polydispersed suspension sedimentation in Ansys CFX. *Pol J Environ Stud* 2014;23(3):1003-1008. <http://www.pjoes.com/abstracts/2014/Vol23/No03/39.html>.
- [22] Pollert J, Stransky D. Combination of computational techniques - evaluation of CSO efficiency for suspended solids separation. *Water Sci Technol.* 2003;47(4):157-166. <http://www.iwaponline.com/wst/04704/wst047040157.htm>.

MODELING THE EFFICIENCY OF STORM WATER SOLID PHASE SEPARATOR

Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: Storm water management in urbanized areas is directly connected to limiting the significant discharge of pollutants, including TSS, fats and oil derivatives, to the receivers. Thus, the various types of separators allowing to separate and retain the dispersed solid or liquid phase are applied before surface runoff waters enter the storm water system. Therefore, their efficiency is a measure of storm water receiver quality protection. This paper presents the results of three dimensional modeling studies concerning the operation efficiency of simple solid phase separator treating storm water. Our numerical researches were performed in the commercial CFD (computational fluid dynamics) software Fluent Ansys Inc. The presented numerical simulations covered flow of storm water containing three fractions of dispersed fraction through the solid phase separator. Three velocities of flow and three particles' dimensions representative for sand, silt and clay fractions were applied. Time duration of modeled storm water flow as well as percentage distribution of applied solid phases were based on values typical for Lublin region. Results of our numerical calculations covered velocities of flow distribution for storm water and tested solid phases as well as the accumulated masses and spatial development of retained solid phases particles inside the separator's water body. The performed numerical simulations allowed assessment of retaining efficiency for the applied solid phase fraction and shape of separator's active volume as a function of storm water velocity of flow. The lacking validation of our modeling attempt influences the fact that our studies should be treated as preliminary.

Keywords: solid phase separator, storm water, numerical modeling

Joanna MARSZAŁEK¹ i Paulina RDZANEK¹

PERWAPORACYJNA MEMBRANA Z DODATKIEM CIECZY JONOWEJ DO ZATĘŻANIA BIOBUTANOLU

PV MEMBRANE CONTAINING IONIC LIQUID FOR BIOBUTANOL CONCENTRATION

Abstrakt: W pracy wytworzono membranę perwaporacyjną z dodatkiem cieczy jonowej poprzez odpowiednie zmieszanie z PDMS i polikondensacyjne utwardzenie. Do badań użyto hydrofobowych cieczy jonowych: bis(trifluorometylosulfonylo)imid 1-butylo-3-metyloimidazolu oraz heksafluorofosforan 1-heksylo-3-metyloimidazolu, które wykazują selektywność w stosunku do butanolu. Przeanalizowano wpływ udziału masowego składników oraz rodzaj warstwy podporowej na parametry procesowe membrany. Na wytworzonych membranach wykonano badania perwaporacyjnego zatężania biobutanolu z modelowego czteroskładnikowego układu aceton-butanol-etanol-woda. Proces prowadzony był w sposób ciągły, w warunkach ustalonych, z ciśnieniem po stronie permeatu wynoszącym 3 kPa, w temperaturze 50°C i z natężeniem przepływu nadawy 40 dm³/h. Skład permeatu i retentatu był analizowany za pomocą chromatografii gazowej. Szeroka preparatyka membran otrzymanych metodą utwardzania polikondensacyjnego mieszaniny cieczy jonowej z PDMS pozwoliła wyłonić najodpowiedniejsze membrany do procesu perwaporacji. Obserwowane strumienie procesowe były relatywnie niskie i wynikały z dodatkowych oporów spowodowanych grubością warstwy PDMS.

Słowa kluczowe: membrana, ciecz jonowa, perwaporacja, biobutanol

Biobutanol jest nowoczesnym biopaliwem należącym do alternatywnych źródeł energii. Z uwagi na szereg właściwości zbliżonych do benzyny może być wykorzystany jako jej dodatek i używany do silników wewnętrznego spalania. Za jego zastosowaniem przemawia stosunkowo niskie ciepło parowania, mniejsze tendencje do oddzielania się od benzyny niż etanol oraz mniejsza zawartość tlenu w przeliczeniu na jednostkę masy. Dlatego typowe mieszanki butanolu z benzyną wahają się w granicach 8-32%.

Biobutanol otrzymuje się na drodze fermentacji biomasy, której produktem jest wodny roztwór acetonu, butanolu i etanolu w stosunku masowym składników 3:6:1. Typowymi surowcami do procesu są produkty żywnościowe, ale mogą być także inne materiały, np. odpady drzewne, co znacznie obniżyłoby koszty produkcji biobutanolu. W wyniku fermentacji ABE można obecnie uzyskać butanol o stężeniu do 3% mas., a oddzielenie go z brzeczki fermentacyjnej stanowi duży problem technologiczny.

Do wydzielenia butanolu można zastosować nowoczesną technikę membranową, jaką jest perwaporacja (PV). W przypadku produktu pofermentacyjnego ABE zastosowana do procesu membrana jest hydrofobowa, a składnikiem transportowanym jest frakcja organiczna, głównie butanol. Znane są w literaturze badania separacji i odzysku n-butanolu z roztworów wodnych za pomocą PV na membranach silikonowych zarówno komercyjnych, jak i samodzielnie wytworzonych [1]. Współczesny nurt badań naukowych wskazuje na możliwość zastosowania cieczy jonowych, selektywnych dla butanolu, do formowania membran perwaporacyjnych.

¹ Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, tel. 42 631 37 86, fax 42 636 56 63, email: marszalek@wipos.p.lodz.pl

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

Ciecze jonowe (ILs) są substancjami ciekłymi składającymi się wyłącznie z jonów. Składają się zazwyczaj z dużego i niesymetrycznego kationu oraz anionu, który w zależności od budowy strukturalnej i składu bezpośrednio wpływa na temperaturę topnienia związku. W przypadku procesu separacji mieszanin ważna jest ich niska lotność oraz szeroki zakres występowania w stanie ciekłym [2, 3], co pozwala na ich łatwą regenerację i recyrkulację do procesu. W procesie separacji biobutanolu ważne jest, aby ciecz jonowa stosowana jako ekstrahent charakteryzowała się niską rozpuszczalnością w roztworach wodnych.

Materialy

Do formowania membran perwaporacyjnych użyty został handlowy płynny dwuskładnikowy - kauczuk silikonowy POLSIL Solar utwardzany w temperaturze pokojowej do przezroczystej gumy pod wpływem katalizatora Solar, produkowanego przez Zakład Chemiczny Silikony Polskie. Jako ciecze jonowych charakteryzujących się niską rozpuszczalnością w wodzie i wykazujących powinowactwo do butanolu [4] użyto heksafluorofosforan 1-heksylo-3-metyloimidazolu [Hmim][PF₆] oraz bis(trifluorometylo-sulfonylo)imid 1-butylo-3-metyloimidazolu [Bmim][Tf₂N] pochodzących z Io•Li•Tec (Ionic Liquid Technologies, Niemcy). Do badań perwaporacji użyto acetonu, etanolu i n-butanolu (POCh).

Płaskie membrany perwaporacyjne otrzymywano poprzez zmieszanie roztworu POLSIL Solar z odpowiednią cieczą jonową, a następnie dodanie katalizatora Solar i odpowietrzenie roztworu. Tak przygotowaną mieszaninę wylewano na warstwę wzmacniającą membrany - nylonową siatkę naciągniętą na płaską szklaną powierzchnię. Układ ulegał polikondensacyjnemu utwardzeniu w temperaturze pokojowej, w czasie 48 h. Grubość otrzymanych membran wynosiła ok. 200 μm.

Metody badań

Na wytworzonych membranach wykonano badania perwaporacyjnego zateżniania biobutanolu na laboratoryjnej aparaturze Sulzer Chemtech. Modelowa nadawa składała się z wodnego roztworu trzech komponentów organicznych: acetonu, butanolu i etanolu przygotowanego w stosunkach masowych 3 : 6 : 1. Badania wykonywano przy stałym składzie nadawy wynoszącym 3% mas. butanolu. Proces prowadzony był w sposób ciągły, w warunkach ustalonych, z ciśnieniem po stronie permeatu 3 kPa, w temperaturze 50°C i z natężeniem przepływu nadawy 40 dm³/h. Skład permeatu i retentatu był analizowany za pomocą chromatografu gazowego.

Na podstawie eksperymentów wyznaczono masę i ułamki molowe poszczególnych składników w permeacie (x_{ip}), które posłużyły do obliczenia całkowitych i cząstkowych strumieni permeatu (J_{tot} , J_i [kg · (m² · h)⁻¹]) oraz współczynników dyfuzji poszczególnych składników przez membranę (D_i [m² · h⁻¹]). Parametry te mówią o selektywności membrany i umożliwiają porównanie procesu perwaporacji prowadzonego na różnych membranach.

Współczynnik dyfuzji obliczany był ze wzoru na strumień cząstkowy permeatu. Siłą napędową w procesie perwaporacji jest różnica aktywności:

$$J_i = \rho_i \frac{D_i}{\delta} \Delta a_i \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{h}} \right] \quad (1)$$

gdzie:

ρ_i - gęstość i -tego składnika w temperaturze prowadzenia procesu [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$],

δ - grubość membrany [m],

Δa_i - różnica aktywności i -tego składnika w permeacie i nadawie [-] obliczana ze wzoru:

$$\Delta a_i = \gamma_{ip} x_{ip} - \gamma_{in} x_{in} \quad (2)$$

w którym γ_{ip} , γ_{in} - współczynnik aktywności i -tego składnika w nadawie i permeacie [-].

Współczynniki aktywności poszczególnych składników (γ_i) w cieczy dla układu czteroskładnikowego aceton-butanol-etanol-woda pod ciśnieniem atmosferycznym (ciśnienie nadawy) oraz zmniejszonym (ciśnienie w permeacie) zostały wyznaczone z równania NRTL (Non-Random Two-Liquid) zgodnie ze wzorem:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} x_j G_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^n \tau_{mj} x_m G_{mj}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \right] \quad (3)$$

gdzie:

$$G_{ij} = \exp(-\sigma_{ij} \tau_{ij});$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T + e_{ij} \ln T + f_{ij} T;$$

$$\sigma_{ij} = c_{ij} + d_{ij} (T - 273,15 \text{ K});$$

T - temperatura [K].

Obliczenia współczynników aktywności (γ_i) poszczególnych składników wykonano w specjalnie do tego celu napisanym programie MATLAB [5], mając do dyspozycji pary współczynników dla układów dwuskładnikowych. Wyliczenie pośredniej wartości stałej G występującej w równaniu (3) dla temperatury 323,15 K pokazuje tabela 1.

Tabela 1

Wartości stałej τ w temp. 323,15 K wygenerowane w programie MATLAB służące do wyznaczenia współczynników aktywności

Table 1

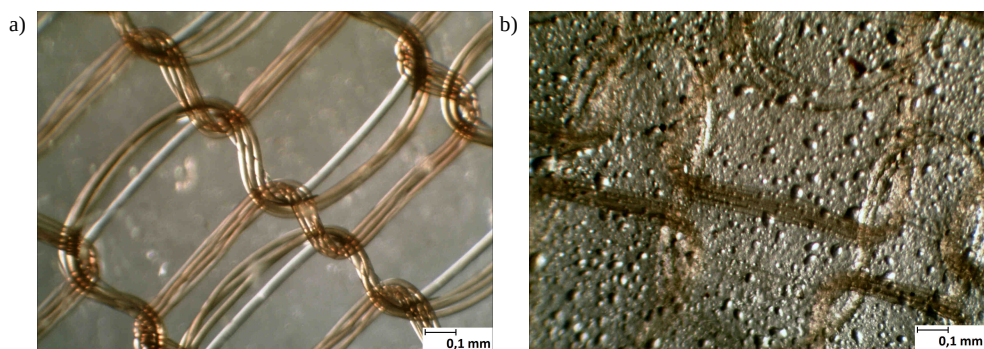
Constant value τ at 323.15 K generated in MATLAB used to determine the activity coefficients

	Aceton	Butanol	Etanol	Woda
Aceton	0	0,635	0,292	0,8
Butanol	0,0038	0	0,398	0,323
Etanol	0,404	0,264	0	0,039
Woda	1,354	2,778	1,644	0

Wyniki badań

Przeprowadzono wstępne badania usieciowania roztworu POLSIL z dodatkiem cieczy jonowej przy różnych ilościach katalizatora. Nie zaobserwowano znaczącego wpływu ilości katalizatora na szybkość procesu utwardzania mieszaniny, dlatego zastosowano 8% mas. katalizatora.

W dalszej kolejności przeprowadzono badania mieszalności roztworu POLSIL z cieczami jonowymi w temperaturze 25°C. W celu zidentyfikowania najwyższej możliwej ilości cieczy jonowej, jaką można wprowadzić do warstwy aktywnej membrany, sporządzono próbki mieszanin, pozostawiano do usieciowania, a następnie analizowano jednorodność ich struktury. Badania wykazały, iż dla heksafluorofosforanu 1-heksylo-3-metyloimidazolu [Hmim][PF₆] graniczną ilością, jaką można wprowadzić do mieszaniny, jest 36,5% mas., natomiast dla bis(trifluorometylosulfonylo)imidu 1-butylo-3-metyloimidazolu [Bmim][Tf₂N] 33% mas. Na rysunku 1 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe czystej membrany PDMS wykonanej na podporze z siatki nylonowej oraz membrany z graniczną zawartością cieczy jonowej [Hmim][PF₆], na którym widać małą przezroczystość i wyraźne wykroplenia cieczy jonowej w membranie.



Rys. 1. Fotografie mikroskopowe wytworzonych membran: a) czysty PDMS, b) 36,5% mas. [Hmim][PF₆]

Fig. 1. Photomicrographs produced membranes: a) pure PDMS, b) 36.5% mas. [Hmim][PF₆]

Badania perwaporacyjnego rozdzielania układu czteroskładnikowego prowadzono na membranach z siatką nylonową. Dla otrzymanych membran obliczono współczynniki dyfuzji poszczególnych składników, a wybrane wyniki zebrano w tabeli 2.

Tabela 2

Parametry procesu PV: strumień permeatu (J_{tot}) i współczynnik dyfuzji wybranego składnika (D_i) dla wybranych membran z odpowiednim udziałem masowym cieczy jonowej (w)

Table 2

PV parameters: permeate flux (J_{tot}) and the diffusion coefficient of an individual component (D_i) for the selected membrane with an appropriate ionic liquid mass fraction (w)

Lp.	w	$D_{(Acet)}$	$D_{(BuOH)}$	$D_{(EtOH)}$	$D_{(H_2O)}$	J_{tot}
	[% mas.]	[-]	[-]	[-]	[-]	[kg · (m ² · h) ⁻¹]
1	0	$1,37 \cdot 10^{-08}$	$1,73 \cdot 10^{-08}$	$4,15 \cdot 10^{-08}$	$5,15 \cdot 10^{-08}$	0,054
2	25 [Hmim][PF ₆]	$1,72 \cdot 10^{-08}$	$2,32 \cdot 10^{-08}$	$4,39 \cdot 10^{-08}$	$6,39 \cdot 10^{-08}$	0,075
3	36,5[Hmim][PF ₆]	$1,78 \cdot 10^{-08}$	$1,91 \cdot 10^{-08}$	$3,11 \cdot 10^{-08}$	$9,11 \cdot 10^{-08}$	0,080
4	33 [Bmim][Tf ₂ N]	$2,46 \cdot 10^{-08}$	$3,08 \cdot 10^{-08}$	$1,05 \cdot 10^{-07}$	$8,82 \cdot 10^{-08}$	0,107

W tabeli 2 można zaobserwować podobne rzędy współczynników dyfuzji wszystkich składników. W każdym przypadku są one wyższe dla membran z cieczą jonową w porównaniu do czystej membrany z PDMS. Strumienie permeatu były bardzo niskie

i wahały się od $0,054$ do $0,1 \text{ kg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$. Dla porównania, perwaporacyjne zateżenie na komercyjnej membranie PERVAP 4060 dla tego samego składu nadawy dawało strumień ok. $1,2 \text{ kg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ [5]. Wobec powyższego należy przypuszczać, że grubość warstwy aktywnej membrany była nieodpowiednia. Wyższe strumienie dla membran z cieczą jonową w porównaniu do czystej membrany PDMS mogą wynikać z wymywania cieczy z porów membrany w trakcie procesu, co zostało zaobserwowane w niektórych pracach [6, 7]. Dlatego celowe byłoby stworzenie dodatkowej warstwy zamykającej ciecz jonową w membranie lub zmiana sposobu ich preparatyki.

Podsumowanie i wnioski

Najważniejszym elementem PV jest membrana. To ona decyduje o możliwościach rozdzielczych fazy wodnej od organicznej podczas prowadzenia procesu perwaporacji. Na podstawie badań stwierdzono, że opór membrany wynika z grubości warstwy aktywnej, a dokładniej obecnego w niej PDMS. Dlatego należy podjąć próby wytworzenia warstw o mniejszej grubości.

Obliczony na podstawie badań współczynnik dyfuzji poszczególnych składników wskazuje wyższe wartości dla membran z cieczą jonową w porównaniu do czystej membrany z PDMS. Zaobserwowano wyższe jego wartości dla butanolu w przypadku membrany z $[\text{Bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

Badania właściwości transportowo-separacyjnych wytworzonych membran potwierdzają celowość zastosowania ich do zateżenia butanolu po procesie fermentacji ABE. Wyniki wskazują jednak na szereg problemów, które należy rozwiązać, aby proces był bardziej efektywny pod względem transportowym i ekonomicznym.

Podziękowania

Artykuł został sfinansowany w ramach Projektu realizowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/07/B/ST8/03379.

Literatura

- [1] Garcia V, Pongracz E, Muurinen E, Keiski RL. Recovery of n-butanol from salt containing solutions by pervaporation. *Desalination*. 2009;241:201-211. DOI: 10.2478/v10176-012-0012-3.
- [2] Fredlake CP, Crosthwaite JM, Hert DG, Aki SNVK, Brennecke JF. Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. *J Chem Eng Data*. 2004;49:954-964. DOI: 10.1021/je034261a.
- [3] Brennecke JF, Maginn EJ. Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing. *AIChE J*. 2001;47:2384-2389. DOI: 10.1002/aic.690471102.
- [5] Marszałek J, Kamiński W. Efficiency of acetone-butanol-ethanol-water system separation by pervaporation. *Chem Proc Eng*. 2012;33(1):131-140. DOI: 10.2478/v10176-012-0012-3.
- [6] Izak P, Ruth W, Fei Z, Dyson PJ, Kragl U. Selective removal of acetone and butan-1-ol from water with supported ionic liquid-polydimethylsiloxane membrane by pervaporation. *Chem Eng J*. 2008;139(2):318-321. DOI: 10.1016/j.cej.2007.08.001.
- [7] Heitmann S, Krings J, Kreis P, Lennert A, Pitner WR, Górak A, et al. Recovery of n-butanol using ionic liquid-based pervaporation membranes. *Separation and Purification Technol*. 2012;97:108-114. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.12.033.

PV MEMBRANE CONTAINING IONIC LIQUID FOR BIOBUTANOL CONCENTRATION

Faculty of Process and Environmental Engineering, Technical University of Lodz

Abstract: In this paper, the active layer of membrane containing ionic liquid was attempted. We achieve this by appropriately blending them with PDMS and hardening by polycondensation. Hydrophobic ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, which have selectivity for the butanol was used for the test. The influence of mass components and the kind of support layer on the membrane process parameters was analyzed. Then the prepared membranes were tested at PV process in order to separate and concentrate biobutanol from the model quaternary solution: acetone-butanol-ethanol-water. The process was carried out continuously in a steady state conditions. The permeate side pressure was 3 kPa, feed temperature 50°C and the feed flow rate 40 dm³/h. The composition of the permeate and retentate were analyzed using gas chromatography. Preparation of membranes obtained by polycondensation hardening of mixture of ionic liquid and PDMS allowed to emerge the most appropriate membranes for the PV process. The observed permeate flux was at the relatively low level due to additional resistance cause by PDMS layer.

Keywords: membrane, ionic liquid, pervaporation, biobutanol

Izabela PIETKUN-GREBER¹ i Ryszard M. JANKA¹

WPLYW SKŁADU CHEMICZNEGO I MIKROSTRUKTURY NA ODPORNOŚĆ STALI NA NISZCZENIE WODOROWE

EFFECT OF CHEMICAL COMPOSITION AND MICROSTRUCTURE ON RESISTANCE OF STEEL IN HYDROGEN DEGRADATION

Abstrakt: W pracy przedstawiono podsumowanie dotychczasowych wyników badań i poglądów dotyczących czynników wywierających wpływ na odporność stali na niszczenie wodorowe. O degradacji stali eksploatowanych w warunkach oddziaływania wodoru w głównej mierze decyduje ich stan, a w szczególności mikrostruktura, technologia wytwarzania oraz defekty występujące w ich strukturze.

Słowa kluczowe: niszczenie wodorowe, mikrostruktura, defekty struktury

Wstęp

Niszczenie wodorowe stali i ich stopów zdeterminowane jest takimi procesami, jak adsorpcja i absorpcja (nawodorowanie) oraz dyfuzja (transport wodoru w stali), a także lokalizacją wodoru w stali (pułapkowanie) [1]. Wymienione powyżej procesy, zachodzące w sposób ciągły w materiale o pewnym poziomie naprężenia i odkształcenia, powodują jego całkowite zniszczenie.

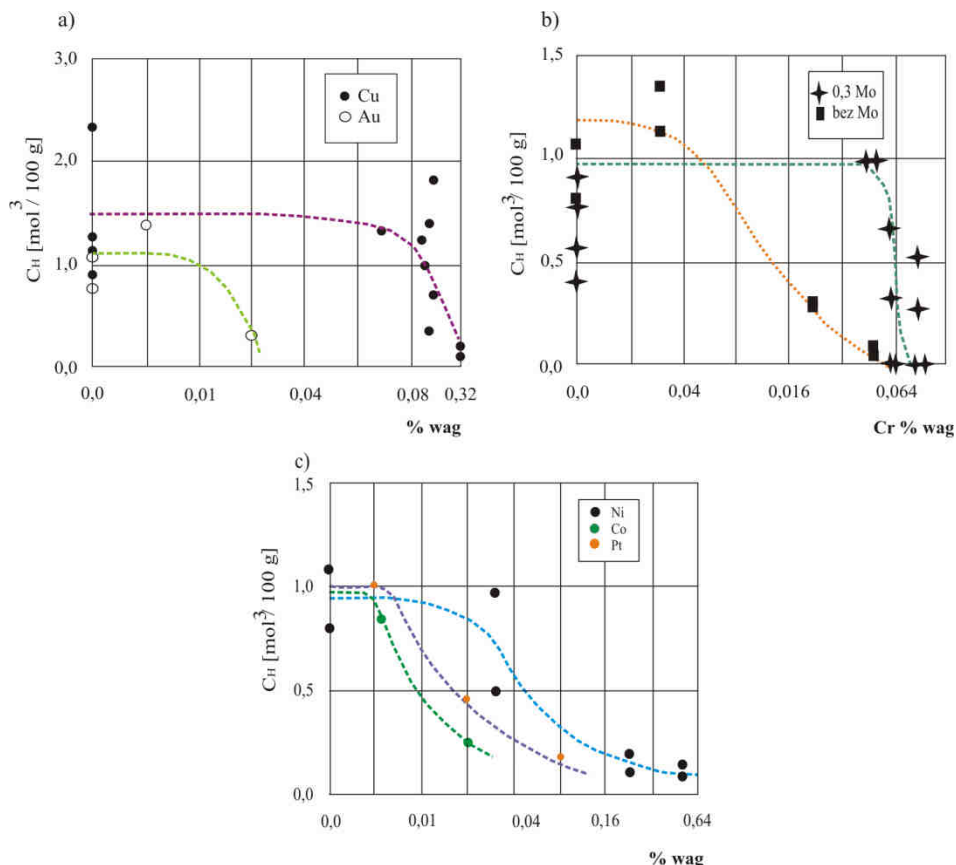
Proces niszczenia wodorowego stali przyczyniający się do pogorszenia ich właściwości użytkowych uzależniony jest od wielu czynników, mających wpływ na ich stan, występujące w materiale stany naprężenia i związane z tym odkształcenia, a także zależy od czasu oddziaływania otaczającego środowiska. W artykule przedstawiono ocenę wpływu czynników materiałowo-strukturalnych na odporność stali na niszczenie spowodowane oddziaływaniem wodoru. Analizę wpływu parametrów środowiska na niszczenie wodorowe stali przedstawiono w pracy [2].

Skład chemiczny

Istnieje wiele różnych opinii oraz danych doświadczalnych dotyczących oceny roli różnych pierwiastków w procesie niszczenia materiałów pod wpływem wodoru. Pierwiastki występujące w składzie stali wywierają różny - zarówno pozytywny, jak i negatywny - wpływ na ich zdolność do pochłaniania wodoru. Przeprowadzone w ostatnim okresie badania nad sorpcją wodoru przez metale wykazały [3, 4], że pierwiastki, takie jak platyna (Pt), kobalt (Co) czy nikiel (Ni), zawarte w stali węglowej, przyczyniają się do obniżenia wnikania wodoru do stali węglowej, a tym samym poprawy jej odporności na niszczenie wodorowe (rys. 1c). Także dodatek chromu w zależności od ilości molibdenu (Mo) zawartego w stali również sprzyja obniżeniu nawodorowywania materiału (rys. 1b). Ze wzrostem stężenia wymienionych powyżej pierwiastków zwiększa się odporność stali na atak wodoru (rys. 2).

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

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014



Rys. 1. Wpływ pierwiastków chemicznych na zmianę sorpcji wodoru [3, 4]

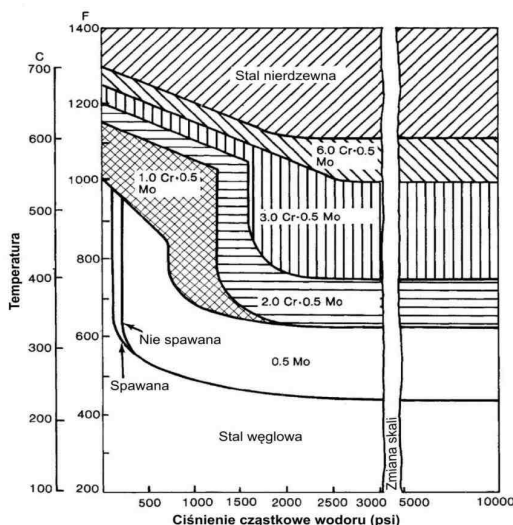
Fig. 1. Effect of chemical elements to change the hydrogen sorption [3, 4]

Wnikanie wodoru do struktury stali jest również utrudnione, jeżeli w jej składzie chemicznym obecna jest pewna ilość złota (Au) lub miedzi (Cu) (rys. 1a). Wymienione powyżej pierwiastki wzbogacają powierzchnię stali w pierwiastki szlachetne, co powoduje, że podczas selektywnego jej roztwarzania powstają produkty korozji utrudniające wnikanie wodoru.

Najefektywniejszym pierwiastkiem obniżającym ilość wodoru pochłanianego przez stal jest miedź (Cu), szczególnie w środowisku o pH powyżej 4,5-4,8. Wynika to z reakcji miedzi z siarkowodorem i utworzeniem się powłoki z siarczku miedzi na całej powierzchni stali, która chroni ją przed wnikaniem wodoru [5]. W warunkach bardziej agresywnych korzystne oddziaływanie Cu zanika, gdyż powłoka siarczku miedzi ulega rozpuszczeniu i nie chroni przed wnikaniem wodoru.

Z kolei obecność manganu (Mn), siarki (S) oraz fosforu (P) w składzie chemicznym stali wywiera szkodliwy wpływ ze względu na obniżenie jej odporności na niszczenie pod wpływem wodoru. Pierwiastki te ułatwiają wnikanie wodoru do struktury stali. Szkodliwy

wpływ tych pierwiastków wynika z ich zdolności do „zatrutowania” wielu reakcji katalitycznych, m.in. rekombinacji wodoru oraz do segregacji po granicach ziaren, powodując tym samym obniżenie ich siły wiązania oraz ułatwiania powstawania pęknięć międzykrystalicznych.



Rys. 2. Wykres Nelsona ilustrujący odporność stali na atak wodoru [6]

Fig. 2. Nelson graph illustrating the resistance of steel to hydrogen attack [6]

Obecność metali przejściowych w stali (dodatki stopowe) oraz jej obróbka cieplna wpływa w znaczący sposób na zachowanie się wtrąceń (niemetalicznych) w obecności wodoru. Zwiększeniu segregacji szkodliwych wtrąceń sprzyja obecność chromu i manganu, natomiast grupa takich metali, jak molibden, wanad czy wolfram, oddziałując z wtrąceniami, zmniejsza ich stężenie w roztworze stałym [7].

Mikrostruktura

Oprócz składu chemicznego istotny wpływ na odporność stali na działanie wodoru wywiera również mikrostruktura. Pod względem narastającej odporności stali na działanie wodoru można je uszeregować następująco: martenzyt nieodpuszczony, bainit górny, perlit/ferryt, bainit dolny, martenzyt odpuszczony (sorbit) [7, 8]. Szczególnie wrażliwą mikrostrukturą na działanie wodoru jest martenzyt nieodpuszczony. Jej niska odporność na działanie wodoru związana jest z wydzielaniem się martenzytu w postaci igiełek, które nadają stali twardość i wysoką wytrzymałość mechaniczną. Najbardziej odporną mikrostrukturą jest wysoko odpuszczony martenzyt. Mikrostruktura ta ze względu na dużą gęstość tzw. „słabych” pułapek strukturalnych wchłania dużą ilość wodoru bez wyraźnego wzrostu kruchości.

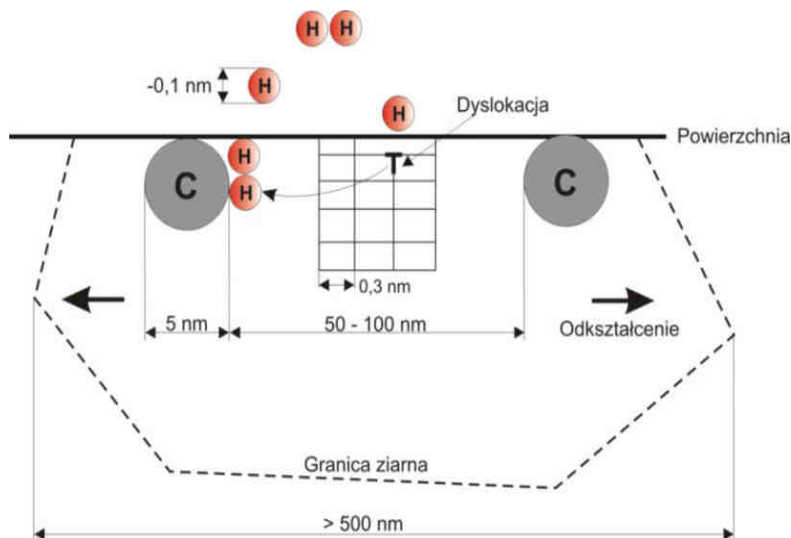
W obecności wodoru nieodpuszczony martenzyt traci prawie całą swoją ciągliwość, podczas gdy płytkowy perlit traci około 40%, a perlit z cementytem sferoidalnym poniżej

30% swojej ciągliwości [9]. Eksploatowanie w środowiskach, w których występuje wodór, elementów czy urządzeń wykonanych ze stali i stopów o strukturze regularnej ściennie centrowanej jest bardziej bezpieczne z punktu widzenia zmniejszenia wystąpienia zjawiska niszczenia wodorowego aniżeli materiałów o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej [10]. Odporność stali na działanie wodoru zwiększa się ponadto wraz z rozdrobnieniem ziarna austenitu.

W przypadku stali węglowych i niskostopowych ich wrażliwość na oddziaływanie wodoru silnie rośnie ze wzrostem wytrzymałości na rozciąganie. Stale stopowe o strukturze austenitycznej wykazują większą rozpuszczalność wodoru aniżeli stale o osnowie alfa-żelaza, ale dzięki gęstszej budowie sieci i mniejszej wartości współczynnika dyfuzji wodoru są bardziej odporne na szkodliwy wpływ tego pierwiastka (rys. 2) [6]. Ponadto struktura ferrytyczno-perlityczna o średniej pasmowości, otrzymana podczas wyżarzania normalizacyjnego, charakteryzuje się największym współczynnikiem dyfuzji sieciowej wodoru w stosunku do struktur otrzymanych w wyniku wyżarzania przegrzewającego i ulepszenia cieplnego oraz symulacji strefy wpływu ciepła [11].

Defekty

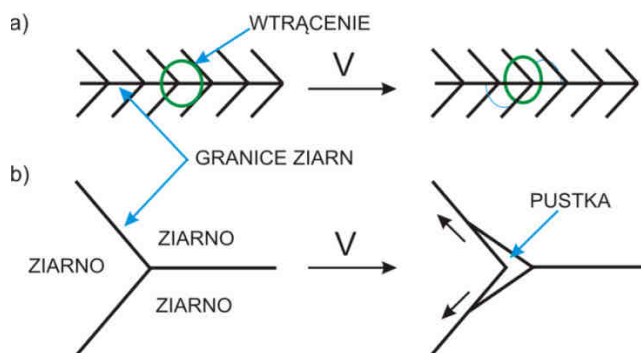
W stopach metalu rozmieszczenie wodoru w materiale jest nierównomierne. Występują obszary, w których lokalne stężenie wodoru jest znacznie podwyższone w porównaniu do pozostałych. Jest to związane z możliwością gromadzenia się wodoru w obszarach metalu, w których atomowy wodór posiada obniżoną energię potencjalną w porównaniu z jego normalnymi pozycjami w strukturze.



Rys. 3. Schemat absorpcji wodoru w stali przy występowaniu drobno rozproszonych nieodwracalnych pułapek wodoru: C - węgiel, H - wodór [12]

Fig. 3. Diagram absorption of hydrogen in the steel in the presence of finely dispersed irreversible hydrogen traps C - carbon, H - hydrogen [12]

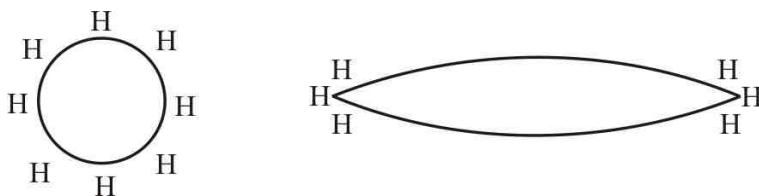
Takimi obszarami są dyslokacje (rys. 3) i ich skupiska, granice ziaren (rys. 4b), granice międzyfazowe, wtrącenia niemetaliczne (rys. 4a) oraz obszary, w których istnieje trójosiowy stan naprężeń rozciągających, zwłaszcza w okolicach wtrąceń obcej fazy [13-16]. W stopach żelaza zawierających nikiel i chrom dodatkowo mogą tworzyć się fazy wodorkowe, które można traktować jako swego rodzaju pułapki wodoru [17, 18]. Oddziaływanie wodoru z tymi pułapkami, nazywane od mechanizmu działania pułapkowaniem, w znacznym stopniu modyfikuje jego transport i wpływa na przebieg niszczenia wodorowego metali.



Rys. 4. Miejsca gromadzenia wodoru: a) wokół wtrąceń, b) na granicy trzech ziarn [19]

Fig. 4. Hydrogen storage space: a) around the inclusions, b) on the border of three grains [19]

Liczba i efektywność pułapek w stalach uzależniona jest m.in. od ich mikrostruktury. W stalach o strukturze ferrytyczno-perlitycznej dominującymi pułapkami są siarczki (MnS), węgliki i azotki, jak również granice ziaren i faz (ferryt-ferryt, ferryt-perlit) [20]. W strukturze bainityczno-martenzytycznej pułapkami są granice węglików, faza martenzytyczna oraz granice austenitu. Uaktywnienie poszczególnych pułapek wodorowych zależy od warunków nawodowania metalu, a mianowicie od pH roztworu, gęstości prądu katodowego oraz obecności trucizn katalitycznych.



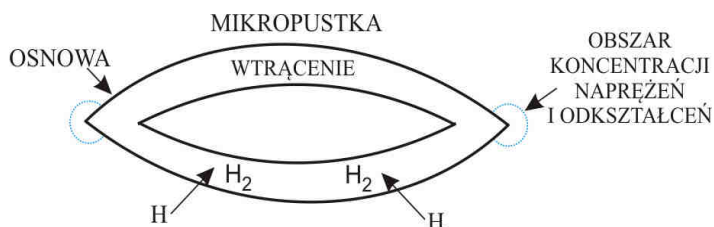
Rys. 5. Rozkład atomów wodoru wokół wtrąceń o różnym kształcie [21]

Fig. 5. Distribution hydrogen atoms around the inclusions of varying size [21]

W procesach niszczenia wodorowego, szczególnie podczas pękania wodorowego (HIC) w środowiskach zawierających siarkę, istotną rolę obok pułapek odgrywa kształt wtrąceń. Kształt wtrącenia wpływa nie tylko na przemieszczanie wodoru do wtrącenia,

ale także na jego stężenie zgromadzone na granicy „wtrącenie-osnowa” (rys. 5) oraz rozkład naprężeń wokół wtrącenia (rys. 6).

Najbardziej niepożądanym kształtem wtrącenia jest kształt wydłużony ze względu na powstawanie koncentracji naprężeń na końcach pułapki. Najbardziej pożądanym jest więc kształt kulisty wtrącenia, który można osiągnąć poprzez redukcję rozmiarów wtrącenia lub odpowiednią obróbkę cieplno-plastyczną.



Rys. 6. Położenie obszaru koncentracji naprężeń wokół wtrącenia [21]

Fig. 6. Position of the area of stress concentration around the inclusions [21]

Podsumowanie i wnioski

Wodór wnikający do stali zarówno na etapie jej wytwarzania, obróbki cieplnej, jak i eksploatacji w środowiskach korozyjnych przyczynia się nie tylko do zmian jej właściwości mechanicznych, fizycznych i chemicznych, ale także właściwości użytkowych wykonanych z niej konstrukcji czy urządzeń. Przeprowadzone dotychczas badania wykazały, że w decydującym stopniu na odporność stali na oddziaływanie wodoru wpływa rodzaj mikrostruktury. Na poziom degradacji stali pod wpływem wodoru wpływają również skład chemiczny, wielkość ziaren, kształt wtrąceń, pułapki, rozmieszczenie składników fazowych, wtrącenia niemetaliczne i defekty struktury.

Literatura

- [1] Lis T. Metalurgia stali o wysokiej czystości. Gliwice: Wyd Politechniki Śląskiej; 2009.
- [2] Pietkun-Greber I., Janka Ryszard M. Wpływ środowiska na niszczenie wodorowe stali. W: Wybrane zagadnienia szeroko pojętej inżynierii procesowej. Gawdzik A, redaktor. Opole: Wyd. Św Krzyża; 2014, w druku.
- [3] Oriani RA, Hirth JP, Smialowski M, eds. Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys N.J. USA: Noyes Publications, Park Ridge; 1985.
- [4] Łunarska E. Korozja wodorowa w instalacjach i rurociągach przemysłowych. Jej monitorowanie i zapobieganie. Materiały IV Krajowej Konferencji Korozyjnej Korozja '93, IChF PAN. 1993; 8-13.
- [5] Tasak E, Dziubiński J, Adamiec P, Frey I, Majka L. Odporność rur spawanych na pękanie w środowisku wilgotnego siarkowodoru. Hutnik-Wiadomości Hutnicze. 2000;5:210-218.
- [6] High-temperature hydrogen attack (Decarbonization). WebCorr; www.corrosionclinic.com.
- [7] Sozańska M. Niszczenie wodorowe typu "rybie oczy" wybranych stali dla energetyki. Gliwice: Wyd Politechniki Śląskiej; 2006.
- [8] Blicharski M. Inżynieria powierzchni. Warszawa: WNT; 2009.
- [9] Tasak E. Metalurgia spawania. Kraków: Wyd Jak; 2008.
- [10] Leda H. Strukturalne aspekty własności mechanicznych wybranych materiałów. Poznań: Wyd Politechniki Poznańskiej; 1998.
- [11] Szymlek K, Ćwiek J. Niszczenie wodorowe złączy spawanych ze stali S355. Przegląd Spawalnictwa. 2007;11:31-35. www.pspaw.pl/pliki/Numery/200711_PSpaw.pdf.

- [12] Michler T, Naumann J. Microstructural aspects upon hydrogen environment embrittlement of various bcc steels. *Int J Hydrogen Energy*. 2010;35:821-832. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.10.092.
- [13] Darken LS, Smith RP. Behaviour of hydrogen in steel during and after immersion in acid. *Corrosion*. 1949;5(1):1-16.
- [14] Oriani RA. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. *Acta Metall*. 1970;18:147-157.
- [15] Kirchheim R. Solubility, diffusivity and trapping of hydrogen in dilute alloys, deformed and amorphous metals. *Acta Metall*. 1982;30:1069. DOI: 10.1016/0001-6160(82)90003-7.
- [16] McNabb A, Foster PK. A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels. *Trans Metallurg Soc AIME*. 1963;227:618-627.
- [17] Szummer A, Janko A. Hydride phases in austenitic stainless steels. *Corrosion*. 1979;35(10):461-464. DOI: 10.5006/0010-9312-35.10.461.
- [18] Li Y-F, Zhao L-M, Pan H-L. Hydrogen permeation behavior and associated phase transformations in annealed AISI304 stainless steels. *Mater Struct*. 2013;46:621-627. DOI: 10.1617/s11527-012-9920-4.
- [19] Starczewski L. Wodorowe zużywanie ciernych elementów maszyn. Sulejów: Wojskowy Instytut Techniki Pancernej i Samochodowej; 2002.
- [20] Łunarska E, Nikiforow K, Zieliński A, Domżałicki P, Sitko E. Nawodorowanie jakościowych stali w syntetycznej wodzie morskiej. *Ochr. przed Kor*. 1999;XLII:462-466.
- [21] Adamiec P, Dziubiński J. Pękanie wodorowe w stalowych rurach spawanych. *Przegląd Spawalnictwa*. 2000;4(LXXII):5-11.

EFFECT OF CHEMICAL COMPOSITION AND MICROSTRUCTURE ON RESISTANCE OF STEEL IN HYDROGEN DEGRADATION

Independent Department of Process Engineering, Opole University

Abstract: This paper summarizes the results of previous research and views on the factors affecting the resistance of steel to hydrogen degradation. The degradation of the steel operated under the influence of hydrogen largely depends on their condition, in particular the microstructure manufacturing technology and defects present in their structure.

Keywords: hydrogen degradation, microstructure, structural defects

Dariusz POPLAWSKI¹, Dawid GRZESIAK¹, Józef HOFFMANN¹
Krystyna HOFFMANN¹ i Piotr FALEWICZ¹

OCENA PRZYDATNOŚCI WYBRANYCH DOLOMITÓW DO ZASTOSOWANIA JAKO WYPEŁNIACZ W NAWOZACH AZOTOWYCH

EVALUATION OF SELECTED DOLOMITES SUITABILITY FOR USE AS A FILLER IN NITROGEN FERTILIZERS

Abstrakt: Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu rodzaju zastosowanego wypełniacza na procesy zachodzące podczas ogrzewania mieszanek nawozowych na bazie azotanu(V) amonu. Analizowane próbki sporządzone były poprzez dokładne utarcie azotanu(V) amonu z wybranym surowcem węglanowym o uziarnieniu < 125 µm. Skład mieszanek dobrano tak, aby uzyskać w nich typową dla saletrzaków zawartość azotu całkowitego na poziomie 27,5% mas. Badania zostały przeprowadzone z wykorzystaniem różnicowej analizy termicznej sprzężonej z termogravimetrią i spektrometrią mas (DTA-TG-MS). Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że poszczególne wypełniacze w różnym stopniu stabilizują azotan(V) amonu, podwyższając temperaturę, w której następuje jego rozkład i tym samym wpływając na bezpieczeństwo otrzymanych nawozów. Reaktywność wybranych wypełniaczy w głównej mierze zdaje się zależeć od stosunku zawartości węglanu wapnia do węglanu magnezu w surowcu.

Słowa kluczowe: azotan amonu, saletrzak, analiza termiczna

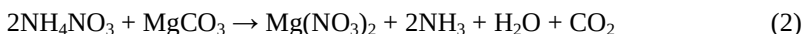
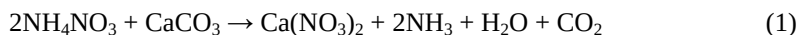
Azot jest jednym z najważniejszych makroelementów koniecznych do rozwoju roślin. W związku z tym nawozy zawierające ten składnik odżywczy stanowią niezbędny element współczesnego zrównoważonego rolnictwa. Wśród obecnie stosowanych preparatów wyróżnić można m.in. saletrę amonową, saletrzaki, mocznik oraz roztwory saletrzano-mocznikowe (RSM). Azot w tych nawozach występuje w różnych formach, z których najbardziej przyswajalną jest azotanowa NO_3^- . Forma amonowa NH_4^+ musi ulec nitrifikacji, zanim zawarty w niej azot zostanie efektywnie wykorzystany przez rośliny. Dlatego też preparaty zawierające azotan amonu stanowią najlepsze źródło tego makroelementu. Połowa azotu dostarczana w postaci tej soli jest dostępna dla roślin praktycznie bezpośrednio po aplikacji, druga część charakteryzuje się zaś opóźnionym działaniem. Dzięki temu pobór makroelementu jest równomiernie rozłożony w czasie [1]. Saletra amonowa, której dominującym składnikiem jest azotan amonu, może jednak nadmiernie zakwaszać glebę [2]. Znacznie lepszymi nawozami, o mniejszej uciążliwości względem środowiska, są saletrzaki o zawartości azotu ogólnego do 28% mas., które oprócz azotanu amonu zawierają odpowiednio dobrany wypełniacz [3]. Do tych celów stosuje się różnego rodzaju minerały węglanowe, głównie dolomity, ale także wapnienie czy anhydryt. Zakwaszenie gleby po aplikacji takiego nawozu jest mniejsze, a dodatkowo wzbogacona jest ona w takie pierwiastki, jak wapń i magnez [4].

Dodatek wypełniacza ma również na celu stabilizację zawartego w nawozie azotanu amonu. Związek ten w podwyższonej temperaturze lub pod naciskiem może ulec

¹ Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 39 30, fax 71 328 04 25, email: jozef.hoffmann@pwr.edu.pl

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

gwałtownemu egzotermicznemu rozkładowi, a w skrajnym przypadku nawet detonacji [5]. Dodatkowo stabilność azotanu amonu mogą obniżyć różne zanieczyszczenia, spośród których najgroźniejsze są chlorki, kwasy oraz wiele związków organicznych [6-8]. Ta właściwość azotanu amonu była przyczyną licznych katastrof, zarówno przypadkowych, jak i zamierzonych [5, 9]. Minerale węglanowy w warunkach rozkładu azotanu amonu reaguje z nim, prowadząc do powstania amoniaku, zgodnie z równaniami reakcji:



Amoniak silnie inhibituje zachodzące w nawozie procesy, niepożądane z punktu widzenia bezpieczeństwa. Ponadto, odpowiedni wypełniacz może korzystnie wpływać na właściwości fizykomechaniczne nawozu, takie jak twardość granul, ich porowatość czy gęstość nasypowa produktu. Skuteczny wypełniacz powinien więc być reaktywny względem azotanu amonu w sytuacji zagrożenia. Na etapie produkcji powinien on jednak przereagować w jak najmniejszym stopniu, jednocześnie zachowując odpowiedni skład nawozu i nadając mu pożądane właściwości fizyczne [10, 11]. Z tego względu nie każdy węglan nadaje się do tych celów, a dobór odpowiedniego wypełniacza wymaga wiedzy, doświadczenia oraz badań wstępnych.

Metodyka badań

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu rodzaju surowca węglanowego na jego przydatność do zastosowania jako wypełniacz w nawozach azotowych typu saletrzak. W badaniach zastosowano azotan(V) amonu czystości nawozowej, pobrany bezpośrednio za węzłem neutralizacji, dostarczony przez jednego z krajowych producentów nawozów azotowych. Zastosowanymi wypełniaczami były trzy surowce węglanowe o różnicowanym składzie podanym w tabeli 1 i uziarnieniu < 125 µm, pochodzące z wybranych źródeł krajowych i zagranicznych. Typ wypełniacza określono zgodnie z klasyfikacją wg Frolovej [12]. Skład mieszanek nawozowych dobierano tak, aby za każdym razem uzyskać w nich zawartość azotu całkowitego typową dla saletrzaków, tj. 27,5% mas. Mieszanki przed pomiarem ucierano dokładnie w moździerzu w celu ich homogenizacji. Badania wykonano z wykorzystaniem różnicowej analizy termicznej sprzężonej z termograwimetrią i spektrometrią mas (DTA-TG-MS). Zastosowano analizator termiczny STA 449 F3 z termowagą oraz spektrometr masowy QMS 403 C firmy Netzsch. Z przygotowanych mieszanek pobierano próbki o masie 127±0,5 mg, tak aby zawierały one zawsze 100 mg azotanu(V) amonu. Następnie próbki umieszczano w tyglu z tlenku glinu o pojemności 0,3 cm³ i ogrzewano każdorazowo do temperatury 450°C z szybkością grzania 5°C/min w atmosferze powietrza syntetycznego o łącznym przepływie 60 cm³/min. Każdy pomiar poprzedzony był wygrzaniem tygla do 600°C w celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń fabrycznych oraz korekcją do 500°C w celu kompensacji efektów termicznych związków z charakterystyką tygla. Przed każdą korekcją i pomiarem właściwym komora pieca była trzykrotnie opróżniana z gazów i napełniana powietrzem syntetycznym. W ten sam sposób, do celów porównawczych, zbadano również próbkę azotanu amonu o masie 100 mg bez dodatku wypełniacza. Wyniki analizowano z wykorzystaniem profesjonalnego oprogramowania dostarczonego przez producenta urządzeń pomiarowych.

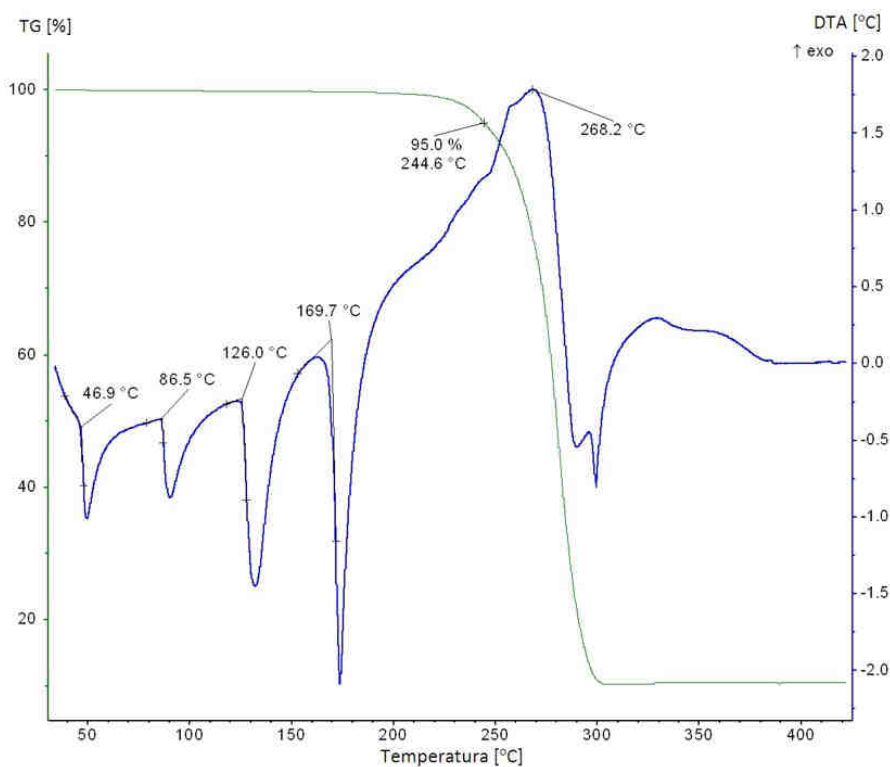
Tabela 1
Rodzaj i skład wypełniaczy zastosowanych do sporządzenia badanych mieszanek nawozowych typu saletrzak

Table 1
The type and composition of fillers used for preparation of tested CAN type fertilizer mixtures

Wypełniacz	Typ	CaO [% mas.]	MgO [% mas.]
W1	Dolomit	30,65	21,80
W2	Dolomit wapienny	39,61	13,38
W3	Wapień dolomityczny	54,01	1,11

Omówienie wyników badań

Wynik analizy termicznej azotanu(V) amonu bez dodatku wypełniacza przedstawiono na rysunku 1.

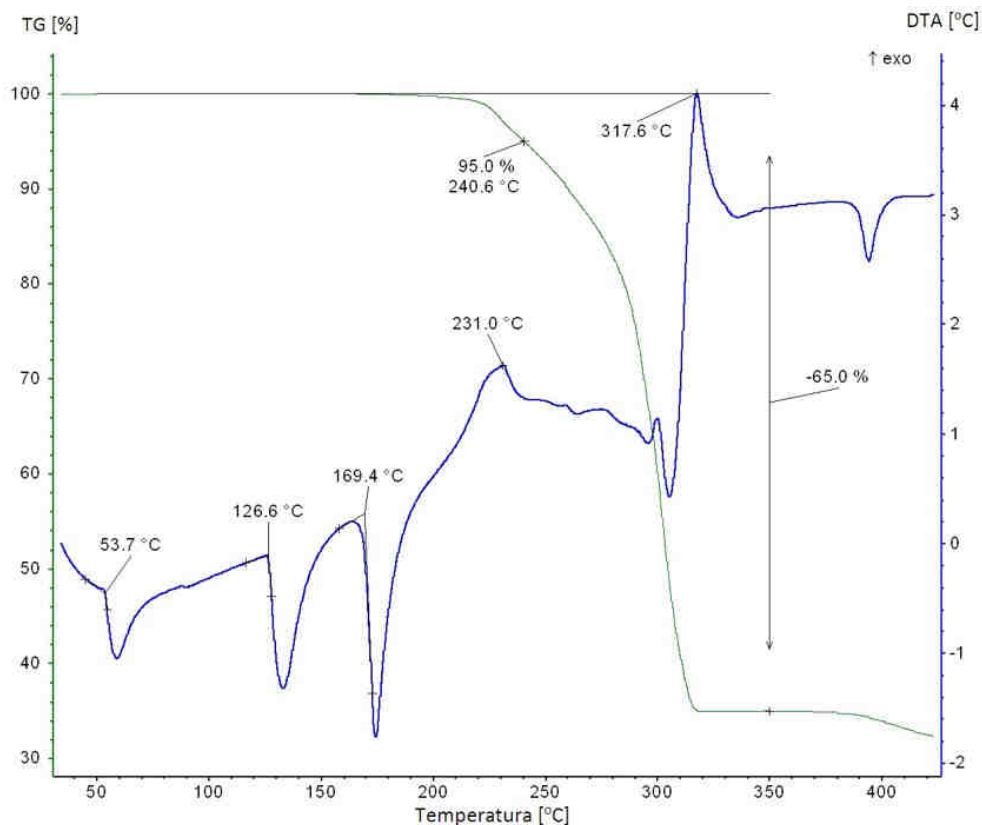


Rys. 1. Wynik pomiaru DTA-TG próbki azotanu(V) amonu czystości nawozowej

Fig. 1. The result of DTA-TG measurement of fertilizer grade ammonium nitrate sample

W miarę ogrzewania azotan amonu ulegał charakterystycznym dla tego związku endotermicznym przemianom fazowym w temperaturze: 46,9, 86,5, 126,0 oraz 169,7°C z jednoczesnym topnieniem. W zakresie 220-300°C nastąpił natomiast egzotermiczny

rozkład azotanu amonu, któremu towarzyszył wyraźny ubytek masy próbki. Reakcja osiągnęła maksimum szybkości w temperaturze bliskiej 268°C. Kształt krzywej DTA może sugerować autokatalityczność zaobserwowanego procesu, przyspieszanego przez powstające w reakcji produkty rozkładu azotanu amonu. Analiza wyników spektrometrii mas potwierdziła obecność w fazie gazowej H_2O , NO_2 i N_2O .

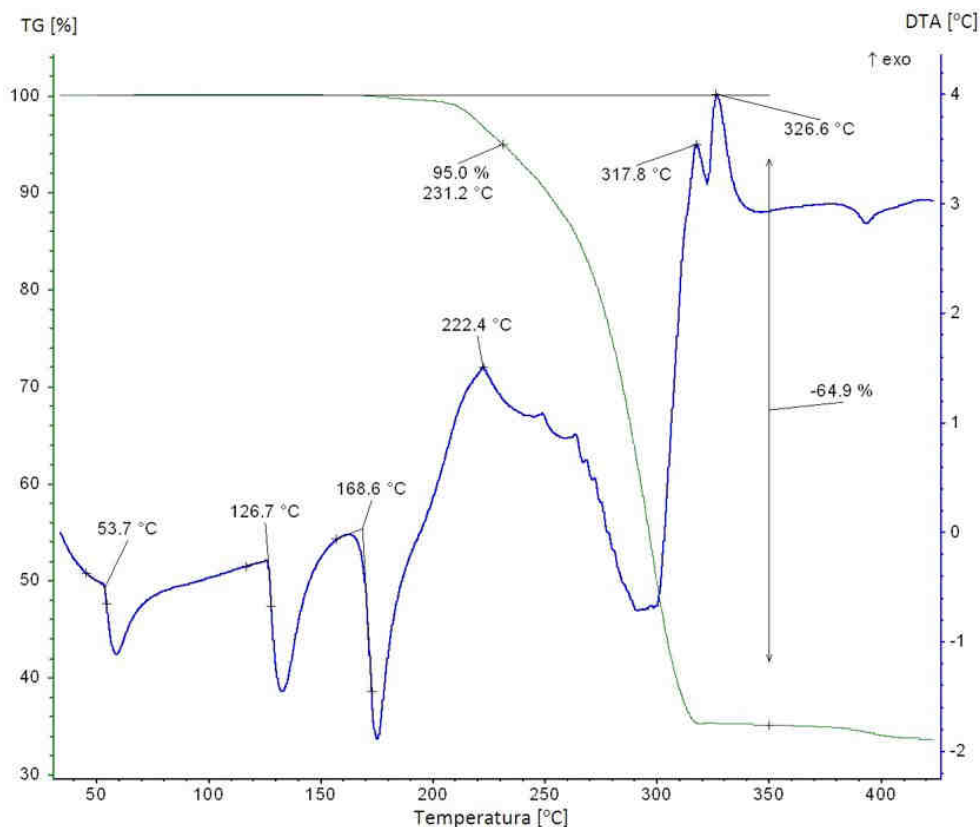


Rys. 2. Wynik pomiaru DTA-TG próbki saletrzaku zawierającego wypełniacz W1

Fig. 2. The result of DTA-TG measurement of CAN sample containing W1 filler

Zawartość wybranych wypełniaczy w nawozie wyraźnie wpłynęła na charakter i przebieg poszczególnych przemian zachodzących w azotanie amonu. Dodatek wypełniacza W1 (rys. 2) oraz wypełniacza W2 (rys. 3) wywołał podobny efekt. W obu przypadkach temperatura pierwszej z obserwowanych przemian fazowych, tj. ze struktury IV w III, uległa podwyższeniu o niecałe 7°C. Ze względu na to, że przemianie tej towarzyszy zmiana objętości struktury krystalicznej, oscylowanie wokół temperatury tej przemiany może powodować pękanie granул oraz generowanie porowatości zwiększającej podatność nawozu na detonację. Przesunięcie tej przemiany poza zakres temperatury typowy dla transportu i magazynowania nawozu jest pożądaný zarówno z punktu widzenia

bezpieczeństwa, jak i jakości produktu. Druga z przemian fazowych, występująca w okolicy 86°C, uległa zanikowi w zbadanych saetrzakach. Brak tej przemiany jest charakterystyczny dla saetry o niskiej wilgotności. Prawdopodobnie dodane wypełniacze pochłonęły część wody z azotanu amonu, wywołując wyżej opisany efekt. Temperatura przemiany fazowej II → I oraz temperatura topnienia praktycznie nie uległy zmianie w przypadku dwóch pierwszych saetrzaków.

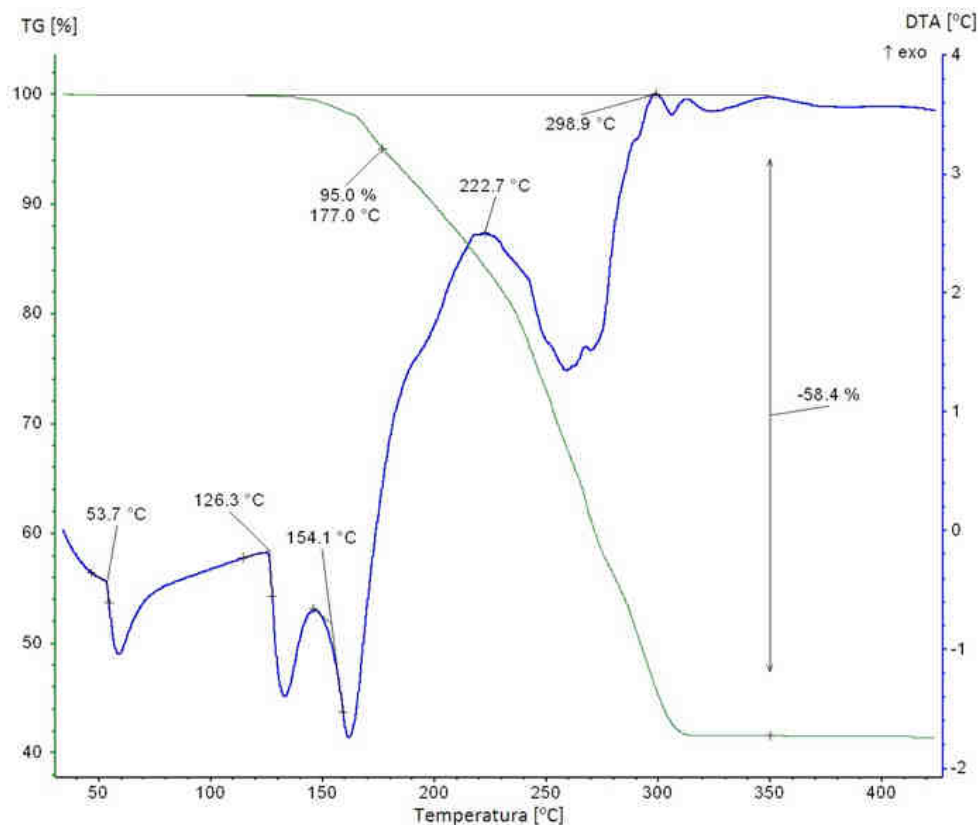


Rys. 3. Wynik pomiaru DTA-TG próbki saetrzaku zawierającego wypełniacz W2

Fig. 3. The result of DTA-TG measurement of CAN sample containing W2 filler

Powyżej 200°C można zaobserwować, jak to pokazano na rysunkach 2 i 3, stopniowy wzrost na krzywej DTA aż do temperatury 231°C w przypadku saetrzaku z wypełniaczem W1 oraz 222°C dla nawozu zawierającego dolomit W2. Następnie widoczny jest początek gwałtownej przemiany endotermicznej związanej z reakcjami wypełniacza z azotanem amonu, zgodnie z równaniami reakcji (1) i (2). Wydzielający się w tych reakcjach amoniak powoduje spowolnienie rozkładu azotanu amonu, w związku z czym silny efekt egzotermiczny widoczny jest dopiero powyżej 300°C. Ubytek masy do temperatury 350°C w przypadku dwóch pierwszych próbek jest taki sam i wynosi 65%.

Trzeci saletrzak, zawierający dodatek wapienia W3 (rys. 4), do temperatury 140°C zachowuje się podobnie jak dwie wcześniejsze próbki. Efekt endotermiczny związany z topnieniem azotanu amonu zaczyna się jednak w tym przypadku w temperaturze niższej o ponad 15°C. Towarzyszy temu widoczny ubytek masy. Taki przebieg krzywych DTA oraz TG związany jest prawdopodobnie z jednoczesnym topnieniem azotanu amonu oraz jego endotermicznymi reakcjami z wypełniaczem. Analiza produktów gazowych sugeruje, że jednocześnie powyżej 150°C rozpoczyna się powolny rozkład części azotanu amonu. Całkowity ubytek masy do 350°C jest w przypadku tego saletrzaku mniejszy o 7% w porównaniu z próbkami z wypełniaczami W1 oraz W2.



Rys. 4. Wynik pomiaru DTA-TG próbki saletrzaku zawierającego wypełniacz W3

Fig. 4. The result of DTA-TG measurement of CAN sample containing W3 filler

Z analizy DTA-TG-MS przygotowanych próbek wynika, że w każdym z trzech przypadków zaszły reakcje pomiędzy zawartym w mieszaninie azotanem amonu a dodanym wypełniaczem węglanowym. Temperatura początku tych przemian oraz ich intensywność były jednak zróżnicowane. W wyniku zachodzących reakcji wydzielaly się znaczne ilości produktów małowcząsteczkowych, co powodowało obniżenie temperatury początku ubytku

masy próbki w porównaniu z azotanem amonu bez dodatków. Jako wskaźnik reaktywności wybranych wypełniaczy przyjęto więc temperaturę, w której obserwuje się wyraźny ubytek masy. Przyjęto wartość 95% dla krzywej TG. Dla czystego azotanu amonu temperatura ta wynosi 244,6°C, dla mieszanki z wypełniaczem W1 240,6°C, dla saletrzaku z dolomit W2 231,2°C, natomiast dla próbki z wypełniaczem W3 177,0°C. Widoczne jest, że wypełniacze o wyższym stosunku zawartości CaO/MgO są bardziej reaktywne. Oddziaływanie wypełniacza z azotanem amonu w sytuacji zagrożenia jest pożądane, zatem jego reaktywność powinna być znacząca. Nie może on jednak reagować na etapie produkcji nawozu, tj. poniżej 180-190°C. Wynika z tego, że wypełniacz W3 może być zbyt reaktywny, aby mógł być wykorzystany do produkcji saletrzaku. Gazy powstające w wyniku jego oddziaływania z azotanem amonu na etapie mieszania mogą doprowadzić do powstawania porowatych granul o niekorzystnych właściwości fizycznych i zmienionym składzie. Dolomity W1 oraz W2 wykazują korzystny wpływ na azotan amonu i powinny nadawać się do zastosowania jako wypełniacze w nawozach azotowych.

Wnioski

Z przeprowadzonych badań wnika, że wybrane wypełniacze węglanowe wpływają na stabilność termiczną azotanu amonu w zróżnicowanym stopniu. Ich dodatek pozwala na podwyższenie temperatury przemiany fazowej, która może stanowić problem podczas magazynowania i transportu saletrzaku. Przede wszystkim jednak wypełniacze w podwyższonej temperaturze reagują endotermicznie z azotanem amonu, ograniczając generowany strumień ciepła oraz prowadząc do powstania amoniaku, który opóźnia rozkład nawozu. Reaktywność danego wypełniacza zdaje się zależeć od stosunku zawartości CaO/MgO w minerale. Zbyt mała reaktywność może nie być wystarczająca, aby uchronić azotan amonu przed rozkładem. Za duża reaktywność może zaś powodować problemy podczas produkcji nawozu. Z tego względu najlepszym spośród zbadanych wypełniaczy wydaje się być dolomit W2. Wypełniacz W1 również wywiera korzystny wpływ na azotan amonu. Wapień W3 jest natomiast zbyt reaktywny, aby można go było stosować w produkcji saletrzaków.

Literatura

- [1] Recous S, Machet JM, Mary B. *Plant Soil*. 1992;144:101-111. DOI: 10.1007/BF00018850.
- [2] Juo ASR, Dabiri A, Franzleubbers K. *Plant Soil*. 1995;171:245-253. DOI: 10.1007/BF00010278.
- [3] Brentrup F, Küsters J, Kuhlmann H, Lammel J. *Europ J Agronomy*. 2001;14:221-233. DOI: 10.1016/S1161-0301(00)00098-8.
- [4] Higgins S, Morrison S, Watson CJ. *Soil Use Manage*. 2012;28:62-69. DOI: 10.1111/j.1475-2743.2011.00380.x.
- [5] Oxley JC, Smith JL, Rogers E, Yu M. *Thermochim Acta*. 2002;384:23-45. DOI: 10.1016/S0040-6031(01)00775-4.
- [6] Li XR, Koseki H. *Process Saf Environ Prot*. 2005;83(B1):31-37. DOI: 10.1205/psep.04060.
- [7] Sun J, Sun Z, Wang Q, Ding H, Wang T, Jiang C. *J Hazard Mater*. 2005;B127:204-210. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.07.028.
- [8] Popławski D, Hoffmann J, Grzesiak D, Kędzior R, Hałat A, Falewicz P. *Przem Chem*. 2013;92(12):2158-2161.
- [9] Dechy N, Bourdeaux T, Ayrault N, Kordek MA, Le Coze JC. *J Hazard Mater*. 2004;111:131-138. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.02.039.
- [10] Kaljuvee T, Edro E, Kuusik R. *J Therm Anal Cal*. 2008;92:215-221. DOI: 10.1007/s10973-007-8769-1.

- [11] Biskupski A, Myka A, Borowik M, Malinowski P. *Przem Chem.* 2013;92(7):1341-1345.
- [12] Bissell HJ, Chilingar GV. *Classification of Sedimentary Carbonate Rocks* (chapter 4). In: Chilingar GV, Bissell HJ, Fairbridge RW, editors. *Carbonate Rocks, Origin, Occurrence and Classification*. Amsterdam: Elsevier Publishing Company; 1967.

EVALUATION OF SELECTED DOLOMITES SUITABILITY FOR USE AS A FILLER IN NITROGEN FERTILIZERS

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

Abstract: The aim of the study was to determine the effect of used filler type on the processes taking place during the heating of fertilizer mixtures based on ammonium nitrate. The analyzed samples were prepared by thorough grinding of ammonium nitrate with selected carbonate material with a grain size $< 125 \mu\text{m}$. Mixtures composition was adjusted to obtain typical for CAN type fertilizers nitrogen content, *ie* 27.5% by mass. The tests were conducted using a differential thermal analysis coupled with thermogravimetry and mass spectrometry (DTA-TG-MS). Based on the results it can be concluded that different fillers in various degrees stabilize ammonium nitrate, increasing the temperature at which the decomposition occurs and thus affecting the safety of obtained fertilizers. Reactivity of selected fillers seems to depend mainly on the ratio of calcium carbonate to magnesium carbonate content in the mineral.

Keywords: ammonium nitrate, CAN, thermal analysis

Tadeusz RODZIEWICZ¹, Aleksander ZAREMBA² i Maria WACŁAWEK¹

WPŁYW ROZKŁADU WIDMA PROMIENIOWANIA SŁONECZNEGO NA PARAMETRY MULTIKRYSTALICZNEGO OGNIWA KRZEMOWEGO

AN EFFECT OF SOLAR SPECTRUM DISTRIBUTION ON THE PERFORMANCE OF CRYSTALLINE SILICON PV MODULES

Abstrakt: W artykule opisano wyniki uzyskane z opracowanej aplikacji integrującej model rozkładu widma promieniowania słonecznego oraz model krzemowego monokrystalicznego ogniwa fotowoltaicznego. W ramach badań opracowano program - symulator widma promieniowania słonecznego wykorzystujący algorytmy i procedury numeryczne oparte na modelu SMARTS2. Ponadto, przygotowano aplikację pozwalającą na przeprowadzenie modelowania komputerowego zachowania się ogniw i analizę zmienności ich parametrów przy zastosowaniu różnych rozkładów spektralnych oświetlenia oraz różnych parametrów materiałowo-konstrukcyjnych ogniw PV. Z wykorzystaniem niniejszej aplikacji przeprowadzono szereg symulacji. Dokonano analizy zależności parametrów konstrukcyjnych ogniw od widma promieniowania słonecznego oraz porównania ich z wartościami zmierzonymi.

Słowa kluczowe: promieniowanie słoneczne, widmo promieniowania, przerwa energetyczna, ogniwo krzemowe

Wprowadzenie

Powszechnie wiadomo, że ilość energii wyprodukowanej przez moduły fotowoltaiczne zależy od dostępnej energii promieniowania słonecznego występującego w danej lokalizacji, jego rozkładu widmowego oraz innych czynników, takich jak np. nachylenia płaszczyzny modułów czy też częstości występowania zachmurzenia. Otrzymana w ten sposób wartość energii elektrycznej, nazywana dalej jako uzysk energetyczny, jest funkcją parametrów ogniwa - głównie sprawności oraz nasłonecznienia, które jest charakterystyczne dla danego obszaru geograficznego. Dla danej lokalizacji zwiększenia uzysku można dokonać poprzez zastosowanie ogniw o lepszych parametrach bądź poprzez dopasowanie ich charakterystyki widmowej do typowego rozkładu widma promieniowania słonecznego występującego w docelowym miejscu eksploatacji.

Modelowanie rozkładu widma promieniowania słonecznego z wykorzystaniem procedur modelu SMARTS2

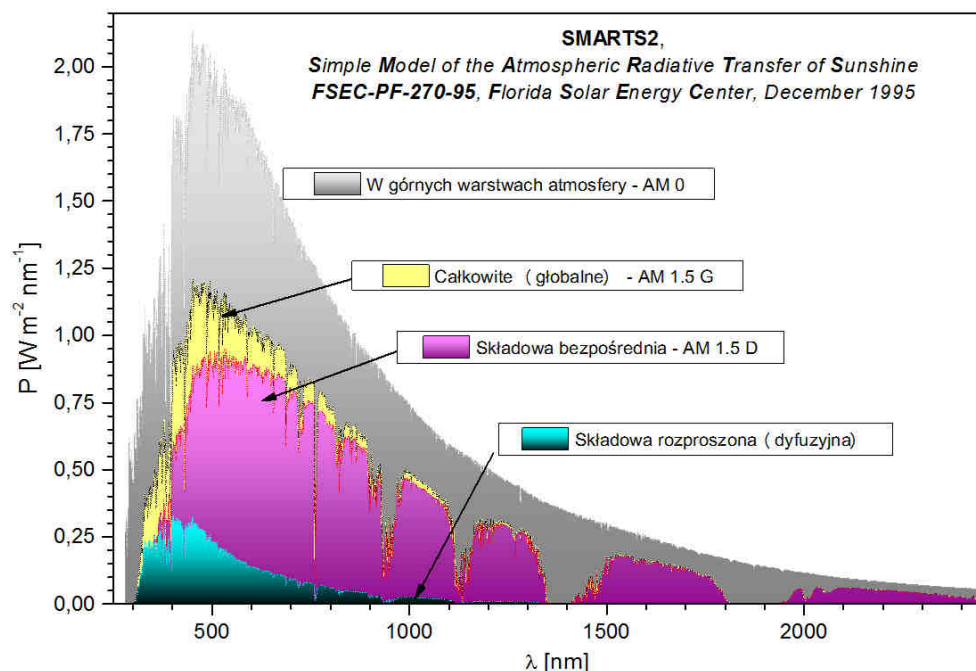
Na wstępie badań dokonano implementacji w środowisku C++ procedur numerycznych pochodzących z modelu SMARTS2 (*A Simple Model of the Atmospheric Radiative Transfer of Sunshine*, stworzonego przez Christiana Gueymarda z Floryda Solar Energy Center). Otrzymany w ten sposób model symulatora widma pozwala na precyzyjną

¹ Zakład Badań Fizykochemicznych, Wydział Przyrodniczo-Techniczny, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, tel. 77 401 60 41, fax 77 401 60 51, email: maria.waclawek@o2.pl, trodziewicz@wp.pl

² Instytut Elektrotechniki Przemysłowej, Wydział Elektryczny, Politechnika Częstochowska, al. Armii Krajowej 17, 42-200 Częstochowa, tel. 34 325 08 27, email: zaremba@el.pcz.czyst.pl

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

symulację rozkładu widmowego promieniowania słonecznego docierającego przez atmosferę na powierzchnię Ziemi [1, 2]. Jako widmo promieniowania słonecznego poza atmosferą ziemską (AM0) (rys. 1) wykorzystano widmo „syntetyczne”, tzn. złożone z danych pomiarowych zaczerpniętych z kilku publikacji naukowych, gdyż żadna z dostępnych publikacji nie oferowała stabelaryzowanego widma w dostatecznie dużej rozdzielczości w przedziale 280-4000 nm. Widmo wytwarzane jest z rozdzielczością 0,5 nm w przedziale 280-400 nm, 1 nm w przedziale od 400-1700 nm oraz 5 nm w przedziale 1700-4000 nm.



Rys. 1. Widma promieniowania słonecznego: w górnych warstwach atmosfery (AM 0) oraz na płaszczyźnie horyzontu: wynikowa (całkowita) o rozkładzie typu AM1.5G; składowa bezpośrednia AM 1.5D i rozproszona - wytworzone w zaimplementowanym w C++ programie z wykorzystaniem algorytmów generacji SMARTS2

Fig. 1. Spectrums of solar radiation: in the upper atmosphere (AM 0) and in the plane of the horizon: global (total) - distribution type AM1.5G; direct component - AM 1.5D and diffuse component - made in C++ application using SMARTS2 algorithm

Przyjęty w symulatorze algorytm modelowania rozkładu widma SMARTS2 uwzględnia zjawiska zachodzące podczas przejścia promieniowania słonecznego przez atmosferę ziemską, takie jak: rozpraszanie Rayleigha, absorpcję przez ozon, absorpcję przez cząsteczki ditlenku azotu, absorpcję na jednorodnych mieszaninach gazów, absorpcję przez cząsteczki pary wodnej oraz ekstynkcję na aerozolu. Przejście promieniowania o danej długości fali przez atmosferę ziemską modelowane jest jako iloczyn widma

odniesienia i poszczególnych funkcji transmitancji związanych z określonymi zjawiskami fizycznymi:

$$E_{bn\lambda} = E_{0n\lambda} T_{R\lambda} T_{o\lambda} T_{n\lambda} T_{g\lambda} T_{w\lambda} T_{a\lambda} \quad (1)$$

gdzie: $E_{bn\lambda}$ - natężenie promieniowania o danej długości fali po przejściu przez atmosferę, $E_{0n\lambda}$ - natężenie promieniowania o danej długości fali występujące w górnych warstwach atmosfery ziemskiej, skorygowane w zależności od odległości Ziemi względem Słońca, $T_{R\lambda}$ - transmitancja związana z rozpraszaniem Rayleigha, $T_{o\lambda}$ - transmitancja związana z absorpcją przez ozon, $T_{n\lambda}$ - transmitancja związana z absorpcją przez cząsteczki NO_2 , $T_{g\lambda}$ - transmitancja związana z absorpcją na mieszaninach gazów (głównie O_2 i CO_2), $T_{w\lambda}$ - transmitancja związana z absorpcją przez cząsteczki pary wodnej, $T_{a\lambda}$ - transmitancja związana z ekstynkcją na aerozoluach.

W opracowanym symulatorze uwzględniono 10 "atmosfer referencyjnych", tj. zestawów parametrów zawierających zdefiniowane pionowe profile temperatury, ciśnienia i koncentracji głównych gazów składowych atmosfery, uzależnionych od strefy klimatycznej oraz charakteru otoczenia (np. obszar niezagospodarowany/obszar miejski). Większość prostych modeli transferu promieniowania używa pojedynczej masy optycznej (zwykle masy optycznej dla powietrza) w celu oszacowania całkowitej drogi, na której zachodzą wszystkie procesy ekstynkcji w atmosferze. Z uwagi jednak na to, iż każdy proces ekstynkcji odpowiada poszczególnym profilom koncentracji pionowej gazów, zastosowany model SMARTS2 wykorzystuje oddzielne masy optyczne odpowiadające poszczególnym zjawiskom. Podejście to pozwoliło zapewnić dużą dokładność modelu dla dużych kątów zenitalnych (powyżej 80 stopni). Masy optyczne ze względu na poszczególne zjawiska wyznaczone są z zależności:

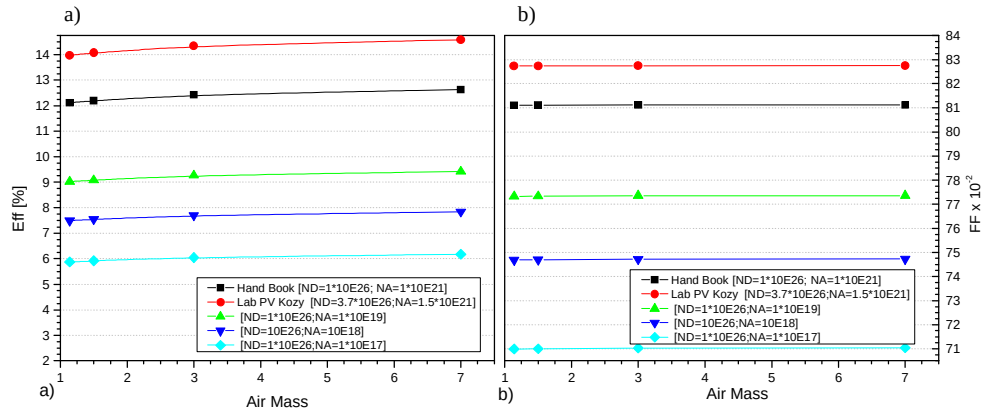
$$m_i = [\cos Z + a_{i1} Z^{a_{i2}} (a_{i3} - Z)^{a_{i4}}]^{-1} \quad (2)$$

gdzie m_i zastępuje się odpowiednio: m_R - (rozpraszanie Rayleigha), m_a - (aerozole), m_n - (NO_2), m_o - (ozon), m_g - (mieszaniny gazów), m_w - (para wodna), Z - kąt zenitalny, a_{ij} - stała dopasowująca.

Dodatkowo, dużą dokładność wyznaczania wartości masy powietrza uzyskano poprzez użycie precyzyjnych algorytmów pozycjonowania Słońca (SPA - *Solar Position Algorithm*) [3, 4], pozwalających na obliczenie kąta wzniesienia oraz azymutu w wyniku podania danych wejściowych w postaci daty, czasu oraz położenia geograficznego miejsca obserwacji.

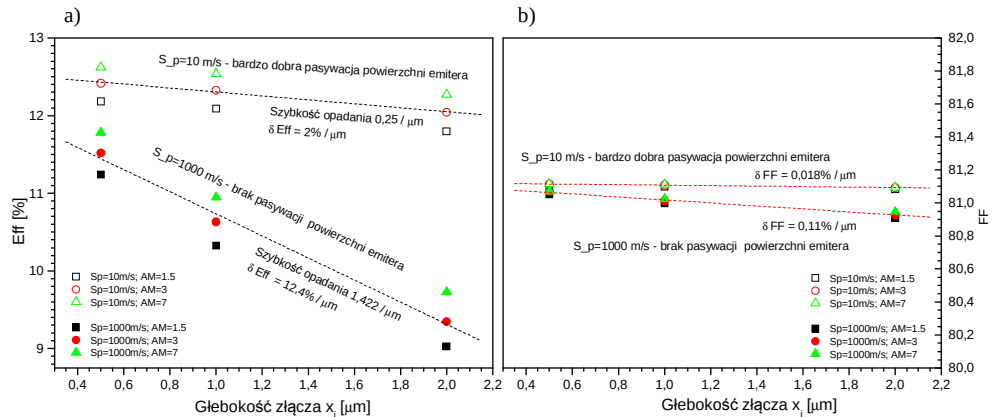
Wyniki badań

Do eksperymentu wzięto typowe wartości parametrów materiałowych multikrystalicznego ogniwa krzemowego oraz opisujące je analityczne zależności opublikowane w [5, 6]. Następnie dokonano porównania ich z parametrami materiałowymi stosowanymi w Laboratorium Fotowoltaicznym w Kozach (rys. 2-5). Symulację przeprowadzono w środowisku C++, gdzie dokonano implementacji w aplikacji komputerowej *Solar Cells Parameters*.



Rys. 2. Sprawność ogniw o różnym stopniu domieszkowania (a) oraz uzyskiwane wartości FF w funkcji wartości masy powietrza (b)

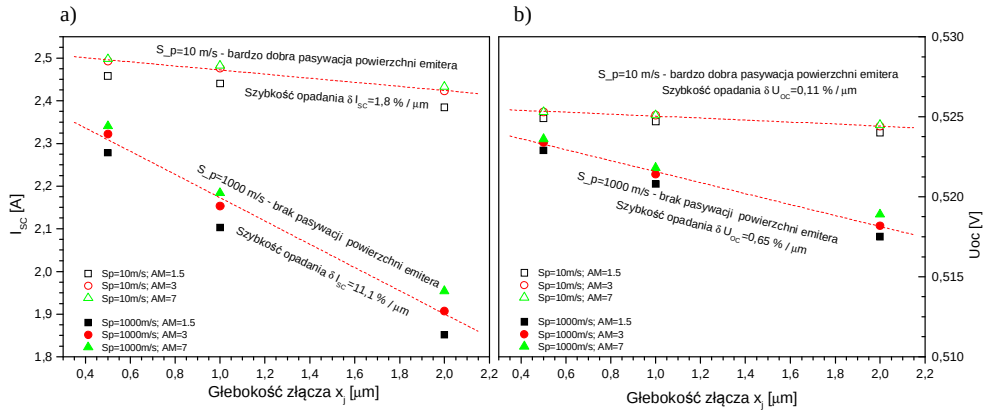
Fig. 2. The efficiency of the cells with different levels of doping (a); the obtained values of FF as a function of the air mass factor (b)



Rys. 3. Sprawność (a) oraz współczynnik wypełnienia (b) ogniw w funkcji głębokości wbudowania złącza dla różnych wartości szybkości rekombinacji powierzchniowej i różnych rozkładów widmowych

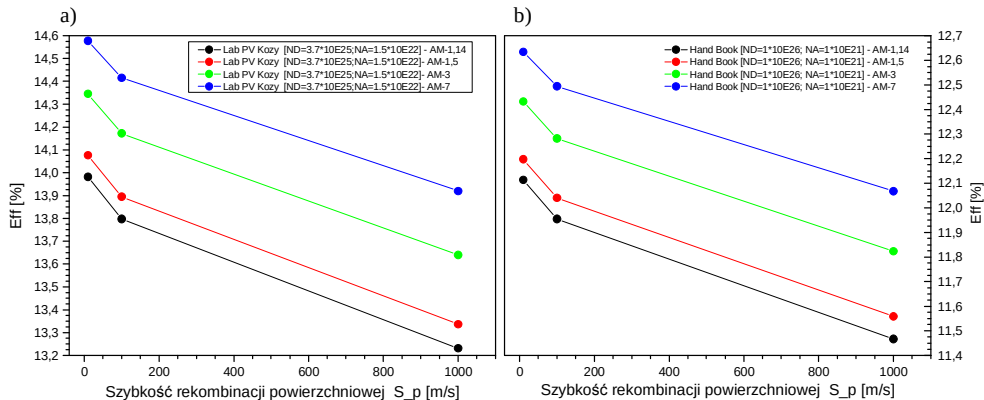
Fig. 3. The efficiency (a) and fill factor (b) as a function of cell's junction depth for various values of the surface recombination rate and the different distributions of solar spectrum

Na rysunkach 2 i 3 pokazano wpływ wartości masy powietrza AM (Air Mass) i głębokości złącza na sprawność ogniwa oraz współczynnik wypełnienia FF (Fill Factor). Parametry te są bardzo ważne, bo w znacznej mierze decydują o jakości ogniwa fotowoltaicznego. Na rysunku 4 przedstawiono wpływ głębokości złącza na prąd zwarciový i napięcie obwodu w stanie jałowym, natomiast na rysunku 5 pokazano zmiany sprawności ogniwa krzemowego w funkcji szybkości rekombinacji dla dwóch różnych zastosowanych koncentracji domieszki.



Rys. 4. Prąd zwarciov (a) oraz napięcie w stanie jałowym (b) w funkcji głębokości wbudowania złącza dla różnych wartości szybkości rekombinacji powierzchniowej i różnych rozkładów widma światła słonecznego

Fig. 4. Short-circuit current (a) and open circuit voltage (b) as a function of cell's junction depth for various values of the surface recombination rate and the different distributions of solar spectrum



Rys. 5. Zmiany sprawności ogniwa krzemowego w funkcji szybkości rekombinacji dla dwóch różnych zastosowanych koncentracji domieszki: a) dla stosowanych koncentracji w Laboratorium PAN w Kozach oraz b) publikowanych w „Handbook of Photovoltaic Science and Engineering” [4]

Fig. 5. Changes of silicon cell efficiency as a function of the rate of recombination for two different dopant concentrations used: a) the concentration used in the Laboratory of Polish Academy of Sciences at Kozy and b) published in the „Handbook of Photovoltaic Science and Engineering” [4]

Wnioski

Uzyskane wyniki symulacji komputerowych pokazały, że:

1. Moc, sprawność oraz współczynnik FF ogniwa zależą od zastosowanego poziomu domieszkowania obszaru bazy ogniwa. Wraz ze spadkiem domieszkowania tego obszaru następuje niewielki wzrost wartości prądu zwarcia związany ze wzrostem

- grubości warstwy zaporowej oraz stosunkowo duży spadek napięcia rozwarcia, co skutkuje znaczącym spadkiem mocy i sprawności ogniwa [6].
2. Bardzo duże znaczenie dla parametrów ogniwa fotowoltaicznego ma odpowiednie przygotowanie jego powierzchni. Zastosowanie warstwy antyodblaskowej znacząco zredukuje zjawiska odbicia promieniowania słonecznego od powierzchni ogniwa, rezultatem czego jest znaczący wzrost prądu zwarcia, a co za tym idzie mocy ogniwa, dochodzący do 40% [6]. Zastosowanie oprócz warstwy ARC także pasywacji powierzchni prowadzi do dalszej poprawy parametrów i wzrostu mocy na poziomie dalszych 5% [6].
 3. Lepsze wartości parametrów ogniw uzyskiwane są dla wyższych wartości liczby AM. Tłumaczy to się tym, że wraz ze wzrostem AM maksimum widma ulega przesunięciu w kierunku fal o większej długości, a tym samym następuje dopasowanie do charakterystyki spektralnej ogniwa.
 4. Istotny wpływ na parametry ogniwa wywiera zjawisko rekombinacji powierzchniowej. Przy zastosowaniu dobrej pasywacji powierzchni emitera (mała szybkość rekombinacji powierzchniowej) mamy do czynienia z wyższymi wartościami sprawności ogniwa, przy czym różnica sprawności pomiędzy ogniwem pasywowanym a niepasywowanym jest tym większa, im większa jest głębokość wbudowania złącza. Oznacza to, że ogniwa niepasywowane wymagają pracy z bardzo płytkim emiterem, tak aby bardzo szybko następowało separowanie wygenerowanych nośników ładunku elektrycznego.
 5. Stosowane przez Laboratorium Fotowoltaiczne PAN w Kozach parametry materiałowe do produkcji ogniw krystalicznych mają znacznie lepszą optymalizację ze względu na możliwość uzyskania sprawności w szerokim zakresie zmian wartości masy powietrza w stosunku do publikowanych w [5].

Podziękowania

Autorzy serdecznie dziękują kierownikowi Laboratorium Fotowoltaicznego PAN w Kozach - drowi Markowi Lipińskiemu za udostępnienie parametrów materiałowych autorskich ogniw fotowoltaicznych.

Literatura

- [1] Gueymard C. SMARTS2. A Simple Model of the Atmospheric Radiative Transfer of Sunshine: Algorithms and Performance Assessment. Cocoa, Florida: Florida Solar Energy Center; 1995.
- [2] Rodziewicz T. Rozprawa doktorska. Warszawa: Wojsk Akad Techn; 2005.
- [3] Spencer JW. Fourier series representation of the position of the Sun. *Search*. 1971;2:172.
- [4] Reda I, Andreas A. Solar position algorithm for solar radiation applications. *Solar Energy*. 2004;76:577-589. DOI: 10.1016/j.solener.2003.12.003.
- [5] Luque A, Hegedus S, editors. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Chichester, England: John Wiley & Sons; 2003.
- [6] Ziemlicki K. Modelowanie i analiza rozkładu widma promieniowania słonecznego i jego wpływ na działanie ogniwa fotowoltaicznego (praca magisterska). Warszawa: Politechnika Warszawska; 2006.

AN EFFECT OF SOLAR SPECTRUM DISTRIBUTION ON THE PERFORMANCE OF CRYSTALLINE SILICON PV MODULES

¹ Division of Physicochemical Research, Opole University

² Institute of Industrial Electrotechnics, Faculty of Electrical Engineering, Czestochowa University of Technology

Abstract: In the paper an effect of solar spectrum on the performance of crystalline silicon solar cell efficiency is demonstrated. In a study, was developed the application - a simulator of the spectrum of solar radiation using algorithms and numerical procedures based on the SMARTS2 model. In addition, was prepared an application that enables the to carry out computer modelling of cells behaviour and analysis of the variability of their parameters using different spectral distributions of solar radiation and various material and structural parameters of PV cells. By using this application, a number of simulations were made. An analysis of design parameters of cells depending on spectrum of solar radiation and comparison those with the measured values were made.

Keywords: solar radiation, solar spectrum, semiconductor band gap, silicon solar cell

