

Natalia PERLICEUSZ¹, Magdalena SENZE¹, Marcin SKWARKA²
Monika KOWALSKA-GÓRALSKA¹ i Tomasz SKWARKA³

METALE CIĘŻKIE W WODZIE I OSADACH DENNYCH Z MIEJSKICH ZBIORNIKÓW WODNYCH REJONU WAŁBRZYCHA

HEAVY METAL IN WATER AND BOTTOM SEDIMENTS OF URBAN WATER RESERVOIRS OF WAŁBRZYCH AREA

Abstrakt: Przedmiotem badań było określenie stopnia zanieczyszczenia metalami ciężkimi ekosystemów wodnych, analizując próbki wody oraz osadów dennych zbiorników wód powierzchniowych na terenie parków miejskich rejonu Wałbrzycha. Zawartość metali w wodzie uszeregowano następująco: $Zn > Cu > Pb > Ni > Cd$. Wody z analizowanych stanowisk badawczych charakteryzowały się podwyższonym stężeniem kadmu, a zbiornik Nowe Miasto dodatkowo znaczącym stężeniem Pb. Koncentracje Cu, Ni oraz Zn nie stanowiły zagrożenia dla funkcjonowania ekosystemów wodnych. Koncentracja metali w osadach dennych stanowiła szereg: $Zn > Pb > Cu > Ni > Cd$. Badania osadów dennych, pobranych ze zbiorników, nie wykazały znaczącego zanieczyszczenia metalami, jedynie osady stanowiska w miejscowości Lubomin charakteryzowały się podwyższoną zawartością Cd, a osady zbiornika Poniatów i Szczawno Zdrój - zwiększoną zawartością Pb.

Słowa kluczowe: woda, osady dennie, parki miejskie, metale ciężkie, Wałbrzych

Wprowadzenie

Spośród wszystkich problemów środowiskowych związanych z wodą zanieczyszczenie pierwiastkami toksycznymi jest jednym z najbardziej znaczących dla ekosystemów wodnych [1, 2].

Wędrówka pierwiastków metalicznych w środowisku jest procesem wielokierunkowym. Wraz z depozycją suchą i mokrą opadają one na powierzchnię ziemi i poprzez spływy powierzchniowe oraz podziemne trafiają do gleb i zbiorników wodnych. W zbiornikach wód płynących te elementy mogą ulec rozproszeniu, a wody - samooczyszczeniu. W przypadku rezerwarów wód stojących, zwłaszcza małych bezodpływowych zbiorników wodnych, stagnująca woda powoduje akumulację metali ciężkich, które są zagrożeniem dla żyjących tam organizmów oraz całego ekosystemu [3-5].

Zanieczyszczenia, w tym również metale ciężkie znajdujące się w wodzie, sedymentują na dno zbiornika, gdzie są akumulowane przez osady dennie. Podwyższona kondensacja pierwiastków toksycznych w osadach może występować również, gdy poziom zanieczyszczeń w wodach nie przekracza przyjętych norm jakości. Z tego powodu

¹ Zakład Hydrobiologii i Akwakultury, Instytut Biologii, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul. J. Chełmońskiego 38C, 51-630 Wrocław, tel. 71 320 58 73, email: magdalena.senze@up.wroc.pl, monika.kowalska-goralska@up.wroc.pl

² Centralny Ośrodek Informatyki - Grupa MSW, Oddział Łódź, al. marsz. Józefa Piłsudskiego 76, 90-330 Łódź, tel. 42 253 54 00, email: marcin.skwarka@coi.gov.pl

³ Departament Zrównoważonego Rozwoju, Ministerstwo Środowiska, ul. Wawelska 52/54, 00-922 Warszawa, tel. 22 579 22 55, email: tomasz.skwarka@mos.gov.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'10, Piechowice, 14-16.10.2010

w stosunkowo czystych wodach w depozycie dennym może występować znaczna zawartość elementów szkodliwych [6-8].

Celem pracy była ocena zanieczyszczenia metalami ciężkimi wody i osadów dennych zbiorników wód powierzchniowych zlokalizowanych na terenie Wałbrzycha i okolic.

Materialy i metody

Zbadano wodę oraz depozyt denny pochodzące ze zbiorników wodnych zlokalizowanych na terenie Wałbrzycha (parkowe zbiorniki wodne w dzielnicach: Piaskowa Góra, Poniatów, Rusinów i Nowe Miasto) oraz miejscowości przyległych (zbiorniki wodne w parkach: Szczawna Zdroju, Lubomina, Świebodzic i Grzęd Górnych).

Większość parków zlokalizowana był z dala od ciągów komunikacyjnych oraz otoczona przez roślinność niską oraz drzewa, które, rosnąc obficie, tworzą enklawy zieleni, jak również osłaniają rezerwuary wodne, chroniąc je przed depozycją suchą i moką. Wyjątek stanowi zbiornik wodny w zieleńcu Nowe Miasto zaprojektowany w centrum miasta, blisko pasów drogowych z małą ilością bujnej roślinności, zwłaszcza drzew.

Próbki wody zostały pobrane czterokrotnie w ciągu roku - wiosną (kwiecień 2009), latem (lipiec 2009), jesienią (listopad 2009) oraz zimą (luty 2010), podczas gdy próbki osadów dennych trzykrotnie - wiosną, latem i jesienią. Z powodu wybetonowania dna brak jest materiału dennego ze stanowiska Nowe Miasto.

Woda została pobrana z każdego zbiornika ok. 0,5 m od brzegu, z głębokości 0,2 m. Na potrzeby dalszego pomiaru koncentracji metali ciężkich na miejscu przeprowadzono pomiar przewodnictwa elektrolitycznego oraz odczynu, zaś w laboratorium zakładowym oznaczono dodatkowo twardość ogólną, koncentrację chlorków, Ca oraz Mg.

250 cm³ każdej próbki wody przesączano filtrem membranowym grubym, poddawano zagęszczeniu do 1/10 objętości i zmineralizowano z dodatkiem 10 cm³ HNO₃ cz.d.a (SIGMA). W mineralizatach oznaczono metodą spektrofotometrii absorpcji atomowej (AAS) koncentracje pierwiastków śladowych - Cu, Cd, Ni, Pb oraz Zn na aparacie SpectrAA 220FS (VARIAN). Granica oznaczalności dla ww. aparatu wynosiła 0,0001 ppm dla Pb i 0,0003 ppm dla pozostałych metali ciężkich.

Osady denne zostały pobrane na tych samych stanowiskach badawczych co woda przy pomocy czepacza Eckmanna. Próbki wstępnie oczyszczono, wysuszono do stanu powietrznie suchego, przesiano przez sito i roztarto w moździerzu porcelanowym. Z każdej partii pobrano 2,0 g osadu i zmineralizowano na mokro w obecności 10 cm³ HClO₄ cz.d.a. (SIGMA) w piecu mikrofalowym MARS-5. Koncentracje pierwiastków śladowych - Cu, Cd, Ni, Pb oraz Zn w osadach oznaczono za pomocą aparatu SpectrAA 220FS (VARIAN).

Wyniki opracowano statystycznie z użyciem programu STATgraphic 5.0. Przyjęto poziom istotności otrzymanych wyników ($p \leq 0,01$).

Wyniki i dyskusja

Zawartości metali ciężkich (Cu, Ni, Cd, Pb, Zn) w wodach i osadach dennych zbiorników parków miejskich przedstawione zostały odpowiednio w tabelach 1 i 2. Średnie wartości parametrów fizykochemicznych wód zestawiono w tabeli 3.

Tabela 1

Zawartość metali (Cu, Cd, Ni, Pb, Zn) w wodach zbiorników z parków wałbrzyskich [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$]

Table 1

Heavy metals (Cu, Cd, Ni, Pb, Zn) concentration in water tanks from urban parks in Wałbrzych city and surroundings [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$]

Metal	Pora roku	Piaskowa Góra	Poniatów	Rusinów 1	Rusinów 2	Nowe Miasto	Świebodzice	Szczawno Zdrój	Lubomin	Grzędy Górne
Cu	Wiosna	0,0097 ^{ab}	0,0094 ^{ab}	0,0042	0,0079	0,0095 ^{ab}	0,0070 ^a	0,0036	0,0064 ^a	0,0079 ^a
	Lato	0,0033	0,0034	0,0038	0,0045	0,0034	0,0051	0,0039	0,0034	0,0046
	Jesień	0,0064 ^a	0,0059	0,0042	0,0122 ^{ab}	0,0107 ^{ab}	0,0062 ^a	0,0063 ^a	0,0062 ^a	0,0082 ^a
	Zima	0,0039	0,0058	0,0062 ^a	0,0034	0,0038	0,0033	0,0035	0,0046	0,0045
	średnia	0,0058	0,0061	0,0046	0,0070	0,0069	0,0054	0,0043	0,0052	0,0063
Cd	Wiosna	0,0070	0,0080	0,0060	0,0080	0,0050	0,0150 ^{ab}	0,0070	0,0200 ^{ab}	0,0090
	Lato	0,0030	0,0100	0,0090	0,0100	0,0070	0,0090	0,0080	0,0110	0,0120
	Jesień	0,0130 ^a	0,0120 ^a	0,0120 ^a	0,0170 ^a	0,0150 ^a	0,0140 ^a	0,0190 ^a	0,0170 ^a	0,0090
	Zima	0,0160 ^{ab}	0,0030	0,0090	0,0050	0,0100	0,0080	0,0120	0,0070	0,0080
	średnia	0,0098	0,0083	0,0090	0,0100	0,0093	0,0115	0,0115	0,0138	0,0095
Ni	Wiosna	0,0018	0,0014	0,0046	0,0033	0,0031	0,0037	0,0032	0,0080 ^{ab}	0,0016
	Lato	0,0029 ^b	0,0016	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0010
	Jesień	0,0104 ^a	0,0080 ^a	0,0068 ^a	0,0063 ^a	0,0091 ^a	0,0131 ^a	0,0071 ^a	0,0067	0,0073 ^a
	Zima	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0000	0,0050 ^b	0,0000	0,0034	0,0014
	średnia	0,0038	0,0028	0,0029	0,0025	0,0031	0,0055	0,0026	0,0045	0,0028
Pb	Wiosna	0,0000	0,0128 ^b	0,0000	0,0020 ^a	0,0028	0,0014	0,0117 ^{ab}	0,0002	0,0032
	Lato	0,0000	0,0020	0,0023	0,0007	0,0010	0,0000	0,0002	0,0002	0,0039 ^b
	Jesień	0,0060 ^a	0,0106 ^a	0,0111 ^a	0,0000	0,0147 ^{ab}	0,0091 ^a	0,0098 ^a	0,0046 ^a	0,0118 ^a
	Zima	0,0011	0,0005	0,0018	0,0008	0,0100 ^b	0,0001	0,0003	0,0047 ^a	0,0042
	średnia	0,0018	0,0065	0,0038	0,0009	0,0071 ^b	0,0035	0,0054	0,0024	0,0057
Zn	Wiosna	0,0223 ^a	0,0261 ^a	0,0129	0,0258 ^a	0,0267	0,0114	0,0222 ^a	0,0125	0,0162 ^a
	Lato	0,0113	0,0124	0,0118	0,0134	0,0109	0,0113	0,0086	0,0174	0,0088
	Jesień	0,0107	0,0100	0,0221 ^a	0,0102	0,0378 ^{ab}	0,0110	0,0163	0,0150	0,0072
	Zima	0,0169	0,0149	0,0111	0,0108	0,0168	0,0107	0,0119	0,0159	0,0075
	średnia	0,0153	0,0159	0,0145	0,0151	0,0231	0,0111	0,0148	0,0152	0,0099

a - różnice statystycznie istotne dla parku ($p \leq 0,01$); b - różnice statystycznie istotne między parkami w danym sezonie ($p \leq 0,01$). Wyniki podano w zaokrągleniu do trzech cyfr znaczących

Tabela 2

Zawartość metali (Cu, Cd, Ni, Pb, Zn) w osadach dennych zbiorników wodnych z parków wałbrzyskich [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.]

Table 2

Heavy metals (Cu, Cd, Ni, Pb, Zn) concentration in water sediments from urban parks in Wałbrzych city and surroundings [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ d.m.]

Metal	Pora roku	Piaskowa Góra	Poniatów	Rusinów 1	Rusinów 2	Świebodzice	Szczawno Zdrój	Lubomin	Grzędy Górne
Cu	Wiosna	3,919	15,342 ^a	23,353 ^{ab}	9,934	9,504	11,858	11,196	2,420
	Lato	5,983	10,568	6,845	6,206	5,925	9,872	10,819	2,337
	Jesień	3,768	9,968	15,426	8,760	8,770	7,754	9,229	2,359
	średnia	4,557	11,959	15,208	8,210	8,067	9,828	10,414	2,372
Cd	Wiosna	0,032	0,081	0,451 ^{ab}	0,129	0,150	0,047 ^a	1,119 ^b	0,031
	Lato	0,213 ^a	0,235 ^a	0,109	0,244	0,225	0,296	1,211 ^b	0,205
	Jesień	0,147	0,149	0,381	0,220	0,344 ^a	0,236	7,086 ^{ab}	0,137
	średnia	0,131	0,155	0,314	0,197	0,239	0,193	3,139 ^b	0,125

Metal	Pora roku	Piaskowa Góra	Poniatów	Rusinów 1	Rusinów 2	Świebodzice	Szczawno Zdrój	Lubomin	Grzędy Górne
Ni	Wiosna	5,148	15,643	10,796	8,390	25,114 ^b	11,470	16,513	3,656
	Lato	9,800	14,392	31,982 ^{ab}	7,532	14,898	11,397	15,704	5,097
	Jesień	6,921	14,521	15,360	8,377	20,555	10,514	15,863	3,476
	średnia	7,290	14,852	19,379	8,100	20,189	11,127	16,027	4,076
Pb	Wiosna	4,118	19,959 ^b	14,149	14,060	12,963	23,538 ^b	12,743	5,701
	Lato	5,296	19,994	14,393	9,392	8,235	15,819	13,014	6,387
	Jesień	4,518	108,970 ^{ab}	23,161	12,597	9,827	122,640 ^{ab}	6,974	4,155
	średnia	4,644	49,641 ^b	17,234	12,016	10,342	53,999 ^b	10,910	5,415
Zn	Wiosna	18,202	52,063	45,497	87,236 ^b	47,836 ^a	57,648	53,737	29,969 ^a
	Lato	17,639	66,096	49,663	57,425	21,618	52,370	57,991	17,279
	Jesień	12,680	61,597	84,565 ^{ab}	67,970	55,698	63,023	63,492	16,887
	średnia	16,174	59,919	59,908	70,877 ^b	41,717	57,680	58,407	21,378

a - różnice statystycznie istotne dla parku ($p \leq 0,01$); b - różnice statystycznie istotne między parkami w danym sezonie ($p \leq 0,01$). Wyniki podano w zaokrągleniu do trzech cyfr znaczących

Tabela 3

Średnie wartości parametrów fizykochemicznych wód ze zbiorników z parków wałbrzyskich

Table 3

Medium values of physicochemical parameters of water from the reservoirs of the parks in Wałbrzych

Parametr	Piaskowa Góra	Poniatów	Rusinów 1	Rusinów 2	Nowe Miasto	Świe-bodzice	Szczawno Zdrój	Lubomin	Grzędy Górne
Twardość ogólna [mg CaCO ₃ ·dm ⁻³]	155,3	153,5	159,8	164,2	475,6 ^a	199,0	152,7	158,0	76,2
Zasadowość [mg CaCO ₃ ·dm ⁻³]	83,9	77,6	90,1	92,6	206,4 ^a	78,9	76,4	88,9	53,4
Odczyn [pH]	7,3	7,5	7,4	7,1	7,3	7,6	7,1	7,4	8,3
Przewodnictwo elektrolityczne [μS·cm ⁻¹]	365,0	4250,0 ^a	4350,0 ^a	650,0	1130,0 ^a	537,5	407,5	387,5	273,3
Wapń [mg Ca·dm ⁻³]	34,0	36,8	37,2	34,3	121,8 ^a	52,9	41,1	30,0	18,6
Magnez [mg Mg·dm ⁻³]	17,3	15,2	20,3	19,0	74,8 ^a	16,3	12,1	29,5	7,2
Chlorki [mg Cl ⁻ ·dm ⁻³]	18,5	46,0 ^a	25,5	64,0 ^a	62,5 ^a	31,0	20,8	15,0	15,0

a - różnice statystycznie istotne między parkami ($p \leq 0,01$)

Zestawiono je z wartościami normatywnymi wg obowiązującego Rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych [9] oraz uchylonych (dla celów porównawczych) Rozporządzeń MŚ w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych [10] oraz w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych [11]. W przypadku osadów dennych otrzymane wyniki zestawiono z geochemiczną klasyfikacją osadów wodnych wg Bojakowskiej i Sokołowskiej [12].

Koncentracje metali wykazywały zmienność sezonową. Największe stężenia pierwiastków ciężkich w wodach odnotowano w okresie wiosny oraz jesieni, najniższe natomiast w okresie lata. Charakterystyka meteorologiczna i związana z tym depozycja

mokra w ww. okresach, jak również zmiany jakości powietrza na obszarze wałbrzyskim sprzyjały gromadzeniu się pierwiastków w zbiornikach bezodpływowych [13-16].

Miedź

Wody zbiorników parkowych na terenie Wałbrzycha i okolic charakteryzowały się bardzo niskim poziomem metalu. Zawartości Cu w wodach w całym okresie badawczym nie przekraczały wartości granicznej wskaźników jakości wód $0,05 \text{ mg Cu} \cdot \text{dm}^{-3}$ wyznaczonej w krajowych normatywach prawnych [11, 12]. Średnie całoroczne stężenia Cu w wodach analizowanych zbiorników wynosiły ok. $0,0043\text{-}0,0070 \text{ mg Cu} \cdot \text{dm}^{-3}$ i nie stanowiły zagrożenia dla ryb i roślinności wodnej [1, 3, 17], a nawet dla człowieka w przypadku ewentualnego spożycia [18].

Monitoring wód powierzchniowych w zbiornikach wodnych (w tym zaporowych) z terenu województwa dolnośląskiego, wykonywany w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska (PMŚ) przez stacje Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska (WIOŚ) we Wrocławiu, Legnicy i Wałbrzych latach 2008-2009, wykazał zawartość Cu w zakresie $0,000\text{-}0,028 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ [13-16]. Średnie stężenie Cu w wałbrzyskich zbiornikach wodnych jest znacząco niższe ($p \leq 0,01$) od pomiarów monitoringu krajowego czy europejskiego EEA lub amerykańskiego (dopuszczalna wartość maksymalna zawartości Cu w wodzie - odpowiednio $2,00$ i $1,00 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) [19, 20].

Średnia zawartość Cu w osadach dennych badanych zbiorników wodnych zawierała się w granicach $2,372\text{-}15,208 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. i była zbliżona do naturalnej koncentracji tego metalu w osadach dennych ze zbiorników wód stojących w Polsce [21]. Porównywalne koncentracje uzyskał dolnośląski WIOŚ w badaniach osadów dennych zbiorników zaporowych i jezior wykonanych w ramach PMŚ.

Wyjątek stanowiły zbiorniki Poniatów i Rusinów 1, dla których koncentracja Cu wskazywała na I klasę czystości osadów, pozostałe zbiorniki posiadały osady wodne ze stężeniem pierwiastka na poziomie tła geochemicznego wg klasyfikacji geochemicznej Bojakowskiej i Sokołowskiej [12].

Kadm

Jest pierwiastkiem szczególnie niebezpiecznym w wodach powierzchniowych, często występującym w wodach zastoiskowych charakterystycznych dla terenów eksploatowanych górniczo jak np. rejon Wałbrzycha [1,21]. Proces samooczyszczania takich wód jest hamowany przy zawartości $0,010 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ [10]. WHO podaje poziom Cd w wodzie, przy którym spożycie metalu jest dopuszczalne na $0,003 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ [23]. Koncentracja Cd w wodzie powyżej $0,005\text{-}0,010 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ staje się szkodliwa dla środowiska.

Wody z analizowanych stanowisk zaliczono do wód o podwyższonej koncentracji pierwiastka. Średnia koncentracja Cd w wodzie badanych zbiorników na poziomie $0,0083\text{-}0,0138 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, w zależności od twardości wody, była wyższa w porównaniu do obowiązującej normy jakości wody pod względem zawartości pierwiastka czy wobec przykładów z literatury tematu [1, 9, 21-24]. W oparciu o uchylone rozporządzenia MŚ zawartość Cd w wodach badanych zbiorników klasyfikuje je do VI-V klasy jakości wód [10, 11].

Lis i Pasieczna podają wartość tła geochemicznego zawartości Cd w osadach dennych zbiorników wodnych w Polsce na poziomie $1,80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. [21], podczas gdy Bojakowska i Sokołowska - $0,50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. [12]. Koncentracje pierwiastka w większości osadów zbiorników poddanych analizie nie przekraczały obu ww. wartości. Wyjątek stanowił depozyt denny pobrany ze stanowiska Lubomin, w którym zaobserwowano podwyższoną ilość pierwiastka, szczególnie w pobraniach jesiennych [12, 25].

Według klasyfikacji geochemicznej osadów wodnych badane osady zbiorników pod względem zawartości kadmu należą do I klasy czystości ($< 1,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Osady denne ze stanowiska Lubomin zaliczono do klasy III [12].

Nikiel

Naturalna zawartość niklu w wodach powierzchniowych wynosi $0,005 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. W niezanieczyszczonych wodach występuje rozpuszczony nikiel w stężeniach od $0,001$ do $0,003 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, natomiast wody z terenów uprzemysłowionych zawierają $0,010$ - $0,050 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, a nawet $0,200 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ [26].

Wody wszystkich stanowisk pomiarowych charakteryzują się znacząco ($p \leq 0,01$) niższą zawartością tego metalu (średnia zawartość $0,0025$ - $0,0055 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) niż dopuszczalne koncentracje maksymalne uregulowane prawnie [9-11, 18, 27] czy charakterystyczne dla terenów zdegradowanych [26]. W okresie letnim i zimowym ilość Ni w niektórych zbiornikach była nawet poniżej zdolności odczytu spektrofotometru, zaś w pobraniach jesiennych obserwowano zwiększoną koncentrację Ni zbliżoną do poziomu $0,010 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Koncentracja Ni w zbiornikach wodnych (w tym zaporowych) z terenu województwa dolnośląskiego monitorowanych przez WIOŚ była zbliżona do wartości w analizowanych zbiornikach wodnych [13-16].

Średnia zawartość Ni w badanych osadach dennych zawierała się w granicach $4,076$ - $20,189 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. i była wyższa od tła geochemicznego obecności Ni dla osadów, przy czym badane osady denne określono jako niezanieczyszczone - I klasa czystości [12, 21, 25].

Zaobserwowane w osadach zbiorników Lubomin, Poniatów, Rusinów 1 i Świebodzice koncentracje metalu powyżej $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. mogą być skutkiem wysokiej zasadowości wody zbiorników. Wszystkie ww. stanowiska pomiarowe wykazywały tę zależność.

Ołów

Przy zawartości Pb utrzymującym się na poziomie $0,100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ sprzyja on zakłóceniu oraz hamowaniu procesu samooczyszczania się wód [26, 28]. W badanych wodach średnie koncentracje ołowiu wynosiły od $0,0009$ do $0,0071 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ i były istotnie niższe ($p \leq 0,01$) w porównaniu do wartości granicznych zawartości Pb w wodzie ujętych w rozporządzeniach krajowych [9, 18], unijnych [20, 27] czy zaleceniach amerykańskich i WHO [19, 23]. Stanowiska te położone są z dala od ulic, na których ruch samochodowy jest wzmożony (zbiorniki Poniatów, Rusinów 1, Rusinów 2), lub otoczone są terenami zielonymi oraz drzewami (zbiorniki Piaskowa Góra, Świebodzice, Szczawno Zdrój, Lubomin, Grzędy Górne).

Najwyższą całoroczną średnią koncentrację pierwiastka zanotowano w wodach stanowiska Nowe Miasto. Przekraczała ona normatywne dopuszczalne wartości podane w obowiązującym rozporządzeniu wodnym [9]. Może być to związane z bliskością ciągu komunikacyjnego, centrum miasta oraz brakiem bujnej roślinności, a zwłaszcza drzew, które kumulują ołów pochodzący ze spalin samochodowych.

Średnie koncentracje Pb w analizowanych osadach dennych zawierały się w granicach 4,644-53,999 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. Naturalne stężenie ołowiu w osadach dennych na terenie Polski osiąga wartość 15,0-30,0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. [21, 26]. Większość stanowisk pomiarowych wykazywała niższą lub zbliżoną do tła geochemicznego koncentrację Pb. Według klasyfikacji osadów wodnych na podstawie kryteriów geochemicznych badane osady należą w większości do I klasy czystości.

Na szczególną uwagę zasługują osady ze zbiornika wodnego w parku Poniatów i Szczawna Zdrój, które charakteryzowały się podwyższonym stężeniem pierwiastka (przekraczającym poziom 30,0-50,0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.). Zanieczyszczone osady zaliczono do klasy II [12, 25]. Oba parki i ich zbiorniki wodne mają co najmniej kilkudziesięcioletnią historię i przed ten czas nie były czyszczone. W przypadku ewentualnego wzruszenia stabilności osadów wodnych może dojść do uruchomienia dostępności zakumulowanych w nich pierwiastków.

Niskie stężenie ołowiu w osadach badanych zbiorników zaobserwowane w okresie wiosenno-letnim ($< 15,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.) może być spowodowane wypłukiwaniem tego pierwiastka przez wodę znajdującą się nad osadem, a w niektórych stanowiskach mogła się do tego przyczynić bujna roślinność niska oraz drzewa, które „wychytują” ten metal.

Cynk

Krajowe normy prawne wskazują 1,0-3,0 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ jako wartości dopuszczalne koncentracji w wodzie [9, 10, 17, 18]. Średnie stężenia pierwiastka w wodzie badanych zbiorników wynosiły 0,0099-0,0231 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ i były znacząco niższe ($p \leq 0,01$) od ww. zawartości Zn.

Średnie całoroczne ilości mikroelementu w wodach stanowisk badawczych były najwyższe ze wszystkich analizowanych metali, jednakże stanowią one wartości z poziomu tła naturalnego i nie stanowią zagrożenia ekotoksykologicznego [26].

Koncentracja Zn na poziomie tła geochemicznego dla osadów dennych zbiorników wód powierzchniowych na terenie Polski wynosi 70,0-75,0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [21, 26]. Materiał denny z badanych stanowisk wykazywał zbliżoną do wymienionej zawartość cynku. Osady wykazywały koncentracje pierwiastka pozwalające na zakwalifikowanie ich do I klasy czystości osadów [12].

Zaobserwowane sezonowo niskie wartości średnich całorocznych koncentracji Zn w depozycie dennym ze stanowisk badawczych korelowały z koncentracjami Cu w badanych osadach [28, 29].

Podsumowanie i wnioski

Koncentracja Cu, Ni i Zn w wodach oraz osadach dennych parkowych zbiorników wodnych zlokalizowanych na terenie Wałbrzycha i okolic przyległych była generalnie zbliżona do wartości normatywnych podawanych w prawodawstwie krajowym

i literaturze naukowej. Największe koncentracje metali ciężkich w wodach odnotowano w okresie wiosny oraz jesieni, najniższe natomiast w okresie lata.

Zauważone koncentracje Cd i Pb w wodach czy osadach dennych stanowisk badawczych może być szkodliwe dla organizmów wodnych oraz negatywnie na nie oddziaływać. Większość przebadanych wód wykazywała zwiększoną koncentrację Cd, a zbiornik Nowe Miasto - dodatkowo Pb. W osadach dennych pochodzących ze zbiornika Lubomin wykryto znaczącą zawartość Cd, a ze zbiornika Poniatów i Szczawno Zdrój - Pb.

Literatura

- [1] Chelmiński W. Woda - zasoby, degradacja, ochrona. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2002.
- [2] Senze M, Kowalska-Górska M, Pokorny P. J. Elem. 2009;14(1):147-156. <http://www.uwm.edu.pl/jold/poj1412009/jurnal-14.pdf> (dostęp w dniu 30.06.2014).
- [3] Yuvanatemiya V, Boyd CE. Aqua Eng. 2006;35:34-42. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486090600015X> (dostęp w dniu 30.06.2014).
- [4] Bhat MM, Narain K, Andrabi SZ, Shukla RN, Yunus M. Universal Journal of Environmental Research and Technology. 2012;2(4):225-232. <http://www.environmentaljournal.org/2-4/ujert-2-4-5.pdf> (dostęp w dniu 30.06.2014r.).
- [5] Pokorny P, Senze M, Dobicki W, Kowalska-Górska M, Polechoński R. Przem Chem. 2013;92(9):1768-1771. DOI: 10.13140/2.1.4929.0887.
- [6] Raport o stanie środowiska w województwie dolnośląskim w 2004 roku. http://www.wroclaw.pios.gov.pl/pliki/raporty/2004/raport_2004.zip (aktualne na dzień 30.06.2014r.).
- [7] Kowalska-Górska M, Senze M, Byndas K. Ecol Chem Eng A. 2009;16(4):373-388. http://tchie.uni.opole.pl/ece_a/A_16_4/ECE_A16%284%29.pdf.
- [8] Senze M, Kowalska-Górska M. Ecol Chem Eng A. 2009;16(9):1199-1203. http://tchie.uni.opole.pl/ece_a/A_16_9/ECE_A16%289%29.pdf.
- [9] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U.2011.257.1545). <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20112571545>.
- [10] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia 2008 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych (Dz.U.08.162.1008). <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20081621008>.
- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód (Dz.U.2004.32.284). <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20040320284>.
- [12] Bojakowska I, Sokołowska G. Przegląd Geol. 1998;46(1):45-51.
- [13] Stan środowiska w województwie dolnośląskim w 2008 roku. http://www.wroclaw.pios.gov.pl/pliki/raporty/2008/raport_2008.zip (dostęp w dniu 30.06.2014).
- [14] Raport o stanie środowiska w województwie dolnośląskim w 2009 roku. http://www.wroclaw.pios.gov.pl/pliki/raporty/2009/raport_2009.zip (dostęp w dniu 30.06.2014).
- [15] http://www.wroclaw.pios.gov.pl/index.php/monitoring-srodowiska/wody-powierzchniowe/stan-czystosci-wod/wyniki_2008/ (dostęp w dniu 15.06.2009).
- [16] http://www.wroclaw.pios.gov.pl/index.php/monitoring-srodowiska/wody-powierzchniowe/stan-czystosci-wod/wyniki_2009/ (dostęp w dniu 31.10.2010).
- [17] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 października 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody śródlądowe będące środowiskiem życia ryb w warunkach naturalnych (DzU 2002.176.1455). <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20021761455>.
- [18] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia (DzU 2002.204.1728). <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20022041728>.
- [19] <http://www.occ.state.ok.us/> (dostęp w dniu 01.07.2010).
- [20] http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/#c5=&c7=all&c0=10&b_start=0&c6=heavy+metals+in+water (dostęp w dniu 30.06.2014).

- [21] Lis J, Pasieczna A. Atlas geochemiczny Polski. Warszawa: PiG;1995.
- [22] Dojlido JR. Chemia wód powierzchniowych. Białystok: Ekonomia i Środowisko; 1995.
- [23] Guidelines for Drinking-water Quality - World Health Organization Recommendations. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/fulltext.pdf (dostęp w dniu 30.06.2014).
- [24] Zubaidah I, Khatijah S, Siti Zulaikha O, Abu Hanipah R, Sharif MS, Ramlee K, et al. Measurement. 2013;46(10): 4135-4144.
- [25] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony. (DzU 2002.55.498). <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20020550498>.
- [26] Kabata-Pendias A. Pendias H. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1999.
- [27] Dyrektywa Rady 98/83/WE z dnia 3 listopada 1998 r., w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (1998L0083 L 330/32). ec.europa.eu/enlargement/ccvista/pl/31998L0083-pl.doc.
- [28] Świderska-Bróż M. Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym. Wrocław: Politechnika Wrocławska; 1993.
- [29] Paluch J, Pulikowski K., Trybała M. Ochrona wód i gleb. Wrocław: AR we Wrocławiu; 2001.
- [30] Madeyski M, Tarnawski M. IETW 2006;4(3):107-116 <http://tinyurl.com/Madeyski-M> (dostęp w dniu 30.06.2014).

HEAVY METAL IN WATER AND BOTTOM SEDIMENTS OF URBAN WATER RESERVOIRS OF WALBRZYCH AREA

¹ Department of Hydrobiology and Aquaculture, Institute of Biology, Wrocław University of Environmental and Life Sciences, Wrocław

² Central Informatics Office, Ministry of the Interior, Łódź

³ Department of Sustainable Development, Ministry of Environment, Warszawa

Abstract: The aim of the study was to determine the degree of heavy metal pollution (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in small aquatic ecosystems. Between 2009 and 2010, samples of water and bottom sediments from surface water tanks in nine urban parks of Wałbrzych city and surroundings were collected and examined. The concentrations of heavy metals in water are ordered as follows: Zn > Cu > Pb > Ni > Cd. Water from analyzed positions characterized by elevated level of Cd. In water of Nowe Miasto pond - high concentration of Pb was seen. Cu, Ni and Zn concentrations were not perilous for aquatic ecosystems functioning. The concentration of heavy metals in bottom sediments are ordered as follows: Zn > Pb > Ni > Cu > Cd. Generally sediments taken from analysed water tanks revealed no contamination with heavy metals. Only those from Lubomin characterized by a higher content of Cd and from Poniatow and Szczawno Zdroj - a higher content of Pb.

Keywords: water, bottom sediments, urban parks, heavy metals, Wałbrzych

Ewa PUSZCZAŁO¹, Anna ŚWIERCZYŃSKA¹ i Jolanta BOHDZIEWICZ¹

ZASTOSOWANIE BIOPREPARATÓW DO INTENSYFIKACJI OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW METODĄ OSADU CZYNNEGO

APPLICATION OF BIOPREPARATION TO INTENSIFY THE TREATMENT OF WASTEWATER WITH ACTIVATED SLUDGE

Abstrakt: Celem badań było zastosowanie biopreparatu jako czynnika wspomagającego współoczyszczanie odcieków ze ściekami syntetycznymi metodą osadu czynnego. Badania prowadzono w sekwencyjnych reaktorach biologicznych o pojemności 3 dm³ (SBR). Stężenie osadu czynnego w SBR utrzymywano na poziomie 4,0 g/dm³, obciążenie osadu ładunkiem zanieczyszczeń kształtowało się na poziomie 0,05-0,1 g ChZT/g s.m. d, natomiast stężenie tlenu w komorze napowietrzania utrzymywano na poziomie 3 mg O₂/dm³. Układ pracował w cyklu 12-godzinny. Udział procentowy odcieków w mieszaninie ze ściekami syntetycznymi wynosił 5% obj. Substratem badań były odcieki pochodzące ze składowiska odpadów komunalnych w Tychach oraz ścieki syntetyczne przygotowane na bazie bulionu zgodnie z normą PN-72/C-04550. ChZT odcieków kształtowało się na poziomie średnio 3000 mg O₂/dm³, a BZT₅ wynosiło 280 mg O₂/dm³. Stosunek BZT₅/ChZT był bardzo niski i wahał się w przedziale 0,06-0,1. W odciekach ze składowisk odpadów komunalnych występowały również wysokie stężenia azotu amonowego przekraczające znacząco jego ilość w ściekach syntetycznych. Kryterium oceny stopnia oczyszczenia ścieków była zmiana wartości wskaźników zanieczyszczeń, tj.: ChZT, BZT₅, OWO, stężenia P-PO₄, N_{ca}, N-NO₃, N-NH₄. Stwierdzono, że dodatek biopreparatu w ilości 3 mg/dm³ poprawił stopień usunięcia fosforu fosforanowego, azotu azotanowego i całkowitego.

Słowa kluczowe: biopreparaty, osad czynny, sekwencyjny reaktor biologiczny (SBR), odcieki ze składowiska odpadów komunalnych

Wstęp

Odcieki stanowią istotne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Ich obciążenie, wysoka zawartość substancji organicznej, zmienny skład i objętość powodują, że oczyszczanie tych wód odpadowych jest znacznie trudniejsze w porównaniu ze ściekami komunalnymi i często wymaga zastosowania połączonych metod fizykochemicznych oraz biologicznych [1-4]. W świetle danych literaturowych wyraźnie widać, że najczęściej stosowanym urządzeniem do biologicznego oczyszczania odcieków jest sekwencyjny reaktor biologiczny [5-7]. Zazwyczaj odcieki surowe lub podczyszczone oczyszcza się wraz ze ściekami komunalnymi w oczyszczalniach miejskich. Głównym celem, jaki zakłada się w procesie oczyszczania, jest zmniejszenie wysokich wartości BZT₅ i ChZT oraz usunięcie w wymaganym stopniu substancji biogennej, między innymi azotu amonowego. Natomiast wprowadzenie zbyt dużej ilości odcieków zawierających substancje toksyczne do ścieków komunalnych może spowodować obumieranie mikroorganizmów osadu czynnego i tym samym uniemożliwić przebieg reakcji biochemicznych.

Wyniki wcześniejszych badań prowadzonych przez autorki artykułu, dotyczące współoczyszczania w bioreaktorze membranowym odcieków ze ściekami komunalnymi, wykazały, że podstawowym problemem było usunięcie w odpowiednio wysokim stopniu

¹ Zakład Chemii Środowiska i Procesów Membranowych, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 29 81, email: ewa.puszczalo@polsl.pl

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

azotu azotanowego oraz fosforu fosforanowego [8, 9]. W związku z tym podjęto próbę poprawy efektywności usuwania tych biogenów poprzez zastosowanie biopreparatu. Zawiera on enzymy, bakterie, substancje pożywkujące, aktywatory biologiczne, nośniki mineralne o rozwiniętej powierzchni i substancje stabilizujące. Wpływa on również na intensywność procesów życiowych organizmów budujących osad czynny i błonę biologiczną, modyfikuje ich skład, ułatwiając wytworzenie się biocenozy właściwej dla rodzaju ścieków i parametrów technologicznych oczyszczania. Zmniejsza także szkodliwe oddziaływanie substancji toksycznych na komórki. Zastosowany biopreparat zwiększa redukcję związków azotu w oczyszczalni poprzez: zwiększenie wbudowania w biomasę osadu czynnego, wzrost populacji bakterii nityfikujących, zwiększenie aktywności bakterii denitryfikujących oraz zwiększa redukcję fosforu w oczyszczalniach poprzez: zwiększenie aktywności biochemicznej całej biomasy bakterii, wzrost akumulacji polifosforanów w komórce bakteryjnej, zmniejszenie oddawania fosforu z komórki.

Substrat i metodyka badań

Substratem badań były odcieki pochodzące ze składowiska odpadów komunalnych w Tychach oraz ścieki syntetyczne przygotowane na bazie bulionu zgodnie z normą PN-72/C-04550. W tabeli 1 przedstawiono skład ścieków syntetycznych.

Tabela 1

Skład ścieków syntetycznych

Table 1

Composition of synthetic sewage

Skład ścieków syntetycznych [mg/dm ³]	
Pepton kazeinowy	156
Bulion	105
NH ₄ Cl	20
NaCl	7
CaCl ₂ ·6H ₂ O	7
MgSO ₄ ·7H ₂ O	2
KH ₂ PO ₄	20
K ₂ HPO ₄	50

Ich skład był zbliżony do składu ścieków komunalnych. Takie rozwiązanie wyeliminowało niekorzystne zjawisko ewentualnych zmian składu rzeczywistych ścieków komunalnych. Charakterystykę ścieków syntetycznych oraz odcieków ze składowiska komunalnego przedstawiono w tabeli 2.

Proces biologicznego oczyszczania odcieków prowadzono w warunkach laboratoryjnych, stosując osad czynny pochodzący z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Gliwicach. Badania prowadzono w sekwencyjnych reaktorach biologicznych o pojemności 3 dm³ (SBR). Pierwszym etapem badań było zaadaptowanie osadu czynnego do oczyszczania odcieków ze ściekami syntetycznymi. Po czterech tygodniach pracy reaktora osad czynny został wpracowany, tzn. wartości wskaźników zanieczyszczeń ścieków oczyszczonych kształtowały się na porównywalnym poziomie. Po tym czasie przystąpiono do dozowania biopreparatu. Biopreparat był dodawany bezpośrednio do reaktora SBR wraz z dopływającą mieszaniną ścieków w następujący sposób: pierwszego

dnia dawka zaszczepiająca 5 g/m^3 , następnie przez minimum 21 dni dawka uzupełniająca 2 g/m^3 . Cykl pracy reaktorów wynosił 12 h, w tym faza napełniania i mieszania - 4 h, napowietrzania - 7 h, sedymentacji i odprowadzenia sklarowanych ścieków - 1 h. Udział procentowy odcieków w mieszaniu ze współoczyszczanymi ściekami syntetycznymi wynosił 5% obj. Badania były prowadzone równolegle w czterech reaktorach SBR, a mianowicie przy obciążeniu osadu ładunkiem zanieczyszczeń na poziomie $0,05 \text{ g ChZT/g s.m. d}$ oraz $0,1 \text{ g ChZT/g s.m. d}$ z biopreparatem i bez (kontrola). Każdy mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego i napowietrzano przy użyciu pompki perystaltycznej. Stężenie tlenu utrzymywane było na stałym poziomie wynoszącym 4 mg/dm^3 . W trakcie prowadzenia procesu współoczyszczania ścieków osad nadmierny był na bieżąco usuwany z reaktora w celu utrzymania stałego stężenia równego 4 g/dm^3 . We wszystkich reaktorach pH utrzymywało się na poziomie 7,5-8,5. W tabeli 2 przedstawiono wskaźniki zanieczyszczeń charakteryzujące ścieki syntetyczne, odcieki ze składowiska komunalnego oraz ich mieszaninę, natomiast skład poszczególnych reaktorów przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 2

Wskaźniki zanieczyszczeń charakteryzujące ścieki syntetyczne,
odcieki ze składowiska komunalnego oraz ich mieszaninę

Table 2

The values of pollutants characterized of the municipall landfill leachates,
the synthetic sewage and and their mixture

Oznaczenie	Jednostka	Ścieki syntetyczne	Odcieki	Ścieki syntetyczne + 5 % odcieków
Odczyn	[-]	7,5	8,3	8,1
CHZT	$[\text{g/m}^3]$	750	3400	840
BZT ₅	$[\text{g/m}^3]$	300	300	300
OWO	$[\text{g/m}^3]$	230	450	265
P-PO ₄	$[\text{g/m}^3]$	15	30	19
N-NH ₄	$[\text{g/m}^3]$	15	850	39
N _{cał}	$[\text{g/m}^3]$	98	510	130
N-NO ₃	$[\text{g/m}^3]$	7	2,5	7

Tabela 3

Zawartość czterech reaktorów SBR

Table 3

The content of four SBR

Reaktor 1	Obciążenie substratowe osadu $0,05 \text{ g ChZT/g s.m. d}$ (kontrola)	Ścieki syntetyczne z 5 % obj. udziałem odcieków
Reaktor 2	Obciążenie substratowe osadu $0,05 \text{ g ChZT/g s.m. d}$ + biopreparatem	
Reaktor 3	Obciążenie substratowe osadu $0,1 \text{ g ChZT/g s.m. d}$ (kontrola)	
Reaktor 4	Obciążenie substratowe osadu $0,1 \text{ g ChZT/g s.m. d}$ + biopreparatem	

Wykonano następujące oznaczenia analityczne: ChZT, OWO, stężenia fosforu ogólnego oraz stężenia azotu całkowitego, azotanowego oraz amonowego. Stężenia tlenu wyznaczono przy pomocy tlenomierza CO-411. Do oznaczenia poszczególnych form węgla zastosowano analizator węgla Multi N/C firmy Jena Analytik. Azot całkowity, amonowy, azotanowy, fosfor fosforanowy oraz ChZT oznaczono zgodnie z metodyką podaną przez

firmę Merck, a BZT₅ metodą respirometryczną z wykorzystaniem zestawu pomiarowego OXI Top WTW.

Wyniki i omówienie badań

Uśrednione wyniki analiz fizykochemicznych ścieków współczyszczonych w reaktorach SBR przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Wskaźniki zanieczyszczeń charakteryzujące ścieki oczyszczone w reaktorze SBR

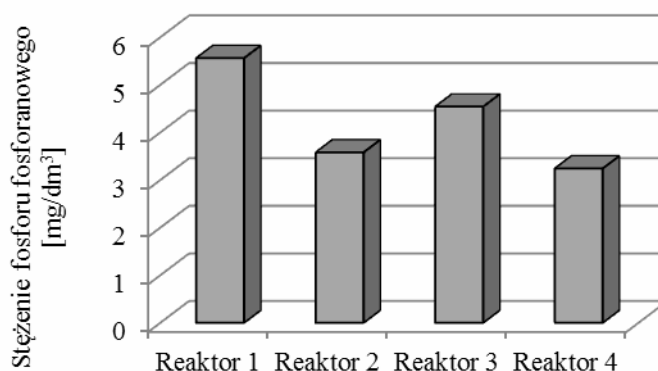
Table 4

The values of pollutants characterized of the wastewater treated in SBR reactor

Reaktor	ChZT	OWO	N-NO ₃	N-NH ₄	N _{cał}	P-PO ₄	pH
	[mg/dm ³]						[-]
1	71,2	27,44	55,2	1,64	77,8	5,6	8,2
2	72	26,2	43,5	1,9	63,4	3,6	8,4
3	67,4	23,94	44	1,82	55	4,5	8,3
4	67,4	24,46	35,3	2,6	45,6	3,2	8,4

Wartość stężenia ChZT oraz OWO podczas pracy każdego z reaktorów nie przekraczała ilości normowanych wg RMŚ, tj. kolejno 125 i 40 mg/dm³ [10]. Zauważono, że w reaktorach kontrolnych i z biopreparatem uzyskano taki sam stopień usunięcia wskaźników zanieczyszczeń organicznych. Redukcja ChZT kształtowała się średnio na poziomie 92%, natomiast OWO 90%, a wartości ich stężeń wynosiły kolejno ChZT od 67,4-72 mg/dm³, a OWO od 23,94-27,44 mg/dm³.

Stosowanie biopreparatu miało za zadanie poprawę redukcji związków azotu i fosforu. Na rysunku 1 przedstawiono wpływ biopreparatu na stężenie fosforu fosforanowego w ściekach oczyszczanych.

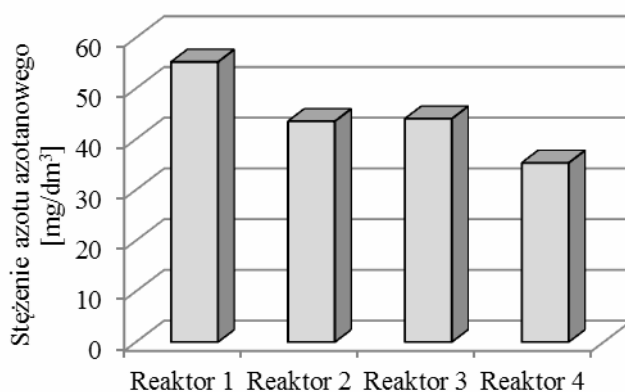


Rys. 1. Zmiana stężenia fosforu fosforanowego w procesie współczyszczania odcieków w reaktorze SBR w zależności od obciążenia osadu ładunkiem zanieczyszczeń i zastosowanego biopreparatu

Fig. 1. The change of concentration of phosphorus phosphate during leachates co-treatment in the SBR bioreactor depending on activated sludge loading and the application biopreparation

Stwierdzono, iż biopreparat przyczynił się do poprawy stopnia usunięcia fosforu fosforanowego o 36% w przypadku obciążenia substratowego osadu 0,05 g ChZT/g s.m. d oraz o 29% w przypadku obciążenia osadu 0,1 g ChZT/g s.m. d. Jego uśredniona wartość stężenia w odpływie z reaktora SBR w pierwszym przypadku obniżyła się z 5,6 do 3,6 mg/dm³, a przy większym obciążeniu z 4,5 do 3,2 mg/dm³. Można więc wywnioskować, że biopreparat wspomógł zachodzący proces defosfatacji. Natomiast nie na tyle, aby ścieki odpowiadały wartościom normowanym. Prawdopodobnie przy dłuższym czasie prowadzenia procesu możliwe byłoby uzyskanie jeszcze niższych wartości stężenia tego biogenu.

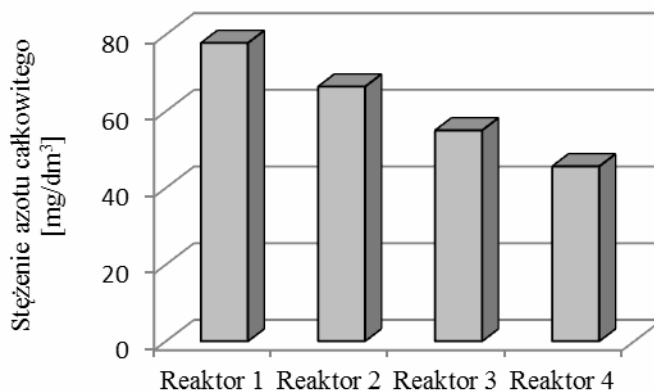
Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono stężenie poszczególnych form azotu w oczyszczonych ściekach.



Rys. 2. Zmiana stężenia azotu azotanowego w procesie współoczyszczania odcieków w reaktorze SBR w zależności od obciążenia osadu ładunkiem zanieczyszczeń i zastosowanego biopreparatu

Fig. 2. The change of concentration of nitrate nitrogen during leachates co-treatment in the SBR bioreactor depending on activated sludge loading and the application biopreparation

Podczas prowadzenia badań zaobserwowano również spadek stężenie azotu azotanowego i całkowitego w reaktorach z udziałem biopreparatu. Wartość stężenia N-NO₃ przy obciążeniu 0,05 g ChZT/g s.m. d obniżyła się z 55,2 mg/dm³ (odpływ bez stosowania biopreparatu) do 43,5 mg/dm³ (z biopreparatem), a przy obciążeniu 0,1 g ChZT/g s.m. d zmniejszyła się z 44 do 35,3 mg/dm³. Pomimo iż stopień usunięcia tego biogenu wzrósł po zastosowaniu biopreparatu o 20%, nie zapewniło to wystarczającego oczyszczenia przedmiotowych ścieków, tak aby można było odprowadzić je do zbiornika wodnego. Podobne zależności zauważono podczas analizy azotu całkowitego, jego stężenie w ściekach oczyszczonych również uległo obniżeniu w reaktorach z zastosowaniem biopreparatu średnio o 18%. Jego stężenie w odpływie z reaktorów z udziałem biopreparatu w reaktorze 2 wynosiło 63,4 mg/dm³, natomiast w reaktorze 4 kształtowało się średnio na poziomie 45,6 mg/dm³. Biorąc pod uwagę azot całkowity, ścieki oczyszczone również nie odpowiadały wartościom normowanym. Prawdopodobnie w celu zwiększenia efektywności usuwania azotu należałoby zmodyfikować cykl pracy reaktora MSBR, wprowadzając zmiany czasu prowadzenia faz tlenowo-beztlenowych, ewentualnie spróbować zastosować większe dawki biopreparatu niż te podane przez producenta.



Rys. 3. Zmiana stężenia azotu azotanowego w procesie współczyszczania odcieków w reaktorze SBR w zależności od obciążenia osadu ładunkiem zanieczyszczeń i zastosowanego biopreparatu

Fig. 3. The change of concentration of total nitrogen during leachates co-treatment in the SBR bioreactor depending on activated sludge loading and the application biopreparation

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Stwierdzono, że w reaktorach kontrolnych i z udziałem biopreparatu uzyskano taki sam stopień usunięcia wskaźników zanieczyszczeń organicznych. Redukcja ChZT kształtowała się średnio na poziomie 92%, natomiast OWO 90%.
2. Biopreparat przyczynił się do poprawy stopnia usunięcia fosforu fosforanowego o 36% w przypadku obciążenia substratowego osadu 0,05 g ChZT/g s.m. d oraz o 29% w przypadku obciążenia osadu 0,1 g ChZT/g s.m. d.
3. Pomimo iż obniżenie stężenia azotu azotanowego zwiększyło się o 20%, a azotu całkowitego o 18%, nie zapewniło to wystarczającego oczyszczenia przedmiotowych ścieków, tak aby można było odprowadzić je do zbiornika wodnego.

Literatura

- [1] Rosik-Dulewska C. Podstawy gospodarki odpadami. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2002.
- [2] Ahmed FN, Lan CQ. Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review. *Desalination*. 2012;287:41-54. DOI: 10.1016/j.desal.2011.12.012.
- [3] Uygur A, Kargi F. Biological nutrient removal from pre-treated landfill leachate in sequencing batch reactor. *J Environ Manage*. 2004;71:9-14. DOI: 10.1016/j.jenvman. 2004.01.002.
- [4] Sun H, Yang Q, Peng Y, Shi X, Wang S, Zhang S. Advanced landfill treatment using a two-stage UASB 0 SBR system at low temperature. *J Environ Sci*. 2010;22(4):481-485. DOI: 10.1016/S1001-0742(09)60133-9.
- [5] Klimiuk E, Łebkowska M. Biotechnologia w ochronie środowiska. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2005.
- [6] Abood AR, Bao J, Du J, Zheng D, Luo Y. Non-biodegradable landfill leachate treatment by combined process of agitation, coagulation, SBR and filtration. *Waste Manage*. 2014;34(2):439-447. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.10.025.
- [7] Laitinen N, Luonsi A, Vilen J. Landfill leachate treatment with sequencing batch reactor and membrane bioreactor. *Desalination*. 2006;191:86-91. DOI: 10.1016/j.desal.2015.08.012.
- [8] Świerczyńska A, Bohdziewicz J, Amalio-Kosel M. Activity of activated sludge microorganisms in the co-treatment of the leachates in the SBR bioreactor. *Ecol Chem Eng A*. 2011;18(4):895-902. [http://tch.ue.uni.opole.pl/ece_a/A_18_7/ECE_A_18\(7\).pdf](http://tch.ue.uni.opole.pl/ece_a/A_18_7/ECE_A_18(7).pdf).

- [9] Świerczyńska A, Puszczalo E, Bohdziewicz J. The municipal landfill leachates co-treatment with the synthetic wastewaters in the membrane bioreactor. In: Environ Eng. Pawłowski L, Dudzińska M, Pawłowski A, editors. London: Taylor & Francis Group; 2009;243-247.
- [10] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20140001800>.

APPLICATION OF BIOPREPARATION TO INTENSIFY THE TREATMENT OF WASTEWATER WITH ACTIVATED SLUDGE

Division of Environmental Chemistry and Membrane Processes, Institute of Water and Wastewater Treatment
Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: The aim of this study was the application of biopreparation to intensify the treatment of leachate with synthetic sewage sludge method. The experiments were performed in sequential biological reactor (SBR) of 3 dm³. The concentration of the activated sludge in the SBR was equal to 4.0 g/dm³, and the oxygen concentration in the aeration chamber was at the level of 3.0 g O₂/m³. The sludge loading with contaminants was established at the level of 0.05 and 0.1 g COD/g_{TS}d. The percentage share of leachates was 5 vol.%. The operational cycle of the bioreactor took 12 h. The substrate used in that studies was the leachate taken from the municipal landfill in Tychy and synthetic wastewater prepared from of broth according to standard PN-72/C-04550. COD was on the level of 3000 mg O₂/dm³, and BOD₅ was 280 mg O₂/dm³. The ratio BOD₅/COD of those leachates was very low and varied from 0.06. to 0.1. The municipal landfill leachates posses also significant amount of the ammonium nitrogen, which are much higher than those present in the synthetic sewage. The main criterion for the estimation of the effectiveness of the treatment process was the change of parameters indicating impurities content such as: COD, BOD₅, contents of TOC, TC and concentrations P-PO₄, N_{tot}, N-NO₃, N-NH₄. An addition of biocomponent to activated sludge bioreactor at amount of 3 mg/dm³ reduces P-PO₄, N-NO₃ and N_{tot}.

Keywords: biopreparation, activated sludge, sequential biological reactor (SBR), municipal landfill leachates

Małgorzata RAJFUR¹

FITOKUMULACJA METALI CIĘŻKICH W WYBRANYCH GATUNKACH ZIOŁ

HEAVY METALS PHYTOCUMULATION IN SELECTED SPECIES OF HERBS

Abstrakt: Celem przeprowadzonych badań była ocena fitokumulacji metali ciężkich w wybranych gatunkach ziół. Do badań pobrano pięć gatunków ziół wieloletnich: *Mentha piperita* L., *Mentha rotundifolia* (L.) Huds., *Melissa officinalis* L., *Origanum vulgare*, *Rosmarinus officinalis*, *Thymus vulgaris* L. Z polećka doświadczalnego położonego w Opolu (południowo-zachodnia Polska) pobrano próbki liści ziół oraz pięć zintegrowanych próbek gleby. W materiale badawczym pobranym w sierpniu 2015 roku, po mineralizacji w mineralizatorze mikrofalowym, oznaczono metale ciężkie: Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb z wykorzystaniem aparatu AAS iCE 3500 firmy Thermo Electron Corporation (USA). Wyniki przeprowadzonych badań zinterpretowano, wykorzystując współczynnik fitokumulacji (WF) i współczynnik specyficznej kumulacji (CSRA). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono m.in., że *Thymus vulgaris* L. intensywnie akumulował żelazo, natomiast ołów jest pierwiastkiem, który był w średnim stopniu kumulowany przez *Origanum vulgare* i *Mentha rotundifolia* (L.) Huds. Wybrane gatunki ziół ze względu na możliwość selektywnego akumulowania metali ciężkich mogą być wykorzystywane m.in. w biomonitoringu i fitoremediacji gleb terenów zurbanizowanych.

Słowa kluczowe: zioła, fitokumulacja, metale ciężkie, współczynnik fitokumulacji (WF), współczynnik specyficznej kumulacji (CSRA)

Wstęp

W badaniach biomonitoringowych wykorzystuje się różnego rodzaju organizmy w zależności od celu badań, dostępności oraz cech morfologicznych i fizjologicznych danego gatunku, a przede wszystkim od rodzaju badanego ekosystemu. Badając stopień zanieczyszczenia terenów zurbanizowanych metalami ciężkimi, wykorzystuje się m.in. mchy, porosty, chwasty i rośliny zielarskie [1-4].

Stężenie metali ciężkich w roślinnych zależy m.in. od ich zawartości i biodostępności w glebie, jak również od gatunku rośliny i długości okresu jej wegetacji oraz od rodzaju jej części morfologicznych [5, 6].

Wybrane gatunki roślin ze względu na swoją zdolność do akumulowania metali ciężkich mogą być wykorzystywane w biomonitoringu zanieczyszczenia gleb np. przy traktach komunikacyjnych, jak również w fitoremediacji gleb zanieczyszczonych m.in. metalami ciężkimi [7-11].

Celem przeprowadzonych badań była ocena fitokumulacji wybranych analitów: Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb w roślinach zielarskich: *Mentha piperita* L., *Mentha rotundifolia* (L.) Huds., *Melissa officinalis* L., *Origanum vulgare*, *Rosmarinus officinalis*, *Thymus vulgaris* L. Gatunki ziół wieloletnich ze względu na możliwość akumulowania analitów,

¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, tel. 77 401 60 42, email: mrajfur@o2.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

m.in. metali ciężkich, mogą być wykorzystywane w biomonitoringu i fitoremediacji gleb terenów zurbanizowanych.

Metodyka badań

Do badań wykorzystano wybrane gatunki ziół pobrane z poletka doświadczalnego zlokalizowanego w Opolu (południowo-zachodnia Polska). Liście ziół po zebraniu suszono w temperaturze 105°C do uzyskania suchej masy. Do badań pobrano również z poletka doświadczalnego 5 zintegrowanych próbek gleby. Próbkę gleby były suszone do suchej masy w temperaturze 105°C zgodnie z normą [12]. Tak przygotowane próbki były przechowywane w szczelnie zamkniętych pojemnikach polietylenowych.

Reprezentatywne (uśrednione) próbki ziół o masie 0.500 ± 0.001 g s.m. (s.m. - sucha masa) i gleby o masie 1.000 ± 0.001 g s.m. były mineralizowane w mieszaninie kwasu azotowego(V) i kwasu solnego (HNO_3 65% : HCl 37% = 1:3) w mineralizatorze mikrofalowym Speedwave Four firmy Berghof, DE. Proces mineralizacji prowadzono w temperaturze 190°C. Roztwory sporządzano, stosując odczynniki firmy MERCK. Metale ciężkie (Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb) w zmineralizowanych próbkach oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS), wykorzystując aparat iCE 3500 firmy Thermo Electron Corporation (USA).

Zapewnienie i kontrola jakości

W tabeli 1 podano granice wykrywalności oraz granice oznaczalności metali ciężkich, charakteryzujące spektrometr iCE 3500 [13]. Do kalibrowania aparatu wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ).

Wartości największych stężeń wzorców użytych do kalibracji (2,0 mg/dm³ dla Cd, 5,0 mg/dm³ dla Cu, Zn, Ni i Pb, 7,5 mg/dm³ dla Mn i 10 mg/dm³ dla Fe) przyjęto za granicę liniowej zależności sygnału od stężenia.

Tabela 1

Granice wykrywalności (*IDL*) oraz granice oznaczalności (*IQL*)
charakteryzujące spektrometr iCE 3500 [mg/dm³] [13]

Table 1

The instrumental detection limits (*IDL*) and instrumental quantification limits (*IQL*)
for the spectrometer iCE 3500 [mg/dm³] [13]

Metal	IDL	IQL
Mn	0.0016	0.020
Fe	0.0043	0.050
Ni	0.0043	0.050
Cu	0.0045	0.033
Zn	0.0033	0.010
Cd	0.0028	0.013
Pb	0.0130	0.070

W tabeli 2 przedstawiono stężenia metali ciężkich oznaczone w certyfikowanych materiałach referencyjnych BCR-414 *plankton* i BCR-482 *lichen*, wytwarzanych przez *Institute for Reference Materials and Measurements, Belgium*.

Tabela 2
Porównanie zmierzonych i certyfikowanych wartości stężeń analitów w BCR-414 *plankton* i BCR-482 *lichen*

Table 2
Comparison of measured and certified concentrations in BCR-414 *plankton* and in BCR-482 *lichen*

Metal	BCR-414 <i>plankton</i>		AAS		Dev. **
	Stężenie	±Niepewność	Średnia	±SD *	
	[mg/kg s.m.]				
Mn	299	12	284	13	-5,0
Fe	1,85	0,19	1,79	0,20	-3,2
Ni	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	29,5	1,3	28,4	1,6	-3,7
Zn	112	3	107	3	-4,5
Cd	0,383	0,014	n.d	n.d	n.d
Pb	3,97	0,19	3,75	0,21	-5,5
Metal	BCR-482 <i>lichen</i>		AAS		Dev. **
	Stężenie	±Niepewność	Średnia	±SD *	
	[mg/kg s.m.]				
Mn	33,0	0,5	31,7	0,68	-3,9
Fe	804	160	n.d.	n.d.	n.d.
Ni	2,47	0,07	2,16	0,32	-13
Cu	7,03	0,19	6,63	0,17	-5,7
Zn	100,6	2,2	95,1	2,3	-5,5
Cd	0,56	0,02	0,53	0,03	-5,3
Pb	40,9	1,4	38,2	1,0	-6,6

* - odchylenie standardowe, ** - względna różnica pomiędzy stężeniem zmierzonym i certyfikowanym $100\% \cdot (c_x - c_c) / c_c$, n.d. - nie oznaczano

Sposób interpretacji wyników

W celu oceny zdolności badanych gatunków ziół do pobierania biodostępnych form metali ciężkich z gleby wyznaczono współczynnik fitokumulacji (WF) [14-16]:

$$WF = \frac{c_{(z)}}{c_{(g)}} \quad (1)$$

gdzie: $c_{(z)}$ - średnie stężenie metalu w ziółach [mg/kg s.m.], $c_{(g)}$ - średnie stężenie metalu w glebie [mg/kg s.m.].

Wartości współczynnika WF zinterpretowano [14-16]:

$WF \leq 0,01$ - kumulacja nie występuje,

$WF \leq 0,1$ - słaby stopień kumulacji,

$WF \leq 1,0$ - średni stopień kumulacji,

$WF > 1,0$ - intensywny stopień kumulacji.

Współczynnik specyficznej kumulacji (CSRA - *Coefficient of Specyfific Relative Accumulation*) obliczono ze wzoru [14, 15]:

$$CSRA = \frac{c_{(z)}}{c} \quad (2)$$

gdzie c - średnie stężenie metalu we wszystkich gatunkach ziół rosnących na polu doświadczalnym [mg/kg s.m.].

Współczynnik ten wykorzystano do wskazania gatunków ziół, które wykazują zdolność selektywnego kumulowania analitów spośród taksonów obecnych w danym siedlisku [15].

Wyniki, ich analiza i interpretacja

W tabeli 3 przedstawiono średnie wartości stężeń metali ciężkich (Mn, Fe, Cu, Ni, Zn, Cd i Pb) oznaczonych w sześciu gatunkach ziół.

Tabela 3

Stężenia metali ciężkich w próbkach wybranych gatunków ziół [mg/kg s.m.]

Table 3

Concentrations of heavy metals in samples of the selected herbs species [mg/kg d.m.]

Gatunek ziół	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
<i>Melissa officinalis</i> L.	44,3	629	32,2	15,1	13,5	< 0,65	< 3,50
<i>Mentha piperita</i> L.	49,8	203	34,4	19,8	16,6	< 0,65	< 3,50
<i>Mentha rotundifolia</i> (L.) Huds.	37,0	310	33,2	17,1	15,1	< 0,65	3,65
<i>Origanum vulgare</i>	64,1	556	32,2	12,3	13,4	< 0,65	10,3
<i>Rosmarinus officinalis</i>	25,8	194	30,5	11,8	13,3	< 0,65	< 3,50
<i>Thymus vulgaris</i> L.	110	821	33,9	22,9	24,7	< 0,65	< 3,50
Średnia	55,1	452	32,7	16,5	16,1	< 0,65	< 4,65
±SD	29,7	256	1,42	4,36	4,44	-	-

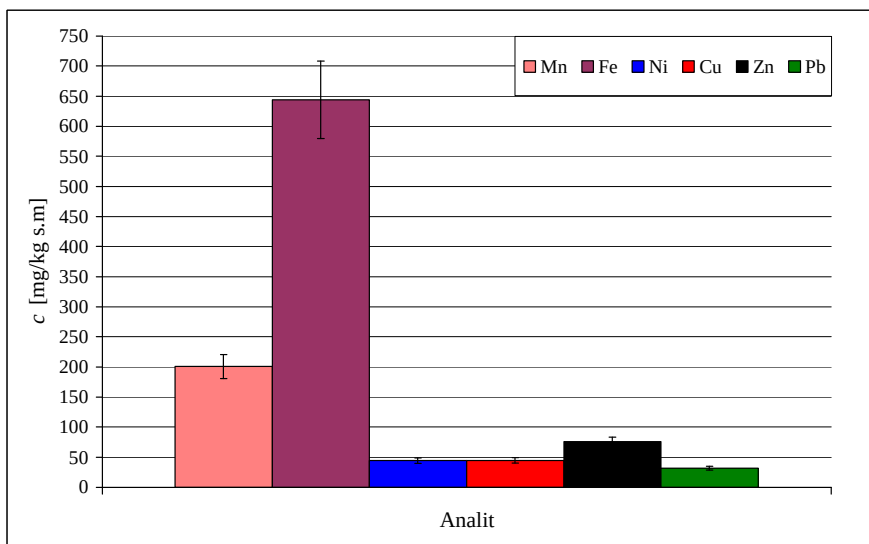
- nie wyznaczono SD

Stężenia oznaczonych metali ciężkich w liściach wybranych ziół były zróżnicowane i uzależnione od gatunku rośliny. Najbardziej zanieczyszczone Mn, Fe, Cu i Zn były liście *Thymus vulgaris* L., natomiast największe stężenie Ni zawierały liście *Mentha piperita* L. W liściach *Origanum vulgare* i *Mentha rotundifolia* (L.) Huds. oznaczono Pb w stężeniach odpowiednio 10,3 i 3,65 mg/kg s.m. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z 2003 roku w liściach tych dwóch gatunków roślin stwierdzono przekroczenia dopuszczalnego stężenia Pb, które dla świeżych ziół wynosi 0,3 mg/kg s.m. [17]. Stężenie Pb w pozostałych próbkach roślin było poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody ($c_{pb} < 3,50$ mg/kg s.m.). Stężenie Cd w badanych próbkach roślin było poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody analitycznej ($c_{Cd} < 0,65$ mg/kg s.m.). Zanieczyszczenie ziół metalami ciężkimi wynika m.in. z tego, że poletko doświadczalne znajduje się w centrum aglomeracji miejskiej i dodatkowo teren ten w 1997 roku był zalany podczas powodzi.

Na rysunku 1 przedstawiono średnie stężenia oznaczonych metali ciężkich w glebie, z której pobrano próbki ziół. Z poletki doświadczalnego pobrano 5 zintegrowanych próbek gleby, uśredniono, a następnie zhomogenizowano. Tak przygotowane próbki były analizowane pięciokrotnie z zachowaniem całego cyklu metodyki badawczej.

Porównując przedstawione na rysunku 1 średnie stężenia analizowanych metali ciężkich z wartościami dopuszczalnych stężeń tych analitów, w glebie grupy B (głębokość 0-0,3 m ppt), zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9.09.2002 roku, nie stwierdzono przekroczenia maksymalnych dopuszczalnych stężeń oznaczonych analitów

[18]. Stężenie Cd w glebie było poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody analitycznej.



Rys. 1. Średnie stężenia metali ciężkich w glebie

Fig. 1. Mean concentrations of heavy metals in soil

W tabeli 4 przedstawiono wartości współczynnik fitokumulacji (WF) wyznaczonego dla sześciu analizowanych gatunków ziół.

Wartości współczynnika WF dla wybranych gatunków ziół

Tabela 4

Values of the WF coefficient for the selected herbs species

Table 4

Gatunek ziół	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
<i>Melissa officinalis</i> L.	0,22	0,98	0,72	0,34	0,18	-
<i>Mentha piperita</i> L.	0,25	0,32	0,77	0,44	0,22	-
<i>Mentha rotundifolia</i> (L.) Huds.	0,18	0,48	0,75	0,38	0,20	0,12
<i>Origanum vulgare</i>	0,32	0,86	0,72	0,28	0,18	0,32
<i>Rosmarinus officinalis</i>	0,13	0,30	0,69	0,26	0,18	-
<i>Thymus vulgaris</i> L.	0,55	1,27	0,76	0,51	0,33	-

- nie wyznaczono WF

Analizując wartości współczynnika fitokumulacji dla poszczególnych roślin, stwierdzono, że wszystkie gatunki ziół poddane badaniom w średnim stopniu kumulują metale ciężkie: Mn, Fe, Ni, Cu i Zn ($0,1 \leq WF \leq 1,0$). Wyjątek stanowi *Thymus vulgaris* L., który intensywnie akumulował żelazo ($WF = 1,27$). Natomiast ołów jest pierwiastkiem, który był w średnim stopniu kumulowany przez tylko dwa gatunki ziół: *Origanum vulgare* ($WF = 0,32$) i *Mentha rotundifolia* (L.) Huds. ($WF = 0,12$). Na podstawie

przeprowadzonych badań wykazano, że *Thymus vulgaris* L. jest najbardziej obciążony Mn, Fe, Cu i Zn, natomiast *Mentha piperita* L. niklem.

W tabeli 5 przedstawiono wartości współczynnika specyficznej kumulacji (CSRA) wyznaczonego dla analizowanych gatunków ziół.

Wartości współczynnika CSRA dla analizowanych gatunków ziół

Tabela 5

Values of the CSRA coefficient for the analyzed herbs species

Table 5

Gatunek ziół	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
<i>Melissa officinalis</i> L.	0,15	0,30	0,20	0,18	0,16	-
<i>Mentha piperita</i> L.	0,18	0,08	0,21	0,25	0,21	-
<i>Mentha rotundifolia</i> (L.) Huds.	0,13	0,13	0,20	0,21	0,19	0,36
<i>Origanum vulgare</i>	0,24	0,26	0,20	0,14	0,16	2,81
<i>Rosmarinus officinalis</i>	0,08	0,08	0,18	0,13	0,16	-
<i>Thymus vulgaris</i> L.	0,50	0,43	0,21	0,30	0,34	-

- nie wyznaczono CSRA

Wartości współczynnika CSRA potwierdziły, że *Origanum vulgare* wykazuje zdolność do selektywnego kumulowania ołowiu (CSRA = 2,81). Liście *Thymus vulgaris* L. wykazują 6-krotnie większą kumulację Mn i Fe w porównaniu do liści *Rosmarinus officinalis* oraz porównywalną zdolność kumulowania Ni jak liście *Mentha piperita* L. W porównaniu do innych badanych gatunków ziół *Thymus vulgaris* L. akumulował również większe stężenia Cu i Zn.

Analizując uzyskane wyniki, można stwierdzić, że w liściach poszczególnych gatunków ziół metale ciężkie akumulują się zgodnie z przedstawionymi szeregami:

Melissa officinalis L. - Fe > Ni > Cu > Zn > Mn

Mentha piperita L. - Cu > Zn ≈ Ni > Mn > Fe

Mentha rotundifolia (L.) Huds. - Pb > Cu > Ni > Zn > Mn ≈ Fe

Origanum vulgare - Pb > Fe > Mn > Ni > Zn > Cu

Rosmarinus officinalis - Ni > Zn > Cu > Mn ≈ Fe

Thymus vulgaris L. - Mn > Fe > Zn > Cu > Ni

Podsumowanie i wnioski

W biomonitoringu terenów zurbanizowanych coraz częściej wykorzystywane są chwasty i dziko rosnące zioła. Analiza stężeń m.in. metali ciężkich w liściach tych roślin pozwala na ocenę zanieczyszczenia środowiska oraz umożliwia wyznaczenie źródeł pochodzenia analitów.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że liście gatunków ziół wieloletnich pobrane z poletka doświadczalnego zlokalizowanego w Opolu są zanieczyszczone metalami ciężkimi. W liściach *Origanum vulgare* i *Mentha rotundifolia* (L.) Huds. oznaczono Pb w stężeniach przekraczających dopuszczalne wartości podane w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 2003 roku [17]. Nie stwierdzono natomiast przekroczenia maksymalnych dopuszczalnych stężeń oznaczonych analitów w glebie, z której pobrano próbki roślin [18].

Na podstawie wartości współczynnika *WF* wyznaczonego dla analizowanych roślin stwierdzono, że *Thymus vulgaris* L. intensywnie akumulował żelazo, natomiast ołów jest pierwiastkiem, który był w średnim stopniu kumulowany przez *Origanum vulgare* i *Mentha rotundifolia* (L.) Huds.

Analizując wartości współczynnika *CSRA*, można stwierdzić, że m.in. *Origanum vulgare* i *Thymus vulgaris* L. wykazują zdolność do wybiórczego pobierania metali ciężkich.

Możliwość selektywnego akumulowania analitów przez rośliny zielarskie może być wykorzystywana do m.in. fitoremediacji gleb terenów zurbanizowanych.

Literatura

- [1] Rajfur M, Kłos A, Gawlik D, Hyšplerova L, Wacławek M. Akumulacja metali ciężkich w mchach Pleurozium schreberi eksponowanych w pobliżu toru wyścigów samochodowych w Kamieniu Śląskim. Proc ECOpole. 2010;4(2):477-482. http://tchie.uni.opole.pl/PECO10_2/PECO_2010_2_p1.pdf.
- [2] Galal TM, Shehata HS. Bioaccumulation and translocation of heavy metals by *Plantago major* L. grown in contaminated soils under the effect of traffic pollution. Ecol Indic. 2015;48:244-251. DOI: 10.1016/j.ecolind.2014.08.013.
- [3] Polechońska M, Zawadzki K, Samecka-Cymerman A, Kolon K, Klink A, Krawczyk J, et al. Evaluation of the bioindicator suitability of *Polygonum aviculare* in urban areas. Ecol Indic. 2013;24:552-556. DOI: 10.1016/j.ecolind.2012.08.012.
- [4] Swaileh KM, Hussein RM, Abu-Elhaj S. Assessment of heavy metal contamination in roadside surface soil and vegetation from the West Bank. Archiv Environ Contamin Toxicol. 2004;47(1):23-30. http://www.researchgate.net/publication/8366132_Assessment_of_Heavy_Metal_Contamination_in_Roadside_Surface_Soil_and_Vegetation_from_the_West_Bank.
- [5] Malawska M, Wilkomirski B. An analysis of soil and plant (*Taraxacum officinale*) contamination with heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the area of the railway junction Ilawa Główna, Poland. Water Air Soil Pollut. 2001;127:339-349. DOI: 10.1023/A:1005236016074.
- [6] Królak E. Accumulation of Zn, Cu, Pb and Cd by Dandelion (*Taraxacum officinale* Web.) in environments with various degrees of metallic contamination. Pol J Environ Stud. 2003;12(6):713-721. <http://www.pjoes.com/pdf/12.6/713-721.pdf>.
- [7] Akoumianaki-Ioannidou A, Kalliopi P, Pantelis B, Moustakas N. The effects of Cd and Zn interactions on the concentration of Cd and Zn in sweet bush basil (*Ocimum basilicum* L.) and peppermint (*Mentha piperita* L.). Fresenius Environ Bull. 2015;24(1):77-83.
- [8] Radanović D, Antić-Mladenović S, Jakovljević M, Maksimović S. Content of Pb, Ni, Cr, Cd and Co in peppermint (*Mentha piperita* L.) cultivated on different soil types from Serbia. Rostlinna Vyroba. 2001;47(3):111-116.
- [9] Dghaim R, Al Khatib S, Rasool H, Khan MA. Determination of heavy metals concentration in traditional herbs commonly consumed in the United Arab Emirates. J Environ Public Health. 2015; Article number 973878. DOI: 10.1155/2015/973878.
- [10] Zheljaskov VD, Jeliaskova EA, Kovacheva N, Dzhurmanski A. Metal uptake by medicinal plant species grown in soils contaminated by a smelter. Environ Experimen Bot. 2008;64(3):207-216. DOI: 10.1016/j.envexpbot.2008.07.003.
- [11] Wiseman CLS, Zereini F, Pittmann W. Traffic-related trace element fate and uptake by plants cultivated in roadside soils in Toronto, Canada. Sci Total Environ. 2013;442:86-95. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.10.051.
- [12] Polska Norma PN-ISO 11465, Oznaczanie zawartości suchej masy gleby i wody w glebie w przeliczeniu na suchą masę gleby, 1999.
- [13] Instrukcja obsługi aparatu AAS iCE 3500 firmy Thermo Scientific. Warszawa: Spectro-Lab; 2013.
- [14] Parzych A. Ocena zawartości oraz porównanie właściwości fitokumulacyjnych niklu w wybranych roślinach leczniczych Doliny Słupi. Bromat Chem Toksykol. 2014;XLVII(1):106-113. http://www.ptfarm.pl/pub/File/Bromatologia/2014/BR%201-2014%20s_%20106-113.pdf.

- [15] Łaszewska A, Kowal J, Wiechuła D, Kwapiński J. Kumulacja metali w wybranych gatunkach roślin leczniczych z terenu Beskidu Śląskiego i Beskidu Żywieckiego. *Prob Ecol.* 2007;11(6):285-291. <http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-article-BAR0-0032-0102>.
- [16] Rochem R, Kwapiński J, Kowal J, Zielonka M, Librowska G, Suchocka D, et al. Charakterystyka ekotoksykologiczna środowiska przyrodniczego w zasięgu oddziaływania punktowego źródła emisji niklu. *J Ecol Health.* 2011;15(1):13-18. <http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-article-BAR8-0011-0011>.
- [17] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 stycznia 2003 w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności. <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20030370326>.
- [18] Rozporządzenie Ministra środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleb oraz standardów jakości ziemi. <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20021651359>.

HEAVY METALS PHYTOCUMULATION IN SELECTED SPECIES OF HERBS

Chair of Biotechnology and Molecular Biology, Opole University

Abstract: The aim of the study was the assessment of phytocumulation of heavy metals in selected species of herbs. The study used five species of perennial herbs: *Mentha piperita* L., *Mentha rotundifolia* (L.) Huds., *Melissa officinalis* L., *Origanum vulgare*, *Rosmarinus officinalis*, *Thymus vulgaris* L. From plot situated in Opole (south-western Poland) from which the samples of leaves of herbs were collected were also collected five integrated soil samples. In the studied material collected in August 2015, after mineralization in microwave mineraliser were determined heavy metals: Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb using the AAS iCE 3500 device from Thermo Electron Corporation (USA). Results of this study were interpreted using phytocumulation factor (*WF*) and coefficient of specific relative accumulation (*CSRA*). Based on the obtained results it was stated i.a. that *Thymus vulgaris* L. intensively accumulated iron, whereas lead is an element that was moderately accumulated by *Origanum vulgare* and *Mentha rotundifolia* (L.) Huds. Selected species of herbs, because of the possibility of selective accumulation of heavy metals, may be used i.a. in biomonitoring and phytoremediation of soils in urban areas.

Keywords: herbs, phytocumulation, heavy metals, phytocumulation coefficient (*WF*), specific phytocumulation coefficient (*CSRA*)

Paulina RDZANEK¹, Joanna MARSZAŁEK¹ i Władysław KAMIŃSKI¹

PERWAPORACYJNE ZATĘŻANIE UKŁADU BUTANOL-ETANOL-ACETON-WODA NA MEMBRANACH KOMERCYJNYCH

THE BUTANOL-ETHANOL-ACETONE-WATER RECOVERY BY PERVAPORATION USING COMMERCIAL MEMBRANES

Abstrakt: Perwaporacja (PV) jest procesem membranowym, w którym rozdział składników następuje na selektywnej warstwie membrany, która może być polimerowa, ceramiczna bądź kompozytowa. Zastosowanie perwaporacji, w miejsce konwencjonalnych metod odwadniania rozpuszczalników tworzących z wodą mieszaniny azeotropowe, przynosi, oprócz niewymiernych korzyści w ochronie środowiska, także konkretne korzyści ekonomiczne. Badania przeprowadzone w pracy skupiają się na separacji butanolu z wodnego roztworu ABE (aceton-butanol-etanol). Dotychczas jako dodatek do paliw stosowano etanol, obecnie w badaniach więcej uwagi poświęca się n-butanolowi ze względu na jego właściwości zbliżone do benzyny. W pracy przetestowano różne typy komercyjnych membran perwaporacyjnych (o różnym składzie warstwy aktywnej). Badania prowadzono na membranie PERVAP 4060 oraz na membranach firmy PERVATECH. Proces perwaporacji wykonano na laboratoryjnej aparaturze o powierzchni membrany 50,24 cm². Proces prowadzony był przy natężeniu przepływu nadawy 40 dm³/h, dla temperatury roztworu zasilającego 29, 37 i 50°C i ciśnieniu po stronie permeatu 10 mbar. Stężenia butanolu w nadawie wynosiły 1,5, 3 i 5% wag. Przeanalizowano wpływ rodzaju warstwy aktywnej membrany na zmianę strumienia butanolu oraz współczynnika wzbogacenia składnika w permeacie. Skład permeatu i retentatu analizowany był za pomocą chromatografii gazowej.

Słowa kluczowe: perwaporacja, membrana, biobutanol

Głównym wyzwaniem dla branży chemicznej jest zmiana w sposobie produkcji chemikaliów i paliw. Świadomość ekologiczna powoduje ciągły rozwój technologii przyjaznych środowisku. Pomimo istnienia wielu technik [1] rozdziału lotnych związków organicznych z brzeczki fermentacyjnej, najlepsza wydaje się być perwaporacja [2] ze względu na wysoką selektywność i mniejsze nakłady energetyczne niż konwencjonalne techniki separacji [3, 4].

Perwaporacja jest techniką membranową, w której zachodzi przemiana fazowa składnika dyfundującego przez membranę ze stanu ciekłego w gazowy. Transport składników przez membranę opisuje model rozpuszczalnościowo-dyfuzyjny [5], gdzie transport masy odbywa się w trzech etapach: selektywna sorpcja na powierzchni membrany, dyfuzja przez membranę oraz desorpcja permeatu.

Perwaporacja znalazła zastosowanie w wydzielaniu butanolu [6, 7], otrzymywanego dzięki beztlenowej fermentacji ABE [8]. W jej wyniku węglowodany przekształcane są w aceton, butanol i etanol (ABE) w stosunku masowym 3 : 6 : 1. Wykorzystanie perwaporacji do separacji biobutanolu zależy w dużym stopniu od właściwości zastosowanej membrany [9]. Wybór odpowiedniego elementu tworzącego warstwę aktywną jest kluczowym elementem, który może poprawić jej selektywność w stosunku do n-butanolu [10].

¹ Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, tel. 42 631 36 76, fax 42 636 56 63, email: paulina.rdzanek@dokt.p.lodz.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

Wyniki eksperymentów prezentowane w pracy mają na celu sprawdzenie wpływu składu warstwy aktywnej membrany i parametrów procesu perwaporacji na zatężanie biobutanolu.

Materialiały

Do przeprowadzenia procesu zatężania butanolu użyto trzech różnych membran: PERVAP 4060, której warstwę aktywną stanowi PDMS (polydimethylsiloxan), oraz membran firmy PERVATECH, których warstwę aktywną stanowiły polimery PEBA (polyether block amide) i PDMS (dalej oznaczane PTCH-PDMS i PTCH-PEBA).

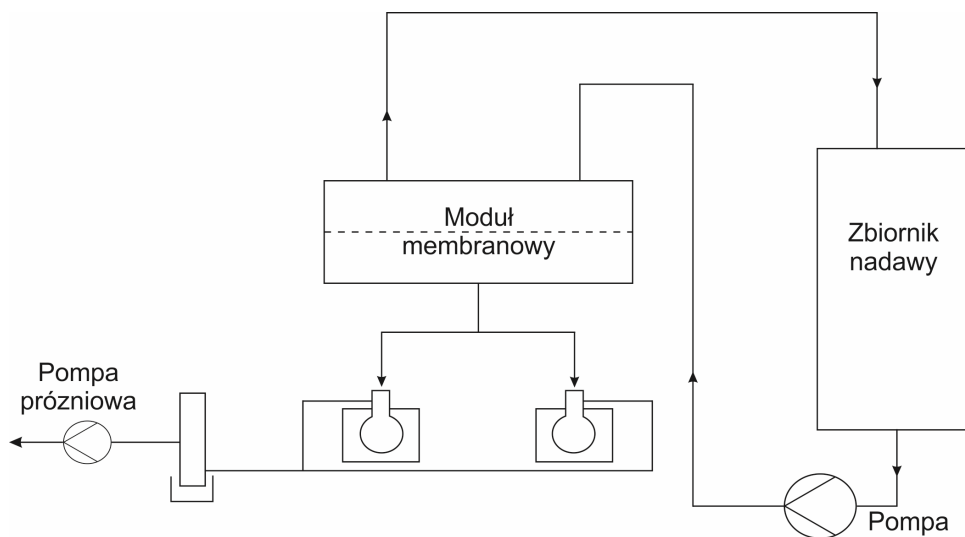
Do przygotowania mieszaniny ABE użyto acetonu (99,5%), n-butanolu (99,5%) i etanolu (99,7%) firmy Chempur. Analizę permeatu i retentatu przeprowadzono za pomocą chromatografii gazowej (TraceGC ThermoFinnigan) przy użyciu wzorca wewnętrznego (metanol).

Metodyka

Nadawa składała się z wodnego roztworu trzech komponentów organicznych acetonu, butanolu i etanolu (ABE) o masowym udziale składników 3 : 6 : 1. Nadawa została przygotowana w taki sposób, aby odpowiadać składowi brzeczki pofermentacyjnej.

Proces perwaporacji (PV) prowadzono na laboratoryjnej aparaturze (rys. 1). Stężenie butanolu w nadawie przyjmowano 1,5, 3 i 5% wag. Badania przeprowadzono dla różnych membran w celu porównania wpływu budowy warstwy aktywnej na zatężanie biobutanolu.

Wszystkie membrany zostały przetestowane dla tych samych parametrów, tj. natężenia przepływu nadawy 40 dm³/h, ciśnienia po stronie permeatu 10 mbar i temperatur 29, 37 i 50°C.



Rys. 1. Schemat aparatury do procesu perwaporacji

Fig. 1. Scheme of the pervaporation laboratory plant

Na podstawie eksperymentów wyznaczono masę i ułamki molowe poszczególnych składników w permeacie (w_{iP}). Skład permeatu określano, wykorzystując chromatografię gazową. Dane te pozwoliły obliczyć strumień całkowity (J) oraz strumienie cząstkowe składników (J_i), zgodnie z wzorami:

$$J = \frac{m_p}{A \cdot t} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right] \quad (1)$$

gdzie: J - strumień całkowity [$\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$], m_p - masa próbki [kg], A - powierzchnia membrany [m^2], t - czas procesu [h],

$$J_i = J \cdot w_{iP} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right] \quad (2)$$

gdzie: J_i - strumień cząstkowy i -tego składnika [$\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$], w_i - ułamek masowy i -tego składnika w permeacie (P) lub nadawie (F) [-].

Współczynnik wzbogacenia (β_B), mówiący o selektywności membrany dla butanolu, został obliczony na podstawie wzoru:

$$\beta_B = \frac{w_{BP}}{w_{BF}} \quad (3)$$

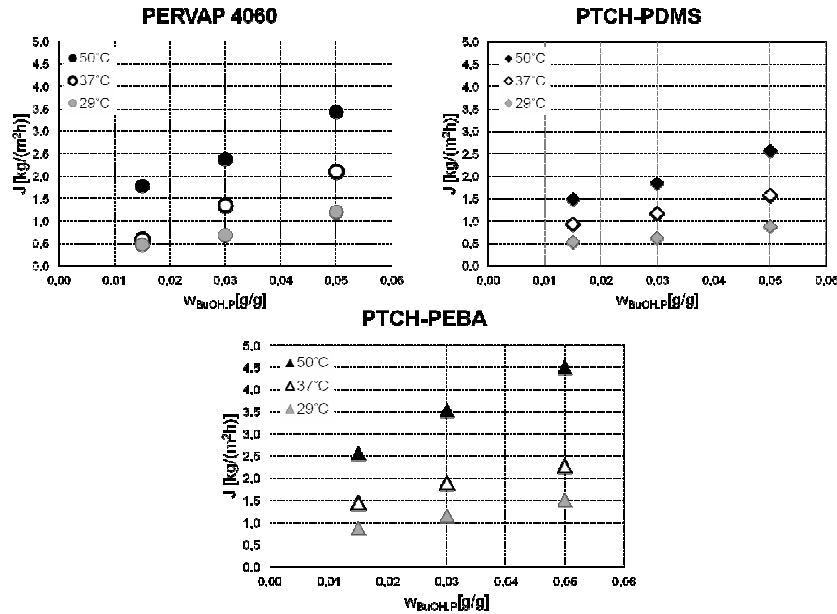
Analiza wyników

W literaturze prezentowano wyniki eksperymentów dla membran PTCH-PDMS, PERVAP 4060 dla układów dwuskładnikowych [9]. W pracy dodatkowo rozpatrzono membranę PTCH-PEBA, jednocześnie dla wszystkich membran analizowano układ czteroskładnikowy i szerszy zakres parametrów procesowych.

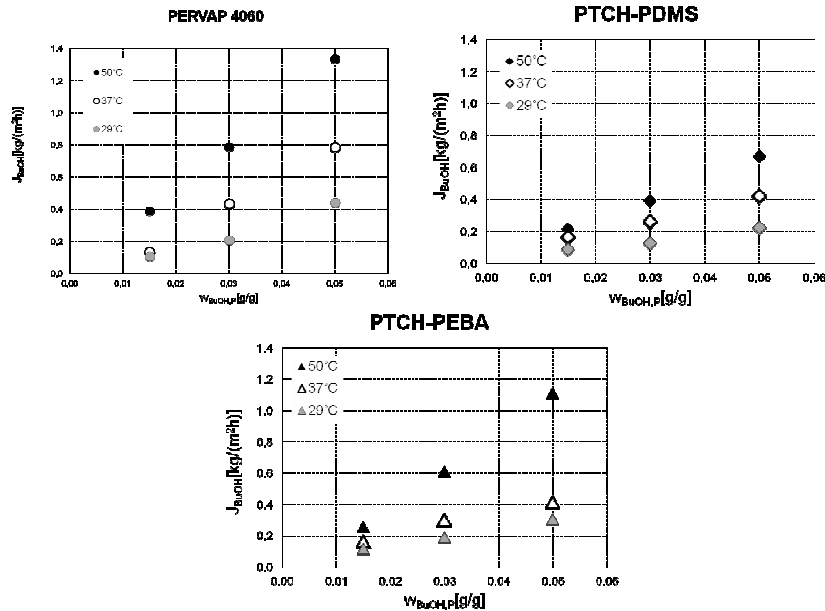
Na rysunku 2 przedstawiono strumienie całkowite w zależności od udziału masowego fazy organicznej (butanolu) w nadawie dla membran PERVAP 4060, PTCH-PDMS i PTCH-PEBA. Całkowity strumień permeatu rośnie wraz ze wzrostem temperatury, ale także i udziału butanolu w nadawie. Największe strumienie całkowite permeatu osiągnięto dla membrany PTCH-PEBA. Porównując membrany PERVAP 4060, PTCH-PDMS, można zauważyć, że dla 29°C strumienie nie różnią się między sobą. Jednakże dla pozostałych dwóch temperatur (37 i 50°C) występują znaczące różnice w wielkości strumienia - nawet 1,5-krotny wzrost.

Na rysunku 3 przedstawiono strumień butanolu w permeacie w zależności od udziału butanolu w nadawie. Najmniejszy strumień butanolu obserwuje się dla membrany PTCH-PDMS i jednocześnie dla membrany PTCH-PEBA dla 29 i 37°C. Natomiast największy strumień butanolu osiągnięto dla 37 i 50°C dla membrany PERVAP 4060, w tym przypadku obserwowano również największe różnice dla poszczególnych temperatur.

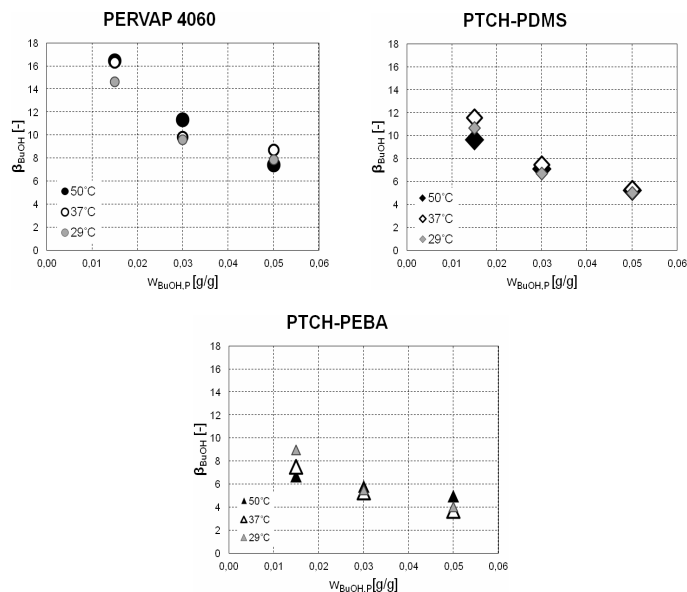
Wyznaczenie współczynnika wzbogacenia pozwoliło stwierdzić, o ile wzrosło stężenie butanolu w permeacie w porównaniu z nadawą, co zostało przedstawione na rysunku 4. Zaobserwowano, że membrana PERVAP 4060 osiągnęła najwyższe, nawet 16-krotne, zateżenie butanolu. Najmniejszą wartość β otrzymano dla membrany PTCH-PEBA.



Rys. 2. Zależność strumienia całkowitego permeatu od udziału masowego butanolu w nadawie
Fig. 2. Total permeate flux in relation to the component concentration in feed



Rys. 3. Zależność strumienia butanolu w permeacie od udziału masowego butanolu w nadawie
Fig. 3. Butanol flux in relation to the component concentration in feed



Rys. 4. Zależność współczynnika wzbogacenia od udziału masowego butanolu w nadawie

Fig. 4. Enrichment factor in relation to the component concentration in feed

Podsumowanie i wnioski

Wykorzystanie perwaporacji do separacji biobutanolu zależy w dużym stopniu od budowy warstwy aktywnej membrany. Poprzez zastosowanie w badaniach membran z różnymi warstwami aktywnymi (PDMS i PEBA) uzyskano odmienny efekt zateżenia fazy organicznej przy zmianie takich parametrów procesowych, jak temperatura i skład nadawy.

Strumień butanolu w permeacie jest większy dla wyższych temperatur i większego jego udziału w nadawie przy jednoczesnym wzroście całkowitego strumienia. Natomiast współczynnik wzbogacenia maleje wraz ze wzrostem udziału butanolu w nadawie dla badanych membran. Wartość β jest najwyższa dla PERVAP 4060, dla 50°C i 1,5% mas. butanolu w nadawie i wynosi 16,5, natomiast najniższe $\beta = 3,6$ osiągnięto dla PTCH-PEBA, dla 37°C i 5% mas.

Z przeprowadzonych eksperymentów wynika, że istnieje silna zależność pomiędzy selektywnością i składem warstwy aktywnej. Jednocześnie widać, że membrana PERVAP 4060 ma mniejszy strumień całkowity, ale większy strumień butanolu i współczynnik β w porównaniu z PTCH-PDMS, pomimo że ich obie membrany w warstwie aktywnej posiadają ten sam polimer.

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] Huang HJ, Ramaswamy S, Tschirner UW, Ramarao BV. A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Sep Purif Technol.* 2008;62:1-21. DOI: 10.1016/j.seppur.2007.12.011.
- [2] Leland MV. A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes. *J Chem Technol Biot.* 2005;80:603-629. DOI: 10.1002/jctb.1265.
- [3] Groot WJ, Lans RGJM, Luyben KChAM. Technologies for butanol recovery integrated with fermentations. *Process Biochem.* 1992;27:61-75. DOI: 10.1016/0032-9592(92)80012-R.
- [4] Xue C, Jing-Bo Z, Li-Jie C, Feng-Wu B, Shang-Tian Y, Jian-Xin S. Integrated butanol recovery for an advanced biofuel: current state and prospects. *Appl Microbiol Biot.* 2014;98:3463-3474. DOI: 10.1007/s00253-014-5561-6.
- [5] Wijmans JG, Baker RW. The solution-diffusion model: a review. *J Membrane Sci.* 1995;107:1-21. DOI:10.1016/0376-7388(95)00102-1.
- [6] Li S, Srivastava R, Parnas RS. Separation of 1-butanol by pervaporation using a novel tri-layer PDMS composite membrane. *J Membrane Sci.* 2010;363:287-294. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.07.042.
- [7] Liu S, Liu G, Zhao X, Jin W. Hydrophobic-ZIF-71 filled PEBA mixed matrix membranes for recovery of biobutanol via pervaporation. *J Membrane Sci.* 2013;446:181-188. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.06.025.
- [8] Green EM. Fermentative production of butanol - the industrial perspective. *Curr Opin Biotech.* 2011;22:337-343. DOI: 10.1016/j.copbio.2011.02.004.
- [9] Rozicka A, Niemistö J, Keiski RL, Kujawski W. Apparent and intrinsic properties of commercial PDMS based membranes in pervaporative removal of acetone, butanol and ethanol from binary aqueous mixtures. *J Membrane Sci.* 2014;453:108-118. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.10.065.
- [10] Qureshi N, Blaschek HP. Butanol recovery from model solution/fermentation broth by pervaporation: evaluation of membrane performance. *Biomass Bioenerg.* 1999;17:175-184. DOI: 10.1016/S0961-9534(99)00030-6.

THE BUTANOL-ETHANOL-ACETONE-WATER RECOVERY BY PERVAPORATION USING COMMERCIAL MEMBRANES

Faculty of Process and Environmental Engineering, Lodz University of Technology, Łódź

Abstract: Pervaporation (PV) is a membrane-based process employing dense polymer, ceramic or innovative components materials as active separation layer. The use of pervaporation compared to the conventional methods for dehydration solvents forming an azeotrope with water brings, besides unquantifiable benefits in environmental and economic benefits. In this paper PV process is used to separate and concentrate biobutanol from the ABE (acetone-butanol-ethanol) water solution. So far as an additive for fuel ethanol was used, currently in research more attention is given to n-butanol, because of its properties close to gasoline. Different types of commercial membranes are tested in pervaporation experimental setup. Research was carried out on the PERVAP 4060 and PERVATECH membranes. The research was conducted on a laboratory apparatus, where the membrane diameter was 50.24 cm². The pervaporation was carried out with the feed flow rate 40 dm³/h, the permeate side pressure 10 mbar and the feed temperature 29, 37 and 50°C. The concentrations of butanol in feed were 1.5, 3 and 5 wt.%. The influence of the active layer composition on the butanol flux and the enrichment coefficient was analyzed. The composition of permeate and retentate was analyzed by gas chromatography.

Keywords: pervaporation, membrane, biobutanol

Tadeusz RODZIEWICZ¹, Aleksander ZAREMBA² i Maria WACŁAWEK¹

POSTĘPY W FOTOWOLTAICE W POLSCE I NA ŚWIECIE

PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS IN POLAND AND IN THE WORLD

Abstrakt: W artykule przedstawiono postęp w zakresie uzyskiwanych sprawności przez ogniwa i moduły fotowoltaiczne (PV) wykonane z różnych materiałów i za pomocą różnych technologii. Zawarto w nim szczegółowe zestawienia tabelaryczne sprawności oraz ich parametrów technicznych. Zwrócono uwagę na nowe obiecujące technologie, które jeszcze nie mają rekordowych sprawności, ale z uwagi na proces ich wytwarzania rosną nadzieje na uzyskanie bardzo dużych sprawności albo tanich wielkopowierzchniowych modułów do komercyjnego zastosowania. Ponadto, omówiono ekonomiczne skutki wdrożenia nowo zawartych zapisów w uchwalonej w lutym 2015 r. Ustawie o Odnawialnych Źródłach Energii (OZE) dla rozwoju rozproszonych instalacji prosumenckich w Polsce.

Słowa kluczowe: ogniwa słoneczne, moduły słoneczne, sprawność ogniw, sprawność modułów PV, Ustawa o Odnawialnych Źródłach Energii

Wprowadzenie

Konwersja fotowoltaiczna (PV) jest najdoskonalszym sposobem przetwarzania energii słonecznej na elektryczną, gdyż jest to konwersja bezpośrednia. Używane w niej ogniwa i moduły słoneczne z roku na rok cieszą się coraz większą popularnością, wynikającą z rozwoju technologii ich wywarzania. Skutkuje to wzrostem ich sprawności, nowoczesnym wzornictwem i ciekawą kolorystyką. Spadek cen oraz wzrost ich sprawności powoduje zanik ekonomicznej bariery w powszechnym zastosowaniu w szeregu nowych obszarach. I tak np. duży postęp w technologii wytwarzania wysokosprawnych źródeł światła opartych na LED-ach, zwiększający bardzo ich energooszczędność - doposażonych w małe turbiny wiatrowe [1], a także użycie cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych do zasilania energooszczędnej elektroniki z ciekłokrystalicznymi wyświetlaczami powoduje wręcz „wysyp” wszelkiego rodzaju autonomicznych instalacji oświetleniowych przejętą przez jezdnię, oświetlanych znaków drogowych oraz inteligentnych tabliczek cenowych stosowanych w supermarketach. Natomiast wdrożenie narodowych programów wsparcia OZE powoduje zmianę polityki wykorzystywania fotowoltaiki do rozproszonej produkcji energii elektrycznej przez ich użytkowników (osoby fizyczne). Możliwość wykorzystania sieci energetycznej jako układu do akumulacji w okresach dużych wartości napromieniowania, tj. okresach dużej produkcji przez rozproszone systemy fotowoltaiczne, bez stosowania drogich systemów akumulatorowych znacznie zwiększa celowość ich użycia w instalacjach konsumenckich (brak korelacji okresu maksymalnej produkcji energii przez system PV z jego zapotrzebowaniem przez użytkownika systemu PV). Dodatkowo, możliwość odsprzedaży tzw. czystej energii po gwarantowanych cenach preferencyjnych

¹ Zakład Badań Fizykochemicznych, Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, tel. 77 401 60 42, fax 77 401 60 51, email: trodziewicz@wp.pl, maria.waclawek@o2.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'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

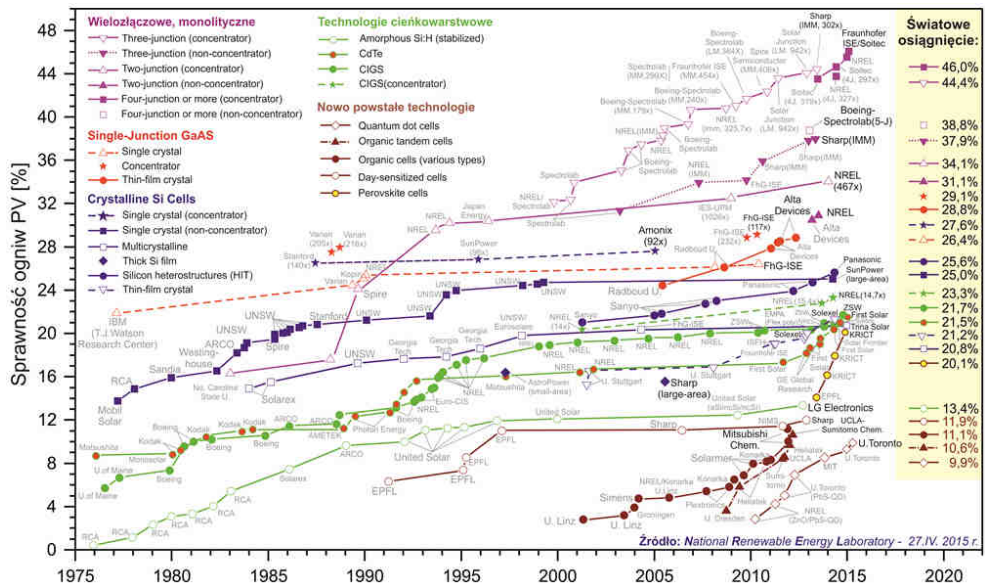
powoduje zmianę przekonania społeczeństwa co do opłacalności ww. inwestycji. Panujące do niedawna ogólne przekonanie o braku ekonomicznej opłacalności stosowania instalacji PV w naszych szerokościach geograficznych ze względu na duże ceny ogniw/modułów, jak również występujące niskie wartości nasłonecznienia powoli traci rację bytu.

W artykule podjęto próbę przedstawienia ostatnich uzyskanych rekordowych osiągnięć w zakresie różnych technologii i materiałów wytwarzania ogniw i modułów PV. Przedstawiono nowe, obiecujące technologie, które jeszcze nie mają rekordowych sprawności, ale z uwagi na sam proces ich wytwarzania roszą nadzieje na uzyskanie tych sprawności albo tanich wielkopowierzchniowych modułów do komercyjnego zastosowania. Ponadto, omówiono ekonomiczne skutki wdrożenia nowo zawartych zapisów w ostatnio uchwalonej ustawie o OZE dla rozwoju rozproszonych instalacji prosumenckich w Polsce.

Najnowsze rekordy świata w zakresie sprawności ogniw i modułów PV

Od wielu lat trwa współzawodnictwo między producentami ogniw i laboratoriami badawczymi o ustanowienie rekordu świata (ang. *World Record*, WR) w zakresie ich sprawności (rys. 1). W kwietniu 2013 r. laboratorium Fraunhofera (FhG-ISE) potwierdziło uzyskanie przez wielozłączowe monolityczne ogniwo firmy Sharp, o konstrukcji InGaP/GaAs/InGaAs, światowego rekordu wynoszącego 44,4% dla światła skoncentrowanego (302x) o rozkładzie AM1,5 [2, 3]. We wrześniu 2014 r. światowy rekord sprawności ogniw PV wynosił 44,7% dla koncentracji światła (297x) [2], natomiast już w listopadzie 2014 r. osiągnął on 46% dla koncentracji światła (508x) [2, 4]. Do 27 kwietnia 2015, tj. przeprowadzenia ww. analizy, stanowił on światowy rekord sprawności ustanowiony dla wielozłączowych ogniw monolitycznych przeznaczonych do pracy ze skoncentrowanym promieniowaniem słonecznym.

To współzawodnictwo jest kołem napędowym postępu w rozwoju ogniw i modułów słonecznych. Jest pierwszym etapem na drodze do wytworzenia ogniwa idealnego. W większości przypadków podawane na rysunku 1 sprawności dotyczą uzyskanych sprawności struktury małopowierzchniowej i informują tylko o możliwości praktycznego wykorzystania określonej technologii, danego absorbera bądź konstrukcji ogniwa. Następnym etapem jest opanowanie technologii umożliwiającej przełożenie tej struktury małopowierzchniowej na moduł wielkopowierzchniowy z zachowaniem, w miarę możliwości, wcześniej uzyskiwanej rekordowej sprawności. Przetwarzanie to odbywa się na zasadzie optymalizacji powierzchni modułu kosztem jej początkowej wartości sprawności. Etapem docelowym jest opanowanie technologii seryjnej produkcji komercyjnych, tanich, wysokosprawnych modułów PV do powszechnego zastosowania, z zachowaniem powtarzalności uzyskiwanych wartości sprawności. Tu również należy się spodziewać, że technologia wysokoseryjnej produkcji będzie optymalizowana z uwzględnieniem kosztów jej produkcji, tak aby cena 1 Wp tego wysokosprawnego modułu była konkurencyjna do cen panujących na rynku. Wiadomo, że w niektórych przypadkach, np. do zastosowań specjalnych (tj. do zastosowań niekomercyjnych), mogą być wykorzystywane moduły bez optymalizacji cenowej, czyli wszędzie tam, gdzie sprawność oraz niezawodność jest najistotniejsza, jak np. w zastosowaniach kosmicznych.



Rys. 1. Wzrost sprawności różnych typów ogniw PV wg National Renewable Energy Laboratory z 27.04.2015 r. Objaśnienie oznaczeń: (4J, 297x) - pierwszy człon w nawiasie dotyczy budowy ogniw, drugi człon wartość koncentracji promieniowania słonecznego w koncentratorze, np. ogniwo 4-złączowe do pracy w systemie z koncentratorom promieniowania słonecznego równym 297 słońc (5J - 5-złączowe, 4J - 4-złączowe, LM - dopasowane sieciowo, MM - metamorficzne, IMM - odwrotne metamorficzne) [2]

Fig. 1. The increase in the efficiency of different types of PV cells by National Renewable Energy Laboratory in 27.04.2015. Explanation of indications: (4J, 297x) - the first term in brackets - concerns the construction of the cell, the second term the value of concentration of solar radiation, for example 4-junction cells to work in a system with concentrator of solar radiation equal to 297 suns (5J - five-junction, 4J - four-junction, LM - lattice matched, MM - metamorphic, IMM - inverted, metamorphic) [2]

Reasumując, przedstawiony na rysunku 1 postęp uzyskiwanych wartości sprawności różnych typów ogniw PV wg National Renewable Energy Laboratory z 27.04.2015 r. nie w pełni odzwierciedla rzeczywisty stan rozwoju fotowoltaiki w świecie i wymaga uzupełnienia publikacji rekordów zawartych w tabelach Martina A. Greena. Warunkiem opublikowania osiągnięć/rekordów sprawności dla ogniw, minimodułów i modułów PV jest [2, 3]:

1. weryfikacja uzyskanej sprawności przez niezależne i autoryzowane laboratorium pomiarowe, wyszczególnione we właściwym dokumencie,
2. posiadanie przez testowy obiekt wartości obszaru aktywnej powierzchni apertury, wynoszącej nie mniej niż:
 - $0,05 \text{ cm}^2$ dla ogniw przeznaczonych do pracy z koncentracją promieniowania słonecznego (np. ogniwo o powierzchni $S = 0,0520 \text{ cm}^2$ i o sprawności $\eta = 46\%$ w systemie z koncentracją 508 słońc uzyskuje, w warunkach STC, moc nominalną równą $P = 1,21 \text{ Wp}$);

- 1 cm² dla ogniw i submodułów przeznaczonych do pracy bez koncentracji promieniowania słonecznego;
- 800 cm² dla modułów.

Zestawienie ostatnich światowych rekordów sprawności (z podaniem daty ogłoszenia przez laboratorium pomiarowe) ogniw i modułów PV wraz z ich parametrami i krótką charakterystyką oraz technologią, w której zostały wykonane, przedstawiono w tabelach 1-4. W tabeli 1 zebrano uzyskane wartości sprawności ogniw i minimodułów PV do zastosowań naziemnych, mierzone w warunkach STC, w tabeli 2 - modułów, a w tabeli 4 - sprawności dla ogniw i modułów przeznaczonych do zastosowań w naziemnych systemach z koncentracją promieniowania słonecznego.

Tabela 1

Wartości sprawności ogniw i minimodułów PV do zastosowań naziemnych, mierzone w warunkach STC (IEC 60904-3: 2008, ASTM G-173-03 global) [3, 4]

Table 1

The values of the efficiency of PV cells and minimodules for terrestrial applications, measured in STC conditions (IEC 60904-3: 2008, ASTM G-173-03 global) [3, 4]

Typ ¹⁾	<i>Eff</i> [%]	<i>S</i> ²⁾ [cm ²]	<i>V</i> _{oc} [V]	<i>J</i> _{sc} [mA/cm ²]	<i>FF</i> [%]	Laboratorium badające ³⁾ (data)	Opis ³⁾
Krzem:							
Si (krystaliczny)	25,6±0,5	143,7 (da)	0,740	41,8	82,7	AIST (2/14)	Panasonic HIT, z tylnym złączem [5]
Si (multikrystaliczny)	20,4 ± 0,5	1,002 (ap)	0,664	38,0	80,9	NREL (5/04)	FhG-ISE [6]
1) Si (multikrystaliczny)	20,8 ± 0,6	243,9 (ap)	0,6626	39,03	80,3	FhG-ISE (11/14)	Trina Solar [7]
Si (cienkowarstwowy)	20,1 ± 0,4	242,6 (ap)	0,682	38,14	77,4	NREL (10/12)	Solexel (43 μm grubości) [8]
2) Si (cienkowarstwowy)	21,2 ± 0,4	239,7 (ap)	0,687	38,50	80,3	NREL (4/14)	Solexel (35 μm grubości) [9]
Ogniwa z absorberem typu III-V							
GaAs (cienkowarstwowy)	28,8 ± 0,9	0,9927 (ap)	1,122	29,68	86,5	NREL (5/12)	Alta Devices [10]
GaAs (multikrystaliczny)	18,4 ± 0,5	4,011 (t)	0,994	23,2	79,7	NREL (11/95)	RTI, Ge podłoże [11]
InP (krystaliczny)	22,1 ± 0,7	4,02 (t)	0,878	29,5	85,4	NREL (4/90)	Spire, epitaksjalny [12]
Cienkowarstwowe polikrystaliczne ogniwa							
CIGS (ogniwo)	20,5±0,6	0,9882 (ap)	0,752	35,3	77,2	NREL (3/14)	Solibro, na szkle [13]
CIGS (minimoduł)	18,7 ± 0,6	15,892 (da)	0,701	35,29	75,6	FhG-ISE (9/13)	Solibro, 4 ogniwa szeregowe [14]
CdTe (ogniwo)	19,6 ± 0,4	1,0055 (ap)	0,8573	28,59	80,0	Newport (6/13)	GE Global Research [15]
3) CdTe (ogniwo)	21,0 ± 0,4	1,0623 (ap)	0,8759	30,25	79,4	Newport (8/14)	First Solar, na szkle [16]
Amorficzne/mikrokrystaliczne Si							
Si (amorficzny)	10,1 ± 0,3	1,036 (ap)	0,886	16,75	67,8	NREL (7/09)	Oerlikon Solar Lab, Neuchatel [17]

Typ ¹⁾	<i>Eff</i>	<i>S</i> ²⁾	<i>V_{oc}</i>	<i>J_{sc}</i>	<i>FF</i>	Laboratorium badające ³⁾ (data)	Opis ³⁾
	[%]	[cm ²]	[V]	[mA/cm ²]	[%]		
4) Si (amorficzny)	10,2 ± 0,3	1,001 (ap)	0,896	16,36	69,8	AIST (7/14)	AIST [18]
Si (mikrokryształiczny)	11,0±0,3	1,045 (da)	0,542	27,44	73,8	AIST (1/14)	AIST [19]
5) Si (mikrokryształiczny)	11,4 ± 0,3	1,046 (da)	0,535	29,07	73,1	AIST (7/14)	AIST [20]
Fotowoltaiczne ogniwa uczulane barwnikiem							
Ogniwo uczulane barwnikiem	11,9 ± 0,4	1,005 (da)	0,744	22,47	71,2	AIST (9/12)	Sharp [21]
Minimoduł uczulany barwnikiem	29,9 ± 0,4	17,11 (ap)	0,719	19,4	71,4	AIST (8/10)	Sony, 8 ogniw połączonych równolegle [22]
7) Minimoduł uczulany barwnikiem	10,0 ± 0,4	24,19 (da)	0,718	20,46	67,7	AIST (6/14)	Fujikura/Tokyo. U. Science [23]
Submoduł barwnikowy	8,8 ± 0,3	398,8 (da)	0,697	18,42	68,7	AIST (9/12)	Sharp, 26 ogniw szeregowych [24]
Fotowoltaiczne ogniwa organiczne							
8) Cienkowarstwowe organiczne	11,0 ± 0,3	0,993 (da)	0,793	19,40	71,4	AIST (9/14)	Toshiba [25]
Minimoduł organiczny	9,1±0,3	25,04 (da)	0,794	17,06	67,5	AIST (2/14)	Toshiba (4 ogniwa szeregowo) [26]
9) Minimoduł organiczny	9,5 ± 0,3	25,05 (da)	0,789	17,01	70,9	AIST (8/14)	Toshiba (4 ogniwa szeregowo) [25]
Submoduł organiczny	6,8 ± 0,2	395,9 (da)	0,798	13,50	62,8	AIST (10/12)	Toshiba (15 ogniw szeregowych) [26]
Wielozłączowe							
InGaP/GaAs/InGaAs	37,9 ± 1,2	1,047 (ap)	3,065	14,27	86,7	AIST (2/13)	Sharp [27]
a-Si/nc-Si/nc-Si (cienkowarstwowy)	13,4 ± 0,4	1,006 (ap)	1,963	9,52	71,9	NREL (7/12)	LG Electronics [28]
a-Si/nc-Si (cienkowarstwowe ogniwo)	12,3 ± 0,3	0,962 (ap)	1,365	12,93	69,4	AIST (7/11)	Kaneka [29]
6) a-Si/nc-Si (cienkowarstwowe ogniwo)	12,7 ± 0,4	1,000 (da)	1,342	13,45	70,2	AIST (10/14)	AIST [30]
a-Si/nc-Si (cienkowarstwowy minimoduł)	11,8 ± 0,6	40,26 (ap)	1,428	12,27	67,5	FhG-ISE (4/14)	TEL Solar, Trubbach Labs (10 ogniw szeregowych) [31]

- 1) CIGS - CuInGaSe₂, a-Si - krzem amorficzny/stop wodorowy, nc-Si - krzem nanokryształiczny lub mikrokryształiczny
- 2) ap - powierzchnia apertury; da - zaprojektowany obszar do oświetlenia; t - całkowita powierzchnia
- 3) FhG-ISE - Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme; AIST - Japanese National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Pewnym odstępstwem od przedstawionej powyżej reguły publikacji światowych rekordów sprawności są dane z tabeli 3. Jest to spowodowane tym, że dla niektórych obiektów, mimo niespełnienia ww. wymogów, występuje uzasadniona konieczność przedstawienia ich w wykazie osiągnięć (np. pojawiająca się nowa technologia rokująca nadzieje wytwarzania tanich ogniw do komercyjnego zastosowania). Wtedy to, ponieważ

nie mogą one być traktowane jako rekordy klas, ogniów i modułów, są one publikowane w tabeli 3 w wykazie tzw. „Godnych uwagi wyjątków”.

Tabela 2

Potwierdzone wartości uzyskanych sprawności modułów PV do zastosowań naziemnych, mierzone w warunkach STC (IEC 60904-3: 2008, ASTM G-173-03 global) [3, 4]

Table 2

Confirmed the values obtained efficiency of the PV modules for terrestrial applications, measured in STC conditions (IEC 60904-3: 2008, ASTM G-173-03 global) [3, 4]

Typ ¹⁾	<i>Eff</i>	<i>S</i> ²⁾	<i>V_{oc}</i>	<i>J_{sc}</i>	<i>FF</i>	Laboratorium badające ³⁾ (data)	Opis
	[%]	[cm ²]	[V]	[mA/cm ²]	[%]		
Si (krystaliczny)	22,9 ± 0,6	778 (da)	5,60	3,97	80,3	Sandia (9/96)	UNSW/Gochermann [32]
Si (krystaliczny duży)	22,4 ± 0,6	15775 (ap)	69,57	6,341	80,1	NREL (8/12)	SunPower [33]
Si (multikrystaliczny)	18,5 ± 0,4	14661 (ap)	38,97	9,149	76,2	FhG-ISE (1/12)	Q-Cells (60 ogniów szeregowych) [34]
Si (cienkowarstwowy polikrystaliczny)	8,2 ± 0,2	661 (ap)	25,0	0,320	68,0	Sandia (7/02)	Pacific Solar (< 2 m na szkło) [35]
GaAs (cienkowarstwowy)	24,1 ± 1,0	858,5 (ap)	10,89	2,255	84,2	NREL (11/12)	Alta Devices [36]
CdTe (cienkowarstwowy)	17,5±0,7	7021 (ap)	103,1	1,553	76,6	NREL (2/14)	First Solar, monolityczny [37]
CIGS (cienkowarstwowy)	15,7 ± 0,5	9703 (ap)	28,24	7,254	72,5	NREL (11/10)	Miasole [38]
CIGSS (wolny od Cd)	13,5 ± 0,7	3459 (ap)	31,2	2,18	68,9	NREL (8/02)	Showa Shell [38]
10) CIGS (wolny od Cd)	17,5 ± 0,5	808 (da)	47,6	0,408	72,8	AIST (6/14)	Solar Frontier (70 ogniów) [39]
a-Si/nc-Si (tandem)	11,6±0,5	14250 (t)	198,5	1,254	66,2	ESTI (12/13)	TEL Solar, Trubbach Labs [31]
11) a-Si/nc-Si (tandem)	12,2 ± 0,3	14322 (t)	202,1	1,261	68,8	ESTI (6/14)	TEL Solar, Trubbach Labs [40]
12) Organiczny	8,7 ± 0,3	802 (da)	17,47	0,569	70,4	AIST (5/14)	Toshiba [25]

1) CIGSS - CuInGaSSe; a-Si - krzem amorficzny/stop wodorowy, nc-Si - krzem nanokrystaliczny lub mikrokryształiczny

2) ap - powierzchnia apertury; da - zaprojektowany obszar do oświetlenia; t - całkowita powierzchnia

3) AIST - Japanese National Institute of Advanced Industrial Science and Technology; NREL - National Renewable Energy Laboratory; FhG-ISE - Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme; ESTI - European Solar Test Installation

W ww. tabelach wytłuszczoną czcionką wyróżniono konstrukcję ogniwa/modułu, dla którego od ostatniej, ubiegłorocznej kwietniowej publikacji nastąpił postęp w zakresie uzyskiwanych sprawności. Dodatkowo, w celu zobrazowania tego postępu oraz jego dynamiki (tj. o ile wzrosła ta sprawność i jak długo trwało jej pobicie) rozszerzono te tabele o ubiegłoroczne dane dla aktualnie pobitych wartości sprawności. I tak np. w tabeli 1, w grupie ogniów z krystalicznego krzemu, rekordową sprawność o wartości 25,6% na powierzchni 143,7 cm² ma ogniwo HIT Panasonic zmierzone w Japońskim Narodowym Instytucie Nauki i Technologii AIST (Advanced Industrial Science and Technology) w lutym 2014 r. Z uwagi, iż dane te były publikowane we wcześniejszym zestawieniu

rekordów tj. w 2014 r., a do kwietnia 2015 r. nie nastąpił ich wzrost - to w aktualnym zestawieniu nie są one wyłuszczone, a tylko zaznaczone jako wciąż panujący rekord dla danej kategorii ogniw.

Tabela 3

„Godne uwagi wyjątki” - wyniki pomiarów małopowierzchniowych ogniw i modułów, mierzonych w warunkach STC (IEC 60904-3: 2008, ASTM G-173-03 global) [3, 4]

Table 3

“Notable exceptions” of results from measurements of cells and modules, measured in STC conditions (IEC 60904-3: 2008, ASTM G-173-03 global) [3, 4]

Typ ¹⁾	Eff [%]	S ²⁾ [cm ²]	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	Laboratorium badające ³⁾ (data)	Opis ⁴⁾
Ogniwa krzemowe							
Si (krystaliczne)	25,0±0,5	4,00 (da)	0,706	42,7	82,8	Sandia (3/99)	UNSW PERL, z górnymi i tylnymi kontaktami [41]
Si (krystaliczny duży)	25,0±0,7	120,94 (t)	0,726	41,5	82,8	FhG-ISE (2/14)	SunPower, z tylnym złączem [42]
Si (multikrystaliczny duży)	19,5 ± 0,4	242,7 (t)	0,652	39,0	76,7	FhG-ISE (3/11)	Q-Cells, kontakty wypalane laserowo [43]
Ogniwa z absorberem typu III-V							
GaInP	20,8 ± 0,6	0,2491 (ap)	1,4550	16,04	89,3	NREL (5/13)	NREL, o dużej przerwie energetycznej [44]
Cienkowarstwowe polikrystaliczne ogniwa							
CIGSS (wolny od Cd)	20,9±0,7	0,5192 (ap)	0,6858	39,91	76,4	FhG-ISE (3/14)	Showa Shell na szkle [45-46]
CIGSS (wolny od Cd)	19,7 ± 0,5	0,496 (da)	0,683	37,06	77,8	AIST (11/12)	Showa Shell/Tokyo U. of Science [45]
CIGSS (moduł wolny od Cd)	16,6±0,8	660,3 (ap)	26,7	0,895	69,5	NREL (1/14)	Avancis (monolityczny) [3]
13) CIGS (cienkowarstwowy)	21,7 ± 0,7	0,4972 (da)	0,7963	36,59	79,3	FhG-ISE (9/14)	ZSW na szkle [47]
CdTe (cienkowarstwowy)	20,4±0,5	0,4778 (da)	0,8717	29,47	79,5	Newport (12/13)	First Solar na szkle [48]
CZTSS (cienkowarstwowy)	12,6±0,3	0,4209 (ap)	0,5134	35,21	69,8	Newport (7/13)	IBM, z osadzaniem roztworowym [49]
CZTS (cienkowarstwowy)	8,5 ± 0,2	0,2382 (da)	0,708	16,83	70,9	AIST (1/13)	Toyota Central R&D Labs [50]
Pozostałe ogniwa							
Perowskit (cienkowarstwowe)	17,9±0,8	0,0937 (ap)	1,1142	21,8	73,6	Newport (4/14)	KRICT [51]
14) Perowskit (cienkowarstwowe)	20,1 ± 0,4	0,0955 (ap)	1,059	24,65	77,0	Newport (11/14)	KRICT [4,51]
Organiczne (cienkowarstwowe)	11,1 ± 0,3	0,159 (ap)	0,867	17,81	72,2	AIST (10/12)	Mitsubishi Chemical [52]

1) CIGSS, CuInGaSSe; CZTSS, Cu₂ZnSnS_{4-y}Se_y; CZTS, Cu₂ZnSnS₄

2) ap - powierzchnia apertury; da - zaprojektowany obszar oświetlenia; t - całkowita powierzchnia

3) AIST - Japanese National Institute of Advanced Industrial Science and Technology; NREL - National Renewable Energy Laboratory; FhG-ISE - Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme; ESTI - European Solar Test Installation;

4) KRICT - Korean Research Institute of Chemical Technology

Tabela 4

Sprawności ogniw i modułów, przeznaczonych do naziemnych systemów z koncentracją promieniowania słonecznego i mierzonych zgodnie z normą ASTM G-173-03 (tj. z użyciem składowej bezpośredniej promieniowania słonecznego o rozkładzie typu AM1.5 B i odniesieniu pomiaru do temperatury 25°C) [3, 4]

Table 4

Efficiencies of cells and modules intended for use in terrestrial systems with concentration of solar radiation, measured in accordance with ASTM G-173-03, ie with a direct component of solar radiation, distribution AM1.5 B type and with reference to the measurement in cells/modules temperature of 25°C [3, 4]

Typ	Eff	S ¹⁾	Intensywność ²⁾	Laboratorium badające ³⁾ (data)	Opis ³⁾
	[%]	[cm ²]	[słońce]		
Pojedyncze ogniwa					
GaAs	29,1 ±1,3	0,0505 (da)	117	FhG-ISE (3/10)	Fraunhofer ISE [3]
Si	27,6 ± 1,2	1,00 (da)	92	FhG-ISE (11/04)	Amonix, z tylnym kontaktem [53]
CIGS (cienkowarstwowy)	23,3±1,2	0,09902 (ap)	15	NREL (3/14)	NREL [4, 54]
Wielozłączowe ogniwa					
InGaP/GaAs/InGaAs	44,4 ± 2,6	0,1652 (da)	302	FHG-ISE (4/13)	Sharp, inverted metamorphic [55]
17) GaInP/GaAs; GaInAsP/GaInAs	46,0 ± 2,2	0,0520 (da)	508	AIST (10/14)	Soitec/CEA/FhG-ISE bonded [4, 56]
Submoduł					
GaInP/GaAs; GaInAsP/GaInAs	38,5 ± 1,9	0,202 (ap)	20	NREL (8/08)	DuPont et al., z podziałem widma [57]
15) GaInP/GaInAs/Ge; Si	40,4 ± 2,8	287 (ap)	365	NREL (11/14)	UNSW z podziałem widma [58]
Moduły					
Si	20,5 ± 0,8	1875 (ap)	79	Sandia (4/89)	Sandia/UNSW/ENTECH (12 ogniw) [59]
Trzy złączowy	35,9 ± 1,8	1092 (ap)	N/A	NREL (8/13)	Amonix [60]
16) Czterozłączowy	36,7 ± 2,6	829,6 (ap)	N/A	FhG-ISE (5/14)	Fraunhofer ISE [61]
Godne uwagi					
Si (duży)	21,7 ± 0,7	20,0 (da)	11	Sandia (9/90)	UNSW, z laserowym wyłabianiem [62]
Submoduł luminescencyjny	7,1±0,2	25 (ap)	2,5	ESTI (9/08)	ECN Petten, GaAs cells [63]

1) ap - powierzchnia apertury; da - zaprojektowany obszar do oświetlenia

2) jedno słońce odpowiada promieniowaniu składowej bezpośredniej o wartości 1000 Wm⁻²

3) AIST - Japanese National Institute of Advanced Industrial Science and Technology; NREL - National Renewable Energy Laboratory; FhG-ISE - Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme; ESTI - European Solar Test Installation

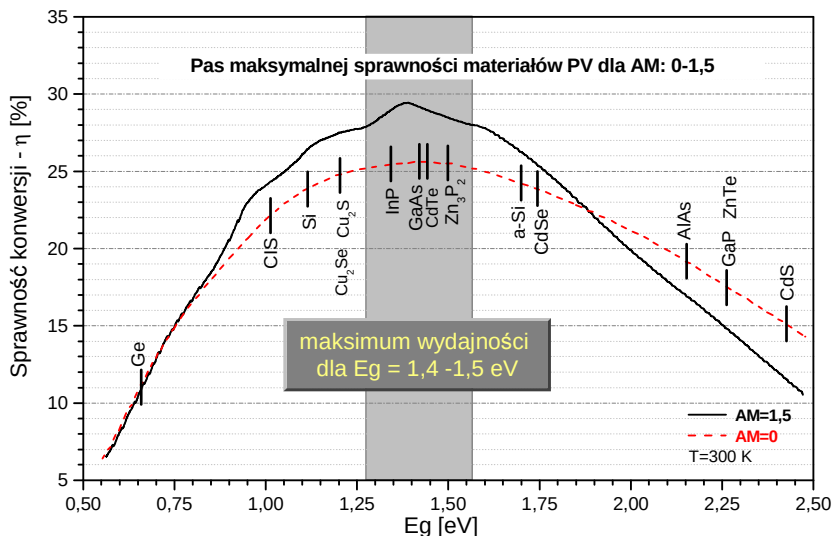
Pokróćce omówiono niektóre z uzyskanych cenniejszych osiągnięć zawartych w omawianych tabelach.

- Pierwszy nowy wynik w tabeli 1, oznaczony jako pozycja 1, informuje o nowym rekordzie dla multikrystalicznych ogniw krzemowych. Jest to typ ogniw produkowanych obecnie w największej ilości. Sprawność 20,8% została zmierzona przez Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems (FhG-ISE) dla

pełnowymiarowego ogniwa (244 cm^2) wykonanego przez Trina Solar [7] na typowej płycie z multikrystalicznego krzemu o wysokiej czystości z użyciem technologii PERC (passivated emitter and rear cell - pasywacja emitera z tyłu ogniwa). Postęp dla tej kategorii bardziej się odnosi do przełożenia uzyskanej uprzednio sprawności (20,4% w 05.2004 r.) na strukturę o większej powierzchni ogniwa, tj. z $1,002 \text{ cm}^2$ na $243,9 \text{ cm}^2$.

- Drugi nowy wynik (poz. 2) dotyczy cienkowarstwowego submodułu na bazie cienkowarstwowej struktury krystalicznego krzemu (c-Si). Poprawa efektywności 21,2% (poprzedni rekord o wartości 20,1% na powierzchni $242,6 \text{ cm}^2$ struktury krystalicznej o grubości $45 \text{ }\mu\text{m}$ uzyskany w 10.2012 r.) została zmierzona przez Narodowe Laboratorium Energii Odnawialnej (NREL) z dość niedużego obszaru (240 cm^2) submodułu wykonanego przez Solexel [9] z ogniw krzemowych o grubości tylko 35 mikronów.
- Trzeci nowy wynik (poz. 3) dotyczy uzyskania sprawności 21,0% dla ogniwa wykonanego z CdTe o powierzchni $1,06 \text{ cm}^2$ przez First Solar i zweryfikowane przez laboratorium Newport Technology and Applications Center w Newport (USA). Uzyskany wynik stanowi najwyższą potwierdzoną wartość sprawności dla cienkowarstwowego ogniwa polikrystalicznego tych rozmiarów.
- Nastąpiła nieznaczna poprawa ustabilizowanej sprawności do 10,2% dla ogniwa o powierzchni 1 cm^2 na bazie amorficznego krzemu (a-Si - wykonanego i zmierzonego przez Japoński Narodowy Instytut Nauki i Technologii - AIST) (poz. 4). Uzyskano większy wzrost sprawności (11,4%) ogniwa o powierzchni 1 cm^2 , wykonanego z mikrokryształicznego krzemu, nazywanego również nanokrystalicznym ogniwem (nc-Si) wykonanym i zmierzonym w AIST (poz. 5).
- Prowadzone prace z poz. 5 i 4 skutkowały uzyskaniem w tym samym Instytucie innego nowego rekordu wyszczególnionego w tabeli 1, tj. ustabilizowanej sprawności 12,7% dla ogniwa tandemowego a-Si/nc-Si o powierzchni 1 cm^2 (poz. 6). Kolejna niewielka poprawa i przełamanie progu 10,0% sprawności dotyczy 24 cm^2 cienkowarstwowego minimodułu uczulanego barwnikiem wykonanego w Fujikura/Tokyo University of Science, a zweryfikowanego w AIST (poz. 7).
- Uzyskano duży przyrost początkowej wydajności do 11,0% dla 1 cm^2 cienkowarstwowego organicznego ogniwa wykonanego przez firmę Toshiba i zweryfikowanego w AIST (poz. 8). Ponadto, Toshiba wykonała ulepszoną wersję 25 cm^2 minimodułu organicznego o sprawności 9,5% zweryfikowaną w AIST, poprawiając w ten sposób poprzedni wynik tej firmy (poz. 9). Przy czym weryfikacja wyników pomiarowych dla ogniw uczulanych barwnikiem nie obejmowała badań dot. trwałości i stabilności (tj. oparto się na danych zgłaszanych i prezentowanych w innych publikacjach).

Warto zauważyć, że dla ogniwa z absorberem krystalicznym InP najlepszy wynik, wynoszący 22,1% dla powierzchni $4,02 \text{ cm}^2$, nie został pobity od 1990 roku. Może to być spowodowane znacznym zbliżeniem się do teoretycznej wartości konwersji fotowoltaicznej, której wykres dla jednozłączowych struktur homozłączowych został określony w 1956 r. wykresem Loferskiego (rys. 2), brakiem postępów bądź wstrzymaniem prac w przełożeniu ww. wyników na konstrukcje wielkopowierzchniowe.



Rys. 2. Zależność sprawności konwersji fotowoltaicznej od przerwy energetycznej ogniwa PV dla warunków AM0-AM1,5 [64, 65]

Fig. 2. The dependence of photovoltaic conversion efficiency of the PV cell energy gap for conditions AM0-AM1.5 [64, 65]

Pojawiły się trzy nowe rekordy dot. modułów PV, które wyróżnione zostały w tabeli 2, a mianowicie:

- Uzyskanie sprawność 17,5% dla małego modułu z CIGS-u wolnego od kadmu, o powierzchni 808 cm², wykonanego przez Solar Frontier i potwierdzonego pomiarem w laboratorium pomiarowym AIST (poz. 10).
- Drugi bardzo znaczący nowy rekord w tabeli 2 dotyczy modułu wielkopowierzchniowego (1,4 m²) - heterostruktury na bazie amorficznego krzemu/nanokrystalicznego krzemu (a-Si/nc-Si). Moduł wykonany przez TEL Solar, Trübbach Labs o potwierdzonej przez laboratorium w ESTI sprawności 12,2%. Moduł składa się z 142 ogniów wielozłączowych połączonych szeregowo o ustabilizowanej sprawności (poz. 11).
- Trzeci istotny nowy rekord dotyczy uzyskania 8,7% początkowej sprawności dla małego modułu z ogniwami organicznymi o powierzchni 802 cm², wykonanego przez firmę Toshiba, a potwierdzony przez laboratorium AIST9 (poz. 12). Jest on pierwszym modułem organicznym o takim rozmiarze, który został opublikowany w prezentowanych tabelach rekordów. Tak jak poprzednio, stabilność modułu nie była badana, oparto się na publikacjach w innych wiarygodnych dokumentach.

W tabeli 3 pojawiły się dwa nowe wyniki dotyczące tzw. *godnych uwagi wyjątków* odnoszących się do obiektów o małych powierzchniach, a mianowicie:

- Pierwszy wynik dokumentuje duży wzrost (do 21,7%) sprawności ogniwa na małej powierzchni (0,5 cm²) wykonanego z CIGS-u przez Zentrum für

Sonnenenergie-Forschung und Wasser (ZSW) zmierzonego przez laboratorium FhG-ISE (Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems) - pozycja 13.

- Drugi nowy wynik z tabeli 3 dotyczy uzyskania 20,1% sprawności na bardzo małej powierzchni ($0,1 \text{ cm}^2$) ogniwa z perowskitu, wykonanego z halogenków organiczno-nieorganicznych przez Koreański Instytut Technologii Chemicznej (KRICT) i potwierdzonej przez laboratorium w Newport (USA) sprawności - pozycja ogniwa o porównywalnej wartości powierzchni. Na uwagę zasługuje bardzo duża dynamika wzrostu uzyskiwanych przez nie sprawności. Ogniwa z tej grupy, dla których początkowe wartości sprawności wynosiły 3,8% w 2009 r. [66], w kwietniu 2014 r. uzyskały już wartość sprawności 17,9%, a po siedmiu miesiącach przekroczyły 20,1%. Wytwarzane ogniwa charakteryzują się wysoką wydajnością i niskim kosztem.

W tabeli 4 pojawiły się trzy nowe rekordy dla modułów i submodułów z koncentracją promieniowania słonecznego, o sprawnościach wyznaczonych na podstawie pomiarów zewnętrznych, a mianowicie:

- Pierwszy rekord to przekroczenie progu 40,4% sprawności dla wielozłączowego komercyjnego submodułu (poz. 15). Został on zarejestrowany na podstawie pomiarów modułu wykonanego w Uniwersytecie Nowej Południowej Walii (UNSW) z komercyjnych ogniw GaInP/GaInAs/Ge i Si wytwarzanych przez Spectrolab i SUNPOWER, wykonanych w warunkach otwartej przestrzeni w laboratorium NREL (powierzchnia apertury koncentratora światła słonecznego wynosiła 287 cm^2).
- Nowy rekord (36,7%) odnotowano w przypadku czterozłączowego submodułu o powierzchni 830 cm^2 (poz. 16). Moduł został wykonany i zmierzono jego sprawność w Instytucie Fraunhofera Systemów Energii Słonecznej (FhG-ISE). Jest to do tej pory najwyższa wydajność uzyskana z modułów o tak dużych rozmiarach.
- Trzeci rekord to przekroczenie 46% sprawności dla ogniwa czterozłączowego o strukturze GaInP/GaAs ; GaInAsP/GaInAs , przy koncentracji promieniowania słonecznego 508 słońc (poz. 17). Poprzedni, ustanowiony w kwietniu 2013 r., rekord wynoszący 44,4% dla koncentracji 302 słońc odnosił się do ogniwa trójzłączowego firmy Sharp o strukturze InGaP/GaAs/InGaAs .

Co nowego wniosła nowo uchwalona ustawa o OZE w Polsce dla rozwoju fotowoltaiki prosumenckiej?

W lutym 2015 r. Sejm RP przyjął Ustawę o Odnawialnych Źródłach Energii (OZE) w ostatecznym kształcie [67]. Ustawa z dnia 20 lutego 2015 r. o odnawialnych źródłach energii po podpisaniu w kwietniu br. przez Prezydenta RP częściowo już weszła w życie, a częściowo wejdzie od 01.01.2016 r. Ustawa wprowadza długo oczekiwany system wsparcia dla inwestorów zainteresowanych m.in. budową własnych elektrowni słonecznych. Wartość oraz forma wsparcia zależna będzie od wielkości instalacji, a mianowicie:

1. **Mikroinstalacje** budowane na potrzeby użytkowników nazywane jako prosumenckie (tzn. jednoczesnych konsumentów i producentów energii w małych instalacjach), o mocy do 10 kW otrzymają możliwość sprzedaży nadwyżek energii po taryfach gwarantowanych w wysokości:
 - 0,75 zł / kWh dla instalacji o mocy do 3 kW, oraz

- 0,65 zł / kWh dla instalacji o mocy 3-10 kW.

Przy czym:

- Ze stawek tych korzystać mogą zarówno osoby fizyczne (bez konieczności zakładania działalności gospodarczej), jak i firmy (bez konieczności uzyskiwania koncesji).
 - Maksymalna moc instalacji, które będą mogły korzystać z tej formy wsparcia, nie może przekroczyć 300 MW dla instalacji o mocy do 3 kW oraz 500 MW dla instalacji o mocy 3-10 kW.
2. Pozostałe instalacje będą mogły nabyć prawo do sprzedaży energii po stawkach wyższych niż rynkowe w wyniku aukcji, które będą organizowane minimum raz na rok.

W obydwu przypadkach nabyte prawo do sprzedaży energii obowiązywać będzie przez 15 lat od chwili uruchomienia instalacji, nie dłużej niż do 31.12.2035 r.

Wymieniony w ustawie z dnia 20.02.2015 r. o OZE system aukcyjnego zakupu energii z OZE charakteryzuje się tym, że:

1. W systemie aukcyjnym to rząd ma decydować, ile energii odnawialnej potrzebuje - m.in. dla spełnienia celów polityki klimatycznej UE - i rozpisywać aukcje na jej dostarczenie dla poszczególnych technologii OZE i wielkości źródeł.
2. Zgodnie z projektem, aukcje co najmniej raz w roku ma ogłaszać, organizować i przeprowadzać prezes Urzędu Regulacji Energetyki.
 - Na co najmniej 30 dni przed rozpoczęciem aukcji będzie on musiał zamieścić w BIP URE ogłoszenie o aukcji.
 - Aukcje wygrywają uczestnicy, którzy zaoferowali najniższą cenę sprzedaży energii elektrycznej z OZE.
 - W zamian otrzymują gwarancję wsparcia przez 15 lat. Cena kupowanej energii będzie waloryzowana o poziom inflacji.
 - Aukcje będą oddzielne dla instalacji o mocy powyżej i poniżej 1 MW, przy czym co najmniej 25% puli wsparcia będzie zarezerwowane dla tych mniejszych. Minister gospodarki będzie podawał tzw. "cenę referencyjną", czyli maksymalną, za jaką będzie można zakupić w danym roku energię z OZE.
3. Systemem aukcyjny ma zastąpić od 1 stycznia 2016 r. dotychczasowy system (tzw. **zielone certyfikaty**), a inwestorzy, których projekty wygrały aukcje, otrzymają prawo do odsprzedaży jej do sieci po stałej cenie.

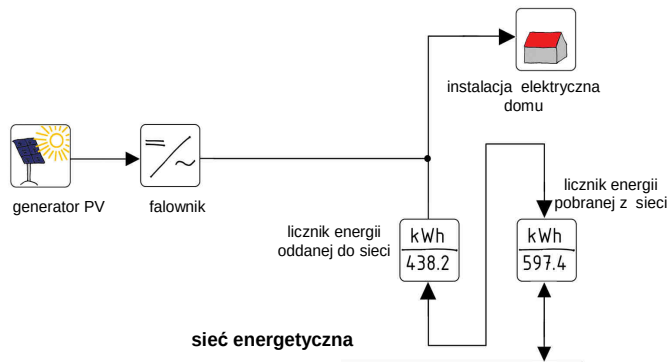
Ze względu na przedłużający się proces legislacyjny ustawy o OZE latem 2013 roku w Sejmie RP uchwalona została ustawa o zmianie ustawy - Prawo energetyczne oraz niektórych innych ustaw, tzw. mały trójpak. Ten akt prawny wprowadził w życie niektóre rozwiązania, które pierwotnie miały zostać wprowadzone ustawą o Odnawialnych Źródłach Energii oraz nowym Prawem Energetycznym i Prawem Gazowym, tzw. dużym trójpakiem. Z punktu widzenia fotowoltaiki najistotniejsze zmiany, które już weszły w życie, to:

- definicja mikroinstalacji - jako instalacji produkującej energię ze źródeł odnawialnych o mocy do 40 kW i podłączonych do sieci o napięciu niższym niż 110 kV,
- definicja małej instalacji - jako instalacji produkującej energię ze źródeł odnawialnych o mocy do 200 kW i podłączonych do sieci o napięciu niższym niż 110 kV,

- zwolnienie z obowiązku uzyskania pozwolenia na budowę oraz zgłaszania zamiaru budowy systemu fotowoltaicznego o mocy do 40 kW,
- obowiązek nałożony na przedsiębiorstwo energetyczne podłączenia do sieci mikroinstalacji, których moc nie przekracza mocy przyłączeniowej do budynku (na podstawie zgłoszenia złożonego przez Inwestora, bez konieczności wcześniejszego uzyskiwania warunków przyłączenia czy też zgody na przyłączenie),
- przeniesienie kosztu montażu układu zabezpieczającego oraz układu pomiarowo-rozliczeniowego na przedsiębiorstwo energetyczne,
- umożliwienie sprzedaży nadwyżki energii do sieci z mikroinstalacji bez konieczności rozpoczynania działalności gospodarczej,
- zwolnienie z opłat za przyłączenie do sieci mikroinstalacji oraz obniżenie do połowy opłaty za przyłączenie do sieci instalacji o mocy do 5 MW (ustalonej na podstawie rzeczywistych nakładów).

Analiza rentowności inwestycji dla systemu PV w warunkach klimatu południowej Polski

Do analizy rentowności inwestycji przyjęto odpowiednio: 2,8/9,9 kWp system fotowoltaiczny dołączony do sieci energetycznej, z modułami ukierunkowanymi na południe o stałym nachyleniu do płaszczyzny horyzontu 38°. System zbudowany jest z ogólnodostępnych multikrystalicznych (do symulacji przyjęto moduł z mc-Si ze względu na potwierdzoną długoterminową stałość parametrów oraz ich niezawodność pracy, tak aby koszty ewentualnych napraw/prac serwisowych były minimalne) modułów PV i jednego odpowiednio: 2,5/8,5 kW falownika 1- lub 3-fazowego. Roczny uzysk energetyczny dla mc-Si dla obszarów południowej Polski jest nie mniejszy niż **942 kWh/1kWp** mocy zainstalowanego systemu [68].



Rys. 3. Schemat blokowy podłączenia systemu fotowoltaicznego z możliwością odsprzedaży nadwyżki energii do sieci energetycznej przedsiębiorstwa energetycznego

Fig. 3. The block diagram of photovoltaic system connections with the ability to resell exceeding energy to the grid of power company

Ponadto, zgodnie z zawartymi zapisami w Ustawie o OZE, założono możliwość sprzedaży nadwyżek energii po taryfach gwarantowanych w wysokości:

- 0,75 zł/kWh dla instalacji o mocy do 3 kW,
- 0,65 zł/kWh dla instalacji o mocy 3-10 kW.

Przy czym, na potrzeby ww. symulacji założono, że średnie zużycie energii przez pojedyncze gospodarstwo domowe jest na poziomie **200 kWh/miesiąc**.

Koszty inwestycji (Symulacje przeprowadzono z cenami i kursem wymiany walut aktualnym na dzień 1.06.2015 r.):

1. Wersja do 3 kWp (tj. 2,8 kWp):

Moduły fotowoltaiczne 255 Wp polikrystaliczne + transport 500 €

typ: Yingli Solar YL255P-29b (255 Wp) Poly (<http://pvshop.eu>):

$$207,01 \text{ €} \times 11 + 500 = 2777,11 \text{ €}$$

Inwerter fotowoltaiczny: jednofazowy 2,5 kW:

typ: ABB Power-One Aurora UNO 2.5-I-OUTD (S) (<http://pvshop.eu>):

1033,3€

Transport: 500,0 €

Razem

brutto: 4310,41€

brutto (1€ = 4,13 zł) = 17 802 zł

2. Wersja do 10k Wp (tj. 9,9 kWp):

Moduły fotowoltaiczne 255 Wp polikrystaliczne + transport 500 €

typ: Yingli Solar YL255P-29b (255 Wp) Poly (<http://pvshop.eu>):

$$207,01 \text{ €} \times 39 + 500 = 8573,39 \text{ €}$$

Inwerter fotowoltaiczny: trzyczasowy 8,5 kW:

typ: ABB Power-One Aurora UNO 8,5 -I-OUTD (S) (<http://pvshop.eu>):

1 972,67 €

Transport: 500,0 €

Razem

brutto: 11 046,06 €

brutto (1€ = 4,13 zł) = 45 620 zł.

Rentowność systemu PV:

1. Wersja 2,8 kWp systemu PV (tj. do 3 kWp):

dla ceny 1Wh = 0,75 zł

Koszt instalacji: ----- 17 802 zł _ bez robocizny

Roczny zysk systemu PV o mocy 2,8 kWp:

Wartość produkcji energii 2,8 x 942 kWh/rok = 2 637,6 kWh

Zużycie własne energii 12 x 200 kWh/ miesiąc = 2 400 kWh

Zysk: 2 400 x 0,56 + (2 637-2 400)x 0,75 = 1 521,75 zł

Taryfa stała na 15 lat ----- 15 x 1521 zł = 22 826,25 zł

Zysk: 22 826 - 17 802 = 5 024,25 zł

Czas zwrotu inwestycji ----- 17 802/1 521 = 11,7 lat

Gwarantowany roczny stopień rentowności inwestycji:

$$100\% \times (5\,024,25 / 17\,802) / 15 \text{ lat} = \underline{1,88\%}$$

2. Wersja 9,9 kWp systemu PV (tj. do 10 kWp):

dla ceny 1Wh = 0,65 zł

Koszt instalacji: ----- 45 620 zł _ bez robocizny

Roczny zysk systemu PV o mocy 9,9 kWp:

Wartość produkcji energii 9,9 x 942 kWh/rok = 9 325,8 kWh

Zużycie własne energii 12 x 200kWh/ miesiąc = 2 400 kWh

Zysk: 2400 x 0,56 + (9 325,8 - 2 400)x 0,65 = 5 845,8 zł

Taryfa stała na 15 lat ----- 15 x 5 845,8 zł = 87 686,55 zł

Zysk: 87 686,55 – 45 620 = 42 066,55 zł

Czas zwrotu inwestycji ----- 45 620/ 5 845,8 = 7,8 lat

Gwarantowany roczny stopień rentowności inwestycji:

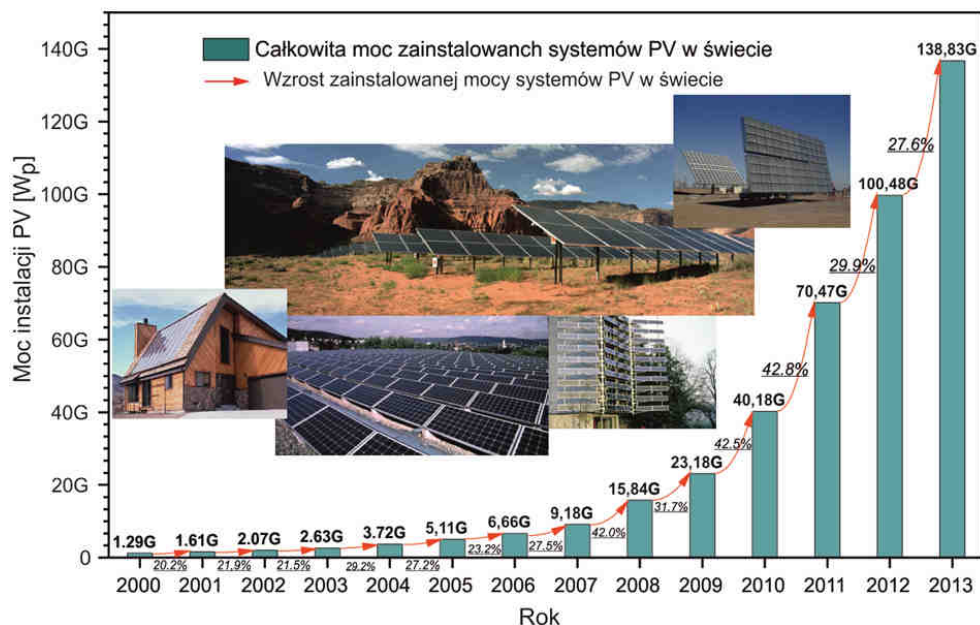
 $100\% \times (42\,066,55 / 45\,620) / 15 \text{ lat} = \underline{6,14\%}$ **Uwaga:**

W przeprowadzonych wyżej analizach nie uwzględniono kosztów: obsługi kredytu bankowego, okablowania, okuć instalacyjnych modułów PV dla instalacji dachowej bądź stelaży mocujących oraz kosztów samej robocizny, zakładając wariant optymistyczny, że sam konsument posiada wiedzę i umiejętności w tym zakresie. Uwzględniono ceny hurtowego zakupu elementów systemu PV u jednego z najtańszych w Polsce dystrybutorów tego sprzętu oraz nawet nie uwzględniono kosztów serwisowania ww. instalacji, tak aby określić teoretyczną granicę rentowności tej inwestycji.

Uwzględniając, że mamy zakupione multikrystaliczne moduły PV o gwarantowanym dla nich 25-30-letnim okresie utrzymania swojej sprawności energetycznej/mocy, mamy jeszcze 10-15 lat pełnosprawny system PV produkujący energię elektryczną, jednakże bez możliwości odsprzedaży po cenie promocyjnej lub kumulacji energii w sieci - **w tym okresie eksploatacji system ten traci rację bytu!**

Wnioski

Obserwowalny ostatnio dynamiczny postęp w konstrukcji wysokosprawnych ogniw i modułów słonecznych w świecie bezpośrednio przekłada się na wzrost ich sprawności oraz jakości w wykonaniu do komercyjnych zastosowań. I tak np. opracowanie technologii wykonania czteroszlącowego ogniwa o rekordowej sprawności 44,7% (Lab. ISC, Soitec, CEA, HZB) pozwoliło na powstanie technologii seryjnej produkcji tych ogniw do komercyjnego zastosowania, posiadających sprawności w granicach 38-42%. Natomiast opracowanie technologii wykonania czteroszlącowego wielkopowierzchniowego modułu o sprawności 36,7% (ISE, Soitec, CEA) umożliwiło opanowanie technologii wykonywania tych modułów w produkcji seryjnej - uzyskujących sprawności z zakresu 26-32%, co umożliwia w konsekwencji uzyskiwanie sprawności komercyjnych systemów z zakresu 24-28% [69]. Ogniwa i moduły te, mimo że mają bardzo duże sprawności i są w sprzedaży, nie są jeszcze ekonomicznie dostępne. Występujący w ostatnim czasie dynamiczny rozwój produkcji ogniw i modułów, ich różnorodność konstrukcyjna oraz optymalizacja do różnych warunków działania (np. do pracy ze światłem sztucznym z wykorzystaniem cienkowarstwowych struktur napylanych na różne podłoża) powoduje stały spadek ich cen oraz gwałtownie poszerza obszar ich stosowania.



Rys. 4. Wzrost mocy zainstalowanych systemów PV w latach 2000-2013 [70]

Fig. 4. The increase in the power of installed PV systems in the years 2000-2013 [70]

Potencjał fotowoltaiki i jej dynamiczny postęp jest dostrzegany przez Unię Europejską. Polityka energetyczna stała się jednym z jej kluczowych obszarów działalności. W wielu krajach europejskich już wprowadzono przepisy dotyczące zeroemisyjnych budynków. Dzięki wykorzystaniu dachów energia produkowana jest w bezpośredniej bliskości miejsca, gdzie zostanie zużyta, ograniczając w ten sposób obciążenie sieci energetycznej. Przeprowadzona symulacja dla Polski wykazuje, że gdyby teoretycznie chcieć pokryć całe zapotrzebowanie Polski np. z roku 2010, wynoszące 128,7 TWh, należałoby pokryć systemami fotowoltaicznymi 0,44% powierzchni Polski (zał.: roczny uzysk energii elektrycznej - 942 kWh z 1 kWp mocy systemu PV, wymagana powierzchnia modułów - 10 m² na każdy 1 kWp mocy systemu PV).

Wzrost podaży modułów PV wpływa na spadek ich cen. Jednakże wzrost produkcji jest określany przez popyt na rynku, który zależy od przedsięwzięć promujących i wspierających fotowoltaikę. Dlatego też od wielu lat są podejmowane przez władze wielu krajów odpowiednie działania w tym zakresie. Na rysunku 4 przedstawiono dynamiczny wzrost mocy zainstalowanych systemów PV na świecie.

Takim przykładem wparcia w naszych warunkach powinna być ostatnio uchwalona przez Sejm RP w lutym 2015 r. i długo oczekiwana Ustawa o Odnawialnych Źródłach Energii. Podstawowym celem tej ustawy było spełnienie wymogów UE w zakresie wdrożenia ustawy o OZE oraz zabezpieczenie się przed budową instalacji fotowoltaicznych przez prosumentów do celów zarobkowych - umożliwiając im tylko sprzedaż ewentualnych nadwyżek wyprodukowanej energii. Przy tak dobranych w ustawie wielkościach

mikroinstalacji propagowana przez twórców ustawy tzw. idea promocji oszczędnych wytwórców energii dotyczy w zasadzie tych, którzy sami nie korzystają w ogóle z energii czyli siedzą w Polsce w XXI wieku przy przysłowiowej świeczce.

Uchwalona ustawa zawiera wiele niejasności i nieścisłości [71]. Analizując jej wpływ na program „Prosument” można stwierdzić, że nie zawiera ona wskazań dotyczących sposobu określania i możliwości łączenia pomocy inwestycyjnej (dotacji) i operacyjnej (taryf gwarantowanych) dla mikroinstalacji. Dlatego też nie można określić, czy inwestorzy, którzy otrzymają dofinansowanie do instalacji z NFOŚiGW, będą mogli korzystać z taryf gwarantowanych. Ustawa nie wskazuje również na możliwość wyboru przez prosumenta formy pomocy, z której chce skorzystać. Wyjaśnienie wyżej wymienionych zagadnień oraz analiza opłacalności budowy mikroinstalacji dla beneficjentów będzie podstawą do podjęcia decyzji przez NFOŚiGW w zakresie potrzeby dostosowania wysokości, formy oraz zakresu wsparcia w ramach programu „Prosument”.

Nota bene, dopiero co uchwaloną i podpisaną przez prezydenta ustawę, którą twórcy pięć lat opracowywali i uzgadniali, od razu po jej opublikowaniu wg **strony rządowej trzeba koniecznie nowelizować!** Opracowano już zakres nowelizacji i skierowano go do zaopiniowania pozaresektowego. Najważniejszy problem, jaki tu został zidentyfikowany po analizie przez Instytut Energetyki Odnawialnej (IEO) [72], polega na tym, że nowela proponuje obniżenie wysokości pierwotnych taryf bazowych dla wybranych technologii, a jednocześnie - przy określonej wysokości taryf - nowymi przepisami zwiększa koszty dla wszystkich technologii (bez zwiększenia wysokości pierwotnych taryf). Oba czynniki działające jednocześnie powodują, że inwestycje prosumenckie obiektywnie **stają się całkowicie nieopłacalne** - uważa IEO. Przyczyną tworzenia złego prawa mogą być przyjęte przez autorów nowelizacji **nierealne założenia** co do opłacalności realizacji inwestycji prosumenckich. Skutkiem uchwalenia takiego prawa mogłoby być zatrzymanie rozwoju energetyki prosumenckiej na dłuższy czas.

Ministerstwo Gospodarki proponuje wprowadzenie przedziałów taryf gwarantowanych dla mikroinstalacji fotowoltaicznych (od 0,64 zł do 0,75 zł za 1 kWh dla instalacji o mocy do 3 kW oraz 0,49 do 0,65 zł za 1 kWh dla instalacji o mocy od 3 do 10 kW), instalacji o mocy od 3 do 10 kW. Przy czym, taryfy powyżej minimalnych będzie można uzyskać tylko po uzasadnieniu wyższych kosztów wytworzenia energii w instalacji. Koszty mają być wyliczone według skomplikowanego wzoru uwzględniającego koszty kapitałowe, inwestycyjne, stałe i zmienne przy zadanej stopie dyskonta w wysokości 3,58%. Według PIGEOR (Polskiej Izby Gospodarczej Energetyki Odnawialnej i Rozproszonej), wzór nie uwzględnia jednak ryzyka inwestycyjnego, które w przypadku polskiego, mało rozwiniętego rynku instalacji OZE jest stale wysokie. Ponadto algorytm jest bardzo skomplikowany, dla przeciętnego obywatela niezrozumiały i przez to trudny w stosowaniu [73]. System ten nie jest jasny, przejrzysty i przyjazny. Jeżeli podczas kontroli wystąpi jakaś nieścisłość, to cena zakupu energii spada do wartości średniej ceny sprzedaży energii elektrycznej na rynku konkurencyjnym (obecnie ok. 16 gr/kWh). W takim przypadku osoba, która zainwestowała w mikroinstalację, może nie mieć możliwości spłaty kredytu według zaplanowanego harmonogramu.

Reasumując, w dobie dzisiejszego dynamicznego postępu rozwoju fotowoltaiki w świecie, zachodzące zmiany w tym obszarze w Polsce są bardziej „pozorne i mgliste”. Opublikowana Ustawa o OZE w zakresie wsparcia prosumenckich systemów

fotowoltaicznych daje minimalne wskaźniki rentowności tych inwestycji. Graniczna wartość rentowności inwestycji wyznaczona dla obszaru Polski wynosi 1,88% (dla systemów do 3kWp) i 6,14% (dla systemów o mocach od 3 do 10 kWp) i to bez uwzględnienia innych realnych kosztów tj.: obsługi kredytu bankowego, okablowania systemu, okuć instalacyjnych dla modułów PV koniecznych do wykonania instalacji dachowych, najprostszych stelaży mocujących moduły PV oraz kosztów samej robocizny, zakładając wariant optymistyczny, że sam użytkownik ma wiedzę i umiejętności w tym zakresie. Dodatkowo, przyjęto do symulacji ceny hurtowego zakupu elementów systemu PV u jednego z najtańszych w Polsce dystrybutorów oraz pominięto nawet koszty serwisowania ww. instalacji. Uzyskane w ten sposób graniczne wartości rentowności poszczególnych instalacji i tak są znacznie niższe od założonych przez autorów noweli jako 8-10% i stanowiących podstawę do wyznaczenia nowych taryf gwarantowanych [74]. Przy czym, nawet gdyby realna stopa zwrotu inwestycji wynosiła 8-10% to i tak byłaby ona zbyt mała, jeśli uwzględnimy bardzo wysokie ryzyko regulacyjne i fakt, że inwestorami mają być zwykli ludzie. Dla porównania, średnie stopy zwrotu w Niemczech to właśnie 8-10%, w Wielkiej Brytanii 8-20%, a w Japonii 12-20% [74].

Konkludując, w realiach polskich nie należy się spodziewać w najbliższej przyszłości znacznego postępu dotyczącego liczby powstałych prosumenckich instalacji fotowoltaicznych, a przyjęte w ustawie progi ograniczające wsparcie dla pierwszych 300 MW dla instalacji o mocy do 3 kW oraz 500 MW dla instalacji o mocy 3-10 kW chyba bardzo długo nie będą osiągnięte.

Literatura

- [1] Popławski T, Szelaąg P, Całus D, Głowiński C, Adamowicz Ł. Użycie metod grupowania do prognozowania generacji wiatrowej. *Rynek Energii*. 2013;5(108).
- [2] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.
- [3] Green MA, Emery K, Hishikawa Y, Warta W, Dunlop ED. Solar cell efficiency tables (version 44). *Progr Photovolt: Res Appl*. 2014;22:701-710. DOI: 10.1002/pip.2525.
- [4] Green MA, Emery K, Hishikawa Y, Warta W, Dunlop ED. Solar cell efficiency tables (version 45). *Progr Photovolt: Res Appl*. 2015;23:1-9. DOI: 10.1002/pip.2573.
- [5] Panasonic Press Release, 10 April 2014. Panasonic HIT® solar cell achieves world's highest energy conversion efficiency of 25.6% at research level. <http://panasonic.co.jp/corp/news/official.data/data.dir/2014/04/en140410-4/en140410-4.html> (dostęp 24.04.2014).
- [6] Schultz O, Glunz SW, Willeke GP. Multicrystalline silicon solar cells exceeding 20% efficiency. *Progr Photovolt Res Appl*. 2004;12:553-558. DOI: 10.1002/pip.583.
- [7] Verlinden P, Deng W, Zhang X, Yang Y, Xu J, Shu Y, et al. Strategy: Development and Mass Production of High-Efficiency Crystalline Si PV Modules. Paper 4sMoO.1.4. 6th World Conf. on PV Energy Conversion. Kyoto, November 2014.
- [8] Moslehi MM, Kapur P, Kramer J, Rana V, Seutter S, Deshpande A, et al. World record 20.6% efficiency 156 mm x 156 mm full-squaresolar cells using low-cost kerfless ultrathin epitaxial silicon & porous silicon lift-off technology for industry-leading high-performance smart PV modules. *PV Asia Pacific Conference (APVIA/PVAP)*, 24 October 2012.
- [9] Roselund C. The disruptive potential of thin and kerfless wafers. *PV Magazine*. 2014;September:60-63. http://www.pv-magazine.com/archive/articles/beitrag/the-disruptive-potential-of-thin-and-kerfless-wafers-_100016427/86/?tx_ttnews%5BbackCat%5D=248&cHash=4cb9a5153dd6d10526f35c9ff676c161#axzz46TH0CFgC.
- [10] Keevers MJ, Young TL, Schubert U, Green MA. 10% Efficient CSG minimodules. 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan, September 2007.
- [11] Venkatasubramanian R, O'Quinn BC, Hills JS, Sharps PR, Timmons ML, Hutchby JA, et al. 18.2% (AM1.5) Efficient GaAs solar cell on optical-grade polycrystalline Ge substrate. *Conference Record*,

- 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, May 1997; 31-36. DOI: 10.1109/PVSC.1996.563940.
- [12] Keavney CJ, Haven VE, Vernon SM. Emitter structures in MOCVD InP solar cells. Conference Record, 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Kissimmee, May, 1990; 141-144.
- [13] Osborne M. Hanergy's solibro has 20.5% CIGS solar cell verified by NREL, 8 April 2014. http://www.pv-tech.org/news/hanergys_solibro_has_20.5_cigs_solar_cell_verified_by_nrel (dostęp 24.04.2014).
- [14] Wallin E, Malm U, Jarmar T, Lundberg O, Edoff M, Stolt L. World-record Cu (In,Ga)Se₂-based thin-film sub-module with 17.4% efficiency. *Progr Photovolt Res Appl.* 2012;20:851-854. DOI: 10.1002/pip.2246.
- [15] www.ge-energy.com/products_and_services/products/solar_power/cdte_thin_film_solar_module78.jsp (dostęp 13.11.2012).
- [16] First Solar Press Release, August 5, 2014.
- [17] Benagli S, Borrello D, Vallat-Sauvain E, Meier J, Kroll U, Hötzel J, et al. High-efficiency amorphous silicon devices on LPCVD-ZNO TCO prepared in industrial KAI-M R&D reactor. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference. Hamburg, September 2009. https://www.researchgate.net/publication/237150668_High_efficiency_amorphous_silicon_devices_on_LP-CVD_TCO_prepared_in_industrial_Kai-M_RD_reactor.
- [18] Matsui T, Sai H, Suezaki T, Matsumoto M, Saito K, Yoshida I, et al. Development of highly stable and efficient amorphous silicon based solar cells. *Proc 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2013; 2213-2217. DOI: 10.4229/28thEUPVSEC2013-3DO.7.2.
- [19] Sai H, Koida T, Matsui T, Yoshida I, Saito K, Kondo M. Microcrystalline silicon solar cells with 10.5% efficiency realized by improved photon absorption via periodic textures and highly transparent conductive oxide. *Applied Physics Express*. 2013;6:104101-1-104101-6. DOI: 10.7567/APEX.6.104101.
- [20] Sai H, Matsui T, Matsubara K, Kondo M, Yoshida I. 11.0%-efficient thin-film microcrystalline silicon solar cells with honeycomb textured substrates. *IEEE Journal of Photovoltaics*. 2014;1349-1353. <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=6901203>.
- [21] Komiya R, Fukui A, Murofushi N, Koide N, Yamanaka R, Katayama H. Improvement of the conversion efficiency of a monolithic type dye-sensitized solar cell module. *Technical Digest, 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, Fukuoka, November 2011: 2C-50-08.
- [22] Morooka M, Ogura R, Orihashi M, Takenaka M. Development of dye-sensitized solar cells for practical applications. *Electrochemistry*. 2009;77:960-965.
- [23] Ozawa H, Okuyama Y, Arakawa H. Dependence of the efficiency improvement of black-dye-based dye-sensitized solar cells on alkyl chain length of quaternary ammonium cations in electrolyte solutions. *Chem Phys Chem* 2014;15:1201-1206. DOI: 10.1002/cphc.201301025.
- [24] Kawai M. High-durability dye improves efficiency of dyesensitized solar cells. *Nikkei Electronics* 2013; Feb. 1 (http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS_EN/20130131/263532/) (dostęp 23.10.2013).
- [25] Hosoya M, Oooka H, Nakao H, Mori S, Gotanda T, Shida N, et al. Module development for polymer solar cells. Abstract O-PV-6-2, *Grand Renewable Energy Conference*, Tokyo, July 2014; 21-37.
- [26] Hosoya M, Oooka H, Nakao H, Gotanda T, Mori S, Shida N, et al. Organic thin film photovoltaic modules. *Proc 93rd Annual Meeting Chem Soc Japan*. 2013;21-37.
- [27] Sasaki K, Agui T, Nakaido K, Takahashi N, Onitsuka R, Takamoto T. *Proc 9th Inter Conf Concentr Photovolt Systems*. Miyazaki, Japan 2013.
- [28] Ahn SW, Lee SE, Lee HM. Toward commercialization of triple-junction thin-film silicon solar panel with >12% efficiency. 27th *Europ Photovolt Solar Energy Conf*, 3AO5.1, Frankfurt, September 2012. <http://www.kaneka-solar.com>.
- [29] Matsui T, Sai H, Saito K, Kondo M. High-efficiency thin-film silicon solar cells with improved light soaking stability. *Progr Photovolt: Res Appl.* 2013; 21: 1363. DOI: 10.1002/pip.2300.
- [30] <http://www.solar.tel.com> (dostęp 24.04.2014).
- [31] Zhao J, Wang A, Yun F, Zhang G, Roche DM, Wenham SR, et al. 20,000 PERL silicon cells for the "1996 World Solar Challenge" solar car race. *Progr Photovolt*. 1997;5:269-276.
- [32] Swanson R. The role of modeling in SunPower's commercialization efforts. Presented at *Challenges in PV Science, Technology, and Manufacturing: A workshop on the role of theory, modeling and simulation*. Purdue University, August 2-3, 2012.
- [33] www.pvtech.org/news/q_cells_sets_two_new_world_records_for_multi_crystalline_and_quasi_mono_sol.
- [34] Basore PA. Pilot production of thin-film crystalline silicon on glass modules. *Conf. Record, 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, New Orleans, May, 2002, 49-52.

- [36] Mattos LS, Scully SR, Syfu M, Olson E, Yang L, Ling C, et al. New module efficiency record: 23.5% under 1-sun illumination using thin-film singlejunction GaAs solar cells. Proc 38th IEEE Photovolt Specialists Conf. 2012. DOI: 10.1109/PVSC.2012.6318255.
- [37] First Solar press release, 19 March 2014.: First Solar Sets Thin-Film Module Efficiency World Record of 17.0 Percent. <http://investor.firstsolar.com/releases.cfm?sect=all> (dostęp 24.04.2014).
- [38] <http://www.miasole.com>.
- [39] Sugimoto H. High efficiency and large volume production of CIS-based modules. 40th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Denver, June 2014. DOI: 10.1109/PVSC.2014.6925503.
- [40] TEL Solar Press Release, July 9, 2014.
- [41] Zhao J, Wang A, Green MA, Ferrazza F. Novel 19.8% efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. Appl Phys Lett. 1998;73:1991-1993. DOI: 10.1063/1.122345.
- [42] Cousins PJ, Smith DD, Luan HC, Manning J, Dennis TD, Waldhauer A, et al. Gen III: improved performance at lower cost. 35th IEEE PVSC, Honolulu, HI, June 2010.
- [43] Engelhart P, Wendt J, Schulze A, Klenke C, Mohr A, Petter K, et al. R&D pilot line production of multi-crystalline Si solar cells exceeding cell efficiencies of 18%. Energy Procedia, 1st Inter Conf Silicon Photovolt, Freiburg, 17-20 April, 2010. www.Elsevier.com/locate/procedia. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.06.142.
- [44] Geisz JF, Steiner MA, Garcia I, Kurtz SR, Friedman DJ. Enhanced external radiative efficiency for 20.8% efficient single-junction GaInP solar cells. Appl Phys Lett. 2013;103(4):041118-1-041118-3.
- [45] Solar Frontier Press Release, 2 April 2014. Solar frontier sets thin-film PV world record with 20.9% CIS cell. <http://www.solar-frontier.com/eng/news/2014/C031367.html> (dostęp 24.04.2014).
- [46] Nakamura M, Yamaguchi K, Chiba Y, Hakuma H, Kobayashi T, Nakada T. Achievement of 19.7% efficiency with a small-sized Cu (InGa) (SeS)₂ solar cells prepared by sulfurization after selenization process with Zn-based buffer. 39th IEEE PVSC, Tampa, USA, June 18, 2013. <http://ieeexplore.ieee.org/xpl/articleDetails.jsp?reload=true&arnumber=6744278>.
- [47] Powalla M, Jackson P, Hariskos D, Paetel S, Witte W, Würz R, et al. CIGS Thin-Film Solar Cells with an Improved Efficiency of 20.8%. 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 3AO.4.2. Amsterdam, September 2014.
- [48] First Solar press release. 25 February, 2014. First solar sets world record for CdTe solar cell efficiency. <http://investor.firstsolar.com/releases.cfm?sect=all> (dostęp 24.09.2015).
- [49] Wang W, Winkler MT, Gunawan O, Gokmen T, Todorov TK, Zhu Y, et al. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency. Adv Energy Mater. 2013;4:1-5. DOI: 10.1002/aenm.201301465.
- [50] Eguchi T, Maki T, Tajima S, Ito T, Fukano T. Cu₂ZnSnS₄ solar cells with 7.6% efficiency. Technical Digest. 21st Inter Photovolt Sci Eng Conf, Fukuoka, November 2011: 4D-3P-24.
- [51] Noh JH, Im SH, Heo JH, Mandal TH, Seok SI. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. Nano Lett. 2013; 13; 1764-1769. DOI: 10.1021/nl400349b.
- [52] Service R. Outlook brightens for plastic solar cells. Science 2011;332(6027):293. DOI: 10.1126/science.332.6027.293.
- [53] Slade A, Garboushian V. 27.6% efficient silicon concentrator cell for mass production. Technical Digest, 15th Inter Photovolt Sci Eng Conf, Shanghai, October 2005; 701. https://www.researchgate.net/publication/267779112_276_Efficient_Silicon_Concentrator_Solar_Cells_for_Mass_Production.
- [54] Ward JS, Ramanathan K, Hasoon FS, Coutts TJ, Keane J, Contreras MA, et al. 21.5% efficient Cu (In,Ga)Se₂ thin-film concentrator solar cell. Progr Photovolt: Res Appl. 2002;10:41-46. <http://www.nrel.gov/docs/fy02osti/31144.pdf>.
- [55] Release P, Corporation S, 31 May 2012. <http://sharp-world.com/corporate/news/120531.html> (dostęp 5.06.2013).
- [56] Press Release, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, 1 December 2014. <http://www.ise.fraunhofer.de/en/press-and-media/press-releases/pressreleases-2014/new-world-record-for-solar-cell-efficiencyat-46-percent> (dostęp 7.12.2014).
- [57] McCambridge JD, Steiner MA, Unger BA, Emery KA, Christensen EL, Wanlass MW, et al. Compact spectrum splitting photovoltaic module with high efficiency. Progr Photovolt Res Appl. 2011;19:352-360. DOI: 10.1002/pip.1030.

- [58] Keevers MJ, Lau CFJ, Thomas I, Lasich JB, King RR, Green MA. High Efficiency Spectrum Splitting Prototype Submodule Using Commercial CPV Cells. Paper 5WeO.4.4, 6th World Conf PV Energy Conversion, Kyoto, November 2014. <http://www.nrel.gov/docs/fy15osti/63395.pdf>.
- [59] Chiang CJ, Richards EH. A 20% efficient photovoltaic concentrator module. Conf. Record, 21st IEEE Photovolt Specialists Conf, Kissimmee, May 1990: 861-863.
- [60] <http://amonix.com/pressreleases/amonix-achieves-worldrecord-359-module-efficiency-rating-nrel-4> (dostęp 23.10.2013).
- [61] Steiner M, Bösch A, Dilger A, Dimroth F, Dörsam T, Müller M, et al. FLATCON® CPV module with 36.7% efficiency equipped with four-junction solar cells. Progr Photovolt: Res Appl. 2014;23(10). DOI: 10.1002/pip.2568.
- [62] Zhang F, Wenham SR, Green MA. Large area, concentrator buried contact solar cells. IEEE Trans Electron Dev. 1995;42:144-149. <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=370024>.
- [63] Slooff LH, Bende EE, Burgers AR, Budel T, Praveetoni M, Kenny RP, et al. A luminescent solar concentrator with 7.1% power conversion efficiency. Phys Status Solidi (RRL). 2008;2(6):257-259. DOI: 10.1002/pssr.200802186.
- [64] Loferski J. Theoretical considerations governing the choose of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion. J Appl Phys. 1956;27:777-784. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/27/7/10.1063/1.1722483>.
- [65] Waclawek M., Rodziejewicz T. Ogniwa słoneczne, Wpływ środowiska naturalnego na ich pracę. Warszawa: WNT; 2011.
- [66] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. J Amer Chem Soc. 2009;131(17):6050-6051. DOI: 10.1021/ja809598r. <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20150000478>.
- [67] Rodziejewicz T, Zaremba A, Waclawek M. Technical and Economic Aspects of Photovoltaic Conversion of Southern Poland. Ecol Chem Eng S. 2014;21(2):337-351. DOI: 10.2478/eces-2014-0026.
- [69] <http://www.ise.fraunhofer.de/en/renewable-energy-data>, 19.06.2015.
- [70] EPIA - Global Market Outlook for Photovoltaics 2014-2018, <http://www.epia.org/home/> 09.11.2014.
- [71] <https://www.nfosigw.gov.pl/oferta-finansowania/srodki-krajowe/programy-priorytetowe/prosument-dofinansowanie-mikroinstalacji-oze/aktualnosci/art,14,ustawa-oze-a-program-prosument.html>.
- [72] <http://www.reo.pl/uwagi-ieo-do-nowelizacji-ustawy-o-oze>.
- [73] <http://www.reo.pl/pigeor-nowelizacja-ustawy-o-oze-budzi-watpliwosci>.
- [74] <http://wysokienapiecie.pl/prawo-energetyczne/736-ustawa-o-oze-nowelizacja-zmiana-taryf>.

PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS IN POLAND AND IN THE WORLD

¹ Division of Physicochemical Research, Faculty of Natural Sciences and Technology, Opole University

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

Abstract: The article presents progress in efficiency achieved by PV cells and modules made of different materials and technologies. The detailed tabular compilations of performance and technical specifications were included. Attention is paid to promising new technologies that do not yet have a record performance, but because of the very process of their manufacture - augur hope for a very high performance or low-cost large-area modules for commercial use. Moreover, it discusses the economic impact of the implementation of the newly set records in the recently passed (February 2015) Act on Renewable Energy Sources for the development of distributed prosumer systems in Poland.

Keywords: solar cells and modules, the efficiency of PV cells and modules, the law on renewable energy sources

Agnieszka ROŻEJ¹

JAKOŚĆ WODY PITNEJ PO ZASTOSOWANIU TRZYSTOPNIOWEJ BATERII FILTRÓW I DEZYNFEKCJI UVC

THE QUALITY OF DRINKING WATER AFTER APPLICATION OF A THREE-STAGE HOME WATER FILTER AND UVC RADIATION

Abstrakt: Celem pracy było zbadanie zmian jakości wody pitnej po jej dodatkowym uzdatnieniu za pomocą baterii filtrów domowych: z polipropylenu (PP), węgla aktywnego i żywicy jonowymiennej oraz dezynfekcji z użyciem lampy UV-C. Doświadczenie prowadzono w budynku użyteczności publicznej przez 70 dni. Po nocnej stagnacji cztery kolejne próbki wody, każda o objętości 500 cm³, pobierano bezpośrednio po otworzeniu zaworu czerpalnego oraz po spuszczeniu 10 litrów wody wodociągowej, jak również dodatkowo uzdatnionej. W próbkach wody oznaczano temperaturę, skład chemiczny, stężenie chloru wolnego i całkowitego, liczbę bakterii heterotroficznych oraz stężenie wolnego i wewnątrzkomórkowego adenozynotrifosforanu (ATP). Jakość mikrobiologiczna wody po dodatkowym uzdatnieniu i dezynfekcji za pomocą lampy UV-C poprawiła się tylko w pierwszych dniach trwania doświadczenia. W czasie trwania eksperymentu doszło do znacznego wzrostu liczebności bakterii heterotroficznych i stężenia ATP w wodzie filtrowanej, na co decydujący wpływ miały prawdopodobnie: niskie stężenie czynnika dezynfekującego oraz wysoka temperatura wody (ponad 40°C) podgrzewanej podczas zastoju w zestawie filtrów w wyniku pracy ciągłej lampy UV.

Słowa kluczowe: woda pitna, dezynfekcja, bakterie heterotroficzne, filtry domowe do wody, adenozynotrifosforan (ATP), stagnacja wody, promieniowanie UV-C

Procesy uzdatniania wody, obejmujące m.in. filtrację, napowietrzanie i dezynfekcję, zmniejszają zawartość w niej mikroorganizmów, ale nie sterylizują. W systemach dystrybucji wody może dochodzić do lokalnych przesiąków i rozszczelnień instalacji wodociągowej, co przy niskich stężeniach substancji dezynfekujących umożliwia wzrost mikroorganizmów i obniża jakość wody dostarczanej użytkownikom. Mikroorganizmy nie pozostają w wodzie jedynie w formie planktonowej, sprawnie zasiedlają powierzchnie wewnętrzne instalacji wodociągowej, tworząc biofilm, który staje się wtórnym źródłem zanieczyszczeń mikrobiologicznych wody pitnej.

Jedną ze strategii ograniczającej powstawanie biofilmów w systemach zaopatrzenia w wodę jest regularna dezynfekcja. Bakterie tworzące biofilm, ukryte w otoczce egzopolimerów, są chronione przed czynnikami środowiskowymi: promieniowaniem UV, zmianami pH, szokiem osmotycznym i siłami ścinającymi [1] oraz wielokrotnie mniej wrażliwe na chemiczne środki dezynfekujące niż bakterie zawieszone w wodzie. Norwood i Gilmour [2] odnotowali znaczący spadek liczby bakterii w biofilmie dopiero po zastosowaniu dawki chloru 1000 ppm, podczas gdy do ograniczenia liczby bakterii zawieszonych w wodzie wystarczające stężenie chloru wyniosło 10 ppm. Efektywną metodą dezynfekcji wody jest stosowanie promieniowania ultrafioletowego (UV) o długości fali 254 nm, jednak działa ono tylko miejscowo, więc nie zabezpiecza całej sieci dystrybucyjnej przed zanieczyszczeniem wtórnym ani instalacji wewnętrznej, w której dochodzi do długich okresów zastoju wody. Natężenie promieniowania zmniejsza się wraz

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40b, 20-680 Lublin, tel. 81 538 43 03, email: a.rozej@pollub.pl

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

z odległością od lampy UV i zależy od parametrów fizycznych naświetlanego ośrodka, w przypadku wody od jej barwy, mętności, stężenia zawiesiny. Skuteczność dezynfekcji UV może zmniejszać się w wyniku wytrącania osadów mineralnych na powierzchni szklanej kwarcowej obudowy lampy, jak również w temperaturze powyżej 40°C [3]. Sekwencyjne stosowanie dezynfekcji promieniowaniem UV i chlorem wykazuje synergistyczne działanie, które obserwowali Wang i in [4] w badaniach nad dezynfekcją oczyszczonych ścieków przed ich odprowadzeniem do odbiornika.

Rozwój biofilmu oraz procesy korozyjne w instalacjach wodociągowych powodują zmiany właściwości organoleptycznych wody, obniżając jej walory konsumpcyjne. Niekorzystnym zmianom parametrów wody sprzyja niewielki i nieregularny pobór wody, długie okresy stagnacji, podwyższona temperatura i obecność wysokich stężeń chemicznych składników wody pitnej. Podczas stagnacji znaczna liczba bakterii jest uwalniana z biofilmu do wody. Wielokrotny wzrost liczebności bakterii heterotroficznych po nocnej stagnacji obserwowano w instalacji modelowej [5], w domowych instalacjach wodociągowych [6] oraz w budynkach biurowych [7, 8].

Dla poprawy komfortu korzystania z wody u odbiorcy często stosuje się dodatkowe filtry zmiękczające wodę, usuwające chlor oraz ponadnormatywne ilości żelaza i manganu. Celem pracy było zbadanie zmian jakości wody pitnej po jej dodatkowym uzdatnieniu za pomocą baterii filtrów domowych: z polipropylenu (PP), węgla aktywnego i żywicy jonowymiennej oraz dezynfekcji z użyciem lampy UVC.

Material i metody

Doświadczenie prowadzono w okresie maj-lipiec 2014 r. na Wydziale Inżynierii Środowiska Politechniki Lubelskiej w części użytkowanej od 2008 r., w której instalacja wodociągowa wykonana jest z przewodów polietylenowych o wysokiej gęstości (HDPE). W punkcie czerpalnym w pokoju biurowym zainstalowano zestaw filtrujący, obejmujący baterię umywalkową umożliwiającą niezależny pobór wody bezpośrednio z instalacji wodociągowej oraz wody dodatkowo uzdatnionej, jak również zestaw filtrów: I - filtr mechaniczny polipropylenowy (PP) o filtracji 5 μm , II - filtr węglowy, III - filtr zawierający żywicę jonowymienną oraz lampę UV-C (254 nm, 16 W). Lampa UV od momentu podłączenia zestawu pracowała w trybie ciągłym, zgodnie z instrukcją producenta. Pobór wody odbywał się z zachowaniem naturalnego trybu pracy osób i 18-godzinnej stagnacji w czasie 70 dni. Po okresie nocnego zastoju cztery próbki wody o objętości 500 cm^3 pobierano natychmiast po otwarciu zaworu czerpalnego (próbka 0,5) oraz bezpośrednio po niej kolejne trzy (próbki 1; 1,5; 2), a następnie po spuszczeniu 10 dm^3 (próbka 10) wody wodociągowej (Bateria), jak również dodatkowo uzdatnionej (Filtr) po 2, 22, 34, 62, 64 i 70 dniach użytkowania zestawu.

W próbkach wody oznaczano temperaturę, skład chemiczny, stężenie chloru wolnego i całkowitego, liczbę bakterii heterotroficznych oraz stężenie wolnego i całkowitego adenozynotrifosforanu (ATP).

Oznaczanie zawartości w wodzie azotu w formie amonowej (metoda Nesslera) i azotanowej (metoda redukcyjna z metalicznym kadmem), fosforu (z wykorzystaniem molibdenianu i kwasu askorbinowego) oraz wolnego żelaza (wobec 1,10-fenantroliny) przeprowadzono z użyciem odczynników i spektrofotometru HACH DR/2000 zgodnie

z instrukcją producenta. Oznaczanie stężenia chloru wolnego wykonano metodą kolorymetryczną z użyciem odczynnika DPD (N, N-dietylo-p-fenylenodiaminy). Ogólną liczbę bakterii heterotroficznych oznaczano metodą posiewu powierzchniowego, na płytkach Petriego z agarem odżywczym R2A (trzy powtórzenia, minimum 72 godziny w 22°C). Wyniki przedstawiono w postaci jednostek koloniotwórczych (jkt) w 1 cm³ wody.

Oznaczanie zawartości wolnego i całkowitego ATP przeprowadzono z użyciem analizatora DeltaTox® (SDIX) oraz zestawu odczynników TRA-CIDE®. Oznaczenie opiera się na reakcji enzymatycznego rozkładu substratu przez enzym lucyferazę z wykorzystaniem ATP i emisją fotonu. Stężenie ATP [pg/cm³] obliczono na podstawie odczytu RLU (Related Luminescence Unit) zgodnie z instrukcją producenta. Stężenie wewnątrzkomórkowego ATP obliczono jako różnicę stężeń całkowitego i wolnego ATP.

Wyniki

Miasto Lublin jest zaopatrywane wyłącznie w wysokiej jakości wody głębinowe ujmowane z pokładów skał węglanowych okresu kredowego i charakteryzujące się lekko zasadowym odczynem (pH 7,3), stabilnymi parametrami fizykochemicznymi i bakteriologicznymi. Woda jest zapobiegawczo chlorowana do średniego stężenia 0,2 mg Cl₂/dm³ w wodzie podawanej do sieci miejskiej [9], przy czym dawki środka dezynfekującego mogą wzrastać w odpowiedzi na wyniki monitoringu sieci.

Tabela 1

Parametry fizyczne i chemiczne próbek wody po dwóch dniach funkcjonowania zestawu

Table 1

Physical and chemical parameters of water samples after two days of system operation

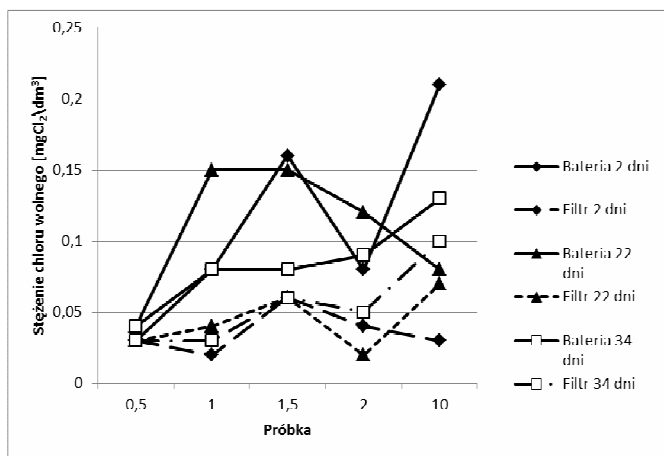
Próbka	Temperatura	Żelazo	PO ₄ ³⁻	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻	Cl ₂	Cl ogólny	Twardość ogólna	TOC
	[°C]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mval/dm ³]	[ppm]
Bateria									
0,5	23,5	0,14	0,09	0,16	0,3	0,03	0,16	7,6	0
1	23,4	0,06	0,15	0,14	0,4	0,08	0,32	7,6	2,38
1,5	23	0,07	0,25	0,14	0,5	0,16	0,37	7,4	3,57
2	22,5	0,05	0,11	0,14	0,5	0,08	0,36	7,4	1,13
10	18,5	0,07	0,11	0,13	0,4	0,21	0,51	7,6	1
Filtr									
0,5	37,8	0,09	0,23	0,26	0,2	0,03	0,08	7,6	0
1	32,3	0,03	0,24	0,2	0,1	0,02	0,13	7,6	0
1,5	28	0,02	0,19	0,18	0,1	0,06	0,21	7,4	3,93
2	25	0,02	0,23	0,14	0	0,04	0,21	7,4	3,71
10	21,8	0,02	0,19	0,15	0,1	0,03	0,15	7,6	1,67

W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę fizyczną i chemiczną próbek wody pobranych po nocnej stagnacji bezpośrednio z instalacji wodociągowej (Bateria) oraz po uzdatnieniu w zestawie filtrów i dezynfekcji UV (Filtr). Temperatura zimnej wody pochodzącej bezpośrednio z instalacji wodociągowej wykazywała wartości zbliżone do temperatury pokojowej panującej w pomieszczeniu (22°C). Nawet po spuszczeniu 10 dm³ nie osiągnęła temperatury wody w sieci dystrybucyjnej. Próbkki wody zawierały niewielkie

stężenia żelaza rozpuszczonego, maksymalnie $0,14 \text{ mg/dm}^3$ w pierwszej objętości stagnującej w wylewce baterii oraz bardzo niskie stężenia form azotu i fosforu. Stężenie chloru wolnego i ogólnego było najniższe w pierwszej pobranej objętości wody i rosło w kolejnych próbkach.

Próbki wody pobrane z zestawu filtrującego miały wyraźnie wyższą temperaturę ze względu na stale włączoną lampę UV dostarczającą dużych ilości ciepła zarówno bezpośrednio do stagnującej wody, jak i do wnętrza zlewozmywaka, w którym znajdował się zestaw filtrujący. Woda po filtracji zawierała mniej żelaza rozpuszczonego i azotanów, natomiast większe stężenia ortofosforanów. Podczas filtracji usuwany był również chlor. Nie stwierdzono natomiast zmniejszenia twardości ogólnej wody po filtracji w pierwszej i w kolejnych seriach oznaczeń, co wskazywałoby na brak aktywności jonowymiennej filtra żywicznego.

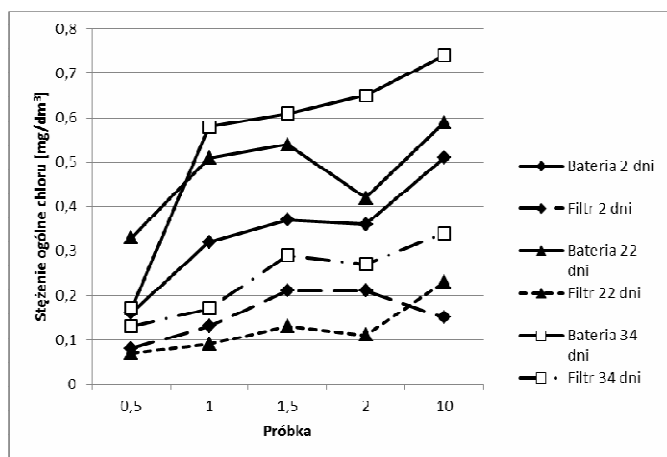
Najniższe stężenia chloru wolnego i całkowitego we wszystkich seriach pomiarowych obserwowano w próbkach bezpośrednio po otworzeniu zaworu czerpalnego, w kolejnych objętościach wody ilość chloru zwiększała się (rys. 1 i 2). W kolejnych seriach doświadczenia stwierdzono systematyczny wzrost stężenia chloru całkowitego w wodzie prawdopodobnie w wyniku przewencyjnego zwiększonego dawkowania do sieci dystrybucyjnej (rys. 2), jednak stężenie chloru wolnego pozostawało na niskim poziomie, nie przekraczając $0,2 \text{ mg/dm}^3$, z wyjątkiem serii badań po 34 dniach trwania doświadczenia (rys. 1). W próbkach wody po filtracji stężenia chloru były nawet kilkukrotnie niższe w porównaniu z próbkami pobranymi bezpośrednio z instalacji wodociągowej.



Rys. 1. Zmiany stężenia chloru wolnego w próbkach wody w kolejnych seriach pomiarowych

Fig. 1. Changes in the concentration of free chlorine in water samples in successive measurement series

W pierwszej serii badań (2 dni po uruchomieniu zestawu) zawartość bakterii heterotroficznych we wszystkich próbkach wody wodociągowej przekraczała stężenia dopuszczalne 100 jkt/cm^3 zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z 2007 r. [10].



Rys. 2. Zmiany stężenia chloru ogólnego w próbkach wody w kolejnych seriach pomiarowych

Fig. 2. Changes in the concentration of total chlorine in water samples in successive measurement series

Tabela 2

Zmiany liczebności bakterii heterotroficznych [jkt/cm³] w próbkach wody wodociągowej (Bateria) oraz po filtracji i dezynfekcji UV (Filtr) w trakcie trwania doświadczenia (wartości średnie)

Table 2

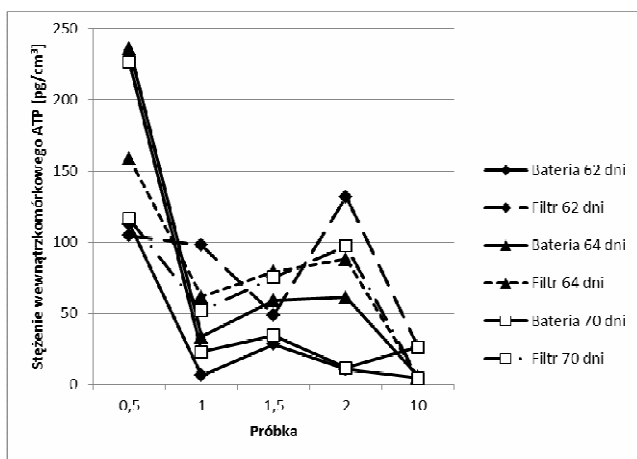
Changes in the colony number of heterotrophic bacteria [CFU/cm³] in water samples (Battery), and after filtration and UV disinfection (Filter) - mean values

Próbka/Seria	Liczba bakterii heterotroficznych [jkt/cm ³]				
	2 dzień	22 dzień	34 dzień	62 dzień	64 dzień
Bateria					
0,5	10 000	68	10 000	40 500	100 000
1	917	0	5	295	12 675
1,5	575	175	0	7	7775
2	508	5	5	7	7617
10	395	15	3	2	25
Filtr					
0,5	178	10 000	17 900	84 167	100 000
1	5	10 000	6975	17 325	23 000
1,5	32	10 000	7533	4067	250
2	2	7293	7108	5767	7625
10	0	323	390	578	25

W próbkach wody poddanych filtracji i dezynfekcji UV wykryto znikome ilości bakterii zdolnych do wzrostu na podłożu organicznym w 22°C (tab. 2). W wyniku regularnego poboru wody w trakcie trwania doświadczenia jakość mikrobiologiczna wody z instalacji wodociągowej poprawiła się bardzo wyraźnie. Wysokie stężenia bakterii wykrywano tylko w próbkach pobieranych bezpośrednio po otwarciu zaworu czerpalnego. Seria posiewów wykonana w 64 dniu trwania doświadczenia wykazała bardzo wysoką zawartość bakterii w wodzie, jednak było to spowodowane przerwą w dostawie wody w związku z pracami na sieci dystrybucyjnej w dniu poprzedzającym pobór próbek.

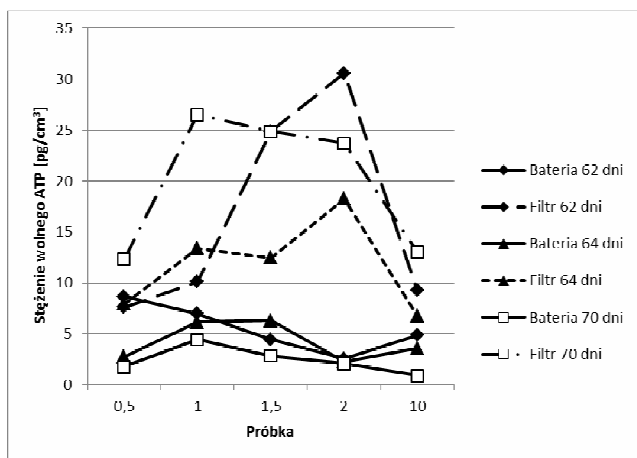
Zdarzenie to mogło wpłynąć na przeniesienie znacznych ilości osadów i biofilmu na duże odległości sieci wodociągowej.

Jakość mikrobiologiczna wody po dodatkowym uzdatnieniu i dezynfekcji za pomocą lampy UV-C poprawiła się tylko w pierwszych dniach trwania doświadczenia. W czasie trwania eksperymentu doszło do znacznego wzrostu liczebności bakterii heterotroficznych we wszystkich próbkach wody pobieranych po filtracji. Ze względu na znaczne objętości wody pozostające w zbiornikach z zanurzonymi filtrami pozostawały one w stanie stagnacji w warunkach podwyższonej temperatury pod wpływem ciepła wydzielanego przez stale włączoną lampę UV.



Rys. 3. Zmiany stężenia wewnątrzkomórkowego ATP w próbkach wody w trakcie trwania doświadczenia

Fig. 3. Changes in the intracellular concentration of ATP in the samples of water during the experiment



Rys. 4. Zmiany stężenia wolnego ATP w próbkach wody w trakcie trwania doświadczenia

Fig. 4. Changes in the concentration of free ATP in water samples during the experiment

W końcowej fazie doświadczenia oznaczono zawartość w wodzie adenozynotrifosforanu, który jako uniwersalny przenośnik energii w organizmach żywych jest uznawany za wskaźnik aktywności żywej biomasy. Stężenie wewnątrzkomórkowego ATP w wodzie filtrowanej było wyższe niż w próbkach wody z instalacji wodociągowej, potwierdzając istnienie znacznej biomasy bakteryjnej w wodzie filtrowanej (rys. 3). Stężenie wolnego ATP w wodzie filtrowanej przewyższało ponad 5-krotnie zawartość tego nukleotydu w wodzie z instalacji wodociągowej (rys. 4). Wzmożone uwalnianie ATP z komórek mikroorganizmów może następować w wyniku ich rozpadu pod wpływem bakteriobójczego działania promieniowania ultrafioletowego, jednak pozostałe uwolnione składniki biomasy przyspieszają dodatkowo wzrost kolejnych mikroorganizmów podczas stagnacji wody wewnątrz baterii i giętkiego przewodu pozostających poza wpływem lampy UV.

Wnioski

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają wpływ stagnacji wody na jej jakość mikrobiologiczną oraz znaczenie wyboru właściwego sposobu jej dezynfekcji.

1. Kilkunastogodzinna stagnacja wody w instalacji wodociągowej powoduje znaczny przyrost stężenia bakterii heterotroficznych w końcowym odcinku przewodów oraz w baterii.
2. Stężenie chloru wolnego w wodzie stagnującej w końcówce przewodów zmniejsza się nawet do wartości $0,03 \text{ mg/dm}^3$, uniemożliwiając skuteczne hamowanie wzrostu mikroorganizmów.
3. Liczebność bakterii zmniejszała się w kolejnych próbkach wody wraz ze wzrostem objętości spuszczonej wody.
4. W wyniku dodatkowej filtracji woda zawierała znacznie niższe stężenia chloru i żelaza, natomiast nieznacznie wyższe stężenie fosforanów w porównaniu do wody pochodzącej bezpośrednio z instalacji wodociągowej.
5. W czasie trwania eksperymentu doszło do znacznego wzrostu liczebności bakterii heterotroficznych oraz ich aktywności wyrażonej pośrednio poprzez stężenie ATP w wodzie filtrowanej.
6. Pogorszenie jakości mikrobiologicznej wody filtrowanej jest prawdopodobnie wynikiem niskich stężeń chloru jako czynnika dezynfekującego w wodzie stagnującej w baterii i końcowych przewodach oraz wysokiej temperatury wody (ponad 40°C) podgrzewanej podczas zastoju w zestawie filtrów w wyniku pracy ciągłej lampy UV.
7. W warunkach nieregularnego poboru wody i długich okresów stagnacji stosowanie zestawu filtrów wraz z dezynfekcją UV okazało się nieskutecznym sposobem dbałości o jakość wody.

Literatura

- [1] De Carvalho CCC. Biofilms: recent developments on an old battle. *Recent Pat Biotechnol.* 2007;1:49-57. DOI: 10.2174/187220807779813965.
- [2] Norwood DE, Gilmour A. The growth and resistance to sodium hypochlorite of *Listeria monocytogenes* in a steady-state multispecies biofilm. *J Appl Microbiol.* 2000;88(3):512-520. DOI: 10.1046/j.1365-2672.2000.00990.x.
- [3] Zamajski R. Zastosowanie techniki UV do dezynfekcji wody. *Ochr Środ.* 1995;4(59):53-54.

- [4] Wang X, Hu X, Wang H, Hu Ch. Synergistic effect of the sequential use of UV irradiation and chlorine to disinfect reclaimed water. *Water Res.* 2012;46:1225-1232. DOI: 10.1016/j.watres.2011.12.027.
- [5] Lehtola MJ, Laxander M, Miettinen IT, Hirvonen A, Vartiainen T, Martkainen PJ. Estimates of microbial quality and concentration of copper in distributed drinking water are highly dependent on sampling strategy. *Int J Hyg Environ Health.* 2007;210:725-732. DOI:10.1016/j.ijheh.2006.11.011.
- [6] Lautenschlager K, Boon N, Wang Y, Egli T, Hammes F. Overnight stagnation of drinking water in household taps induces microbial growth and changes in community composition. *Water Res.* 2010;44:4868-4877. DOI: 10.1016/j.watres.2010.07.032.
- [7] Rożej A, Aftyka A. Zmiany jakości mikrobiologicznej wody podczas stagnacji w instalacji wodociągowej budynku użyteczności publicznej. *Gaz Woda Techn Sanit.* 2013;8:312-316. https://www.researchgate.net/publication/258894463_Zmiany_jakosci_mikrobiologicznej_wody_podczas_stagnacji_w_instalacji_wodociagowej_budynku_uzytecznosci_publicznej.
- [8] Siebel E, Wang Y, Egli T, Hammes F. Correlations between total cell concentration, total adenosine tri-phosphate concentration and heterotrophic plate counts during microbial monitoring of drinking water. *Drink Water Eng Sci.* 2008;1:1-6. DOI: 10.5194/dwesd-1-71-2008.
- [9] http://www.mpwik.lublin.pl/index.php?option=site&id=5&sid=24/Produkcja/parametry_wody_II_kw_2014.pdf.
- [10] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (DzU 2007, Nr 61, poz. 417 z późn. zm.) <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20070610417>.

THE QUALITY OF DRINKING WATER AFTER APPLICATION OF A THREE-STAGE HOME WATER FILTER AND UVC RADIATION

Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: The influence of three-stage home water filter consisting of polypropylene (PP), activated carbon and ion exchange filters as well as UV-C lamp on a drinking water quality was studied. Experiment was conducted for 70 days in a public building. After night stagnation the water samples were taken directly from water installation and after additional treatment. In both treatments the four consecutive samples of 500 cm³ volume (0.5; 1; 1.5; 2) were sampled immediately after opening the flow and the one sample after 10 dm³ of flushing. Temperature, concentration of free and total chlorine, some inorganic components, free and total adenosine tri-phosphate (ATP) as well as heterotrophic plate count (HPC) were measured immediately. Microbial quality of drinking water treated by battery filters and UV-C radiation has been improved only in first days of the system operation. With time the lack of disinfecting agent, the high temperature exceeding 40°C as the result of continuous operation mode of UV-C lamp and the water stagnation affected the high increase in the HPC and ATP concentration inside a basin mixer.

Keywords: drinking water, disinfection, heterotrophic plate count (HPC), home water filter, adenosine tri-phosphate (ATP), stagnation, UV-C radiation

Milena RUSIN¹ i Janina GOSPODAREK¹

WPŁYW ZWIĄZKÓW ROPOPOCHODNYCH NA ZAWARTOŚĆ WYBRANYCH MAKROELEMENTÓW W ROŚLINACH BOBU (*Vicia faba* L.)

EFFECT OF OIL DERIVATIVES ON THE CONTENT OF SELECTED MACROELEMENTS IN PLANTS OF *Vicia faba* L.

Abstrakt: W dobie silnego rozwoju przemysłu, motoryzacji, rozbudowy szlaków komunikacyjnych i sieci dystrybutorów paliw coraz częściej dochodzi do skażenia środowiska substancjami ropopochodnymi. Związki te, przedostając się do gleby, niszczą jej strukturę, zaburzają gospodarkę powietrzno-wodną, modyfikują właściwości fizykochemiczne, naruszają równowagę biologiczną oraz negatywnie oddziałują na wzrost i rozwój roślin uprawnych. Celem przeprowadzonych badań było określenie oddziaływania benzyny, przepracowanego oleju silnikowego oraz oleju napędowego na zawartość wybranych składników pokarmowych (azotu, fosforu i potasu) w liściach i korzeniach bobu (*Vicia faba* L.). Dodatkowo określono oddziaływanie procesu bioremediacji na wyżej wymienione cechy. Doświadczenie polowe zostało przeprowadzone w 2013 roku na obszarze nieużytków rolnych w Mydlnikach, położonych niedaleko Krakowa. Jest to obszar, który w 2010 roku został sztucznie zanieczyszczony substancjami ropopochodnymi w ilości 6000 mg na kg s.m. gleby. Połowa z obiektów została poddana procesowi bioremediacji. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wszystkie zastosowane substancje ropopochodne przyczyniły się do spadku zawartości azotu w liściach i korzeniach, ale z drugiej strony spowodowały wzrost zawartości potasu i fosforu w liściach roślin. Zastosowanie biopreparatu powodowało najczęściej wzrost zawartości wszystkich analizowanych składników pokarmowych w liściach roślin, z kolei w przypadku korzeni bioremediacja wykazywała zmienne oddziaływanie.

Słowa kluczowe: substancje ropopochodne, bioremediacja, składniki pokarmowe

Intensywny rozwój urbanizacji i mechanizacji jest jedną z głównych przyczyn zanieczyszczenia środowiska produktami ropopochodnymi, które oddziałują niekorzystnie na wszystkie elementy środowiska przyrodniczego [1]. Przedostając się do gleby powodują zaburzenie gospodarki powietrzno-wodnej [2], modyfikują właściwości fizykochemiczne [3], naruszają równowagę biologiczną [4, 5] oraz negatywnie oddziałują na aktywność enzymatyczną gleby [6-8]. Mają także niekorzystny wpływ na wzrost i rozwój roślin [9, 10]. Zanieczyszczenie gleby ropą i substancjami ropopochodnymi może doprowadzić do całkowitego zaniku roślin i wyłączenia gruntów z użytkowania rolniczego na wiele lat [11, 12]. Zmiany składu chemicznego gleb, spowodowane obecnością substancji ropopochodnych, mogą doprowadzić do deficytu wody i tlenu, przyswajalnych form azotu i fosforu [13] oraz innych makro- i mikroelementów, a także mieć wpływ na absorpcję poszczególnych składników pokarmowych przez rośliny i ich zawartość w organach roślinnych [14]. Ponadto w glebie zanieczyszczonej związkami ropopochodnymi następuje rozwój bakterii i grzybów, dla których stanowią one główne źródło energii. Pobierają one wówczas znaczne ilości makroelementów, głównie azotu, co doprowadza do zmniejszenia dostępności tego składnika dla roślin [15].

¹ Katedra Ochrony Środowiska Rolniczego, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, al. A. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków, tel. 12 662 44 00, email: milena_rusin@wp.pl

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

Celem przeprowadzonych badań było określenie następczego wpływu benzyny, przepracowanego oleju silnikowego oraz oleju napędowego na zawartość wybranych składników pokarmowych w liściach i korzeniach bobu.

Materiał i metody

Materiał roślinny wykorzystany do analizy pochodził z obszaru Stacji Doświadczalnej Uniwersytetu Rolniczego w Mydlnikach, znajdujących się niedaleko Krakowa. W 2010 roku gleba umieszczona w specjalnych kontenerach o pojemności 1 m³ została sztucznie zanieczyszczona benzyną, przepracowanym olejem silnikowym i olejem napędowym w ilości 6000 mg substancji ropopochodnej na 1 kg s.m. gleby, a następnie połowa z kontenerów została poddana procesowi bioremediacji przy użyciu preparatu, zawierającego w swym składzie wyselekcjonowane organizmy prokariotyczne. Kontrolę stanowiła gleba umieszczona w takich samych kontenerach, ale niezanieczyszczona. Doświadczenie zostało założone w czterech powtórzeniach. Dokładny opis doświadczenia przedstawiono we wcześniejszej publikacji [16].

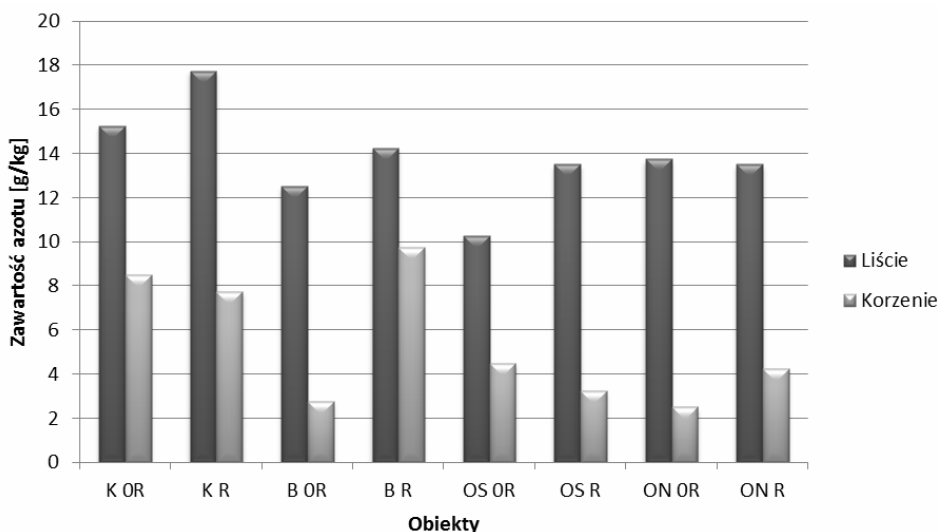
Przez kolejne lata, aż do 2013 roku, gleba w kontenerach była pozostawiona bez ingerencji. Nasiona bobu odmiany Windsor Białe zostały wysiane na początku kwietnia 2013 roku, a liście i korzenie przeznaczone do analiz pobrano w lipcu. Próbkę roślin zostały dokładnie rozdrobnione, wysuszone i zmielone, a następnie oznaczano w nich zawartość azotu, fosforu i potasu po mineralizacji na sucho w piecu muflowym (500°C przez 3 godziny) i roztworzeniu popiołu w kwasie azotowym(V) (1:2). Próbkę materiału roślinnego przeznaczoną do mineralizacji stanowiła średnią próbę z wszystkich czterech powtórzeń. Wybrane składniki pokarmowe zostały oznaczone z użyciem spektrofotometru Spectroquant Pharo 300. Urządzenie to umożliwia szybkie ilościowe oznaczenie mikro- i makroelementów w szerokim zakresie stężeń, dzięki możliwości stosowania gotowych testów analitycznych. W doświadczeniu wykorzystano kuwetowe testy zawartości azotu ogólnego, potasu i fosforanów firmy Merck. Oznaczenie spektrofotometryczne polegało na pomiarze absorpcji promieniowania widzialnego i w bliskim nadfiolecie barwnych związków, w które przeprowadza się oznaczane substancje.

Wyniki i dyskusja

Zawartość makro- i mikroelementów w roślinach zależy od wielu czynników. Do najważniejszych z nich zalicza się: gatunek rośliny, a także warunki klimatyczne i glebowe, w których roślina rośnie i rozwija się. Jakikolwiek zmiany w tym środowisku, spowodowane przez różne czynniki, mogą przyczynić się do zmiany zawartości składników pokarmowych w organach roślinnych [17]. W przeprowadzonym doświadczeniu czynnikiem takim było skażenie gleby substancjami ropopochodnymi, które doprowadziło do zmiany zawartości azotu, fosforu i potasu zarówno w liściach, jak i korzeniach roślin bobu, rosnących w warunkach zanieczyszczonych.

Zawartość azotu w liściach roślin mieściła się w granicach 10,25-17,75 g/kg suchej masy, z kolei w korzeniach 2,50-9,75 g/kg suchej masy (rys. 1). Wszystkie zastosowane substancje ropopochodne przyczyniły się do zmniejszenia zawartości azotu zarówno w liściach, jak i korzeniach roślin. Najbardziej niekorzystnie na analizowaną cechę w przypadku liści oddziaływał olej silnikowy, z kolei w przypadku korzeni olej napędowy,

który spowodował prawie trzykrotne obniżenie zawartości azotu w porównaniu do obiektu kontrolnego. Zastosowany proces bioremediacji we wszystkich obiektach, z wyjątkiem zanieczyszczonego olejem napędowym, przyczynił się do zwiększenia zawartości azotu w liściach roślin, co najbardziej widoczne jest w obiekcie zanieczyszczonym olejem silnikowym, w którym użycie biopreparatu doprowadziło do zwiększenia zawartości tego makroskładnika o blisko 4 g na 1 kg suchej masy liści. W przypadku korzeni korzystne działanie procesu bioremediacji odnotowano w obiekcie zanieczyszczonym benzyną, gdzie zawartość azotu zwiększyła się niemal trzykrotnie, oraz w obiekcie zanieczyszczonym olejem napędowym.



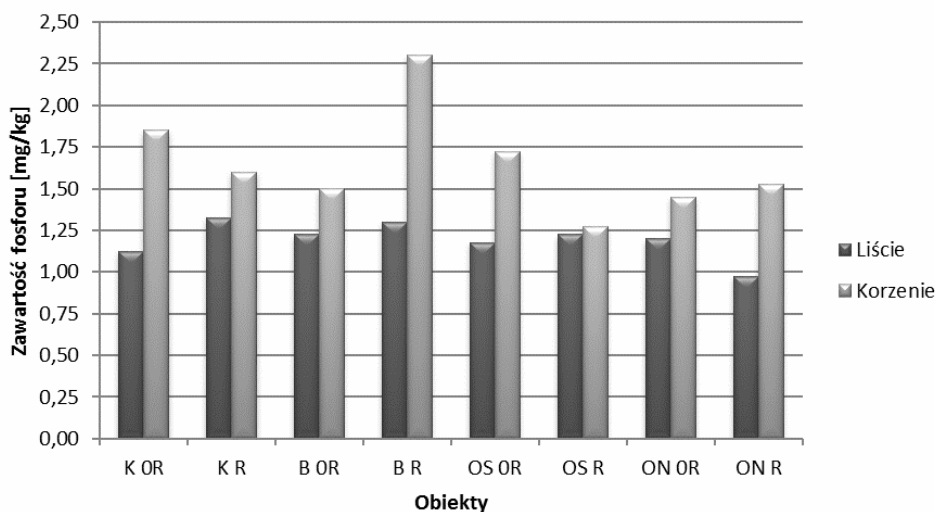
Rys. 1. Wpływ związków ropopochodnych na zawartość azotu w liściach i korzeniach roślin

Fig. 1. Effect of oil derivatives on the nitrogen content in the leaves and roots of plants

Zawartość fosforu we wszystkich obiektach była wyższa w korzeniach niż w liściach roślin bobu (rys. 2). Podobnie jak w poprzednim analizowanym przypadku, wszystkie zastosowane związki spowodowały obniżenie zawartości fosforu w korzeniach bobu, jednak tylko olej napędowy doprowadził do spadku zawartości tego pierwiastka w liściach roślin. W przypadku liści odnotowano niewielkie, lecz korzystne oddziaływanie biopreparatu w obiekcie kontrolnym, zanieczyszczonym benzyną i olejem silnikowym oraz negatywne w obiekcie zanieczyszczonym olejem napędowym. Zastosowana bioremediacja doprowadziła do wzrostu zawartości fosforu w korzeniach roślin rosnących na glebie zanieczyszczonej benzyną i olejem napędowym, z kolei do spadku - w obiekcie kontrolnym i zanieczyszczonym olejem silnikowym.

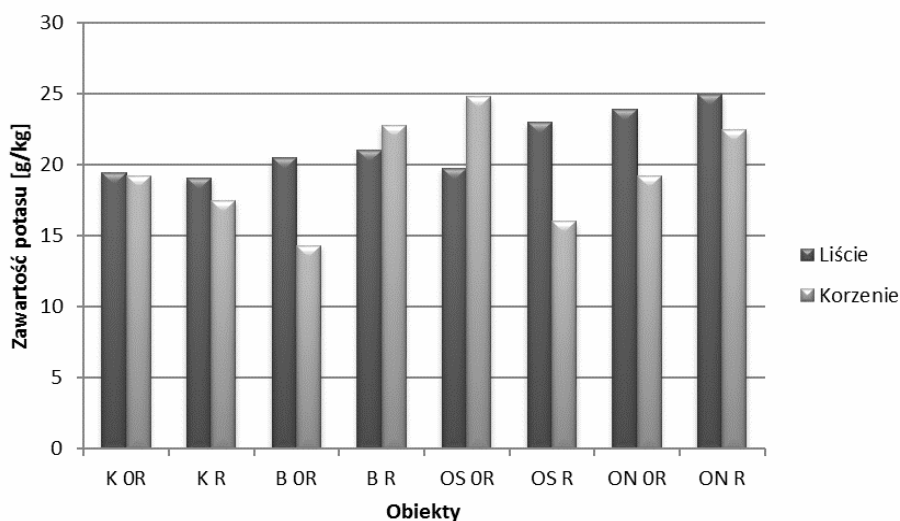
Wszystkie zastosowane polutanty spowodowały wzrost zawartości potasu w liściach roślin (rys. 3). Największe różnice w odniesieniu do kontroli odnotowano w obiekcie zanieczyszczonym olejem napędowym, w którym zawartość analizowanego składnika wzrosła o prawie 5 g na 1 kg suchej masy liści. Benzyna i olej napędowy przyczyniły się do zmniejszenia zawartości potasu w korzeniach, z kolei olej silnikowy do jej wzrostu.

Zastosowany biopreparat we wszystkich obiektach z wyjątkiem kontrolnego spowodował zwiększenie zawartości potasu w liściach roślin. W odniesieniu do korzeni wykazywał takie samo oddziaływanie jak w przypadku fosforu.



Rys. 2. Wpływ związków ropopochodnych na zawartość fosforu w liściach i korzeniach roślin

Fig. 2. Effect of oil derivatives on the phosphorus content in the leaves and roots of plants



Rys. 3. Wpływ związków ropopochodnych na zawartość potasu w liściach i korzeniach roślin

Fig. 3. Effect of oil derivatives on the potassium content in the leaves and roots of plants

Wyszkowski i Wyszkowska [18] wykazali w swych badaniach, że olej napędowy i benzyna przyczyniają się do zmniejszenia zawartości azotu w roślinach, co pokrywa się z wynikami niniejszego doświadczenia. Autorzy podkreślili także, że intensywność oddziaływania związków ropopochodnych w dużej mierze zależy od ich rodzaju, dawki, a także od gatunku testowanej rośliny. Ci sami autorzy na podstawie innego eksperymentu stwierdzili, że olej napędowy w dawce 9 g/kg suchej masy gleby przyczynia się do ponad 2-krotnego obniżenia zawartości azotu, ale także do niewielkiego wzrostu zawartości fosforu w nadziemnych częściach owsa zwyczajnego [17]. W tych samych badaniach wykazano, że olej napędowy w dawce 6 g/kg suchej masy gleby powoduje wzrost zawartości potasu w roślinach, jednak w wyższych dawkach doprowadza do silnego obniżenia zawartości tego makroskładnika. Autorzy zaznaczają także, że dodatek azotu do gleby zanieczyszczonej przyczynia się do wzrostu zawartości magnezu i wapnia w roślinach, jednak z drugiej strony także do spadku zawartości potasu i fosforu.

Wyszkowski i in. [14] wykazali, że dawka oleju napędowego wyższa niż 6 g/kg suchej masy gleby przyczynia się do niemal trzykrotnego obniżenia azotu w nadziemnych częściach łubinu żółtego i tylko do niewielkiego spadku zawartości tego pierwiastka w korzeniach. W niniejszym doświadczeniu substancja ta przyczyniła się do większego obniżenia zawartości azotu w korzeniach bobu niż w liściach. Rozbieżności wynikają prawdopodobnie z innego gatunku rośliny użytego w obu eksperymentach. Należy także podkreślić, że zanieczyszczenie gleby w niniejszym eksperymencie zostało przeprowadzone trzy lata wcześniej, podczas gdy w badaniach Wyszkowskiego i in. miało to miejsce jedynie 18 dni przed wysiewem roślin. Zależności między zawartością potasu i fosforu w obu eksperymentach kształtowały się podobnie.

Wnioski

1. Wszystkie zastosowane związki ropopochodne przyczyniły się do spadku zawartości azotu zarówno w liściach, jak i korzeniach bobu.
2. Zanieczyszczenie gleby benzyną, olejem silnikowym i olejem napędowym przyczyniło się do spadku zawartości fosforu w korzeniach rośliny testowej, lecz tylko olej napędowy doprowadził do spadku zawartości tego składnika w liściach roślin.
3. Benzyna spowodowała spadek zawartości potasu w korzeniach roślin, z kolei olej silnikowy jego wzrost, jednak wszystkie zastosowane związki przyczyniły się do zwiększenia zawartości tego pierwiastka w liściach roślin.
4. Zastosowana bioremediacja najczęściej przyczyniała się do zwiększenia zawartości wszystkich analizowanych makroelementów w liściach roślin, z kolei w przypadku korzeni wykazywała zmienne oddziaływanie, zależne od zastosowanej substancji i rodzaju składnika pokarmowego.

Podziękowania

Projekt realizowany w ramach dotacji celowej na prowadzenie badań naukowych lub prac rozwojowych oraz zadań z nimi związanych, służących rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich UR finansowanych w trybie konkursowym w 2014 roku. Nr tematu 5455.

Literatura

- [1] Chi YF, Krishnamurthy M. Enzymes for enhancing bioremediation of petroleum-contaminated soils. A brief review. *Air Waste Manage Assoc.* 1995;45:453-460. DOI: 10.1080/10473289.1995.10467375.
- [2] Iturbe R, Flores C, Castro A, Torres LG. Sub-soil contamination due to oil spills in zones surrounding oil pipeline-pump stations and oil pipeline right-of-ways in Southwest-Mexico. *Environ Monit Assess.* 2007;133(1-3):387-398. DOI: 10.1007/s10661-006-9593-y.
- [3] Caravaca F, Rodán A. Assessing changes in physical and biological properties in soil contaminated by oil sludges under semiarid Mediterranean conditions. *Geoderma.* 2003;117:53-61. DOI: 10.1016/s0016-7061(03)00118-6.
- [4] Bundy JG, Panton GI, Campbell CD. Microbial communities in different soil types do not converge after diesel contamination. *J Appl Microbiol.* 2002;92(2):276-288. DOI: 10.1046/j.1365-2672.2002.01528.x.
- [5] Baran S, Bielińska EJ, Oleszczuk P. Enzymatic activity in an airfield soil polluted with polycyclic aromatic hydrocarbons. *Geoderma.* 2004;118(3-4):221-232. DOI: 10.1016/s0016-7061(03)00205-2.
- [6] Kucharski J, Jastrzębska E. Effect of heating oil on the activity of soil enzymes and the yield of yellow lupine. *Plant Soil Environ.* 2006;52(5):220-226. <http://www.agriculturejournals.cz/publicFiles/50724.pdf>.
- [7] Wyszowska J, Kucharski M, Kucharski J. Application of the activity of soil enzymes in the evaluation of soil contamination by diesel oil. *Polish J Environ Stud.* 2006;15(3):499-504. <http://www.pjoes.com/pdf/15.3/501-506.pdf>.
- [8] Wyszowska J, Kucharski J, Waldowska A. The influence of diesel oil contamination on soil enzymes activity. *Rostl Vyr.* 2002;48(2):58-62. http://www.cazv.cz/2003/2002/rv2_02/Wyszowska2.pdf.
- [9] Liste H, Felgentreu D. Crop growth, culturable bacteria and degradation of petrol hydrocarbons (PHCs) in a long-term contaminated field soil. *Appl Soil Ecol.* 2006;31:43-52. DOI: 10.1016/j.apsoil.2005.04.006.
- [10] Małuszyński MJ, Małuszyńska I. Odporność wybranych gatunków roślin na zanieczyszczenie gleby przetworzonym olejem silnikowym. *Inż Ekolog.* 2009;21:40-47. <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-article-BPW9-0012-0019>.
- [11] Ogboghodo IA, Erebor EB, Osemwota IO, Isitekhale HH. The effects of application of poultry manure to crude oil polluted soils on maize (*Zea mays*) growth and soil properties. *Environ Monit Assess.* 2004;96(1-3):153-161. DOI: 10.1023/b:emas.0000031724.22352.af.
- [12] Ogboghodo IA, Iruaga EK, Osemwota IO, Chokor JU. An assessment of the effect of crude oil pollution on soil properties, germination and growth of maize (*Zea mays*) using two crude types - Forcados Light and Escravos Light. *Environ Monit Assess.* 2004;96(1-3):143-152. DOI: 10.1023/b:emas.0000031723.62736.24.
- [13] Obire O, Nwabuea O. Effects of refined petroleum hydrocarbon on soil physico-chemical and bacteriological characteristics. *JASEM.* 2002;6(1):39-44. DOI: 10.4314/jasem.v6i1.17193.
- [14] Wyszowski M, Wyszowska J, Ziółkowska A. Effect of soil contamination with diesel oil on yellow lupine yield and macroelements content. *Plant Soil Environ.* 2004;50(5):218-226. <http://www.agriculturejournals.cz/publicFiles/52751.pdf>.
- [15] Margesin R, Schinner R. Laboratory bioremediation experiments with soil from a diesel-oil contaminated site - significant role of cold-adapted microorganisms and fertilizers. *J Chem Tech Biotechnol.* 1997;70:92-98. DOI: 10.1002/(sici)1097-4660(199709)70:1<92::aid-jctb683>3.0.co;2-m.
- [16] Gospodarek J, Kołoczek H, Pietryszak P, Rusin M. Effect of bioremediation of oil derivatives in soil on *Pterostichus* sp. (Coleoptera, Carabidae) occurrence. *Ecol Chem Eng A.* 2013;20(4-5):545-554. DOI: 10.2428/ecea.2013.20(04)051.
- [17] Wyszowski M, Wyszowska J. Effect of enzymatic activity of diesel oil contaminated soil on the chemical composition of oat (*Avena sativa* L.) and maize (*Zea mays* L.). *Plant Soil Environ.* 2005;51(8):360-367. <http://www.agriculturejournals.cz/publicFiles/50994.pdf>.
- [18] Wyszowski M, Ziółkowska A. Effect of compost, bentonite and calcium oxide on content of some macroelements in plants from soil contaminated by petrol and diesel oil. *J Elementol.* 2009;14(2):405-418. DOI: 10.5601/jelem.2009.14.2.21.

EFFECT OF OIL DERIVATIVES ON THE CONTENT OF SELECTED MACROELEMENTS IN PLANTS OF *Vicia faba* L.

Department of Agricultural Environment Protection, University of Agriculture, Kraków

Abstract: In the era of fast growth of industry, automotive, transport routes and the development of a network of fuel distributors environmental contamination with oil derivatives is more frequent. These compounds getting into the soil destroy its structure, cause air-water management disruption, modify the physico-chemical properties, affect the biological balance and have a negative impact on the growth and development of crops. The aim of this study was to determine the effect of petrol, engine oil and diesel oil on the content of selected nutrients (nitrogen, phosphorus and potassium) in the leaves and roots of broad bean (*Vicia faba* L.). In addition, the effect of bioremediation in the above-mentioned characteristics was determined. The field experiment was carried out in the wastelands in Mydlniki, near Krakow in 2013. It is the area that was artificially contaminated with oil derivatives in amount of 6000 mg/kg of dry soil in 2010. Half of the objects have undergone a process of bioremediation. The results of the experiment showed that all used oil derivatives contributed to the decrease of nitrogen content in the leaves and roots, but on the other hand, caused an increase of potassium and phosphorus content in the leaves of plants. The use of biopreparation most often caused an increase in the content of all analyzed nutrients in the leaves of plants while in the case of roots bioremediation showed a variable effect.

Keywords: oil derivatives, bioremediation, nutrients

Michał RYBAK¹, Tomasz JONIAK¹ i Tadeusz SOBCZYŃSKI²

MONITORING ZANIECZYSZCZENIA AZOTEM I FOSFOREM BEZODPŁYWOWEGO JEZIORA PO ODCIĘCIU DOPŁYWU ŚCIEKÓW

THE MONITORING OF NITROGEN AND PHOSPHORUS CONTENT IN WITHOUT-FLOW LAKE AFTER ELIMINATION OF WASTEWATER INFLOW

Abstrakt: Przedstawiono wyniki badań koncentracji związków azotu i fosforu w jeziorze bezodpływowym, dokumentujące zmiany jakościowe po odcięciu dopływu ścieków. Uwzględniono zmiany, jakie nastąpiły w zbiorniku po pierwszej fazie rekultywacji (chemiczne strącanie fosforanów, biomanipulacja i natlenianie hypolimnionu). Obniżanie się poziomu wody jeziora zasilanego z poziomu wodonośnego wielkopolskiej doliny kopalnej spowodowało ustanie odpływu powierzchniowego. Redukcja wielkości zasilania przez wody podziemne w ciągu kilkudziesięciu lat spowodowała zmniejszenie powierzchni jeziora o ponad 3 ha, a głębokości średniej o 1 m. Jezioro było przez ponad 40 lat odbiornikiem ścieków bytowych z pobliskiego sanatorium. Eliminacja dopływu ścieków w końcu lat 80. XX wieku nie spowodowała oczekiwanej poprawy stanu jakościowego wód jeziora, lecz intensyfikację eutrofizacji. Cechą jeziora były obfite zakwity fitoplanktonu i wyczerpanie tlenu od głębokości 5-6 m. Analiza przyczyn pogarszającego się stanu jeziora oparta m.in. na gradientach głębokościowych form azotu i fosforanów rozpuszczonych wykazała znaczącą rolę wtórnego zasilania wewnętrznego z osadów dennych. Wydzielanie fosforanów z osadów dennych było stymulowane przez warunki silnie redukujące. W wyniku rekultywacji nastąpił wzrost przezroczystości wody, ale warunki tlenowe nie zmieniły się. Znacznie wzrosły stężenia fosforu całkowitego, a azotu zmniejszyły się.

Słowa kluczowe: monitoring jezior, antropopresja, fosforany, azot, zasilanie wewnętrzne

Wprowadzenie

Jezioro Góreckie jako jeden z najcenniejszych obiektów przyrodniczych Wielkopolskiego Parku Narodowego ma interesujące walory krajobrazowe, co czyni z niego niewątpliwie najbardziej znane miejsce w okolicy Poznania. Doceniają to liczni turyści oraz młodzież szkolna, dla której pełni ono również funkcję dydaktyczną. Niestety od wielu lat stan czystości jeziora był zły. Co roku w jeziorze występują masowe zakwity glonów, czyniąc wodę zieloną i zawieszistą, a w odbiorze społecznym po prostu brudną. Dzieje się tak pomimo odcięcia już prawie 20 lat temu wszystkich źródeł zanieczyszczeń i objęcia jeziora ochroną ścisłą.

Teren badań

Jezioro Góreckie położone jest w połodowcowej rynn timerko-budzyńskiej [1], znajdującej się w obrębie niewielkiego mikroregionu Pojezierze Stęszewskie (północno-wschodnia część mezoregionu Pojezierze Poznańskie w podprowincji Pojezierze

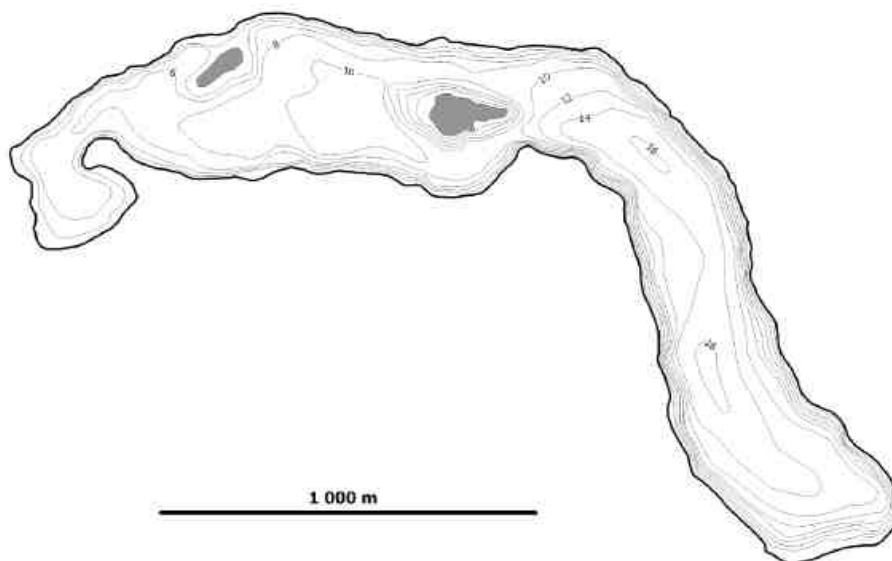
¹ Zakład Ochrony Wód, Instytut Biologii Środowiska, Wydział Biologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Umultowska 89, 61-614 Poznań, tel. 61 829 57 82, email: m.rybak@amu.edu.pl

² Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań, tel. 61 829 16 03, email: sobczyn@amu.edu.pl

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

Południowobałtyckie). Obszar ten cechuje bardzo bogata i urozmaicona rzeźba terenu charakterystyczna dla krajobrazu młodoglacjalnego [2].

Jezioro reprezentuje typ abiotyczny 2a - jezioro o wysokiej zawartości wapnia, o małym wpływie zlewni, stratyfikowane. Jest to typowy zbiornik rynnowo-morenowy o podłużnym kształcie, zakrzywiony w połowie długości (rys. 1). Powierzchnia lustra wody wynosi 101,63 ha, głębokość średnia 8,5 m, głębokość maksymalna 16,6 m [3]. Długość jeziora to około 3000 m przy szerokości średniej około 350 m. Linia brzegowa jest słabo rozwinięta i liczy 8300 m. Jezioro jest prawie w całości otoczone przez wysokie zalesione brzegi, a tylko w północno-zachodniej części rozlewa się wśród terenów płaskich użytkowanych rolniczo. Zasilane jest głównie przez źródła, posiada odpływ do Jeziora Łódzko-Dymaczewskiego, który od wielu lat jest niedrożny z powodu niskiego stanu wody.



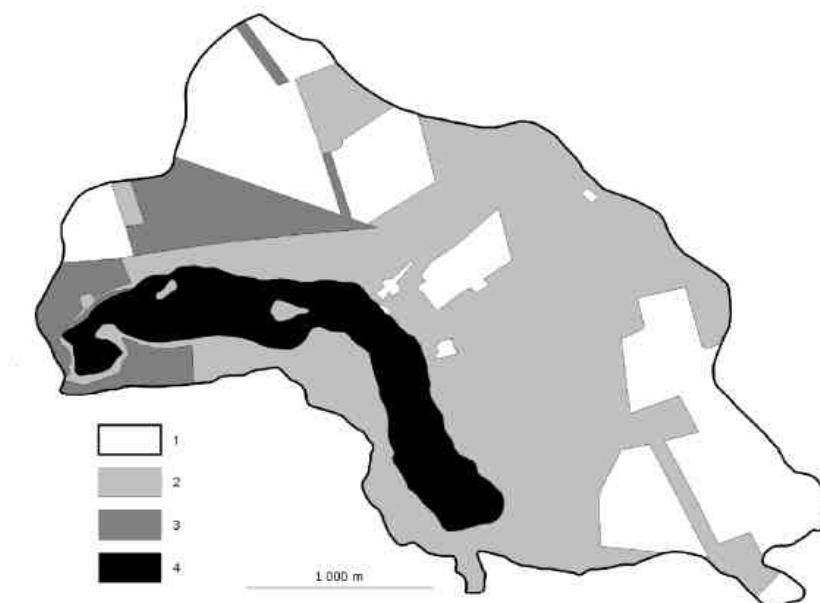
Rys. 1. Mapa batymetryczna Jeziora Góreckiego [4]

Fig. 1. Bathymetric map of Goreckie Lake [4]

Naturalna płycizna biegnąca w poprzek jeziora na wysokości Wyspy Zamkowej dzieli je na dwa baseny: południowy i północno-zachodni. Basen południowy charakteryzuje się stromo opadającymi stokami misy jeziornej i większą głębokością, która na prawie 1/3 jego obszaru waha się w granicach 10-15 m. Znajduje się tu głęboczek. Basen północno-zachodni jest znacznie płytszy - średnia głębokość zawiera się między 5 a 10 m, a maksymalna wynosi 12 m [1].

Powierzchnia zlewni to 671 ha (rozciągnięcie w kierunku wschodnim oraz północno-wschodnim) (rys. 2). W zlewni występuje niewielka przewaga lasów (52,0%) nad terenami rolniczymi (47,7%) i zabudowanymi (0,3%). Obecnie w obrębie zlewni brak jest punktowych źródeł zanieczyszczeń, lecz nadal zagrożeniem są źródła przestrzenne,

zwłaszcza spływ powierzchniowy z upraw rolniczych i dopływ zanieczyszczeń porolniczych z wodami gruntowymi [4]. Według danych z 2001 roku, obciążenie azotem w przeliczeniu na jednostkę powierzchni jeziora wynosiło $9,5 \text{ g/m}^2\cdot\text{rok}$, a fosforem $0,36 \text{ g/m}^2\cdot\text{rok}$ [1].



Rys. 2. Struktura zlewni jeziora (1 - pola uprawne, 2 - obszary leśne, 3 - młode lasy, 4 - jezioro) [3]

Fig. 2. Structure of land use the lake catchment area (1 - farmland, 2 - forest, 2 - young forest, 4 - lake) [3]

Do końca lat 80. XX wieku do jeziora dopływały ścieki socjalno-bytowe z sanatorium położonego w Jeziorach. W celu ochrony jeziora jego północna część została włączona do rezerwatu ścisłego. W jeziorze wprowadzono zakaz kąpieli i wędkowania. Jezioro jest zasilane przez wody podziemne poziomu wodonośnego międzyglinowego górnego i z wielkopolskiej doliny kopalnej. Istotny jest też wpływ zasilania powierzchniowego z powodu braku stałych cieków [3].

Rekultywacja jeziora

W celu odnowy stanu jeziora w 2010 roku przeprowadzono rekultywację przy zastosowaniu: a) natleniania wód hypolimnionu przez aerator wiatrowy bez burzenia stratyfikacji; przy optymalnym wietrze może wprowadzić do hypolimnionu do 12 kg tlenu na dobę [5], co w świetle wiedzy o rozległości strefy beztlenowej jest wysoce niewystarczające; b) strącania fosforanów przy użyciu koagulantu żelazowego (siarczan żelaza III, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, nazwa handlowa PIX) (rys. 3); c) biomanipulacji polegającej na selektywnych odłowach ryb z gatunku *Rutilus rutilus* L. i *Perca fluviatilis* L.



Rys. 3. Rekultywacja chemiczna Jeziora Góreckiego - maj 2010 r. (fot. T. Joniak)

Fig. 3. Chemical recultivation of Goreckie Lake - May 2010 (photo T. Joniak)

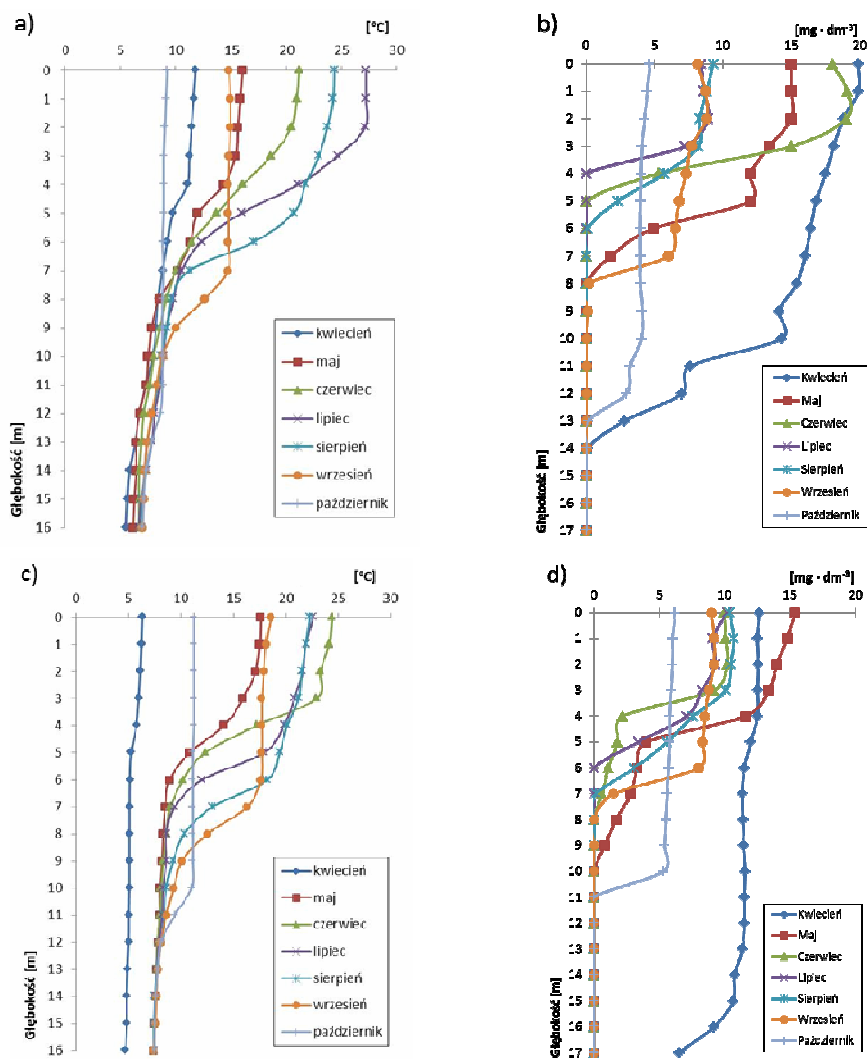
Metody badań

Badania obejmowały analizę stężeń związków azotu i fosforu oraz przezroczystości wód w latach 2010 i 2011. Pomiary terenowe i pobór próbek wody prowadzono co miesiąc od kwietnia do października w najgłębszym miejscu w pelagialu płosa południowego. Pomiary terenowe obejmowały profil termiczno-tlenowy od powierzchni do dna (miernik wieloparametrowy WTW) i przezroczystość za pomocą krążka Secchiego.

Próbki wody do analiz laboratoryjnych pobierano w przekroju pionowym zbiornika co 2 m od powierzchni do dna, przy użyciu elektrycznej pompki głębinowej (Eijkelkamp) do pojemników z tworzywa sztucznego o pojemności 5 l. Rozdział próbek i konserwacja stosownie do parametru przeprowadzane były w terenie. Laboratoryjnie oznaczano azot azotanowy (N_{NO_3}), amoniakalny (N_{NH_4}), organiczny (N_{org}) i ogólny (TN) oraz fosfor całkowity (TP) i fosforany, stosując metody odpowiednie do wód powierzchniowych słodkich [6, 7]. Analizę statystyczną wykonano w programie Statistica 8.0.

Wyniki badań i dyskusja

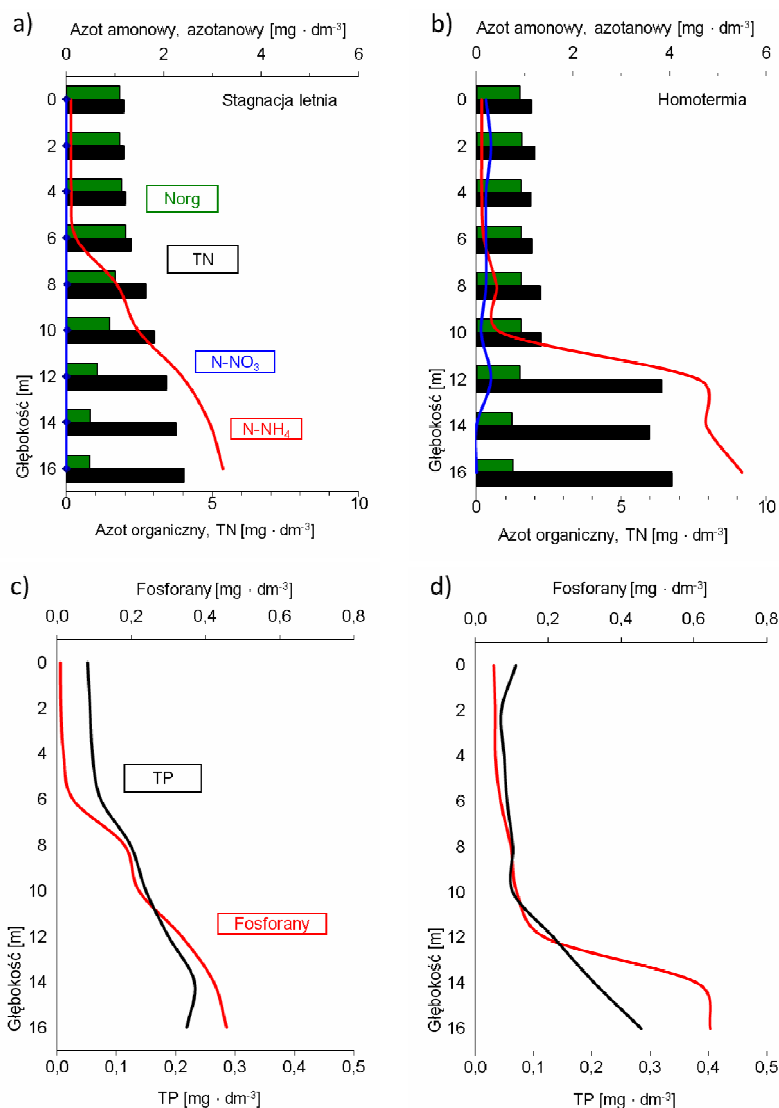
Warunki termiczne wód w obu latach były zbliżone. Stratyfikacja termiczna w pełni wykształcała się w maju z epilimnionem sięgającym maksymalnie 7 m głębokości (wrzesień). Metalimnion w okresie zmieniał zasięg od 2 m w maju do 5 m w ciągu lata. Gradient temperatury sięgał $6,0^{\circ}\text{C}/\text{m}$. W październiku następowała homotermia wód (rys. 4). Warunki tlenowe w sezonie wegetacyjnym były bardzo dobre tylko w epilimnionie. Metalimnion był odtleniony w około 1/3, a hypolimnion całkowicie. Stan utrzymywania się w jeziorze strefy wód permanentnie odtlenionych datowany jest od połowy lat 70. ubiegłego wieku [8]. Deficyty tlenu były na tyle duże, że nawet w okresach homotermii w wodach przydennych nie zawsze następowała poprawa natlenienia.



Rys. 4. Miesięczne gradienty temperatury i tlenu w 2010 i 2011 roku; a) temperatura 2010; b) tlen 2010; c) temperatura 2011; d) tlen 2011

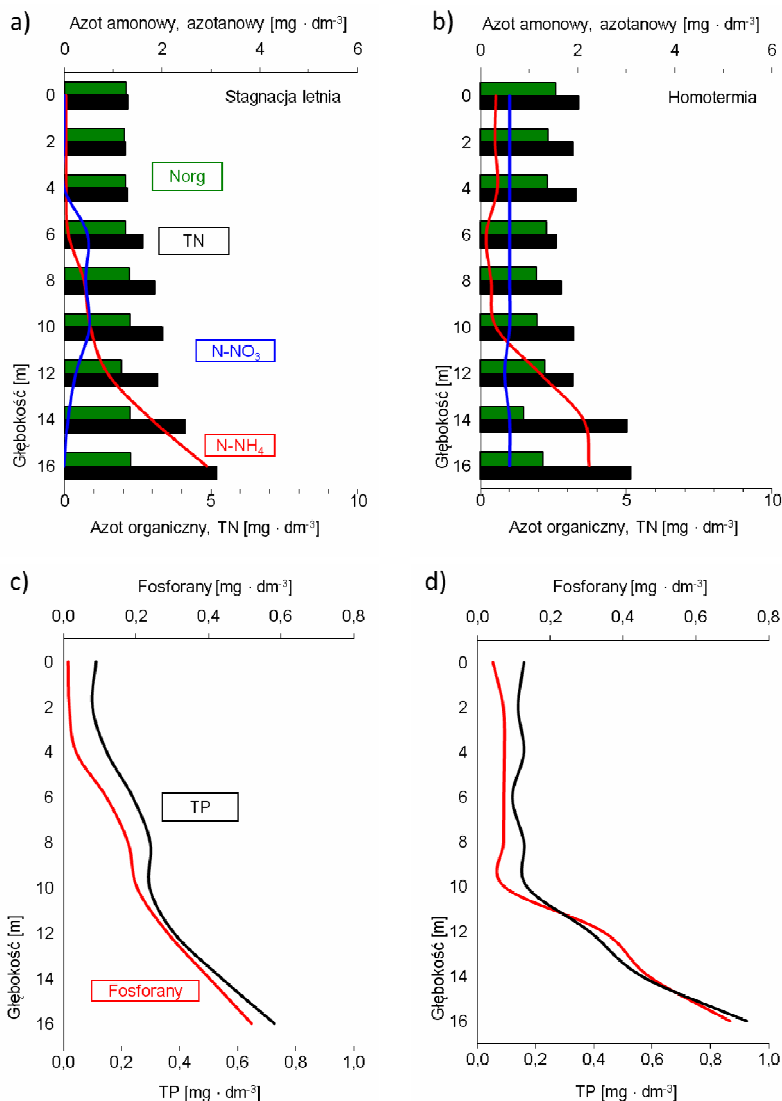
Fig. 4. Monthly gradients of temperature and oxygen in 2010 and 2011; a) temperature 2010; b) oxygen 2010; c) temperature 2011; d) oxygen 2011

Z porównania zasięgu wód odtlonych wynika, że w 2010 roku był on większy. Deficyty tlenu zużywanego na utlenianie materii organicznej były i są poważnym problemem zbiornika. Skalę niekorzystnych zjawisk obrazuje zasięg wód dobrze natlenionych. W pierwszym roku badań w kwietniu odnotowano natlenienie jeziora do dna, ale już w czerwcu miąższość wód dobrze natlenionych wynosiła tylko 4 m, a w lipcu 3 m.



Rys. 5. Gradienty nutrientów w przekroju pionowym jeziora w okresie stagnacji letniej i homotermii w 2010 roku. a) formy azotu w okresie stagnacji letniej; b) formy azotu w okresie homotermii; c) fosforany i fosfor całkowity w okresie stagnacji letniej; d) fosforany i fosfor całkowity w okresie homotermii. Skróty: N_{org} - azot organiczny; TN - azot ogólny; $N\text{-NO}_3$ - azot azotanowy; $N\text{-NH}_4$ - azot amonowy; TP - fosfor całkowity

Fig. 5. Vertical gradients of nutrients in the lake during the summer stagnation and homothermy period in 2010. a) nitrogen forms during summer stagnation; b) nitrogen forms during homothermy; c) phosphate and total phosphorus during summer stagnation; d) phosphate and total phosphorus during homothermy. Symbols: N_{org} - organic nitrogen; TN - total nitrogen; $N\text{-NO}_3$ - nitrate nitrogen; $N\text{-NH}_4$ - ammonia nitrogen; TP - total phosphorus



Rys. 6. Gradienty nutrientów w przekroju pionowym jeziora w okresie stagnacji letniej i homotermii w 2010 roku. a) formy azotu w okresie stagnacji letniej; b) formy azotu w okresie homotermii; c) fosforany i fosfor całkowity w okresie stagnacji letniej; d) fosforany i fosfor całkowity w okresie homotermii. Skróty: patrz rys. 5

Fig. 6. Vertical gradients of nutrients in the lake during the summer stagnation and homothermy period in 2010. a) nitrogen forms during summer stagnation; b) nitrogen forms during homothermy; c) phosphate and total phosphorus during summer stagnation; d) phosphate and total phosphorus during homothermy. Symbols: see Fig. 5

Homotermia jesienna powodowała korzystną zmianę, ale z wyłączeniem strefy przydennej (rys. 4). Silny zapach siarkowodoru utrzymywał się od głębokości 12 m od maja do września.

W 2011 roku jeszcze przed rekultywacją warunki tlenowe były lepsze - w kwietniu tlen obecny był w całym jeziorze, osiągając przy dnie stężenie $6,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (rys. 4). Najwyższe stężenia tlenu notowano w epilimnionie w maju. Latem zasięg strefy wód natlenionych był większy niż rok wcześniej. Strefa beztlenowa była płytsza, ale i tak obejmowała część metalimnionu. W okresie homotermii jesiennej strefa wód natlenionych sięgała do 10 m. Zapach siarkowodoru w wodzie notowano przez całe lato od 10 m głębokości, a od 12 m wiosną i jesienią.

Pionowy gradient termiczno-tlenowy wywierał wpływ na rozkład stężeń związków mineralnych. O ile wiosną (homotermia) biologicznie łatwo dostępne azotany i fosforany występowały w całej toni jeziora, o tyle w czasie stagnacji były oznaczane tylko w wodach głębokich, zwłaszcza w warstwie beztlenowej (rys. 5). Kluczowe dla takiego rozkładu stężeń mineralnych form azotu i fosforu było masowe występowanie fitoplanktonu tworzącego masowe zakwity. W takich warunkach dominującą grupą organizmów są sinice, wyjątkowo dobrze rozwijające się w wodach ubogich w azotany [9].

Obecność dużych koncentracji jonów fosforanowych, zwłaszcza amonowych w strefie beztlenowej, a głównie przydennej wskazuje na intensywny biochemiczny rozkład materii organicznej [10]. Azot amonowy był w okresie letnim jedyną mineralną formą azotu występującą w jeziorze. W tym zakresie pozytywnej reakcji ekosystemu jeziora po rekultywacji nie stwierdzono (rys. 6).

Tabela 1

Stan jakościowy Jeziora Góreckiego na podstawie wartości średnich parametrów fizyczno-chemicznych w sezonie wegetacyjnym 2010 i 2011

Table 1

Quality state of the Góreckie Lake based on average values of physical and chemical parameters in the vegetation season of 2010 and 2011

Rok	2010		2011	
Parametr	wartość	klasa	wartość	klasa
Przezroczystość [m]	2,5	I-II	3,2	I-II
Średnie nasycenie tlenem hypolimnionu [%]	0	> II	0	> II
Azot ogólny [mg N/dm^3]	2,0	> II	2,1	> II
Fosfor całkowity [mg P/dm^3]	0,05	I-II	0,11	> II
Stan jeziora	poniżej dobrego		poniżej dobrego	

Długotrwale utrzymujące się w strefie beztlenowej warunki redukujące blokowały nitryfikację amoniaku do azotanów. Efektem była koncentracja przy dnie stężeń sięgających $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ N}_{\text{NH}_4}$. Odtlenienie potęgowało uwalnianie fosforanów z osadów dennych, co obrazował wzrost w gradiencie głębokości wody (rys. 5 i 6). Wyraźne uwarstwienie wykazywał też fosfor całkowity. Choć odnotowana zmienność właściwości chemicznych w słupie wody w okresie stagnacji letniej, a zwłaszcza form fosforu jest typowa dla jezior zeutrofizowanych [11], to dużo wyższe stężenia jonów fosforanowych w strefie przydennej w 2011 roku były również skutkiem rozpadu w warunkach beztlenowych kompleksów żelazowo-fosforanowych. W sytuacji stosowania

w rekultywacji koagulantów żelazowych w jeziorach z beztlenową strefą przydenną redukcja związków żelaza i ponowne uwalnianie fosforanów to podstawowy i jak na razie nierozwiązywalny problem.

W obu latach ocena stanu jakościowego wykazała stan poniżej dobrego (tab. 1). Przed rekultywacją przekroczenia stanu dobrego dotyczyły nasycenia tlenem w hypolimnionie i azotu ogólnego. W następnym roku dosyć zaskakującą i niekorzystną zmianą był ponadnormatywny wzrost koncentracji fosforu, mimo chemicznej inaktywacji fosforanów. O ile dla stanu jakościowego miało to znaczenie, o tyle w wymiarze wielkości różnic nie było istotne. Podobną zmianę odnotowano w pierwszym roku rekultywacji Jeziora Strzeszyńskiego (Joniak, nieopublikowane wyniki) i może być interpretowane jako jeden z efektów zaburzenia homeostazy ekosystemu jeziora po zabiegach rekultywacji chemicznej. Za tą tezę przemawia fakt braku podobnych zmian w Jeziorze Góreckim w latach poprzedzających rekultywację [9]. Niemniej, wyniki badań prowadzone w innych rekultywowanych jeziorach wskazują na duże ryzyko braku efektywności zabiegów w stosunku do fosforanów, jak również azotu ogólnego [12].

Podsumowanie i wnioski

Kolejny okres badań monitoringowych Jeziora Góreckiego uwzględniający pierwsze efekty rekultywacji wykazał szereg zmian w chemizmie wody. Za korzystne uznać należy zmniejszenie koncentracji toksycznego dla organizmów żywych, a zwłaszcza ichtiofauny amoniaku. O istotnych dla jeziora zmianach jakościowych świadczyło pojawienie się azotanów w okresie sezonu wegetacyjnego w metalimnionie, których nie oznaczano wcześniej od przynajmniej kilkunastu lat. Stan ten wskazywał na potencjalnie duże możliwości zmian struktury fitoplanktonu z eliminacją masowych zakwitów toksycznych sinic, które występowały w zbiorniku od wielu lat od wczesnej wiosny do późnej jesieni. Za niekorzystny uznać należy wzrost koncentracji fosforu, a szczególnie łatwo biologicznie przyswajalnych fosforanów. Ich kumulacja w strefie przydennej w okresie stagnacji letniej nie jest bowiem stanem trwałym, gdyż wymieszanie wód w okresie jesiennym (homotermia) powoduje przywracanie ich do toni w całym jeziorze. Przeprowadzenie rekultywacji z użyciem metody chemicznego strącania fosforanów przy zastosowaniu koagulantu żelazowego uznać należy za nietrafione ze względu na nietrwałość chemicznych wiązań żelazowo-fosforanowych w warunkach beztlenowej strefy przydennej. Użycie aeratora wiatrowego daje wprawdzie pewne szanse na zmianę sytuacji tlenowej zbiornika, ale perspektywa czasowa jest niezwykle trudna do określenia. W tej sytuacji bardziej wskazane jest stosowanie koagulantów glinowych, np. chlorku poliglinu (Al_2Cl_3 , nazwa handlowa PAX), dającego gwarancję trwałości związania fosforanów przy braku tlenu.

Literatura

- [1] Szyper H, Romanowicz W, Gołdyn R. Zagrożenie jezior Wielkopolskiego Parku Narodowego przez czynniki zewnętrzne. W: Burchard L, red. Ekosystemy wodne Wielkopolskiego Parku Narodowego. Poznań: Wyd Nauk UAM; 2001.
- [2] Kondracki J. Geografia regionalna Polski. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2003.
- [3] Kolendowicz L, Hauke J, Kaczmarek L, Lorenc M. Zmiany poziomu wody Jeziora Góreckiego (Wielkopolski Park Narodowy) w latach 2002-2007 na tle wahan poziomu wód wielkopolskiej doliny

- kopalnej i warunków atmosferycznych. W: Partyka J, Pociask-Karteczka J, redaktor. Wody na obszarach chronionych; Kraków: IGiGP UJ; 2008.
- [4] Walna B. Interdisciplinary study of postagricultural pollution in the Wielkopolski National Park (Poland). *J Integr Environ Sci.* 2013;10(1):17-38. DOI: 10.1080/1943815X.2012.759976.
- [5] Konieczny R, Podsiadłowski S. Technika filmowa w badaniach aeracji pulweryzacyjnej. *Inż Roln.* 2005;10:189-196. <http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-d16f679e-a996-42d0-9ac6-713836d23168>.
- [6] APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th edition. Washington DC: American Public Health Association; 1998.
- [7] Hermanowicz W, Dojlido J, Dożańska W, Koziorowski B, Zerbe J. Fizyczno-chemiczne badania wody i ścieków. Warszawa: Arkady; 1999.
- [8] Sobczyński T, Joniak T. The variability and stability of water chemistry in deep temperate lake: Results of long-term study of eutrophication. *Pol J Environ Stud.* 2013;22(1):227-237. <http://www.pjoes.com/pdf/22.1/pol.j.envIRON.stud.vol.22.no.1.227-237.pdf>.
- [9] Joniak T. Factors affecting range of photosynthetically active light in three lakes of Wielkopolska National Park. *TEKA Kom Ochr Kszt Środ Przyr.* 2009;6:123-128.
- [10] Kajak Z. Hydrobiologia-Limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2001.
- [11] Klapper H. Technologies for lake restoration. *J Limnol.* 2003;62(1):73-90. DOI: 10.4081/jlimnol.2003.s1.73.
- [12] Berleć K, Traczykowski A, Budzińska K, Szejniuk B, Michalska M, Jurek A, et al. Effectiveness of the reclamation of Jelonek Lake based on selected physical and chemical parameters of water. *Roczn Ochr Środ.* 2013;15:1336-1351.

THE MONITORING OF NITROGEN AND PHOSPHORUS CONTENT IN WITHOUT-FLOW LAKE AFTER ELIMINATION OF WASTEWATER INFLOW

¹Department of Water Protection, Institute of Environmental Biology, Faculty of Biology
Adam Mickiewicz University, Poznań

²Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Poznań

Abstract: The results of study the concentrations of nitrogen and phosphorus content in the lake without outflow after elimination of wastewater inflow were presented. The effects of first phase of the lake restoration (by aeration of the hypolimnion, chemical phosphorus inactivation and biomanipulation) were also noted. Several dozen years ago in result the change of groundwater level in Wielkopolska buried valley from the lake the water outflow was stopped. Reduction of supplying the underground water caused a decrease of the lake area of more than 3 hectares and average depth about 1 m. For the water quality changes in the lake during last 20 years (after 1989) a great impact had the inflow of domestic sewage from nearby sanatorium. The analyses performed after closing of sanatorium revealed the constant increase the concentrations of mineral biogenic compounds in the lake water. The intensification of the lake eutrophication was stated. Characteristic feature of lake was abundant algal blooms and depletion of oxygen from 5-6 m depth. Analysis of the causes of the deteriorating condition of the lake (based on depth gradients of nitrogen forms and dissolved phosphates) a significant role of secondary supplying from bottom sediments showed. Release of phosphate was stimulated by strongly reducing conditions. The result of restoration was improvement of the light conditions, but without improving of oxygen content in water column. In water chemistry higher concentration of TP and smaller of TN were recorded.

Keywords: lakes monitoring, human impact, phosphates, nitrogen, internal release

Jakub SIKORA¹ i Mateusz MALINOWSKI¹

WPŁYW RZĘSY WODNEJ W SUBSTRACIE NA WYKORZYSTANIE POFERMENTU NA CELE ENERGETYCZNE

EFFECT OF DUCKWEED IN THE SUBSTRATE FOR THE ENERGY USE OF DIGESTATE

Abstrakt: Rozwój cywilizacji wiąże się ze wzrostem zużycia energii przez społeczeństwa. Wymaga to wprowadzenia nowych technologii pozyskiwania energii, a także wykorzystywania nowych paliw. Sektor energetyczny ma strategiczne znaczenie w rozwoju współczesnego państwa. Odpowiednio rządzone państwo stwarza warunki na badanie nowych surowców do produkcji energii oraz technologii i wprowadzania właściwych rozwiązań do gospodarki. Umożliwia to w pełni wykorzystanie potencjału energetycznego państwa bez szkody dla szeroko rozumianego środowiska naturalnego, ludzi, a także przy jak najmniejszych kosztach wytwarzania. Zasadniczym celem pracy było wykonanie badań nad uzyskiem biogazu w procesie kofermentacji rzęsy wodnej z kisonką kukurydzy oraz wykorzystaniem pofermentu na cele energetyczne. Odnawialne źródła energii (OZE) są od pewnego czasu jednym z bardzo ważnych elementów polityki Unii Europejskiej (UE). Program budowy biogazowni rolniczych opracowany przez Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi zakłada, że w 2013 roku produkcja biogazu w Polsce osiągnie poziom 1 mld m³ rocznie, zaś do 2020 roku wartość ta ulegnie podwojeniu. Do produkcji biogazu można wykorzystywać surowce pochodzenia odpadowego, pochodzące z upraw celowych i inne. Według wielu specjalistów nie powinno się wykorzystywać surowców, które mogą stanowić pokarm dla ludzi. Według innych osób w Polsce istnieje potencjał do produkcji surowców wykorzystywanych do wytwarzania energii i do produkcji żywności. Gdy surowiec szybko podwaja swoją wielkość, jak dzieje się w przypadku rzęsy wodnej, można bez szkody dla ludzi wykorzystywać go jako kosubstrat w biogazowniach rolniczych. Wykorzystanie rzęsy wodnej do produkcji biogazu nie jest jeszcze populame. Prowadzone są badania nad wytwarzaniem biogazu z tych roślin. W zależności od miejsca poboru rzęsa może różnić się składem, co wpływa również na fermentację metanową, a tym samym na rozwój bakterii metanowych i pracę fermentora.

Słowa kluczowe: biogaz, rzęsa wodna, energia, wartość opałowa

Wprowadzenie

W Ustawie Prawo Energetyczne odnawialne źródła energii określane są jako: „źródła wykorzystujące w procesie przetwarzania energię wiatru, promieniowania słonecznego, geotermalną, fal, prądów i pływów morskich, spadku rzek oraz energię pozyskiwaną z biomasy, biogazu wysypiskowego, a także z biogazu powstałego w procesach odprowadzania lub oczyszczania ścieków albo rozkładu składowanych szczątków roślinnych i zwierzęcych” [1]. Odnawialne źródła energii (OZE) stanowią jeden z bardzo ważnych elementów polityki Unii Europejskiej (UE). Dyrektywa z 23 kwietnia 2009/28/WE nakłada obowiązek zwiększenia udziału odnawialnych źródeł energii w końcowym zużyciu energii do 20% w 2020 roku (w Polsce do 15%) [2]. Udział ten w 2005 roku w kraju wynosił 7,2%. Źródłami nieodnawialnymi są przede wszystkim paliwa kopalne, takie jak: ropa, gaz ziemny, węgiel brunatny i kamienny. Zdaniem Jastrzębskiej, w celach energetycznych

¹ Zakład Infrastruktury Technicznej i Ekoenergetyki, Instytut Inżynierii Rolniczej i Informatyki, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 116b/311, 30-149 Kraków, tel. 12 662 46 60, email: Jakub.Sikora@ur.krakow.pl

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

w Polsce wykorzystuje się przede wszystkim paliwa stałe [3]. Według [4], zyskanie energii elektrycznej w ilości 160 kW z OZE zapobiega emisji do atmosfery: 250 000 kg ditlenku węgla (CO_2), 2000 kg ditlenku siarki (SO_2), 1500 kg ditlenku azotu (NO_2), 17 500 kg pyłów.

Niniejszy artykuł dotyczy wytwarzania biogazu z masy organicznej pochodzenia wodnego. Biogaz jest jednym z podstawowych rodzajów biopaliw. Biopaliwa powstają z przetwórstwa biomasy roślinnej, zwierzęcej przy udziale mikroorganizmów i dzieli się je na: stałe, ciekłe i gazowe. Stałe to słoma w postaci kostek, brykietów lub bel, granulat trocinowy bądź słomiany - tzw. pellet, słoma, drewno i inne przetworzone odpady roślinne. Biopaliwo ciekłe otrzymywane jest w drodze fermentacji alkoholowej węglowodanów do etanolu (alkoholu) - np. etanol z kukurydzy, fermentacji butylowej biomasy do butanolu bądź z estryfikowanych olejów roślinnych (na przykład olej rzepakowy) w biodiesel. Biopaliwo gazowe - biogaz powstaje w wyniku fermentacji beztlenowej ciekłych oraz stałych odpadów pochodzących z produkcji zwierzęcej i roślinnej (gnojowica, obornik, słoma itd.).

Według definicji prawa energetycznego, biogaz rolniczy to paliwo gazowe otrzymywane w procesie fermentacji metanowej surowców rolniczych, produktów ubocznych rolnictwa, płynnych lub stałych odchodów zwierzęcych, produktów ubocznych lub pozostałości z przetwórstwa produktów pochodzenia rolniczego lub biomasy leśnej z wyłączeniem gazu pozyskanego z surowców pochodzących z oczyszczalni ścieków oraz składowisk odpadów [1]. Biogaz naturalnie powstaje na składowiskach odpadów (gaz wysypiskowy), na bagnach (gaz bagienny) oraz w żołądkach przeżuwaczy [5]. Biogaz jest mieszaniną gazów wytwarzanych podczas beztlenowej fermentacji organicznych substancji z udziałem bakterii metanowych [6].

Pojęcie „biogaz” zostało wprowadzone w 1955 roku. W warunkach technicznych do jego produkcji wykorzystuje się bakterie anaerobowe. Warunkiem niezbędnym do prawidłowego przebiegu procesu jest brak dostępu światła oraz warunki beztlenowe. Rozwój, wzrost i przetrwanie bakterii anaerobowych, wykorzystywanych przy produkcji biogazu, determinowane są obecnością takich pierwiastków, jak: żelazo, nikiel, kobalt, selen, molibden i wolfram. Aby bakterie fermentacji beztlenowej otrzymywały wystarczającą porcję substancji pokarmowych, stosunek C:N:P:S powinien wynosić 600:15:5:1. Jeżeli stosunek C:N jest zbyt wysoki, to węgiel nie ulegnie w całości konwersji w CH_4 i CO_2 . W sytuacji odwrotnej, gdy ilość azotu jest zbyt duża, w fermentującej masie wystąpi podwyższone stężenie amoniaku. W celu zoptymalizowania mas wsadowych do produkcji biogazu opracowuje się tzw. substraty kofermentacyjne w taki sposób, aby uzysk biogazu był jak największy, a zawartość metanu (CH_4) w biogazie była maksymalizowana [7].

Fermentacja metanowa nawozu naturalnego (obornik, gnojówka, gnojowica) wymaga uzupełnienia innymi substratami. Substraty te powinny wyrównać procentową zawartość suchej masy organicznej w jednostce masy lub objętości odpadów. Surowce mogą pochodzić z upraw celowych lub odpadów roślinnych i zwierzęcych. Wykorzystanie do fermentacji metanowej kosubstratów ma pozytywny wpływ na obciążenie komory fermentacyjnej oraz utrzymanie prawidłowej kinetyki procesu uzyskanej za pomocą odpowiedniego stosunku węgla do azotu (C:N). Wpływa to na efektywność, a także opłacalność procesu. W Austrii takie rozwiązanie stosuje około 66% biogazowni

rolniczych. Wybierając odpowiedni kosubstrat, zwraca się szczególną uwagę na zawartość łatwo fermentujących substancji, wydajność suchej masy, dostępność, możliwość magazynowania.

Zagospodarowanie pofermentu z dużych biogazowni rolniczych (ponad 1 MWe) stanowi aktualnie znaczący problem. Zagospodarowanie go w formie nawozu naturalnego obniża rentowność produkcji biogazu. Jedną z metod unieszkodliwienia pofermentu może być wykorzystanie na cele energetyczne (paliwo formowane). Dostępne rozwiązania dotyczą metod obróbki biologicznej (kompostowanie), a osuszenie pofermentu i przekazywanie do zakładów energetyki zawodowej jest niewystarczająco rozpoznane. Przygotowana (osuszona) i zgranulowana frakcja stała może być wykorzystana na cele energetyczne - np. do wytwarzania paliw II generacji (w procesie zgazowania lub pirolizy) lub jako paliwo do współspalania [8]. Ciekła frakcja z osuszania masy pofermentacyjnej może być zawrócona do komory fermentacyjnej po uprzedniej denitryfikacji, co znacznie ogranicza zużycie wody procesowej.

Opłacalność produkcji biogazu związana jest z dostępnością surowców. Nie w każdej gminie możliwe jest wykorzystanie tych samych surowców do produkcji biogazu. Substraty powinny być dostarczone albo magazynowane przez cały rok, aby praca biogazowni była rentowna. Tylko zlokalizowanie biogazowni blisko wielkoobszarowych gospodarstw rolnych o zróżnicowanych kierunkach produkcji lub w pobliżu zakładów rolno-spożywczych może być opłacalne. Takie rozwiązania stosowane są w Niemczech w miejscowościach Altendorfer i Wollinger, gdzie wybudowano instalację wykorzystującą serwatkę do produkcji biogazu. Wytworzona z biogazu energia elektryczna pokrywa zapotrzebowanie zakładu na energię cieplną w 40%, natomiast na energię elektryczną w 100%. W Lichtenvoorde biogazownia wykorzystuje odpady z pobliskich zakładów mięsnych.

Wykorzystanie rzęsy wodnej do produkcji biogazu nie jest jeszcze popularne i dostatecznie poznane. Badania nad możliwościami wytwarzania biogazu z tych roślin znajdują się w fazach wstępnych [9-12]. W zależności od miejsca poboru rzęsa może różnić się składem, co również wpływa na fermentację metanową, a tym samym na rozwój i pracę bakterii metanowych [13].

Kuligowski i in. zaproponowali system zbioru biomasy wodnej, suszenia i wykorzystania jej do produkcji biogazu [14]. Przygotowanie biomasy wodnej jest dosyć kłopotliwe. Związane jest to z wysoką wilgotnością tych roślin (87-97%). Po dwóch tygodniach suszenia tej biomasy można uzyskać obniżenie wilgotności całkowitej o około 10-15%. W procesie suszenia substratu należy mieć na uwadze, czy docelowym procesem obróbki biologicznej rzęsy ma być fermentacja sucha czy mokra [14].

Według badań przeprowadzonych w [14], rośliny słodkowodne zapewniają szybszą i bardziej stabilną fermentację (zaczyna się ona po 9 dniach), natomiast glony zaczynają fermentować po 24 dniach. Fermentacja w przypadku glonów jest mniej stabilna, zmieniają się stężenia metanu i przepływu gazu w czasie. Do podstawowych metod unieszkodliwiania osadów (również z produkcji biogazu) należy ich spalanie. Materiał odpadowy zawiera często ponad 50% palnych substancji organicznych [15].

Celem pracy było wykonanie badań nad uzyskiem biogazu w procesie kofermentacji rzęsy wodnej z kiszonką kukurydzy oraz wykorzystaniem pofermentu na cele energetyczne.

Material i metody

Rzęsa (łac. *Lemna* L.) jest to rodzaj drobnych roślin wodnych z rodziny obrazkowatych, liczący trzynaście gatunków występujących niemal na całym świecie (pięć gatunków występuje w Polsce). Nazwa *lemna* pochodzi prawdopodobnie od greckiego słowa (*limni*), oznaczającego jezioro. Według Andraszczaka i Maciejaka [13], rzęsa jest idealnym materiałem do produkcji biopaliw. Jest ona ogólnie dostępna, szybko rośnie, z łatwością zasiedla zbiorniki wodne, które często nie mają żadnego zastosowania dla człowieka. Pozyskiwanie rzęsy jest łatwiejsze od zbierania glonów czy innej roślinności wodnej, ponieważ w całości unosi się ona na powierzchni wody [13].

Rzęsy są jednymi z najmniejszych roślin naczyniowych o długości od 1 do 5 mm. Wyłącznie badana rzęsa trójrowkowa osiąga rozmiar od 6 do 10 mm. Rośliny mają budowę uproszczoną do poziomu organizacji roślin plechowatych. Jedynymi odróżniającymi organami są zredukowane kwiaty, jak również korzeń. Ich organizmy stanowią luźno komórkowe człony pędowe będące hybrydami rozwojowymi pochodzącymi z zawiązków liści i łodygi. U niektórych gatunków po stronie grzbietowej znajdują się w rzędzie drobne brodawki. Rzęsy rosną na powierzchni wody pojedynczo lub w koloniach składających się z kilku, zwykle dwóch do ośmiu, roślin związanych słabo widocznym trzonkiem. Rzęsa trójrowkowa jest zanurzona i tworzy łańcuch złożony z dziesięciu do trzydziestu roślin, zwykle potomnych, połączonych ze sobą dobrze widocznymi, długimi oraz stożkowatymi trzonkami. Często są tak liczne, że tworzą zwarte pokrycie powierzchni zbiornika, tak zwany „kożuch”. Rzęsy są to organizmy proliferacyjne. Organizmy potomne powstają w dwóch merystematycznych woreczkach umieszczonych brzusznie po każdej stronie członu pędowego (w nich powstają także kwiaty).

W ramach badań przeprowadzony został proces fermentacji metanowej statycznego wsadu z rzęsy wodnej (wsad 1 - kontrola) i kiszonki z kukurydzy (wsad 2 - kontrola). Następnie przeprowadzono fermentacje wsadów uzyskanych w wyniku mieszania surowców wsadowych w różnych proporcjach: wsad 3-50% kiszonki kukurydzy i 50% rzęsy wodnej, wsad 4-75% kiszonki kukurydzy i 25% rzęsy wodnej, wsad 5-25% kiszonki kukurydzy i 75% rzęsy wodnej.

Dla wszystkich rodzajów wsadu i uzyskanych pofermentów określono ciepło spalania [$\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$] w celu wyznaczenia ich przydatności do wykorzystania energetycznego. Badania przeprowadzono zgodnie z następującymi normami:

1. PN-EN 15443-2011 Stałe paliwa wtórne - Metody przygotowania próbek laboratoryjnej.
2. PN-EN 15400-2011 Stałe paliwa wtórne - Oznaczanie wartości opałowej.

Dla poszczególnych wsadów i pofermentów określono również pH.

Analiza wyników

W tabeli 1 zestawiono wyniki analiz ciepła spalania i pH dla badanych mieszanek fermentacyjnych. Najwyższym ciepłem spalania cechuje się wsad z kiszonki z kukurydzy $16,91 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Najniższe ciepło spalania otrzymano dla rzęsy wodnej $13,78 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Można zaobserwować, że wsad wykonany na bazie masy rolniczej ma największą kaloryczność, a wsad wykonany na bazie roślin wodnych najmniejszą. Masy te powinny się więc wzajemnie uzupełniać podczas fermentacji metanowej.

Parametry wsadów zastosowanych w badaniach

Tabela 1

The parameters of substrates used in research

Table 1

Lp. / No.	Wsad / Batch	Ciepło spalania / Heat incineration [MJ·kg ⁻¹]	pH [-]
1	Rzęsa wodna / Duckweed	13,78	7,40
2	Kiszonka z kukurydzy / Maize silage	16,91	4,69
3	50% kiszonki kukurydzy i 50% rzęsy wodnej / 50% maize silage and 50% duckweed	15,55	5,50
4	75% kiszonki kukurydzy i 25% rzęsy wodnej / 75% maize silage and 25% duckweed	16,04	5,40
5	25% kiszonki kukurydzy i 75% rzęsy wodnej / 25% maize silage and 75% duckweed	14,30	6,01

Najwyższym ciepłem spalania spośród wszystkich analizowanych próbek cechuje się poferment kiszonki z kukurydzy (tab. 2). Ciepło spalania tego odpadu wyniosło 17,21 MJ·kg⁻¹. Wykorzystanie pofermentu z rzęsy wodnej na cele energetyczne nie jest korzystne w przypadku, gdy stanowi ona monosubstrat. Wyższe ciepło spalania pofermentu osiągnięto przy zastosowaniu mieszanek kofermentacyjnych. Z przeprowadzonych badań wynika, że najwyższe wartości ciepła spalania uzyskano dla mieszanki kiszonki z kukurydzy i rzęsy w stosunku 3:1. Dla pofermentów wygenerowanych ze wsadów 75% kiszonki kukurydzy i 25% rzęsy wodnej, a także 50% kiszonki z kukurydzy oraz 50% rzęsy wodnej otrzymano porównywalne wartości ciepła spalania. Najniższym ciepłem spalania charakteryzuje się poferment z rzęsy wodnej. W porównaniu z pofermentem kiszonki z kukurydzy różnica wynosi około 6,5 MJ·kg⁻¹.

Parametry masy pofermentacyjnej uzyskanej z fermentacji metanowej przyjętych wsadów

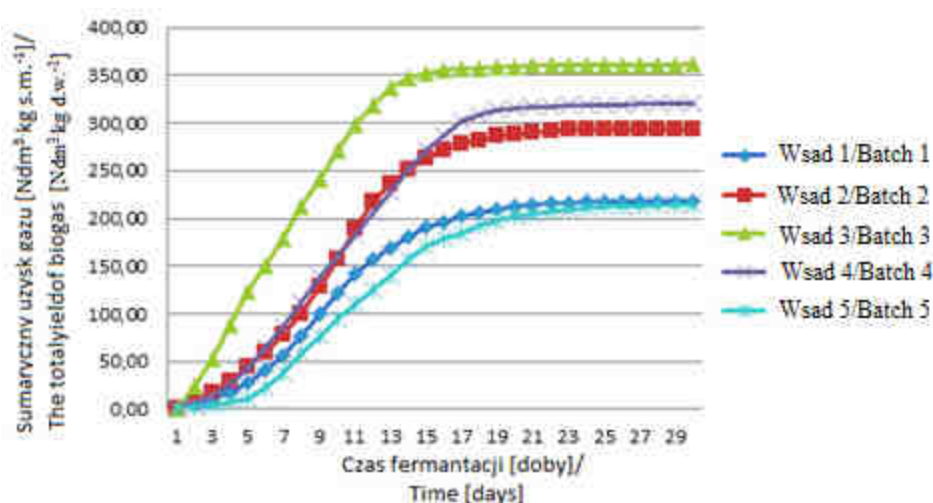
Tabela 2

The parameters of the digestate obtained from substrates' methane fermentation

Table 2

Lp. / No.	Masa pofermentacyjne / Digestate	Ciepło spalania / Heat incineration [MJ·kg ⁻¹]	pH [-]
1	Rzęsa wodna / Duckweed	11,01	6,22
2	Kiszonka z kukurydzy / Maize silage	17,21	4,24
3	50% kiszonki kukurydzy i 50% rzęsy wodnej / 50% maize silage and 50% duckweed	16,71	5,81
4	75% kiszonki kukurydzy i 25% rzęsy wodnej / 75% maize silage and 25% duckweed	17,08	5,07
5	25% kiszonki kukurydzy i 75% rzęsy wodnej / 25% maize silage and 75% duckweed	14,58	6,09

Wyniki analizy uzysku biogazu w stosunku do suchej masy wskazały na zdecydowanie największą wydajność z wsadu złożonego z 50% rzęsy wodnej i 50% kiszonki z kukurydzy - 361,68 Ndm³·kg s.m.⁻¹ (uzysk biogazu w warunkach normalnych). Najmniej biogazu otrzymano z wsadu złożonego z 25% kiszonki z kukurydzy i 75% rzęsy wodnej - 214,01 Ndm³·kg s.m.⁻¹ oraz z samej kiszonki z kukurydzy - 218,00 Ndm³·kg s.m.⁻¹. Przyrost sumarycznego uzysku biogazu w trzydziestej dobie wszystkich wsadów malał i w 31 dobie przerwano proces fermentacji.



Rys. 1. Sumaryczny uzysk biogazu z analizowanych wsadów

Fig. 1. The total yield of biogas obtained from analyzed substrats

Skład biogazu był badany codziennie przez trzydzieści dni. Ilość CH_4 , CO_2 oraz O_2 w uzyskanym biogazie z kiszonki kukurydzy nie różniła się od wartości podawanych w literaturze [5, 8]. Od trzynastej doby uzysk metanu w biogazie przekraczał 50%. Najwyższy uzysk metanu w biogazie wyniósł 54% w dwudziestejдобie. Znacznie wyższą procentową zawartością metanu w biogazie odnotowano w przypadku rzęsy - 68%, a więc o 14% CH_4 więcej niż z kiszonki z kukurydzy.

Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że ilość uzyskanego biogazu z rzęsy wodnej (trójrowkowej) jest na poziomie porównywalnym z biomasami rolniczymi. Od czternastej doby ilość wydzielanego biogazu wynosiła 251-294 $\text{Ndm}^3 \cdot \text{kg s.m.}^{-1}$. Z rzęsy wodnej można uzyskać większą sumaryczną ilość biogazu niż z kiszonki z kukurydzy (w układzie monosubstratów). Różnica wynosi 76,12 $\text{Ndm}^3 \cdot \text{kg s.m.}^{-1}$.

Najwyższym ciepłem spalania spośród wszystkich analizowanych próbek cechował się suchy poferment kiszonki z kukurydzy. Ciepło spalania tego surowca wynosiło 17,21 $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Wykorzystanie pofermentu z samej rzęsy wodnej na cele energetyczne nie jest opłacalne. Wyższe ciepło spalania można osiągnąć dla mieszanek mas wsadowych. Z przeprowadzonych badań wynika, że optymalny wsad do procesu fermentacji (gdy poferment ma być wykorzystany na cele energetyczne) stanowi mieszanka kiszonki z kukurydzy i rzęsy w stosunku 3:1.

Podziękowania

Praca została sfinansowana ze środków BM 4619.

Literatura

- [1] Prawo energetyczne, ustawa z dnia 10 kwietnia 1997 r. z późniejszymi zmianami (DzU z 2011 r. Nr 205, poz. 1208). <http://isap.sejm.gov.pl/Download?id=WDU19970540348&type=3>.
- [2] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego I Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE. www.ure.gov.pl/download/1/5901/LexUriServ.pdf.
- [3] Jastrzębska G. Odnawialne źródła energii i pojazdy proekologiczne. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne; 2009.
- [4] Kieć J. Odnawialne źródła energii. Kraków: Wyd. Akademii Rolniczej w Krakowie; 2007:7-73.
- [5] Sikora J, Szelań-Sikora A, Cupał M, Niemiec M, Klimas A. Możliwość wytwarzania biogazu na cele energetyczne w gospodarstwach ekologicznych. *Proc ECOpole*. 2014;8(1):279-288. DOI: 10.2429/proc.2014.8(1)037.
- [6] Zamorska-Wojdyła D, Gaj K, Hołtra A, Sitarska M. Quality evaluation of biogas and selected methods of its analysis. *Ecol Chem Eng S*. 2012;19(1):77-87. DOI: 10.2478/v10216-011-0008-9.
- [7] Podkówa W, Podkówa Z. Substraty dla biogazowni rolniczych. Warszawa: Agro Serwis; 2010.
- [8] Sikora J. Badanie efektywności produkcji biogazu z frakcji organicznej odpadów komunalnych zmieszanej z biomasa pochodzenia rolniczego. *Infrastruktura Ekologia Terenów Wiejskich*. 2012;2(IV):89-98. http://www.infraeco.pl/pl/art/a_16791.htm?plik=1274.
- [9] Xu J, Deshusses MA. Fermentation of swine wastewater-derived duckweed for biohydrogen production. *Internat J Hydrogen Energy*. 2015;40(22):7028-7036. DOI:10.1016/j.ijhydene.2015.03.166.
- [10] Muradova N, Fidalgo B, Gujara AC, Garceau N, T-Raissa A. Production and characterization of Lemna minor bio-char and its catalytic application for biogas reforming. *Biomass Bioenergy*. 2012;42:123-131. DOI: 10.1016/j.biombioe.2012.03.003.
- [11] Balasubramanian PR, Kasturi Bai R. Recycling of biogas-plant effluent through aquatic plant (Lemna) culture. *Biores Technol*. 1992;41(3):213-216. DOI: 10.1016/0960-8524(92)90004-H.
- [12] Jaina SK, Gujrala GS, Jhab NK, Vasudevana P. Production of biogas from Azolla pinnata R.Br and Lemna minor L.: Effect of heavy metal contamination. *Biores Technol*. 1992;41(3):273-277. DOI: 10.1016/0960-8524(92)90013-N.
- [13] Andraszczak A, Maciejak M. Zastosowanie rzęsy wodnej (Lemna minor) w procesie oczyszczania ścieków. Międzynarodowa Młodzieżowa Konferencja Naukowa „Europa - Ekorozwój - Młodzież - Edukacja”. Rolnictwo ekologiczne i ekoagroturystyka w krajach Europy Środkowo-Wschodniej i Unii Europejskiej. AR Wrocław. 2002:150-1165.
- [14] Kuligowski K, Tonderski A, Ziółkowski M. Biogazownia utylizująca glony morskie i rośliny słodkowodne. *Wetlands Algae Biogas*. POMCERT. 2012:2-8. www.wabproject.pl/files/file/WAB_raport_finalny_pomcert%20PL.pdf.
- [15] Jędrzak A. Biologiczne przetwarzanie odpadów. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2007: 10-136.

EFFECT OF DUCKWEED IN THE SUBSTRATE FOR THE ENERGY USE OF DIGESTATE

Institute of Agricultural Engineering and Computer Science, Department of Technical Infrastructure
and Eco-power Engineering, University of Agriculture in Krakow

Abstract: The development of civilization is associated with an increase in energy consumption by the public. Meeting energy needs requires the introduction of new technologies for energy production as well as the use of new fuels. The energy sector is of strategic importance in the development of the modern state. The introduction of new materials for energy production from renewable sources enables us to harness the full energy potential of the state, without harm to the environment and the people in a broad sense. The main objective of the study was to conduct research on biogas yield in the process of co-digestion of duckweed with maize silage and the use of digestate for energy purposes. Renewable energy sources (RES) have for some time now been one of the most important elements of the policy of the European Union (EU). The program of agricultural biogas plants construction developed by the Ministry of Agriculture and Rural Development assumes that, in 2013, the production of biogas in Poland will reach 1 billion m³ per annum, while, in 2020, the figure will double. What can

be used for biogas production are materials originating from waste, derived from targeted crops and others. According to many experts, materials that should not be used are the ones which may constitute direct food for humans and animals as, in Poland, there is sufficient potential for the production of materials both for energy purposes and for food production. If the material doubles its mass quickly, as is the case with duckweed, it is possible to use it as a co-substrate in agricultural biogas plants without harm to the people. The use of duckweed for the production of biogas is not yet popular. Research into the production of biogas from these plants is being conducted. Depending on the source, duckweed may differ as regards physicochemical composition, which affects the course of methane fermentation and, therefore, the growth of methane bacteria and the work of fermenter.

Keywords: biogas, duckweed, energy, calorific value

Mariusz STARZEC¹ i Józef DZIOPAK¹

WPŁYW KIERUNKU I PRĘDKOŚCI FALI DESZCZU NA WSPÓŁDZIAŁANIE KANALIZACYJNYCH ZBIORNIKÓW RETENCYJNYCH

INFLUENCE OF DIRECTION AND VELOCITY OF PRECIPITATION WAVE DISPLACEMENT IN COOPERATION SEWAGE RESERVOIRS

Abstrakt: Celem artykułu jest określenie wpływu kierunku i prędkości przemieszczania się fali opadu deszczu na współdziałanie kanalizacyjnych zbiorników retencyjnych. Symulacje wykonano w zlewni modelowej, korzystając z programu hydrodynamicznego SWMM 5.1. Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że zarówno kierunek, jak i prędkość przemieszczania się fali deszczu ma znaczący wpływ na ustalenie wymaganej kubatury użytkowej oddziałujących na siebie zbiorników retencyjnych. Porównując wyniki badań modelowych ustalonych na stacjonarnym opadzie deszczu z opadem przemieszczającym się nad zlewnią, wykazano, że różnice w wymaganej kubaturze użytkowej zbiornika retencyjnego zlokalizowanego na końcowym odcinku sieci kanalizacyjnej są tym większe, im niższa jest przyjęta wartość współczynnika redukcji przepływu ścieków deszczowych w zbiornikach retencyjnych znajdujących się na sieci kanalizacyjnej powyżej. W skrajnych przypadkach uzyskane różnice sięgają nawet kilkudziesięciu procent. Ustalone zależności zaobserwowano zarówno dla opadów blokowych, jak i opadów zmiennych w czasie. Wykazano też, że istotny wpływ na stopień wzajemnego hydraulicznego oddziaływania kanalizacyjnych zbiorników retencyjnych ma ich lokalizacja względem siebie i przyjęty współczynnik redukcji przepływu ścieków deszczowych.

Słowa kluczowe: systemy kanalizacyjne, przepływ obliczeniowy, fala deszczu, zbiorniki retencyjne

Wprowadzenie

W ostatnich latach obserwuje się wzrost liczby ekstremalnych zjawisk pogodowych, w tym zwłaszcza deszczów nawalnych i długotrwałych intensywnych opadów deszczu. Skutkiem ich występowania jest przeciążenie hydrauliczne sieci kanalizacyjnych i obiektów z nią współdziałających. Częstsze występowanie lokalnych podtopień wiąże się ze zwiększeniem kosztów, przeznaczonych na ich usunięcie. Podane aspekty poddają w wątpliwość przydatność dotychczas stosowanej metodologii projektowej systemów odwodnieniowych i założeń w nich przyjętych [1, 2].

W większości przypadków w metodyce obliczeniowej przyjmuje się, że opad ma charakter statyczny, tzn. nie posiada prędkości i kierunku, w którym się przemieszcza. Uprasza to w znaczny sposób wykonywanie obliczeń hydrodynamicznych, ponieważ umożliwia przypisanie jednego opadu deszczu wszystkim wyróżnionym zlewniom cząstkowym. Jest to jednak zbyt duże uproszczenie, które nie znajduje odzwierciedlenia w warunkach rzeczywistych [3, 4]. Rzeczywiste opady deszczu posiadają kierunek i prędkość przemieszczania się. W praktyce oznacza to, że na danej części zlewni opad wystąpi wcześniej i będzie sukcesywnie obejmował dalszą jej część.

¹ Katedra Infrastruktury i Ekorozwoju, Wydział Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury, Politechnika Rzeszowska, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, tel. 17 723 24 09, 17 865 18 17, email: mstarzec1990@prz.edu.pl, jdziopak@prz.edu.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

Jak wykazano w pracach [4-11], przyjęcie opadu dynamicznego prowadzi do uzyskania dużo większych szczytowych natężeń przepływów ścieków w systemach kanalizacyjnych. Wielkość różnic pomiędzy opadem statycznym a dynamicznym zależy od szeregu czynników, głównie: kierunków spływu ścieków w rozpatrywanej zlewni, jej kształtu, prędkości przemieszczania się opadu oraz jego kierunku.

Od dłuższego czasu zbiorniki retencyjne stają się nieodłącznym elementem współczesnych sieci kanalizacyjnych dowolnego systemu działającego w układzie grawitacyjnym [12]. Ze względu na swoją lokalizację mogą pełnić różne funkcje. Ich zastosowanie na końcowym odcinku nowej zlewni umożliwia przyłączenie jej do już eksploatowanego systemu kanalizacyjnego, bez jego przeciążania hydraulicznego oraz konieczności jego rozbudowy [13].

Niezależnie od lokalizacji głównym zadaniem zbiornika retencyjnego jest akumulacja nadmiaru ścieków. Aby to było możliwe, musi on posiadać wystarczającą pojemność użytkową. Wymaganą objętość zbiornika retencyjnego ustala się na podstawie bilansu ścieków na dopływie i odpływie w fazie jego napełniania. Jest ona funkcją pola powierzchni ustalanego między krzywymi wyznaczającymi hydrogramy obrazujące natężenie dopływu i odpływu ścieków ze zbiornika podczas trwania deszczu krytycznego.

Często w jednym systemie odwodnieniowym występuje kilka zbiorników retencyjnych. W przypadku projektowania ich pojemności użytkowych należy uwzględnić oddziaływanie tych zbiorników względem siebie. Każdy ze zbiorników retencyjnych powinien zostać zaprojektowany na indywidualny krytyczny czas trwania opadu deszczu. Jest to wymuszone odmiennym charakterem przypisanej zlewni odwadnianej oraz przyjętymi parametrami projektowymi.

Przyjęte warianty obliczeniowe

W pracy badano wpływ oddziaływania prędkości i kierunku fali deszczu na oddziaływanie trzech wielokomorowych zbiorników retencyjnych działających w systemie grawitacyjnym. Symulacje wykonano, korzystając z programu hydrodynamicznego SWMM 5.1 w zlewni modelowej przedstawionej na rysunku 1, w oparciu o stworzony jej model hydrodynamiczny. W przyjętej zlewni modelowej została zaprojektowana sieć kanalizacji deszczowej, która współpracuje z trzema wielokomorowymi zbiornikami retencyjnymi. Przyjętą do obliczeń zlewnię podzielono na 3 podzlewnie główne. Pierwsza - największa zlokalizowana jest pomiędzy trzema przyjętymi zbiornikami retencyjnymi. Dwie mniejsze znajdują się odpowiednio powyżej dwóch zaprojektowanych zbiorników retencyjnych ZR2 i ZR3. Sieć kanalizacji deszczowej składa się łącznie z 35 odcinków o długości 240 lub 340 metrów. Spadki kolektorów sieci kanalizacyjnej mieszczą się w przedziale od 4,6 do 6,7‰. Całkowita powierzchnia zlewni odwadnianej wynosi 258,12 ha. Współczynnik spływu powierzchniowego waha się w granicy od 0,17 do 0,65. Powierzchnia zlewni zredukowanej, z której następuje odpływ ścieków deszczowych, przyjmuje wartość 79,80 ha.

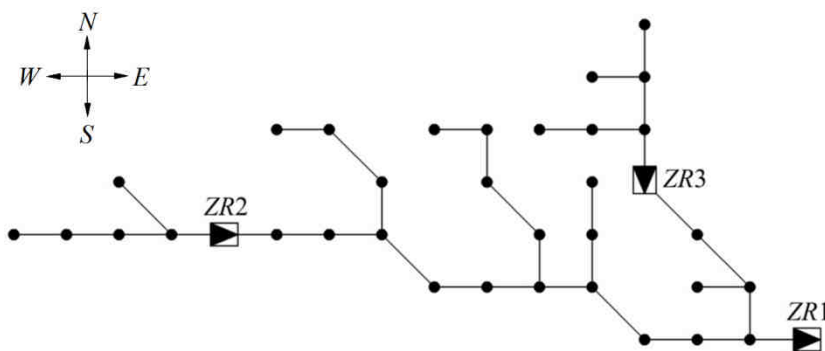
Do określenia jednostkowego natężenia deszczu przyjęto formułę Błaszczyka [14], która określa zależność pomiędzy intensywnością a czasem jego trwania:

$$q = \frac{6.631 \sqrt[3]{c \cdot H^2}}{t_d^{2/3}} \quad (1)$$

gdzie: q - jednostkowe natężenie deszczu [$\text{dm}^3/\text{s} \cdot \text{ha}$]; H - wysokość średniego opadu rocznego [mm/rok]; c - częstość występowania opadu [lata]; t_d - czas trwania opadu [min].

Wysokość średniego opadu rocznego do symulacji przyjęto na poziomie $H = 600 \text{ mm}/\text{rok}$, a częstość występowania opadu wynosi $c = 2$ lata. Opady deszczu wyznaczone z formuły Błaszczyka są opadami blokowymi, tzn. posiadają stałą intensywność w całym okresie ich trwania.

Efekt przemieszczania się opadu deszczu został osiągnięty poprzez przypisanie każdej zlewni cząstkowej indywidualnego pliku deszczu w programie SWMM 5.1. Przyjęcie odmiennych czasów rozpoczęcia opadu w danej zlewni cząstkowej pozwala na symulację przemieszczania się opadu nad terenem zlewni. Wartość prędkości przemieszczania się fali deszczu uzależniona jest od różnicy czasowej rozpoczęcia opadu pomiędzy danymi punktami. W symulacji przyjęto, że prędkość przemieszczania się opadu deszczu będzie miała stałą wartość w całym okresie trwania opadu. W analizie założono trzy wartości prędkości przemieszczania się opadu, tj. 3, 6 i 12 m/s. W przypadku kierunku dającego najbardziej krytyczne (najwyższe) wartości zakres przyjętych prędkości przemieszczania się fali deszczu rozszerzono o prędkości 1,5; 2 i 4 m/s. Opadowi deszczu, który rozpoczyna się na całej zlewni jednocześnie, przypisano prędkość nieskończenie dużą.



Rys. 1. Przyjęty schemat sieci kanalizacyjnej wraz z lokalizacją wielokomorowych zbiorników retencyjnych

Fig. 1. Adopted sewerage system with location multi-chamber sewage reservoirs

W analizie przyjęto, że kierunek przemieszczania się opadu jest stały w całym czasie trwania symulacji. Dodatkowo założono, że czoło opadu deszczu można przedstawić jako linię prostą, która jest prostopadła do kierunku przemieszczania się opadu. Oznacza to, że w punktach leżących na liniach prostopadłych do przyjętego kierunku przemieszczania się opadu deszcz zaczyna się w tym samym momencie. W symulacji przyjęto cztery główne kierunki przemieszczania się opadu, tj. wschód-zachód E-W, zachód-wschód W-E, północ-południe N-S, południe-północ S-N.

Układ hydrauliczny przyjętych zbiorników wielokomorowych w programie SWMM 5.1 został osiągnięty poprzez zastosowanie dwóch zbiorników jednokomorowych. Jeden zbiornik pełnił funkcję komory przepływowej, natomiast drugi odpowiadał komorze akumulacyjnej. Transport ścieków z komory przepływowej do akumulacyjnej został rozwiązany za pomocą funkcji *Outlet*. Odprowadzenie ścieków z komory akumulacyjnej zostało osiągnięte za pomocą funkcji *Weir*. Odpływ ścieków z komory akumulacyjnej zachodzi wyłącznie w okresach, gdy poziom ścieków w tej komorze jest wyższy niż w komorze przepływowej.

W zbiorniku ZR1 przyjęto średnice kanału odpływowego o wartości $d = 0,9$ m. W przypadku zbiorników ZR2 i ZR3 symulacje przeprowadzono dla trzech różnych średnic kanału odpływowego 0,2; 0,3 i 0,4 m. W symulacji przyjęto, że kanały w zbiornikach ZR2 i ZR3 będą przyjmować taką samą średnicę. Z tego powodu otrzymano trzy różne warianty, które poddano analizie.

Analiza wyników symulacji

Przeprowadzone obliczenia potwierdzają, że oprócz intensywności i czasu trwania deszczu, znaczny wpływ na maksymalną wartość szczytowego natężenia przepływu ścieków w sieci kanalizacyjnej ma sama prędkość, a zwłaszcza kierunek przesuwania się fali deszczu [9, 14, 15]. Obliczone wartości i różnice zaobserwowane w założonej sieci kanalizacyjnej przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1
Maksymalne szczytowe natężenia przepływu ścieków deszczowych przy założonych wariantach projektowych

Table 1

Maximum peak flow of sewage with the assumed design variants

d	Warunki statyczne		Uzyskane maksymalne szczytowe natężenie przepływu					Uzyskane minimalne natężenie przepływu				
	Q	t	Q	t	K	v	R	Q	t	K	v	R
[m]	[dm ³ /s]	[min]	[dm ³ /s]	[min]	[-]	[m/s]	[%]	[dm ³ /s]	[min]	[K]	[m/s]	[%]
0,4	3970,74	20,0	4493,72	15,0	W-E	6,0	13,17	3223,96	30,0	E-W	3,0	-18,81
0,3	3788,12	20,0	4230,13	15,0	W-E	6,0	11,67	3068,78	30,0	E-W	3,0	-18,89
0,2	3567,10	20,0	4021,07	15,0	W-E	4,0	12,73	2964,83	30,0	E-W	3,0	-16,88

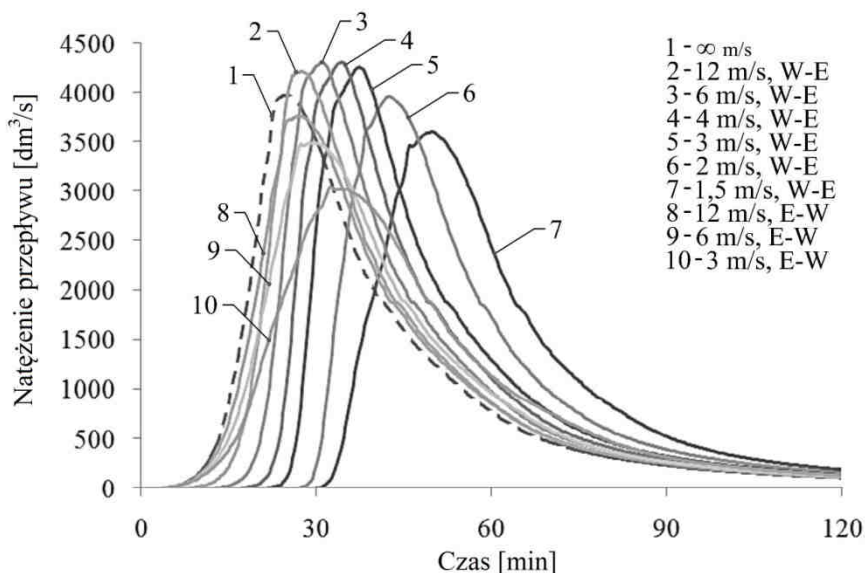
d - średnica kanału odpływowego ze zbiorników ZR2 i ZR3 [m]; Q - natężenie przepływu ścieków w sieci kanalizacyjnej [dm³/s]; t - czas trwania opadu [min]; K - kierunek przemieszczania się fali opadu deszczu [-]; v - prędkość przemieszczania się opadu deszczu [m/s]; R - procentowa różnica pomiędzy warunkami statycznymi a dynamicznymi

Na ogół, im opad deszczu podąża wolniej zgodnie z głównym kierunkiem przepływu ścieków w sieci kanalizacyjnej, tym zanotowane maksymalne krytyczne natężenie przepływu w sieci jest większe. Warto jednak zaznaczyć, że sytuacja ta obowiązuje do pewnego momentu. Wraz z dalszym zmniejszaniem się prędkości przesuwania się opadu deszczu maleje szczytowe natężenie przepływu ścieków. Spowodowane jest to faktem, że czas spływu ścieków siecią kanalizacyjną jest krótszy niż czas przejścia fali deszczu. Oznacza to w praktyce, że ścieki deszczowe powstałe na początkowych zlewniach cząstkowych dotrą do końcowego rozpatrywanego przekroju sieci, zanim na zlewniach cząstkowych przypisanych do ostatnich odcinków spadnie deszcz. Spowoduje to

nienałożenie się szczytowych chwilowych natężeń przepływu z wszystkich zlewni cząstkowych. Skutkiem tego będzie wystąpienie mniejszego natężenia przepływu w rozpatrywanym przekroju sieci kanalizacyjnej. Na rysunku 2 przedstawiono hydrogramy obrazujące strumień ścieków dopływający do zbiornika retencyjnego ZR1 w czasie trwania opadu 20-minutowego przy założonych kierunkach i prędkości przemieszczania się fali opadu deszczu.

Najniższe wartości szczytowego natężenia przepływu zaobserwowano dla opadu przemieszczającego się przeciwnie, tj. w kierunku E-W. Wraz ze zmniejszaniem się prędkości fali deszczu malała również obserwowana szczytowa wartość natężenia przepływu ścieków. Najniższą wartość zarejestrowano dla najniższej przyjętej prędkości przemieszczania się opadu bez względu na średnice kanału odpływowego ze zbiorników ZR2 i ZR3.

Przeprowadzone symulacje wykazały dodatkowo, że czas opadu deszczu powodującego maksymalne szczytowe natężenie przepływu zmienia swoją wartość pod wpływem prędkości i kierunku wędrówki opadu deszczu. Dla kierunków fali deszczu zbliżonych do głównego kierunku spływu ścieków maksymalną wartość szczytowego strumienia ścieków obserwuje się dla opadów krótszych niż ma to miejsce w warunkach statycznych. We wszystkich wariantach projektowych zaobserwowano zmniejszenie czasu trwania opadu dającego krytyczny szczytowy przepływ z 20,0 na 15,0 minut. W przypadku kierunków przeciwnych obserwuje się natomiast zwiększenie czasu trwania opadu krytycznego. Przy kierunku przemieszczania się fali deszczu ze wschodu na zachód zaobserwowano, że najwyższą szczytową wartość przepływu ścieków powoduje opad 30-minutowy.



Rys. 2. Hydrogramy natężenia przepływu ścieków przy czasie trwania opadu deszczu $t_d = 20$ min

Fig. 2. Hydrographs flow of sewage at the time of rainfall $t_d = 20$ minutes

Jak pokazują dane przedstawione w tabeli 1, otrzymane różnice pomiędzy warunkami statycznymi a warunkami dynamicznymi sięgają każdorazowo powyżej dziesięciu procent. W pracach [1, 17] wykazano, że wpływ przemieszczania się fali deszczu może być znacznie większy i sięgać nawet kilkudziesięciu procent. Otrzymane różnice nie są aż tak duże, ponieważ przyjęta sieć kanalizacyjna cechuje się spływem ścieków z dwóch kierunków. Jak ustalili autorzy [9, 15, 16], kształt zlewni jest czynnikiem, który ma decydujący wpływ na wielkość różnic pomiędzy warunkami statycznymi a dynamicznymi.

Oddziaływanie zbiorników retencyjnych zachodzi w przypadku lokalizacji ich na tej samej drodze spływu. Odpływ ścieków ze zbiornika kanalizacyjnego zlokalizowanego powyżej sumuje się z odpływem ścieków ze zlewni znajdującej się pomiędzy nimi. Im większy jest odpływ ścieków ze zbiornika górnego, tym wymagana kubatura zbiornika zlokalizowanego niżej będzie większa. Dodatkowo bardzo ważnym czynnikiem jest czas, w jakim ścieki odpływające ze zbiornika górnego dopłyną do komory przepływowej zbiornika dolnego. W skrajnym wariantcie dopływ ścieków ze zbiornika górnego może nie spowodować zwiększenia wymaganej pojemności zbiornika dolnego. Sytuacja ta nastąpi, gdy łączny strumień ścieków (ścieki ze zbiornika górnego plus ścieki powstałe na zlewni pomiędzy zbiornikami) w danej chwili czasu będzie mniejszy niż wartość odpływu ścieków ze zbiornika dolnego.

W przypadku zbiornika ZR1, zarówno zbiornik ZR2, jak i ZR3 wpływają na jego wymaganą pojemność retencyjną. Ze względu na przyjętą średnicę kanału odpływowego wyznaczono wymaganą kubaturę użytkową zbiorników ZR2 i ZR3. Wyniki symulacji wraz z czasami miarodajnymi do wymiarowania tych zbiorników przedstawia tabela 2.

Ustalona wymagana kubatura użytkowa zbiorników retencyjnych ZR2 i ZR3
przy założonych średnicach kanałów opadowych

Tabela 2

Table 2

Fixed volume sewage reservoirs ZR2 and ZR3 with the assumed diameter outlet canal

Średnica kanału odpływowego	Wymagana kubatura użytkowa zbiornika			
	ZR2		ZR3	
[m]	[m ³]	[min]	[m ³]	[min]
0,4	102,54	20,0	171,2	25,0
0,3	294,93	40,0	400,17	40,0
0,2	664,68	100,0	821,12	110,0

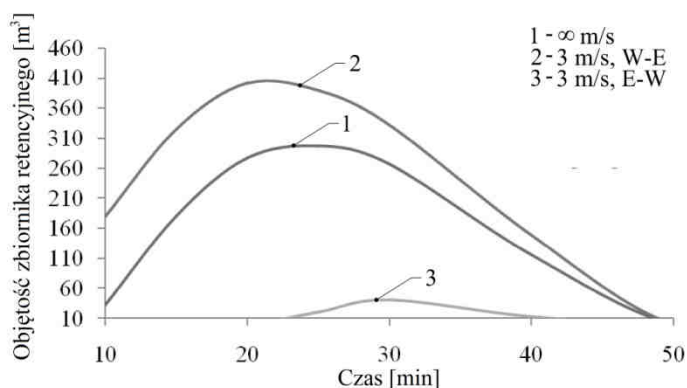
Ze względu na zaprojektowanie zbiorników wielokomorowych strumień odpływających ścieków w trakcie akumulacji utrzymuje się praktycznie na stałym poziomie. W obu zbiornikach przyjęto, że odległość od dna kanału odpływowego do sklepienia kanału dopływowego wynosi 1,5 m.

Po wyznaczeniu wymaganej pojemności retencyjnej zbiorników ZR2 i ZR3 możliwe było wyznaczeniu wymaganej kubatury użytkowej zbiornika ZR1. Wymaganą pojemność zbiornika wyznaczono na dwa sposoby. W pierwszym z nich skorzystano z opadów statycznych, natomiast w drugi użyto opadów przemieszczających się nad zlewnią. W obu przypadkach zastosowano tę samą metodykę obliczeniową. Wymaganą krytyczną pojemność użytkową zbiornika wyznaczono na podstawie szeregu symulacji przy różnych czasach trwania opadu deszczu. Krzywe obrazujące wymaganą pojemność zbiornika

retencyjnego przy wybranych prędkościach i kierunku przemieszczania się opadu deszczu przedstawiono na rysunku 3.

W przypadku uwzględnienia kierunku i prędkości przemieszczania się fali deszczu pojemność zbiornika retencyjnego osiągała każdorazowo inną wartość. Przemieszczanie się fali deszczu nad zlewnią zostało uwzględnione we wszystkich przyjętych czasach trwania opadu. Otrzymane wyniki wskazują, że uwzględnienie przemieszczania się opadu deszczu wpływa bezpośrednio na wymaganą pojemność układu współdziałających zbiorników retencyjnych.

Maksymalną wymaganą kubaturę użytkową zbiornika ZR1 we wszystkich przyjętych opcjach projektowych przedstawiono w tabeli 3. Analizując dane zamieszczone w tabeli 3, widać wyraźną relację pomiędzy prędkością i kierunkiem przemieszczania się fali deszczu a otrzymaną maksymalną kubaturą użytkową zbiornika retencyjnego ZR1. Najwyższe wymagane objętości zbiornika retencyjnego ze względu na kierunek otrzymano każdorazowo przy kierunku przemieszczania się opadu deszczu z zachodu na wschód W-E. Warto dodać, że kierunek ten odpowiada kierunkowi spływu ścieków w większości kanałów przejętej sieci kanalizacji deszczowej. Kierunkiem dającym drugie co do wielkości wyniki okazał się kierunek z północy na południe N-S. Tu również należy zauważyć, że pewna liczba kanałów założonej sieci kanalizacji deszczowej posiada kierunek spływu zgodny z rozpatrywanym kierunkiem przemieszczania się opadu deszczu. Natomiast trzecie co do wielkości wymagane objętości zbiornika retencyjnego ZR1 otrzymano przy kierunku przemieszczania się opadu deszczu z południa na północ S-N. Najniższe zarejestrowane kubatury użytkowe zbiornika retencyjnego ZR1 uzyskano, gdy nad zlewnią występował opad deszczu podążający ze wschodu na zachód E-W.



Rys. 3. Krzywe wyznaczające kubaturę użytkową zbiornika retencyjnego ZR1 przy średnicy kanału odpływowego ze zbiorników ZR2 i ZR3 równej $d = 0,2$ m i kanale odpływowym ze zbiornika ZR1 równym $d = 0,9$ m

Fig. 3. Curves volume of sewage reservoir ZR1 with the diameter outlet canals of sewage reservoirs ZR2, ZR3 equal to $d = 0.2$ m and with the diameter outlet canals of sewage reservoir ZR1 equal to $d = 0.9$ m

Porównując wyniki otrzymane z opadu przemieszczającego się z wynikami uzyskanymi przy opadzie stacjonarnym, zauważono pewną zależność. Przy dwóch kierunkach przemieszczania się opadu, tj. W-E i N-S, obserwuje się wyższe wymagane

pojemności zbiornika retencyjnego w stosunku do warunków statycznych. W przypadku pozostałych dwóch kierunków zaobserwowano mniejsze wymagane pojemności zbiornika retencyjnego.

Tabela 3

Maksymalne wymagane pojemności retencyjne zbiornika ZR1
przy przyjętych średnicach kanału odpływowego ze zbiorników ZR2 i ZR3

Table 3

Fixed maximum volume sewage reservoir ZR1 with assumed diameter outlet canals
of sewage reservoirs ZR2 and ZR3

Prędkość przemieszczania się fali deszczu	Średnica kanału odpływowego zbiorników ZR2 i ZR3	Kubatura użytkowa zbiornika retencyjnego ZR1			
		[m ³]			
		Kierunek przemieszczania się opadu			
[m/s]	[m]	W-E	N-S	E-W	S-N
∞	0,4	717,44			
	0,3	467,13			
	0,2	296,79			
3	0,4	836,03	756,37	326,66	666,17
	0,3	577,6	512,1	136,98	412,84
	0,2	401,05	340,1	40,65	244,54
6	0,4	883,08	750,18	538,41	700,79
	0,3	581,2	501,85	321,43	444,19
	0,2	395,55	328,62	164,80	274,38
12	0,4	795,51	742,29	645,95	717,85
	0,3	544,65	493,06	402,57	464,54
	0,2	357,97	318,59	243,14	292,84

Analizując przyjęte warianty projektowe, widać wyraźnie, że wielkość otrzymanych różnic w kubaturze użytkowej zbiornika retencyjnego ZR1 zależy również w bardzo dużym stopniu od przyjętej prędkości przemieszczania się opadu deszczu. Dla kierunków przemieszczania się opadu E-W i S-W zauważa się tendencję do zmniejszania wymaganej pojemności retencyjnej zbiornika wraz ze spadkiem prędkości przemieszczania się opadu. W przypadku kierunków W-E i N-S obserwuje się nieco inną zależność. Zmniejszenie prędkości poruszania się opadu deszczu przy tych kierunkach przemieszczania się fali deszczu powoduje wzrost kubatury użytkowej zbiornika retencyjnego. Tendencja ta nie jest jednak stała i w pewnym momencie obserwuje się sytuację przeciwną. Oznacza to więc, że dla danej sytuacji można wyznaczyć krytyczną prędkość przemieszczania się opadu deszczu, przy której objętość zbiornika retencyjnego uzyska najwyższą wartość. W celu lepszego przedstawienia wyżej opisanej zależności dla kierunku deszczu z zachodu na wschód przeprowadzono symulacje również dla prędkości 4, 2 i 1,5 m/s. Warto dodać, że identyczną zależność obserwuje się dla szczytowych natężeń przepływu ścieków w sieci kanalizacyjnej.

Maksymalne uzyskane pojemności zbiornika ZR1 przy kierunku przemieszczania się opadu z zachodu na wschód W-E przedstawiono w tabeli 4. Spośród wyznaczonego zbioru wyników wybrano wartość maksymalną dla każdego z przyjętych wariantów projektowych. Wartości te będą odpowiadać wymaganej krytycznej kubaturze użytkowej zbiornika retencyjnego. Procentową różnicę pomiędzy warunkami statycznymi a uwzględniającymi wędrówkę opadu nad zlewnią przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 4

Maksymalne wymagane pojemności retencyjne zbiornika ZR1 przy kierunku przemieszczania się opadu z zachodu na wschód W-E

Table 4

Fixed maximum volume sewage reservoir ZR1 at the direction of the rain from west to east W-E

Średnica kanału odpływowego zbiorników ZR2 i ZR3	Prędkość przemieszczania się opadu deszczu						
	∞	1,5	2	3	4	6	12
[m]	[m/s]						
0,4	717,44	585,58	750,7	836,03	853,01	883,08	795,51
0,3	468,13	403,88	494,65	577,6	591,39	581,2	544,65
0,2	296,79	174,77	312,72	401,05	410,7	395,55	357,97

Tabela 5

Różnice procentowe kubatury użytkowej zbiornika retencyjnego ZR1 pomiędzy warunkami statycznymi i dynamicznymi

Table 5

Differences percentage of volume sewage reservoir ZR1 between static and dynamic conditions

Średnica kanału odpływowego		Krytyczne pojemności zbiornika ZR1				Różnica procentowa
ZR1	ZR2 ZR3					
[m]		[m ³]				[%]
		Warunki statyczne	t	Warunki dynamiczne	t	
0,9	0,4	717,44	30,0	883,08	25,0	23,09
	0,3	468,13	25,0	591,39	25,0	26,33
	0,2	296,79	25,0	410,7	20,0	38,38

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że wartość różnicy procentowej zależy od średnicy kanału odpływowego zbiorników retencyjnych zlokalizowanych wyżej na sieci kanalizacyjnej. Im średnica kanału odpływowego ze zbiorników zlokalizowanych wyżej na sieci jest większa, tym wpływ uwzględnienia wędrowki opadu deszczu jest mniejszy. Największą procentową różnicę otrzymano, gdy kanał odpływowy ze zbiorników ZR2 i ZR3 przyjmował najniższą z założonych wartości równą 0,2 m, natomiast opad przemieszczał się z zachodu na wschód z prędkością 4 m/s. W tych warunkach procentowa różnica wyniosła 38,38%.

W praktycznie identycznych warunkach, przy zmianie wyłącznie średnicy kanału odpływowego ze zbiorników ZR2 i ZR3 z 0,2 na 0,3 m, procentowa różnica wyniosła już znacznie mniej, bo 26,33%. Jeszcze nieco niższą wartość, równą 23,09%, otrzymano, gdy średnica kanału odpływowego ze zbiorników ZR2 i ZR3 osiągnęła najwyższą z przyjętych wartości 0,4 m. Warto jednak zauważyć, że krytyczną prędkością w tym przypadku okazała się prędkość przemieszczania się opadu 6,0 m/s, czyli prędkość większa niż przy średnicy 0,2 m.

Podsumowanie i wnioski

Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają na sformułowanie szeregu istotnych wniosków o znaczeniu ogólnym i praktycznym. W badaniach wykazano, że dla pewnego zakresu kierunków i prędkości przemieszczania się opadu deszczu zbiorniki retencyjne wymagają zarezerwowania dużo większej kubatury retencyjnej. Z przeprowadzonych

symulacji wynika, że najbardziej krytyczny do wymiarowania układu zbiorników retencyjnych okazuje się opad deszczu, którego kierunek przemieszczania się jest zgodny z kierunkiem spływu ścieków w sieci kanalizacyjnej i przemieszcza się z prędkością zbliżoną do średniej prędkości przepływu ścieków w sieci kanalizacyjnej. Powyższa zależność występuje dla całego zakresu wartości współczynnika redukcji przepływu ścieków, przy czym im większą wartość przyjmuje ten współczynnik, tym procentowa różnica w wymaganej pojemności retencyjnej pomiędzy warunkami dynamicznymi i statycznymi jest większa.

W pracy wykazano dodatkowo, że w przypadku zbiorników retencyjnych znajdujących się niżej na sieci kanalizacyjnej decydującym czynnikiem, wpływającym na ich wymaganą pojemność retencyjną, jest przyjęta wartość współczynnika redukcji przepływu ścieków w zbiornikach znajdujących się powyżej na sieci. Wykazano, że im niższą wartość współczynnika odpływu ścieków przyjmie się w zbiornikach retencyjnych znajdujących się wyżej na sieci, tym wpływ wędrowki opadu na wymaganą pojemność retencyjną zbiorników zlokalizowanych niżej będzie większy.

Zatem z przeprowadzonych badań wynika, że najbardziej narażony na niedowymiarowanie będzie zbiornik spełniający dwa kryteria: (1) rozpatrywany zbiornik retencyjny posiada wysoki współczynnik redukcji przepływu ścieków i jednocześnie (2) niską wartość natężenia odpływu ze zbiorników zlokalizowanych powyżej.

Wartości wyników przeprowadzonych badań są nieco niższe niż uzyskane w pracach [18, 19] prowadzonych w przypadku pojedynczego zbiornika. Wydaje się jednak, że mniejsze różnice nie świadczą o redukcji zjawiska przemieszczania się opadu deszczu na skutek lokalizacji na sieci kilku zbiorników retencyjnych. Z drugiej strony nie można tego w stu procentach wykluczyć.

Poza kierunkiem i prędkością fali opadu duży wpływ na wielkość tego zjawiska ma kształt zlewni i kierunki spływu ścieków w kanałach sieci kanalizacyjnej. W przypadku przyjętej zlewni spływ ścieków następuje z dwóch kierunków, co zmniejsza wpływ wędrowki opadu na wymaganą kubaturę zbiorników retencyjnych.

Przeprowadzone badania umocniły przekonanie, że nieuwzględnienie wędrowki opadów deszczu może prowadzić do niedowymiarowania zarówno sieci, jak i obiektów z nią współdziałających. Należy także zaznaczyć, że zbiorniki retencyjne są jeszcze bardziej narażone na niedoszacowanie niż sama sieć kanalizacyjna. Wędrowka opadów deszczu powinna być w szczególności uwzględniana dla zlewni, w których spływ ścieków odbywa się z jednego kierunku. W przypadku zbiorników retencyjnych decydującym parametrem jest tu przyjęty współczynnik redukcji przepływu ścieków oraz ich lokalizacja na sieci kanalizacyjnej.

Literatura

- [1] Starzec M, Dziopak J. Zesz. Nauk Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo Inż. Środ. 2014;61(3/I):63-82. DOI: 10.7862/rb.2014.47.
- [2] Pochwat K, Dziopak J. Zesz. Nauk Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo Inż. Środ. 2012;59(2/I):91-107. http://www.oficyna.portal.prz.edu.pl/gfx/oficyna/files/zeszyty_naukowe/wbiis/2012/budownictwo-pw-nowe/bud-59-02-1-pw2.pdf
- [3] Ogden FL, Sharif HO, Senarath SUS, Smith JA, Baack ML, Richardson JR. J Hydrol. 2000;228:82-100. DOI: 10.1016/S0022-1694(00)00146-3.
- [4] Berne A, Delrieu G, Creutin JD, Obled C. J Hydrol. 2004;299:166-179. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2004.08.002.

- [5] De Lima JLMP, Singh VP. *Adv Water Resour.* 2002;25:817-828. DOI: 10.1016/S0341-8162(02)00149-2.
- [6] De Lima JLMP, Singh VP. *Phys Chem Earth.* 2003;28:277-282. DOI: 10.1016/S1474-7065(03)00038-X.
- [7] Niemczynowicz J. *Nord Hydrol.* 1984;15:57-70. DOI: 10.2166/nh.1984.005.
- [8] Stephenson D. *Water SA.* 1984;10:189-196. http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=4&SID=X1N98rHDBXj89BTQM9q&page=1&doc=2
- [9] Vaes G, Willems P, Berlamont J. Moving design storms for combined sewer systems. In: Strecker EW, Huber WC, editors. *Proc. 9th Int Conf Urban Drainage (ICUD)*, Portland. 2002. DOI: 10.1061/40644(2002)238.
- [10] Willems P, Berlamont J. *Water Sci Technol.* 2002;45:105-112. DOI: 10.1002/hyp.5039.45.
- [11] Zawilski M, Brzezińska A. *Urban Water J.* 2014;11:532-542. DOI: 10.1080/1573062X.2013.831909.
- [12] Yao-Ming Hong. *J Hydro-Environ Res.* 2008;2:109-117. DOI: 10.1016/j.jher.2008.06.-003.
- [13] Stec A, Słyś D. *Ecol Chem Eng S.* 2014;21:215-228. DOI: 10.2478/eces-2014-0017.
- [14] Błaszczyk W, Roman M, Stamatello H. *Kanalizacja*, Arkady, Warszawa, 1974.
- [15] Berndtsson R, Niemczynowicz J. *J Hydrol.* 1988;100:293-313. DOI: 10.1016/0022-1694(88)90189-8
- [16] Liang J, Melching CS. *Int J Sediment Res.* 2015;30:167-177. DOI: 10.1016/j.ijsrc.2015.03.004.
- [17] Mrowiec M. *Pr Nauk Politechniki Warszawskiej.* 2009;57:67-78.
- [18] Mrowiec M. *Gaz Woda Techn Sanit.* 2014;7:259-263.
- [19] Starzec M, Dziopak J. *Zesz Nauk Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo Inż Środ.* 2014;61(3/I):83-94. DOI: 10.7862/rb.2014.48.

INFLUENCE OF DIRECTION AND VELOCITY OF PRECIPITATION WAVE DISPLACEMENT IN COOPERATION SEWAGE RESERVOIRS

Department of Infrastructure and Sustainable Development
Faculty of Civil and Environmental Engineering and Architecture, Rzeszow University of Technology

Abstract: This article aims to determine the effect of the direction and speed of the wave of rainfall on the interaction of sewage reservoirs. Simulations were performed in the catchment model using hydrodynamic program SWMM 5.1. The results allow to conclude that both the direction and speed of the wave of rainfall has a significant impact on the determination of the required volume of interacting with each other storage reservoirs. Meaningful differences in test results between constant and time-varying precipitation were noticed. Differences in the required volume of usable storage reservoir that is located at the terminal end of the sewerage system are the greater the lower is acceptance values of flow reduction factors in reservoirs located above the sewerage system. In extreme cases the resulting differences are as high as tens of percent. It was observed for both the block and the time-varying precipitation. It was also shown that a significant impact on the degree of sewage reservoirs interaction between them is their location according to one another and accepted values of flow reduction factors.

Keywords: sewerage systems, calculated flow, precipitation wave, storage reservoirs

Bartosz SZELAĞ¹, Jarosław GÓRSKI¹, Łukasz BĄK¹ i Katarzyna GÓRSKA¹

ZASTOSOWANIE PROGRAMU SWMM DO MODELOWANIA ILOŚCI I JAKOŚCI ŚCIEKÓW DESZCZOWYCH

APPLICATION OF SWMM SOFTWARE TO MODELLING THE QUANTITY AND QUALITY OF RAINFALL WASTEWATER

Abstrakt: Ze względu na stochastyczny charakter zjawisk opadowych, a także akumulacji oraz zmywania zanieczyszczeń zgromadzonych na powierzchni zlewni, prognoza jakości i ilości ścieków deszczowych jest bardzo złożona, co może prowadzić do znacznych błędów obliczeniowych na etapie doboru i projektowania ciągów technologicznych oczyszczalni wód deszczowych. Wytyczna ATV A-118 oraz norma PN-EN 752 zalecają do obliczeń hydraulicznych systemów kanalizacyjnych zastosowanie modelowania hydrodynamicznego dla zlewni o powierzchni przekraczającej 200 ha, ale również w przypadku występowania w sieci zjawiska wylania ścieków na powierzchnię terenu, co zdarza się na terenach miejskich stosunkowo często. Ponadto, ze względu na to, że w większości opracowane programy obliczeniowe (SWMM, Mouse, Mike Urban, Civil Storm) mają oprócz zaimplementowanych modułów do symulacji spływu także moduły określania jakości ścieków, wydaje się wskazane przeprowadzenie kompleksowych analiz w tym kierunku. Celem artykułu jest omówienie wyników symulacji numerycznych jakości i ilości ścieków uzyskanych przy pomocy programu SWMM dla zlewni kanału Si9 zlokalizowanej na terenie Kielc. W artykule wykonano obliczenia hydrogramów odpływu ze zlewni i stężeń zawiesiny przy założeniu stałego natężenia deszczu dla czasu trwania $t_d = 15-180$ min i prawdopodobieństwa wystąpienia opadu $p = 20\%$. Ponadto opracowano model matematyczny oczyszczalni ścieków deszczowych, który pozwolił określić obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń istniejącego ciągu technologicznego oraz ustalić objętość i ładunek zawiesiny ogólnej zrzucanej przelewem burzowym bezpośrednio do odbiornika. Przeprowadzone obliczenia wykazały nieznaczny wpływ jednostkowego spływu na masę zawiesiny ogólnej odpływającej z przedmiotowej zlewni zurbanizowanej.

Słowa kluczowe: modelowanie hydrodynamiczne, SWMM, ścieki deszczowe, zawiesina ogólna

Określenie wielkości ładunku zanieczyszczeń w ściekach deszczowych odprowadzanych do odbiornika ma kluczowe znaczenie przy wymiarowaniu oczyszczalni ścieków deszczowych (OWD). Zarówno jakość, jak i ilość ścieków odpływających ze zlewni determinuje rodzaj i wielkość zastosowanych urządzeń. W większości przypadków wykonywane są układy składające się z osadnika lub piaskownika oraz separatora, przy projektowaniu których należy pamiętać o uwzględnieniu maksymalnej prędkości przepływu ścieków. Wymiarując separator, należy także wziąć pod uwagę dopuszczalne stężenia zawiesin na dopływie do urządzenia [1].

Podstawowym kryterium prawidłowego doboru urządzeń technologicznych jest poprawne określenie ilości ścieków deszczowych doprowadzanych do OWD. Mimo tego, że Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 roku [2] podaje minimalną wartość spływu powierzchniowego, którą należy oczyścić ($q = 15 \text{ dm}^3 \cdot (\text{s} \cdot \text{ha})^{-1}$), to jednak nie jest sprecyzowane, czy w obliczeniach należy przyjąć stałe czy zmienne natężenie opadu. Jest to o tyle ważne, że w przypadku kiedy ilość wód odpływających ze zlewni przekracza wartość jednostkowego spływu określoną w Rozporządzeniu [2], to mogą one

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Politechnika Świętokrzyska, al. 1000-lecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 34 24 735, email: bartoszszelag@op.pl

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

zostać bezpośrednio odprowadzone do odbiornika, przy czym nie częściej niż 5 razy w ciągu roku. Rozporządzenie [2] precyzuje również maksymalne dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń na odpływie z oczyszczalni. Dla zawiesin stężenie to nie może przekraczać $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, a dla substancji ropopochodnych $15 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Powszechnie stosowane w kraju metody obliczania hydrogramów odpływu (granicznych natężeń deszczu, współczynnika opóźnienia) są bardzo uproszczonymi modelami i nie uwzględniają wielu czynników, do których należy m.in. zmienność uwilgotnienia zlewni w czasie zdarzenia opadowego, długość okresu bezdeszczowego, nierównomierność rozkładu natężenia deszczu, kierunek przemieszczania się frontu opadowego [3]. Pominięcie tych czynników może prowadzić do znacznych błędów obliczeniowych [3-5], a co za tym idzie, nieprawidłowego zwymiarowania urządzeń technologicznych.

Mając na względzie powyższe uwagi, wskazane jest określenie ilości i jakości ścieków deszczowych na drodze modelowania matematycznego [6-8]. Istniejące modele stochastyczne [9, 10] mają jednak zwykle charakter lokalny i definiowane w nich parametry w każdej zlewni będą ulegały znacznym zmianom, prowadząc do błędnych prognoz. Odrębną grupę stanowią modele deterministyczne [6, 11], dające możliwość ustalenia wpływu poszczególnych parametrów na uzyskiwane wyniki, przy czym konieczna jest w nich znajomość wielu danych wejściowych opisujących procesy gromadzenia się zanieczyszczeń na powierzchni zlewni, a także ich zmywania podczas opadów. Powszechnie stosowanym modelem deterministycznym jest model SWMM (Storm Water Mangement Model). Stwarza on możliwość określenia spływu powierzchniowego oraz wyznaczania przebiegu zmienności zanieczyszczeń (np. zawiesin, metali ciężkich, związków biogenych) w czasie trwania zdarzenia opadowego [12].

Do obliczeń depozycji zanieczyszczeń i ich zmywania z terenu często stosowane są modele: eksponentyjny i wykładniczy, które opisano odpowiednio równaniami:

$$B = C_1 \cdot (1 - e^{-C_2 t}) \quad (1)$$

$$W = C_3 \cdot q^{C_4} \cdot B \quad (2)$$

gdzie: C_1 - maksymalna ilość zanieczyszczeń [kg] zgromadzona na powierzchni zlewni [1 ha] lub przypadająca na 1 m długości chodnika, C_2 - szybkość depozycji zanieczyszczeń [dni^{-1}], C_3 - współczynnik szybkości zmywania, C_4 - współczynnik potęgowy, q - intensywność spływu powierzchniowego [$\text{mm} \cdot \text{h}^{-1}$], B - aktualna akumulacja zanieczyszczeń [$\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$], W - intensywność zmywania zanieczyszczeń [$\text{kg} \cdot (\text{ha} \cdot \text{s})^{-1}$].

Z danych literaturowych [10, 13] wynika, że wartości parametrów C_i użytych w powyższych równaniach zmieniają się w przedziale: $C_1 = 12,4\text{-}225,0 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$, $C_2 = 0,01\text{-}5,50$, $C_3 = 0,025\text{-}0,130$, $C_4 = 1,0\text{-}2,2$. Tak znaczna ich zmienność potwierdza bardzo duże zróżnicowanie w zakresie jakości i ilości wód deszczowych odpływających ze zlewni w odniesieniu do zawiesin ogólnych. W celu ustalenia losowego charakteru zjawisk wpływających na prognozę jakości ścieków autorzy [14-16] opracowali modele probabilistyczne, w których stochastyczny charakter analizowanych zjawisk jest często uwzględniany przy pomocy metody Monte Carlo.

Celem artykułu jest analiza możliwości zastosowania programu SWMM do modelowania ilości i jakości ścieków deszczowych na przykładzie zlewni zurbanizowanej

w Kielcach. W pracy przeanalizowano obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń istniejącej oczyszczalni ścieków deszczowych, a także ustalono objętość ścieków spływających ze zlewni oraz odprowadzanych do OWD i zrzuconych przelewem burzowym bezpośrednio do odbiornika. Ponadto w pracy określono udział ładunku zawieszin ogólnych dopływających do OWD w odniesieniu do całkowitej ilości zanieczyszczeń zmywanych z powierzchni zlewni.

Materiał i metody

Opis obiektu

Przedmiotem analiz jest zlewnia kolektora Si9 zlokalizowana w centralno-wschodniej części miasta Kielce o całkowitej powierzchni równej $F = 62$ ha. Analizowany kanał odbiera ścieki deszczowe i roztopowe z części miasta leżącej w lewostronnej zlewni rzeki Silnicy. Zabudowę stanowią głównie osiedla mieszkaniowe, budynki użyteczności publicznej, ulice magistralne oraz boczne. Szczegółowy opis zlewni można odnaleźć w pracach Dąbkowskiego i in. [17], Górskiej i Sikorskiego [18] oraz Bąka i in. [19].

Ścieki deszczowe odprowadzane kolektorem Si9 kierowane są na oczyszczalnię ścieków deszczowych, składającą się z komory rozdziału (KR), dwukomorowego osadnika (OS) i separatora koalescencyjnego (SEP) usuwających zawiesziny ogólne oraz substancje ropopochodne. Przy napełnieniu KR poniżej 0,42 m (wysokość przelewu) ścieki transportowane są 4 przewodami $\phi 400$ mm wyłącznie do osadnika podłużnego o długości 30 m. Ścieki z OS przepływają równocześnie przewodem $\phi 200$ mm do SEP oraz dwoma rurociągami $\phi 500$ mm do komory połączeniowej (KP), do której również trafiają ścieki po przejściu przez separator (przewodem $\phi 350$ mm). W ostatnim etapie ścieki z KP przepływają rurociągiem $\phi 650$ mm od odbiornika. Natomiast, gdy napełnienie w KR przekroczy 0,42 m, następuje zrzut części ścieków deszczowych przelewem burzowym za pośrednictwem kolektora $\phi 1250$ mm bezpośrednio do odbiornika, którym jest rzeka Silnica.

W odległości około 7 m powyżej komory rozdziału zamontowany jest w kolektorze Si9 przepływomierz ultradźwiękowy dokonujący pomiaru natężenia przepływających ścieków deszczowych. Do poboru prób ścieków wykorzystano automatyczny sampler typu 6712 [17-19].

Metodyka badań

Do obliczeń ilości i jakości ścieków deszczowych wykorzystano model hydrodynamiczny zlewni kanału Si9 wykonany w programie SWMM. Szczegółowe informacje o zastosowanym narzędziu można znaleźć w pracach Hubera i Dickinsona [6], Zoppou [7], Rossmanna [20], Zawilskiego i Sakson [21]. Model hydrodynamiczny przyjęty do badań składa się z 92 zlewni cząstkowych o powierzchniach od 0,12 do 2,10 ha, 200 studni kanalizacyjnych oraz 72 odcinków przewodów (rys. 1). Do kalibracji modelu wykorzystano wyniki badań ilości i jakości ścieków deszczowych (zawieszin ogólnych) z okresu 3 lat.



Rys. 1. Schemat zlewni zurbanizowanej kanału Si9

Fig. 1. Scheme of urbanized catchment of the sewer Si9

Do oceny stopnia dopasowania pomierzonych i otrzymanych z symulacji numerycznych hydrogramów odpływu zastosowano następujące parametry: stosunek objętości spływu powierzchniowego pomierzonego do symulowanego (R_v), stosunek wartości kulminacyjnych natężeń przepływu (R_Q) oraz współczynnik Nasha (NC). Model oczyszczalni ścieków deszczowych wraz z określeniem wartości współczynników oporów miejscowych na wlotach i wylotach z przewodów opracowano na podstawie wyników pomiarów terenowych, dokumentacji projektowej oraz wykonanej dokumentacji fotograficznej. Ze względu na fakt, że kanały łączące poszczególne obiekty OWD mogą pracować pod ciśnieniem, to do analiz zastosowano model *main force*, który umożliwił wyznaczenie oporów przepływu w przewodach na podstawie zadeklarowanej chropowatości. W opracowanym modelu osadnik oraz separator zdefiniowano jako zbiorniki retencyjne.

Ładunki zanieczyszczeń

Na podstawie wykonanych w programie SWMM obliczeń masę zawieszin ogólnych (ładunek zanieczyszczeń wyrażony w [kg]) odpływających z analizowanej zlewni określono z następującego wzoru:

$$M = \frac{(l_i + l_{i+1})}{2} \cdot \Delta t \quad [\text{kg}] \quad (3)$$

gdzie: Δt - krok czasowy [s], $l_{i, i+1}$ - chwilowy ładunek zanieczyszczeń [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$] wyznaczony jako $l_i = Q_i \cdot c_i$ (Q_i - natężenie przepływających ścieków [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$], c_i - stężenie zawieszin [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] w chwili t_i).

Ponadto obliczono procentowy udział: objętości ścieków dopływających do OWD (V_{OWD}) w odniesieniu do całkowitej objętości wezbrania (V_c), masy zawieszin transportowanych do OWD (M_{OWD}) w stosunku do całkowitej masy zanieczyszczeń

mineralnych odpływających z systemu kanalizacyjnego (M_c). Parametry te obliczono na podstawie zależności:

$$\eta_V = \frac{V_{OWD}}{V_c} \quad (4)$$

$$\eta_M = \frac{M_{OWD}}{M_c} \quad (5)$$

gdzie: V_c - całkowita objętość ścieków wyznaczona z hydrogramu odpływu ze zlewni jako $V_c = \sum 0,5 \cdot (Q_i + Q_{i+1}) \cdot \Delta t$ [m^3], V_{OWD} - objętość ścieków dopływająca na OWD ustalona na podstawie symulacji w programie SWMM [m^3], M_{OWD} - masa zawieszin ogólnych transportowana na OWD [kg], η_V - udział objętości ścieków dopływających na OWD w odniesieniu do V_c , η_M - udział masy zawieszin ogólnych transportowanych w odniesieniu do M_c .

Kalibracja modelu

Opracowany model hydrodynamiczny ilościowy został skalibrowany na podstawie 7 zdarzeń opad - odpływ pochodzących z okresu od lipca 2009 r. do lipca 2011 r. Z kolei model jakościowy skalibrowano z wykorzystaniem 13 zdarzeń opadowych pomierzonych w przedziale czasu od 9.05.2009 r. do 4.06.2010 r. W przypadku 9 zdarzeń stosunek masy zawieszin zmierzonej do otrzymanej z obliczeń zmieniał się w zakresie 0,20-0,52, natomiast w 3 zdarzeniach (26.04.2010, 30.05.2010, 31.05.2010) iloraz ten wynosił odpowiednio 0,97, 0,88 i 0,67.

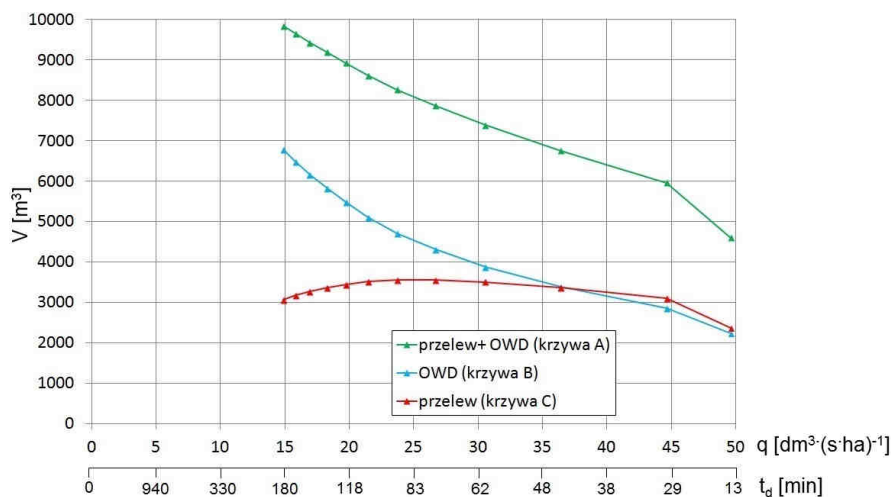
Do symulacji hydrodynamicznych w uzyskanym modelu przyjęto stałe natężenie deszczu. Maksymalną wysokość opadu ustalono wzorem Bogdanowicz i Stachy [3] dla czasu trwania deszczu $t_d = 15$ -180 min (krok czasowy 15 min) i prawdopodobieństwa jego wystąpienia $p = 20\%$. Na tej podstawie wyznaczono jednostkowy spływ powierzchniowy wyrażony jako:

$$q = Q_{d\max} \cdot F^{-1} \quad [dm^3 \cdot (s \cdot ha)^{-1}] \quad (6)$$

gdzie: $Q_{d\max}$ - max natężenie dopływu ścieków [$dm^3 \cdot s^{-1}$], F - powierzchnia zlewni [ha].

Wyniki badań

Na podstawie przeprowadzonych symulacji otrzymano hydrogramy odpływu ze zlewni, a także przebiegi zmienności stężeń zawieszin ogólnych w czasie analizowanych zdarzeń. W związku z powyższym sporządzono rysunki obrazujące wpływ jednostkowego spływu powierzchniowego (q) na objętość ścieków (V), ładunki chwilowe (I_i) oraz masę zawieszin ogólnych (M_c) dopływającą do oczyszczalni ścieków deszczowych, a także odprowadzaną przez przelew burzowy. Wyniki analiz przedstawiono na rysunkach 2-4.



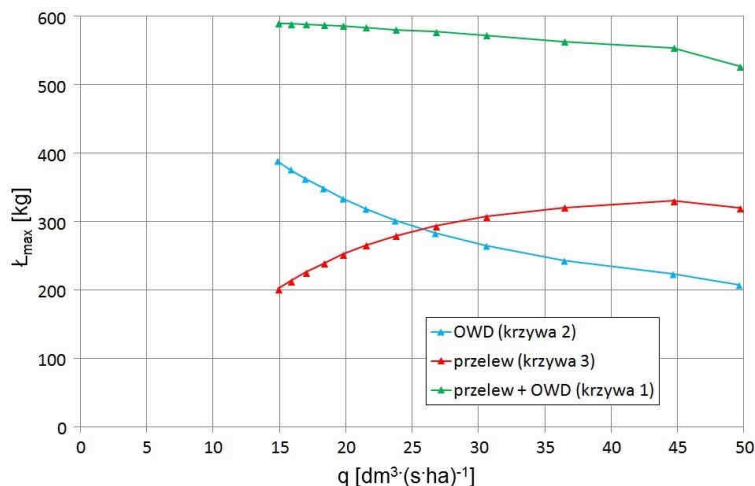
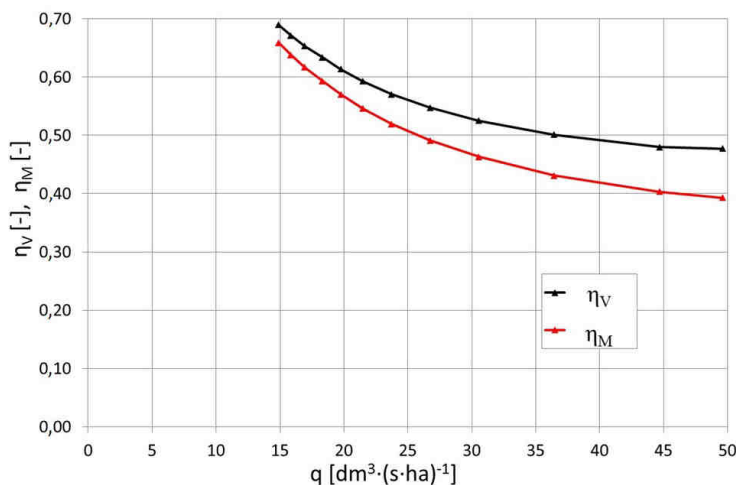
Rys. 2. Wpływ jednostkowego spływu powierzchniowego (q) dla czasu trwania deszczu (t_d) na objętość ścieków deszczowych (V) odpływających ze zlewni (krzywa A) oraz dopływających na OWD (krzywa B) i zrzucanych przelewem burzowym (krzywa C)

Fig. 2. Influence of surface runoff unit (q) for the duration of the rain (t_d) on the volume of storm water (V) outflowing from the basin (curve A) and inflowing to the OWD (curve B) and storm overflow discharges (curve C)

Z rysunku 2 wynika, że wzrostowi q z 15,0 do 49,8 $\text{dm}^3 \cdot (\text{s} \cdot \text{ha})^{-1}$ towarzyszy spadek objętości ścieków deszczowych odpływających ze zlewni (krzywa A) z 9845 do 4598 m^3 (o 53,3%). Ponadto, wzrost q z 15,0 do 36,5 $\text{dm}^3 \cdot (\text{s} \cdot \text{ha})^{-1}$ powoduje zmniejszenie objętości ścieków dopływających do OWD (krzywa B) z 6790 do 3368 m^3 (spadek o 49,6%). Natomiast zwiększenie wartości q w zakresach 15,0-26,7 oraz 26,7-36,5 $\text{dm}^3 \cdot (\text{s} \cdot \text{ha})^{-1}$, dla przelewu burzowego (krzywa C), prowadzi do zmiany objętości ścieków odprowadzanych bezpośrednio do odbiornika odpowiednio z 3054 do 3560 m^3 oraz z 3560 do 3368 m^3 . Z kolei wzrostowi q z 36,5 do 49,8 $\text{dm}^3 \cdot (\text{s} \cdot \text{ha})^{-1}$ towarzyszy spadek V dla ścieków dopływających do OWD oraz zrzucanych przelewem z wartości równej 3350 m^3 do odpowiednio 2237 oraz 2362 m^3 (spadek o ok. 29,8%).

Ładunek zawieszin ogólnych (rys. 3) dopływający kanałem Si9 do przekroju zamykającego zlewnię (krzywa 1) dla rozważanego zakresu q zmienia się w wąskim przedziale $L_{\max} = 527\text{-}589$ kg. W przypadku ładunku dopływającego na oczyszczalnię ścieków (krzywa 2) wraz ze wzrostem q następuje znaczny jego spadek z 388 do 207 kg przy jednoczesnym wzroście ładunku zawieszin odprowadzanych bezpośrednio do odbiornika z 201 do 330 kg - krzywa 3.

Wzrostowi wartości q towarzyszy spadek objętości ścieków i masy zawieszin ogólnych dopływających do OWD (rys. 4). Przy maksymalnym spływie powierzchniowym równym $q = 49,8 \text{ dm}^3 \cdot (\text{s} \cdot \text{ha})^{-1}$ oczyszczane jest już tylko 48% całkowitej objętości fali wezbrania, niosącej zaledwie 39% całkowitej masy zanieczyszczeń.

Rys. 3. Wpływ jednostkowego spływu powierzchniowego (q) na ładunek zawieszin ogólnych (L_{max})Fig. 3. Influence of surface runoff unit (q) the load of suspended solids (L_{max})Rys. 4. Rozdział objętości ścieków (η_V) i masy zawieszin ogólnych (η_M) dopływających na OWD w zależności od q Fig. 4. Distribution volume (η_V) and mass of suspended solids (η_M) in the storm water inflowing to OWD according to q

Wnioski

Wykonane badania potwierdziły przydatność programu SWMM do modelowania ilości i jakości ścieków deszczowych w analizowanej zlewni zurbanizowanej w Kielcach. Na podstawie symulacji numerycznych wyznaczone zostały hydrogramy odpływu, stężenia ($c_{zawieszina}$) i ładunki zawieszin ogólnych (L_{max}) zmywanych z powierzchni zlewni. Wykonany model matematyczny oczyszczalni ścieków deszczowych pozwolił określić ilość ścieków

dopływających na poszczególne obiekty ciągu technologicznego, a także obliczyć objętości ścieków nieoczyszczonych zrzucanych przelewem burzowym bezpośrednio do odbiornika. Na podstawie przeprowadzonych analiz można stwierdzić, że:

- jednostkowy spływ powierzchniowy ma istotny wpływ na koncentrację zawieszin ogólnych zawartych w wodach deszczowych spłukiwanych z powierzchni zlewni; im większa wartość q , tym większa jest ilość zawieszin ogólnych w 1 m^3 wód opadowych,
- czas trwania deszczu przy założeniu stałego natężenia opadu ma nieznaczny wpływ na wielkość ładunku zawieszin zmywanych z powierzchni zlewni,
- przy intensywnych opadach ($q = 49,8 \text{ dm}^3 \cdot (\text{s} \cdot \text{ha})^{-1}$) 48% całkowitej objętości ścieków i 39% masy zawieszin ogólnych dopływa na OWD,
- podczas opadów charakteryzujących się mniejszą intensywnością ($q = 15 \text{ dm}^3 \cdot (\text{s} \cdot \text{ha})^{-1}$) około 69% całkowitego ładunku zawieszin ogólnych i 66% objętości dopływających ścieków trafia na OWD,
- w celu ograniczenia ilości zanieczyszczeń odprowadzanych przelewem burzowym konieczne jest podniesienie krawędzi przelewu bądź też zwiększenie przepustowości oczyszczalni ścieków deszczowych (wymiana średnic przewodów odprowadzających ścieki na OWD na większe lub zwiększenie ich ilości).

Literatura

- [1] Królikowska J, Królikowski A. Wody opadowe. Odprowadzanie, zagospodarowanie, podczyszczanie i wykorzystanie. Piaseczno: Seidel-Przywecki; 2012.
- [2] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 roku w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzeniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szkodliwych dla środowiska wodnego. DzU Nr 137, poz. 984 z późn. zm. <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20061370984>.
- [3] Mrowiec M. Efektywne wymiarowanie i dynamiczna regulacja kanalizacyjnych zbiorników retencyjnych. Częstochowa: Wyd. Politechniki Częstochowskiej; 2009.
- [4] Błaszczak P. Metody określania natężeń przepływu ścieków opadowych miarodajnych do wymiarowania kanałów. Ochr Środ. 1988;3-4(36-37):9-14. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/1988/Blaszczak_3-4-1988.pdf.
- [5] Osmólska-Mróz B, Fidała-Szope M, Kierzenkowska M. Obliczeniowe a rzeczywiste natężenia przepływów w kanalizacji deszczowej. Ochr Środ. 1984;434/3-4(20-21):29-32. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/1984/Osmulka-Mroz_3-4-1984.pdf.
- [6] Huber WC, Dickinson RE. Stormwater Management Model. User's Manual. Version 4.0. Environmental Research Laboratory. U.S. Environmental Protection Agency. Athens, Georgia; 1992. https://www.researchgate.net/profile/Tom_Barnwell/publication/235754277_Storm_water_management_model_version_4/links/0c9605321435abc833000000.pdf.
- [7] Zoppou C. Review of stormwater models. Techn Report 52/99. Canberra: CSIRO Land and Water; 1999. <http://forum.cjk3d.net/bbs/images/upfile/2006-1/200616105011.pdf>.
- [8] Berretta C, Gnecco J, Lanza LG, Bernera P. An investigation of wash - off controlling parameters at urban and commercial monitoring sites. Water Sci Technol. 2007;56(12):77-84. DOI: 10.2166/wst.2007.756.
- [9] Sharifi S, Massoudich A, Kayhamian M. Stochastic stormwater quality volume - sizing method with first flush emphasis. Water Environ Res. 2011;83(11):2025-2035. DOI: 10.2175/106143011X2989211.
- [10] Liu A, Goonetilleke A, Egodawatta P. Taxonomy for rainfall events based on pollutant wash- off potential in urban area. Ecol Eng. 2012;47:110-114. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2012.06.008.
- [11] Deletic A, Maksimovic C, Loughreit F, Butler D. Modelling the management of street surface sediments in urban runoff. Proc 3rd Int Conf Innovative Technol Urban Storm Drainage. Lyon, France; 1998:415-422. http://www.academia.edu/2860576/Modelling_the_management_of_street_surface_sediments_in_urban_runoff.

- [12] Widomski M, Musz A, Gajuk D, Łagód G. Numerical modeling in quantitative and qualitative analysis of storm sewage system extension. *Ecol Chem Eng A*. 2012;19(4-5):471-481. DOI: 10.2428/ecea.2012.19(04)049.
- [13] Egodawatta P, Miguntanna NS, Goonetilleke A. Impact of roof surfaces on urban water quality. *Water Sci Technol*. 2012;66(7):1527-1533. DOI: 10.2166/wst.2012.348.
- [14] Avellaneda PM, Ballestre T, Roseen R, Houle J, Linder E. Bayesian storm-water quality model and its application to water quality monitoring. *J Environ Eng*. 2011;137(7):541-550. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000360.
- [15] Bolognesi A, Maglinico M. Long term simulation analysis under two different regimes as an aid to gully pot management. NOVATECH, 7th International Conference on Sustainable Techniques for Urban Water Management. Lyon, France; 2010. <http://documents.irevues.inist.fr/bitstream/handle/2042/35749/22503-367BOL.pdf?sequence=1>
- [16] Mailhot A, Gaume E, Villeneuve JP. Uncertainty analysis of calibrated parameters value of an urban stormwater quality model using Monte Carlo algorithm. *Water Sci Technol*. 1997;36(5):141-148. DOI: 10.1016/S0273-1223(97).
- [17] Dąbkowski SL, Górka K, Górski J, Szela B. Wstępne wyniki badań ścieków deszczowych w jednym z kanałów w Kielcach. *Gaz Woda Tech Sanit*. 2010;10:20-24.
- [18] Górka K, Sikorski M. Występowanie metali ciężkich w ściekach deszczowych na przykładzie zlewni miejskiej w Kielcach. *Proc ECOpole*. 2013;7(1):333-341. DOI: 10.2429/proc.2013.7(1)045.
- [19] Bąk Ł, Górski J, Górka K, Szela B. *Ochr Środ*. 2012;34(2):49-52. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2012/2-2012/Bak_2-2012.pdf.
- [20] Rossmann LA. Storm Water Management Model. User's Manual. Version 5.0. National Risk Management Research Laboratory. Office of Research and Development. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency; 2004. <http://www.innovyze.com/products/swmm/download/P100ERK4.pdf>.
- [21] Zawilski M, Sakson G. Ocena emisji zawieszin odprowadzanych kanalizacją deszczową z terenów zurbanizowanych. *Ochr Środ*. 2013;35(2):33-39. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2013/2-2013/Zawilski_2-2013.pdf

APPLICATION OF SWMM SOFTWARE TO MODELLING THE QUANTITY AND QUALITY OF RAINFALL WASTEWATER

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

Abstract: Due to the stochastic character of precipitation phenomena, and also accumulation of pollutants in the catchment area and their wash-off, predicting the quantity and quality of rainfall wastewater is a very complex task. That can lead to massive calculation errors at selection and design stages of technological lines in rainfall wastewater treatment plants. For hydraulic sewer systems, the guideline ATV A-118 and the PN-EN 752 standard recommend using hydrodynamic modelling for the catchment area of more than 200 ha, but also for cases where the surface flooding occurs, which happens quite often in urban areas. As a majority of computational software tools (SWMM, Mouse, Mike Urban, Civil Storm), in addition to modules for run-off simulations also have those dedicated to wastewater quality assessment, it is justifiable to conduct complex analyses. The paper aims to discuss the results of wastewater quality and quantity numerical simulations obtained with SWMM software for Si9 sewer catchment located in the area of Kielce. For the paper, hydrogram computations were made for the catchment run-off and the suspension concentrations at the assumption of constant intensity of the rainfall of the duration of $t_d = 15-180$ min and the precipitation occurrence probability of $p = 20\%$. In addition, a mathematical model of rainfall wastewater treatment plant was developed. That allowed determination of the pollutant load of the existing technological line, and volume and load of suspended solids discharged by the stormwater overflow structure directly into the receiver. The computations that were conducted showed a limited impact of a unit runoff on the mass of suspended solids flowing in from the catchment under consideration.

Keywords: hydrodynamic modelling, SWMM, rainfall wastewater, suspended solids

Sebastian WERLE¹

BADANIA PROCESU ZGAZOWANIA ALG I INNEJ BIOMASY NIEKONWENCJONALNEJ

STUDY ON THE ALGAE AND OTHER TYPES OF UNCONVENTIONAL BIOMASS GASIFICATION PROCESS

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych procesu zgazowania glonów oraz osadów ściekowych w reaktorze ze złożem stałym. Określono własności palne glonów i osadów ściekowych. Podano wpływ parametrów procesowych (m.in. ilość czynnika zgazowującego, własności paliwa) na skład otrzymanego gazu palnego. Wyniki procesu zgazowania wskazują, że parametry procesowe istotnie wpływają na parametry otrzymanego gazu. Istnieje wartość optymalna ilości czynnika zgazowującego doprowadzanego do reaktora, przy której gaz osiąga najwyższą wartość opałową. Otrzymywany gaz jest gazem niskokalorycznym stanowiącym dobre źródło energii pierwotnej do wykorzystania w generacji finalnych postaci energii.

Słowa kluczowe: zgazowanie, glony, osady ściekowe, gaz ze zgazowania

Światowe zapotrzebowanie na energię ciągle rośnie. Żeby sprostać wyzwaniom stojącym przed polską energetyką oraz aby spełnić wymogi ochrony środowiska, niezbędny jest rozwój wykorzystania odnawialnych źródeł energii. Wydaje się, że największe perspektywy rozwoju ma przed sobą produkcja energii z biomasy. Szacuje się, że zasoby tego źródła są największe a, co więcej, jego wykorzystanie jest stosunkowo niedrogie. Dominuje wykorzystanie biomasy tradycyjnej, ale coraz częściej poszukuje się niekonwencjonalnych źródeł. Przykładem mogą być osady ściekowe oraz algi. W 2009 roku wytworzono w Polsce niemal 600 tys. Mg suchej masy komunalnych osadów ściekowych. Wyprodukowane osady w głównej mierze są składowane, wykorzystywane do rekultywacji, przechowywane na oczyszczalni ścieków i wykorzystywane rolniczo. Szacuje się, iż w 2018 roku wyprodukowane zostanie w Polsce około 706,6 tys. Mg suchej masy. Oczyszczalnie ścieków komunalnych w Polsce obsługują 63,1% społeczeństwa. W krajach tzw. „starej” Unii Europejskiej wskaźnik ten wynosi 78%. Dominującym kierunkiem zagospodarowania osadów w Polsce jest ich unieszkodliwianie przez składowanie. Z punktu widzenia zobowiązań w dostosowywaniu polskiego prawa do wymogów Unii Europejskiej jest to wysoce niekorzystne. Głównym problemem jest brak instalacji do termicznego przekształcania osadów ściekowych [1-3]. Glony to proste, samożywne organizmy beztkankowe (plechowce), jednokomórkowe (mikroalgi) lub wielokomórkowe (makroalgi). Jedną z głównych zalet glonów jest ich szybki rozwój. Glony potrafią podwoić swoją masę w ciągu 24 godzin (w sprzyjających warunkach nawet w ciągu 3,5 h) [4, 5]. W dobie poszukiwań alternatywnych paliw wykorzystanie odpadów oraz niekonwencjonalnej biomasy w postaci osadów ściekowych oraz glonów wydaje się być rozwiązaniem racjonalnym i mającym duże szanse na powodzenie. Innowacyjną metodą produkcji nisko- i średniokalorycznych paliw gazowych z substancji organicznej na drodze procesów termicznych jest zgazowanie.

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

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

Celem pracy jest przedstawienie wyników badań eksperymentalnych procesu zgazowania glonów oraz osadów ściekowych w reaktorze ze złożem stałym.

Zgazowanie

Zgazowanie to termiczno-chemiczny proces, podczas którego biomasa jest przekształcana w palną mieszaninę gazów przez częściowe utlenienie w wysokiej temperaturze pod wpływem czynnika zgazowującego (powietrza, tlenu, pary wodnej lub mieszanin tych składników). Proces ten ma na celu uzyskanie palnego gazu i zminimalizowanie wytwarzania pyłu i substancji smolistych [6].

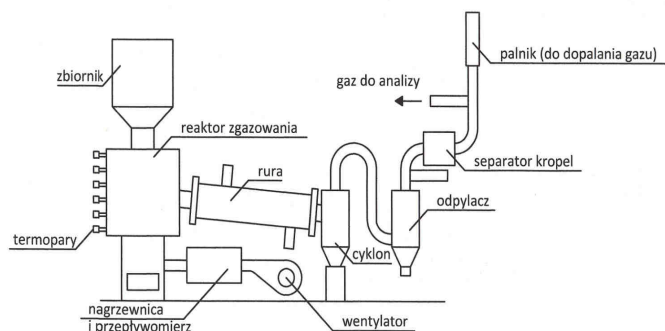
Zgazowaniu można poddawać biomasę klasyczną (np. drewno, torf, odpady produkcji rolnej), a także biomasę odpadową i niekonwencjonalną (np. osady, algi). Istota tego procesu sprawia, że można go wykorzystywać, gdy paliwo sprawia pewne trudności w trakcie spalania, związane z niejednorodnym składem i budową [7].

Reakcje występujące podczas zgazowania można podzielić na: reakcje pierwotne (fazy stałej z gazową), reakcje wtórne (pomiędzy fazą gazową) oraz reakcje spalania [8]. Rozwój technologii zgazowania związany jest z rozwojem reaktorów zgazowania. W nielicznych dotąd próbach zgazowania osadów ściekowych i innej biomasy niekonwencjonalnej stosuje się głównie reaktory ze złożem stałym i fluidalnym. Fluidalne reaktory zgazowania nadają się zwłaszcza do zgazowania wsadu o znacznej części składników mineralnych. Powszechnie uznaje się, iż technologie fluidalne przeznaczone są dla układów o stosunkowo dużych mocach (>10 MW) [9]. Z kolei wyniki badań pokazują [10, 11], iż zgazowanie materii organicznej w reaktorach ze złożem stałym dolnociągowym (współprądowym) charakteryzuje się stosunkowo niewielką zawartością smoły w wytwarzanym gazie. Jest to spowodowane tym, iż substancje smoliste, będące produktem procesu, przechodząc przez wysokotemperaturowe strefy spalania i zgazowania, ulegają w większości dekompozycji i utlenieniu. Kiedy jednak ilość smoły w wytwarzanym gazie nie jest czynnikiem najważniejszym, osady ściekowe mogą być zgazowywane w reaktorach przeciwproudowych.

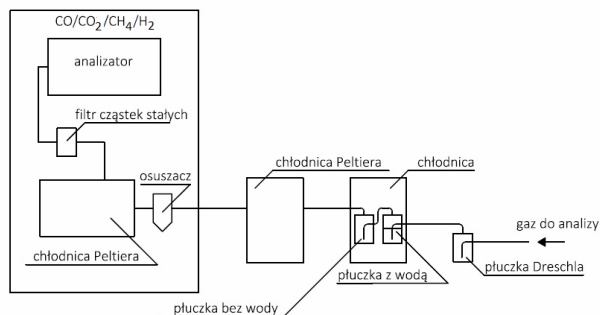
Eksperyment - stanowisko badawcze

Badania przeprowadzono w Instytucie Techniki Ciepłej Politechniki Śląskiej. Wykorzystano instalację zgazowania ze złożem stałym. Schemat stanowiska przedstawiono na rysunku 1 [12-14]. Głównym elementem instalacji jest reaktor górnciągowy o średnicy wewnętrznej 150 mm i całkowitej wysokości wynoszącej 250 mm. Maksymalna waga wsadu wynosi 5 kg. Paliwo dostarczane jest do reaktora z góry, podczas gdy czynnik zgazowujący (powietrze atmosferyczne) od dołu. Paliwo przemieszcza się w reaktorze „pod prąd”, przechodząc kolejno przez strefę suszenia, pirolizy, redukcji oraz spalania. Wilgoć jest odparowywana w strefie suszenia. W strefie pirolizy wsad poddawany jest termicznemu przekształceniu do części lotnych oraz postaci stałej. W strefie redukcji następuje przekształcenie węgla oraz produkcja CO i wodoru, będących głównymi składnikami palnymi powstałego gazu ze zgazowania. W strefie spalania pozostała część stała zostaje spalona, prowadząc do produkcji ciepła zużywanego następnie na endotermiczne reakcje w wyższych strefach.

a)



b)



Rys. 1. Schemat instalacji do zgazowania osadów ściekowych i glonów (a) oraz schemat układu oczyszczania i chłodzenia gazu ze zgazowania (b) [12-15]

Fig. 1. Scheme of the algae and sewage sludge gasification installation (a) and scheme of the gasification gas cleaning and cooling system (b) [12-15]

Pomiar rozkładu temperatury w reaktorze, wzdłuż jego osi, jest dokonywany za pomocą sześciu termopar typu N, umiejscowionych w równych odstępach na całej wysokości kolumny reaktora. Dodatkowo, mierzona jest temperatura gazu ze zgazowania na wyjściu z instalacji. Strumień masowy powietrza doprowadzanego do reaktora jest mierzony za pomocą rotametu typu ROL o klasie dokładności 2,5. Powstający gaz przechodzi kolejno przez: cyklon, odpylacz, separator kropel, płuczkę Dreschla, dwie płuczki (z wodą i bez wody) umieszczone w chłodnicy, chłodnicę Peltiera, kolejną chłodnicę Peltiera, filtr cząstek stałych, by w końcu trafić do analizatora (rys. 2). Udział molowy poszczególnych składników w gazie jest mierzony w systemie „on-line” za pomocą analizatorów. Dodatkowo, próbka gazu zostaje pobierana do worka pobierczego w celu wykonania analizy chromatograficznej.

Właściwości zgazowywanych paliw

Do badań wykorzystano dwa rodzaje granulowanych osadów ściekowych (nr 1 i nr 2) oraz pelety z glonów należących do gromady brunatnic. Zestawienie właściwości wszystkich paliw przedstawiono w tabeli 1. Zawartość głównych pierwiastków w prezentowanych przykładach osadów ściekowych i glonu określono, stosując pomiar automatyczny z wykorzystaniem promieniowania podczerwonego. Zawartość metali ciężkich w badanych próbkach została określona z wykorzystaniem spektrometrii absorpcyjnej. Zawartość wilgoci uzyskano, stosując procedurę opisaną w normie 14774-3:2010. Udział części lotnych w materiałach przyjętych do badań został określony na podstawie standardów umieszczonych w PN-EN 15402:2011. Zawartość substancji mineralnej (popiołu) w badanych paliwach uzyskano, dokonując pomiaru zgodnie z wytycznymi z PN-EN 15403:2011. Wartość opałowa została obliczona z wykorzystaniem udziałów masowych głównych pierwiastków w paliwach.

Tabela 1

Zestawienie właściwości zgazowywanych paliw

Table 1

Properties of the gasified fuels

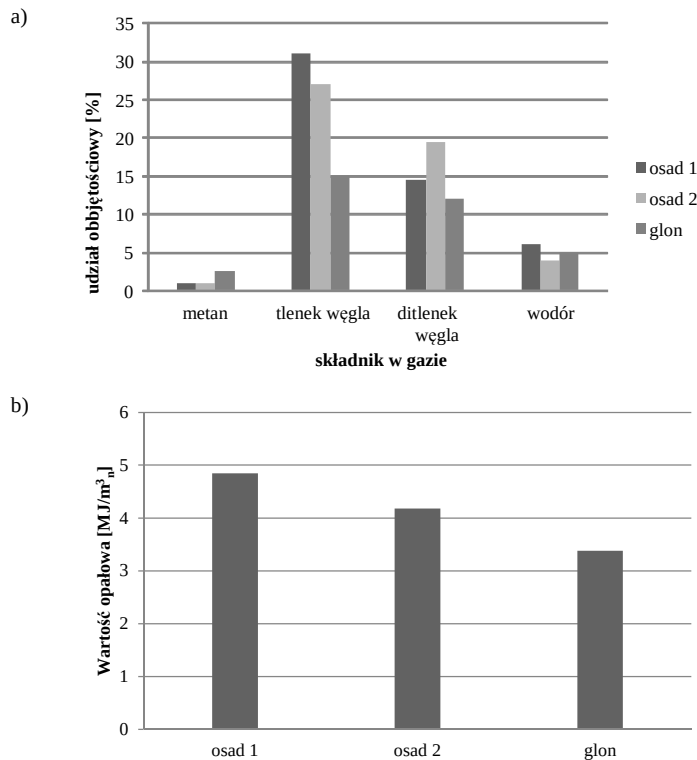
	Osad nr 1	Osad nr 2	Glon
			
<i>Analiza techniczna (stan roboczy) [%]</i>			
Wilgoć	5,30	5,30	5,00
Części lotne	51,00	49,00	47,00
Popiół	36,50	44,20	24,70
<i>Analiza elementarna (stan suchy) [%]</i>			
C	31,79	27,72	31,83
H	4,36	3,81	4,82
N	4,88	3,59	2,58
O (jako różnica)	20,57	18,84	34,19
S	1,67	1,81	1,65
F	0,013	0,003	0,012
Cl	0,22	0,03	0,22
<i>Kaloryczność</i>			
Wartość opałowa (suchej masy) [MJ/kg]	12,96	10,75	12,64

Wyniki badań

Każda seria pomiarowa zrealizowana na stanowisku badawczym poprzedzona była procedurą rozpalania i wygrzewania reaktora zgazowania. Opracowanie tej procedury powstało na bazie doświadczenia eksploatacyjnego zdobytego w trakcie prac.

Przy zapewnionym swobodnym dopływie powietrza zewnętrznego na ruszt reaktora dostarczano niewielką ilość materiału zgazowywanego (osady, glony), a następnie podpalano. Uruchamiana była również aparatura rejestrująca temperatury wewnątrz zgazowarki. Uruchamiany był wentylator powietrza tłoczący powietrze pod ruszt. Strumień powietrza był regulowany w sposób powodujący możliwie szybki wzrost temperatury

wnętrza reaktora, do którego w miarę wypalania paliwa doprowadzano z zasobnika świeżą porcję materiału zgazowywanego. Rozpalanie i wygrzewanie zgazowarki zakańczano, gdy pomiar temperatury wnętrza reaktora wskazywał na osiągnięcie około 500°C i zewnętrzna powierzchnia izolacji reaktora była wyczuwalnie ciepła. Cała procedura rozpalania i wygrzewania zgazowarki trwała około 30 minut. Granulat osadu ściekowego poddawany jest procesowi zgazowania przy użyciu powietrza atmosferycznego jako czynnika zgazowującego podawanego do komory zgazowania w ilości 2,5 kg/h, co odpowiada stosunkowi nadmiaru powietrza $\lambda = 0,18$. Przyjęta wartość stosunku nadmiaru powietrza została ustalona jako optymalna z punktu widzenia kaloryczności gazu ze zgazowania na podstawie wcześniejszych badań [16].



Rys. 2. Udział objętościowy głównych składników palnych (a) oraz wartość opałowa gazu ze zgazowania osadów ściekowych oraz glonu (b); $\lambda = 0,18$

Fig. 2. Volumetric fraction of the main combustible components (a) and lower heating value of the sewage sludge and algae gasification gas (b); $\lambda = 0.18$

Na rysunku 2a przedstawiono udział objętościowy głównych składników w gazie ze zgazowania, a na rysunku 2b wartość opałową tego gazu. Analizując przedstawione wyniki należy stwierdzić, iż gaz ze zgazowania osadu ściekowego nr 1 charakteryzuje się wyższą zawartością podstawowych składników palnych w gazie: tlenku węgla i wodoru. Jest to

spowodowane głównie składem osadu ściekowego nr 1 (por. tabela 1), charakteryzującym się wyższą zawartością węgla i wodoru. Porównując z kolei gaz ze zgazowania osadów z gazem z glonów, można zauważyć, iż paliwo gazowe z glonów zawiera znacznie więcej metanu, a także dużo mniej tlenu węgla i podobną ilość wodoru. Cechy te wpływają w sposób bezpośredni na wartość opałową paliwa gazowego. Otrzymane gazy cechują się pewną zmiennością wartości opałowej w zakresie od 4,88 do 3,34 MJ/m³.

Wnioski

Przeprowadzono badania procesu zgazowania osadów ściekowych oraz alg. Algi oraz osady ściekowe stanowią dogodne źródło pozyskiwania biomasy do celów energetycznych. Zaletą użytkowania alg do produkcji biopaliw jest wysoki potencjał wiązania ditlenku węgla oraz szybkie tempo wzrostu. Nie bez znaczenia jest również to, iż te mikroorganizmy efektywnie absorbują i przetwarzają substancje emitowane do atmosfery, w tym azotany i fosforany niezbędne do ich rozwoju, co często przyczynia się do ochrony środowiska przed nadmierną ich ilością. Niezwykle istotne w aspekcie wykorzystania biomasy niekonwencjonalnej jest to, że ustawodawstwo europejskie zabrania składowania osadów ściekowych (dziś jest to dominujący sposób zagospodarowywania). W świetle przedstawionych informacji oraz uzyskanych wyników należy stwierdzić, iż istnieje silna potrzeba rozwoju termicznych metod. Proces zgazowania biomasy niekonwencjonalnej zyskuje na świecie coraz więcej zwolenników. Własności paliwowe tego typu paliw wskazują na duże podobieństwo do biomasy tradycyjnej. Uzyskany gaz stanowi doskonałą alternatywę dla klasycznych paliw gazowych. Z uwagi na swe własności może pełnić rolę paliwa dodatkowego do zasilania kotłów gazowych czy też układów CHP, które są bardzo popularnymi jednostkami w oczyszczalniach ścieków.

Podziękowania

Praca powstała w ramach badań statutowych Instytutu Techniki Ciepłej Politechniki Śląskiej.

Literatura

- [1] Gromiec MJ, Gromiec TM. Podstawy strategii zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych w Polsce. Praca zbiorowa Heinrich Z, redaktor. Warszawa: Wyd Seidel-Przywecki Sp. z o.o.; 2010.
- [2] Rocznik Statystyczny. Ochrona Środowiska. Warszawa: GUS; 2012.
- [3] Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2014, Uchwała nr 217 Rady Ministrów z dn. 24 grudnia 2010 r. w sprawie „Krajowego Planu Gospodarki Odpadami 2014” (M.P. nr 101, poz. 1183). www.dokumenty.rcl.gov.pl/M2010101118301.pdf.
- [4] Norman F, Andersson K, Leckner B, Johnsson F. Prog Energ Combust. 2009;35:385-397. DOI: 10.1016/j.pecs.2009.04.002.
- [5] Brennan L, Owende P. Renew Sustain Energy Rev. 2010;14:557-577. DOI: 10.1016/j.rser.2009.10.009.
- [6] Srirangan K, Akawi L, Moo-Young M, Perry Chou C. Appl Energ. 2012;100:172-186. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.05.12.
- [7] Spliethoff H, Greul U, Rüdiger H, Hein KRG. Fuel. 1996;75:560-564. DOI: 10.1016/0016-2361(95)00281-2.
- [8] Dudziak M. Environ Prot Eng. 2012;38:5-17. DOI: 10.5277/epe120201.
- [9] Adams BR, Harding NS. Fuel Process Technol. 1998;54:249-263. DOI:10.1016/S0378-3820(97)00072-6.
- [10] Dogru M, Midilli A, Howarth CR. Fuel Process Technol. 2002;75:55-82. DOI: S0378-3820 01 00234-X.
- [11] Midilli A, Dogru M, Howarth CR, Ling MJ, Ayhan T. Energ Conver Manage. 2001;42:155-172. DOI:

- S0196-8904(00)00053-4.
- [12] Werle S, Wilk RK. Patent nr P-397225 udzielony na podstawie zgłoszenia z dnia 2 grudnia 2011. www grab.uprp.pl/PrzedmiotyChronione/Strony%20witryny/Wyszukiwanie%20proste.aspx.
- [13] Maly PM, Zamansky VM, Ho L, Payne R. Fuel. 1999;78:327-334. DOI: S0016-2361(98)00161-6.
- [14] Shen B, Yao Q, Xu X. Fuel Process Technol. 2004;85:1301-1315. DOI: 10.1016/j.fuproc.2003.09.005.
- [15] Werle S, Wilk RK. Chem Eng Trans. 2012;29:715-720. DOI: 10.3303/CET1229120.
- [16] Werle S, Dudziak M. Energies. 2014;7:462-476. DOI: 10.3390/en7010462

STUDY ON THE ALGAE AND OTHER TYPES OF UNCONVENTIONAL BIOMASS GASIFICATION PROCESS

Institute of Thermal Technology, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: In the work results of the algae and sewage sludge gasification process in fixed bed gasifier were presented. Combustible properties of algae and sewage sludge were determined. Influence of the gasification process parameters (*eg* amount of gasification agent and fuel properties) on gasification gas composition were determined. Results shows that process parameters strong influence on gasification gas parameters. There is optimal value of amount of the gasification agent when gasification gas achieve the highest calorific value. Gasification gas is low calorific value fuel which can be used as an primary energy source.

Keywords: algae, sewage sludge, gasification, gaseous fuel

Sebastian WERLE¹ i Mariusz DUDZIAK²

ZANIECZYSZCZENIE UBOCZNYCH PRODUKTÓW CIEKŁYCH ZE ZGAZOWANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH

POLLUTION OF LIQUID WASTE-PRODUCTS FROM SEWAGE SLUDGE GASIFICATION

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki analiz chemicznych zanieczyszczenia ciekłych produktów odpadowych (smoły) powstających podczas zgazowania dwóch rodzajów wysuszonych osadów ściekowych. Analiza obejmowała ocenę zawartości zarówno substancji organicznych (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pestycydy, polichlorowane bifenyle i inne), jak i nieorganicznych (metale ciężkie). Otrzymane wyniki odniesiono do analiz składu badanych substancji w paliwie przed poddaniem go procesowi zgazowania. Przeanalizowano wpływ obróbki termicznej na transport badanych związków na drodze: wysuszony osad ściekowy - proces zgazowania - ciekły produkt odpadowy. Wykazano, że uboczne produkty ciekłe są zanieczyszczone toksycznymi i niebezpiecznymi substancjami organicznymi i nieorganicznymi. Jednak spośród substancji organicznych w smołach zidentyfikowano inne rodzaje związków niż występujące w pierwotnym osadzie ściekowym. Uzyskane wyniki badań wskazują na potrzebę opracowania odrębnego procesu oczyszczania lub unieszkodliwiania ubocznych produktów ciekłych powstających podczas zgazowania wysuszonych osadów ściekowych.

Słowa kluczowe: wysuszone osady ściekowe, zgazowanie, ciekłe produkty uboczne

Wprowadzenie

Jednym ze sposobów energetycznego zagospodarowania wysuszonych osadów ściekowych jest ich zgazowanie [1, 2]. Proces ten oprócz wytworzenia wartościowego paliwa gazowego wiąże się jednak z powstawaniem stałych i ciekłych ubocznych produktów odpadowych [3]. Na skutek przechodzenia substancji mineralnej do fazy stałej w trakcie zgazowania generowane są produkty stałe, w tym głównie popiół, a w szczególnych przypadkach również spiek. Powstawanie spieku zależy od składu niepalnej substancji nieorganicznej w osadzie powodującej znaczące obniżenie temperatur charakterystycznych popiołu [4]. Z kolei w wyniku kondensacji zanieczyszczeń znajdujących się w gazie wytwarzane są produkty ciekłe, tj. smoły.

Parametry gazu procesowego ze zgazowania wysuszonych osadów ściekowych zostały omówione we wcześniej pracy z tego zakresu [5]. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki porównawczych analiz chemicznych jakości wysuszonych osadów ściekowych i smół powstających podczas ich zgazowania.

Materiały i metodyka badań

Do badań wybrano dwa różne osady ściekowe, które pochodziły z oczyszczalni ścieków zlokalizowanych w Polsce. Osad nr 1 pochodził z oczyszczalni ścieków pracującej w układzie mechaniczno-biologicznym, a osad nr 2 z oczyszczalni

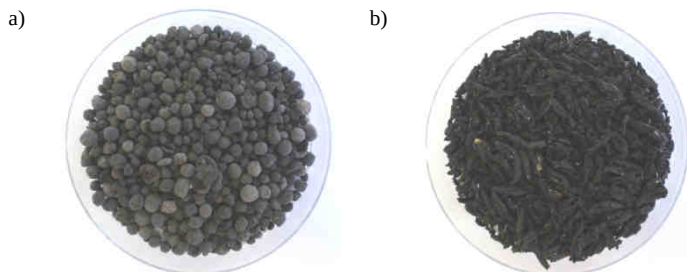
¹ Instytut Techniki Ciepłej, Politechnika Śląska, ul. S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 29 83, fax 32 237 28 72, email: sebastian.werle@polsl.pl

² Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 16 98, fax 32 237 10 47, email: mariusz.dudziak@polsl.pl

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

mechaniczno-biologiczno-chemicznej z symultanicznym strącaniem fosforu. Powstające w oczyszczalniach osady poddawane są procesowi fermentacji, a następnie po odwodnieniu są suszone w suszarce cylindrycznej na półkach podgrzanych do 260°C (osad nr 1) i przy użyciu gorącego powietrza o temperaturze 150°C w suszarce taśmowej (osad nr 2). W końcowym efekcie powstały osad nr 1 ma formę granulatu, a osad nr 2 nieregularnie ciętych „makaroników” (rys. 1).

Badane osady poddawano procesowi zgazowania w reaktorze ze złożem stałym przy użyciu powietrza jako czynnika zgazowującego o temperaturze 298 K oraz stosując ilość czynnika odpowiadającą stosunkowi nadmiaru powietrza (λ) 0,18. Wpływ parametrów zgazowania na parametry gazu procesowego, w szczególności na jego skład oraz wartość opałową, omówiono szczegółowo w pracy [5]. Spośród ubocznych produktów stałych w przypadku zgazowania osadu nr 1 powstawały zarówno popiół, jak i spiek, a w przypadku osadu nr 2 powstawał tylko popiół. Z kolei smoły powstawały w obu przypadkach.



Rys. 1. Badane osady: a) nr 1, b) nr 2

Fig. 1. Sewage sludge analyzed: a) No. 1, b) No. 2

Chemiczna analiza jakości wysuszonych osadów ściekowych obejmowała ocenę zawartości pierwiastków podstawowych (węgiel, wodór, azot, chlor, fluor, siarka i tlen), metali alkalicznych, fosforu, magnezu i wapnia (pierwiastki mineralne), a także wybranych metali ciężkich. Z wymienionych pierwiastków w smołach oznaczano wyłącznie metale ciężkie. Zawartość pierwiastków podstawowych określono, stosując pomiar automatyczny analizatorem IR. Z kolei zawartość pierwiastków mineralnych, jak również metali ciężkich w badanych próbkach została określona z wykorzystaniem spektrometrii plazmowej lub absorpcyjnej. W przypadku smół wykonano oznaczenia zarówno ogólnych wskaźników zanieczyszczeń, tj. przewodność wł. (metoda konduktometryczna), ogólny węgiel organiczny (metoda pośrednia), jak i zanieczyszczeń specyficznych, tj. stężenie azotu amonowego (metoda kolorymetryczna).

We wcześniejszej pracy z tego zakresu [5] dla osadów ściekowych poddawanych zgazowania wyznaczono również zawartość wilgoci, części lotnych i popiołu oraz ciepło spalania i ich wartość opałową. Zawartość wilgoci, części lotnych i popiołu uzyskano, stosując metodę wagową opisaną odpowiednio w normach PN-EN 14774-3:2010, PN-EN 15402:2011 i PN-EN 15403:2011. Natomiast ciepło spalania określono metodą kalorymetryczną, a wartość opałowa została obliczona z wykorzystaniem udziałów

masowych głównych pierwiastków w próbce. Wyznaczone właściwości osadów ściekowych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Właściwości osadów ściekowych

Table 1

Sewage sludge properties

Analiza i badana cecha		Osad ściekowy	
		Nr 1	Nr 2
Analiza techniczna [% wag.] (stan roboczy)*	Wilgoć	5,30	5,30
	Części lotne	51,00	49,00
	Popiół	36,50	44,20
Analiza elementarna [% wag.] (stan suchy)	Węgiel (C)	31,79	27,72
	Chlor (Cl)	0,22	0,03
	Fluor (F)	0,013	0,003
	Wodór (H)	4,36	3,81
	Azot (N)	4,88	3,59
	O (jako różnica)	20,57	18,84
	Siarka (S)	1,67	1,81
Zawartość pierwiastków mineralnych [% wag.] (stan suchy)	Wapń (Ca)	10,87	16,02
	Potas (K)	1,34	0,77
	Magnez (Mg)	2,10	1,37
	Sód (Na)	0,56	0,73
Zawartość metali ciężkich [mg/kg s.m.]	Fosfor (P)	9,07	6,19
	Arsen (As)	4,19	3,94
	Kadm (Cd)	6,47	3,24
	Chrom (Cr)	180,53	584,53
	Miedź (Cu)	495,30	183,16
	Rtęć (Hg)	0,99	0,96
	Nikiel (Ni)	103,67	18,9
	Ołów (Pb)	119,30	59,97
	Selen (Se)	9,84	1,70
	Cynk (Zn)	920,90	991,20
Kaloryczność (suchej masy)*	Ciepło spalania [MJ/kg]	14,05	11,71
	Wartość opałowa [MJ/kg]	12,96	10,75

*podano na podstawie wyników pracy [5]

Próbki osadów ściekowych oraz smół poddano analizie jakościowo-ilościowej techniką GC-MS w celu oceny stopnia ich zanieczyszczenia małowcząsteczkowymi substancjami organicznymi. Badania ukierunkowano na cztery podstawowe grupy zanieczyszczeń powszechnie identyfikowane w osadach ściekowych [6, 7], tj. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), pestycydy, polichlorowane bifenyle (PCBs), fenole i ich pochodne. W analizie użyto następujących roztworów wzorcowych pochodzących z firmy Sigma-Aldrich:

- roztwór WWA, który zawierał szesnaście związków [acenaften, acenaftylen, antracen, bezno(a)antracen, benzo(a)piren, benzo(a)fluoranten, benzo(b)fluoranten, benzo(g,h,i)perylen, benzo(k)fluoranten, chryzen, dibenzo(a,h)antracen, fenantren, fluoren, indeno(1,2,3-cd)piren, naftalen, piren] w stężeniu 100 ng/mm³ w toluenie,

- roztwór szesnastu pestycydów (aldryna, α -BHC, β -BHC, σ -BHC, dieldryna, α -endosulfan, β -endosulfan, siarczan endosulfanu, endryna, aldehyd endryny, γ -BHC, heptachlor, epoksyd heptachloru, 4,4'-DDE, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT) w stężeniu 200 ng/mm³ w n-heksanie,
- roztwór PCBs, który zawierał sześć różnych pochodnych [nr 28 (2,4,4'-PCB), nr 52 (2,2',5,5'-PCB), nr 101 (2,2',4,5,5'-PCB), nr 138 (2,2',3,4,4',5-PCB), nr 153 (2,2',4,4',5,5'-PCB), nr 180 (2,2',3,4,4',5,5'-PCB)] w stężeniu 10 ng/mm³ poszczególnych wzorców przygotowany w izooktanie,
- roztwór dziesięciu fenoli i ich pochodnych (pentachlorofenol, fenol, 2-chlorofenol, 2-metylo-4,6-dinitrofenol, 2-nitrofenol, 2,4-dichlorofenol, 2,4-dimetylofenol, 2,4-dinitrofenol, 2,4,6-trichlorofenol, 4-chloro-3-metylofenol, 4-nitrofenol) w stężeniu od 100 do 250 ng/mm³ w metanolu.

Jako etap przygotowawczy przed chromatograficznym oznaczaniem w przypadku próbek wysuszonych osadów ściekowych zastosowano ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika organicznego wspomaganą ultradźwiękami. W tym celu naważkę osadu (od 100 mg) zalewano chlorkiem metylenu (1 cm³) i umieszczano w łaźni ultradźwiękowej (30 min). Uzyskany ekstrakt zagęszczano i poddawano analizie GC-MS. Z kolei próbki smół rozcieńczano do stężenia 10% w n-heksanie, a następnie analizowano chromatograficznie.

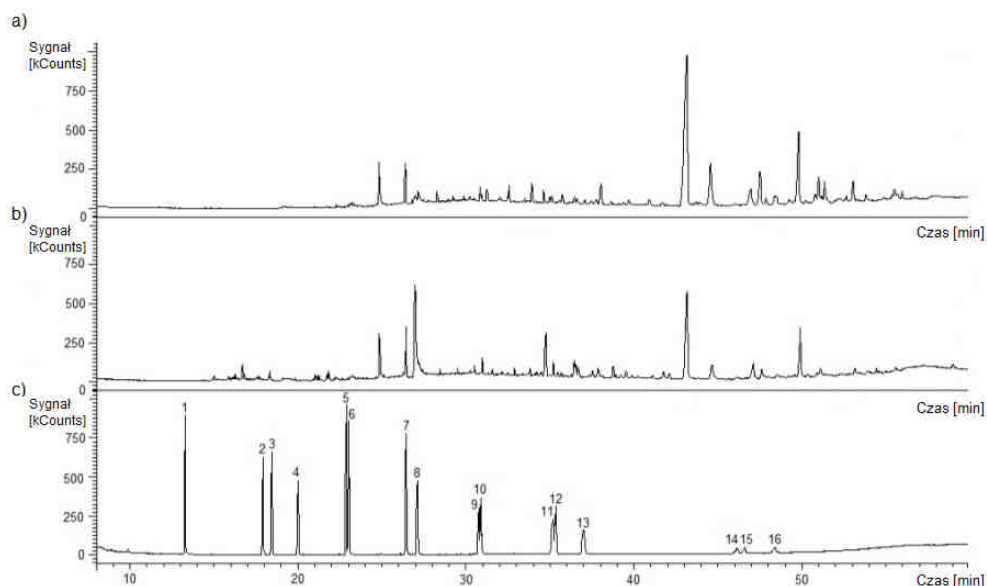
Analizy chromatograficzne wykonano na chromatografie gazowym sprzężonym z detektorem mas (Varian, model Saturn 2100T), wyposażonym w kolumnę SLBTM-5ms o wymiarach 30 m x 0,25 mm i grubości fazy stacjonarnej 0,25 μ m firmy Supelco. Wykorzystano iniektor z podziałem strumienia próbki, w którym utrzymywano stałą temperaturę 240°C. Jako gaz nośny stosowano hel (5 N), którego natężenie przepływu wynosiło 1,1 cm³/min. Program temperaturowy pieca chromatograficznego był następujący: 50°C (4 min) - 8°/min - 260°C - 4°/min - 300°C (5 min). Temperatura pułapki jonowej i źródła jonów wynosiła 200°C. W oznaczeniu rejestrowano jony w zakresie m/z od 40 do 400.

Wyniki i dyskusja

Porównując badane osady ściekowe, można stwierdzić, że większą kalorycznością charakteryzuje się osad nr 1 niż osad nr 2 (tab. 1). Potwierdziły to również badania składu gazu oraz jego wartości opałowej przedstawione w pracy [5]. Przeprowadzone analizy chromatograficzne ekstraktów z wysuszonych osadów ściekowych potwierdziły ich zanieczyszczenie małowcząsteczkowymi substancjami organicznymi, w tym przede wszystkim wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (rys. 2). W tabeli 2 przedstawiono stężenia substancji organicznych oznaczonych w badanych osadach ściekowych.

Jak już wspomniano wcześniej, z badanych grup zanieczyszczeń organicznych w analizowanych osadach ściekowych zidentyfikowano głównie wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. W osadzie ściekowym nr 1 zidentyfikowano dziewięć (fenantren, antracen, benzo(a)fluoranten, piren, chryzen, benzo(b)fluoranten, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylen, indeno(1,2,3-cd)piren), a w osadzie nr 2 osiem (acenaften, benzo(a)fluoranten, piren, bezno(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten,

benzo(a)piren, indeno(1,2,3-cd)piren) związków z tej grupy zanieczyszczeń (naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, benzo(a)fluoranten, piren, bezno(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, dibezno(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylen, indeno(1,2,3-cd)piren). Jednak, sumaryczne stężenie WWA (tab. 2) było prawie czterokrotnie wyższe w osadzie nr 1 niż w osadzie nr 2. Również w pracach [6, 7] określono, że wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne stanowią podstawową grupę mikrozanieczyszczeń występujących w osadach ściekowych.



Rys. 2. Chromatogramy uzyskane w trakcie analizy ekstraktów z wysuszonych osadów ściekowych: a) nr 1, b) nr 2 oraz c) roztworu wzorcowego 16 WWA [(1) naftalen; (2) acenaftylen; (3) acenaften; (4) fluoren; (5) fenantren; (6) antracen; (7) benzo(a)fluoranten; (8) piren; (9) bezno(a)antracen; (10) chryzen; (11) benzo(b)fluoranten; (12) benzo(k)fluoranten; (13) benzo(a)piren; (14) dibezno(a,h)antracen; (15) benzo(g,h,i)perylen; (16) indeno(1,2,3-cd)piren]

Fig. 2. Chromatograms plotted after the analysis of dried sewage sludge extracts: a) sewage sludge 1, sewage b) sludge 2 and c) 16 PAHs standard solution [(1) naphthalene; (2) acenaphthylene; (3) acenaphthene; (4) fluorene; (5) phenanthrene; (6) anthracene; (7) benzo(a)fluoranthene; (8) pyrene; (9) benzo(a)anthracene; (10) chrysene; (11) benzo(b)fluoranthene; (12) benzo(k)fluoranthene; (13) benzo(a)pyrene; (14) dibenzo(a,h)anthracene; (15) benzo(g,h,i)perylene; (16) indeno(1,2,3-cd)pyrene]

Wśród zidentyfikowanych zanieczyszczeń organicznych w badanych osadach ściekowych stwierdzono także wybrane pestycydy i polichlorowane bifenyle (tab. 2). Należy zauważyć, że w osadzie nr 1 zidentyfikowano trzy związki (heptachlor, aldryna, endryna) z grupy pestycydów powszechnie identyfikowanych w środowisku przyrodniczym w Polsce (heptachlor, heksachlorocykloheksan, epoksyd heptachloru, aldryna, endryna) [8]. Podobnie jak w przypadku grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, również sumaryczne stężenia pestycydów

i polichlorowanych bifenyli były wyższe w osadzie nr 1 niż w osadzie nr 2. W badanych próbkach osadów ściekowych nie zidentyfikowano małowartościowych fenoli i ich pochodnych. Uzyskany profil stężeń zanieczyszczeń organicznych dla badanych osadów ściekowych jest typowy jak dla osadów powstających w trakcie oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych z pewnym udziałem ścieków przemysłowych [7]. Oczywiście, biorąc pod uwagę wyznaczone stężenia dla poszczególnych grup zanieczyszczeń, udział ścieków przemysłowych był zapewne większy w przypadku osadu nr 1 niż w osadzie nr 2. Wskazują na to również stężenia metali ciężkich, co zostanie omówione w dalszej części pracy.

Tabela 2

Stężenia substancji organicznych w osadach ściekowych

Table 2

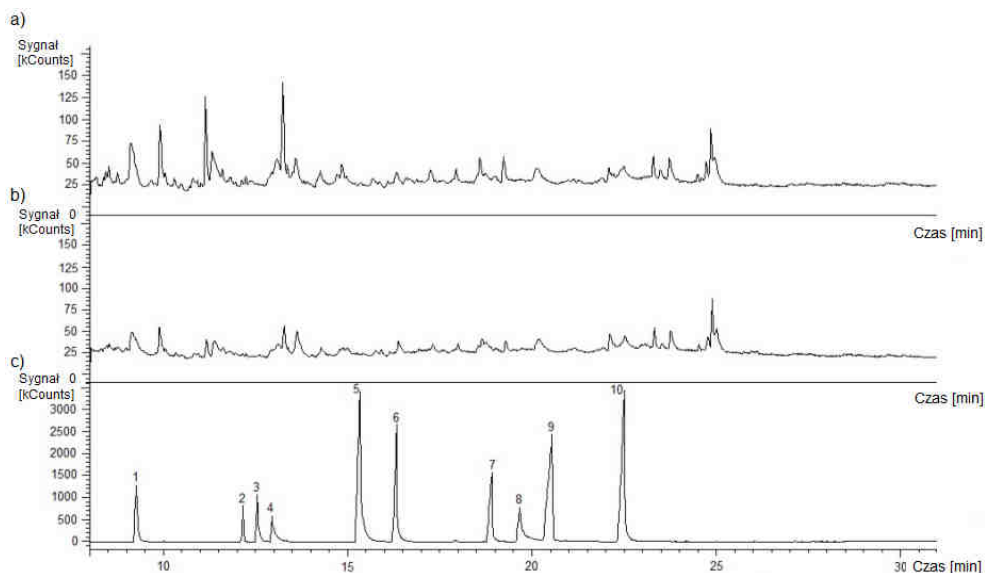
Concentration of organic compounds in sewage sludge

Grupa/związek	Czas retencji [min]	Stężenie [$\mu\text{g/kg s.m.}$]	
		Osad ściekowy	
		1	2
WWA			
acenaften	18,45	n.o.	80,84
fenantren	22,89	511,12	n.o.
antracen	23,03	200,03	n.o.
benzo(a)fluoranten	26,46	44,78	126,48
piren	27,08	187,22	123,86
bezno(a)antracen	27,13	n.o.	35,15
chryzen	30,76	108,14	23,79
benzo(b)fluoranten	30,90	700,51	53,62
benzo(a)piren	37,05	n.o.	46,11
dibenz(a,h)antracen	46,13	101,54	n.o.
benzo(g,h,i)perylen	46,61	209,44	n.o.
indeno(1,2,3-cd)piren	48,39	370,62	131,48
Suma		2433,40	621,33
Pestycydy			
heptachlor	24,16	4,14	n.o.
aldryna	25,04	3,13	1,28
endryna	28,09	11,58	n.o.
Suma		18,85	1,28
PCBs			
2,2',5,5'-PCB	24,79	9,75	7,90
2,2',4,5,5'-PCB	28,82	33,33	n.o.
2,2',4,4',5,5'-PCB	29,47	23,78	4,57
Suma		66,86	12,47

n.o. - nie oznaczono

W smołach oznaczono ogólny węgiel organiczny (OWO), który jest bezpośrednią miarą ilości substancji organicznych różnego pochodzenia w analizowanej próbce. Wartość tego wskaźnika była bardzo wysoka zarówno w smołach powstających podczas zgazowania osadu nr 1, jak i osadu nr 2 i wynosiła odpowiednio 20950 oraz 22390 mg OWO/dm³. Przeprowadzona analiza chromatograficzna próbek smół wykazała ich zanieczyszczenie głównie przez fenole i ich pochodne (rys. 3, tab. 3).

Powstawanie tego rodzaju zanieczyszczeń w procesie zgazowania węgla, biomasy i odpadów jest powszechnie obserwowanym zjawiskiem, chociaż zazwyczaj towarzyszą im również inne związki aromatyczne i poliaromatyczne [9]. Zaobserwowano również, że sumaryczne stężenie fenoli i ich pochodnych było prawie ośmiokrotnie wyższe w smołach powstających podczas zgazowania osadu nr 1 niż w smołach z osadu nr 2. Ponieważ osad nr 1 charakteryzował się pierwotnie wyższym zanieczyszczeniem substancjami organicznymi (tab. 1), to można wskazać na pewną zależność pomiędzy właściwościami smół i osadu ściekowego poddawanego zgazowaniu. Fenole i ich pochodne identyfikowane są również w ciekłych produktach odpadowych powstających podczas zgazowania biomasy i odpadów przy użyciu pary wodnej [10-12]. Należy również zaznaczyć, że składniki te mogą być prekursorem tworzenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [13, 14]. W badanych próbkach smół nie zidentyfikowano małowcząsteczkowych substancji organicznych, które pierwotnie występowały w wysuszonych osadach ściekowych.



Rys. 3. Chromatogramy uzyskane podczas analizy smół powstających w trakcie zgazowania osadów: a) nr 1, b) nr 2 oraz c) roztworu wzorcowego fenoli i ich pochodnych [(1) 2-chlorofenol; (2) 2-nitrofenol; (3) 2,4-dimetylofenol; (4) 2,4-dichlorofenol; (5) 4-chloro-3-metylofenol; (6) 2,4,6-trichlorofenol; (7) 2,4-dinitrofenol; (8) 4-nitrofenol; (9) 2-metylo-4,6-dinitrofenol; (10) pentachlorofenol]

Fig. 3. Chromatograms plotted after the analysis of the tar produced during sewage sludge gasification: a) sewage sludge 1, b) sewage sludge 2 and c) the standard solution phenols and their derivatives [(1) 2-chlorophenol; (2) 2-nitrophenol; (3) 2,4-dimethylphenol; (4) 2,4-dichlorophenol; (5) 4-chloro-3-methylphenol; (6) 2,4,6-trichlorophenyl; (7) 2,4-dinitrophenol; (8) 4-nitrophenol; (9) 2-methyl-4,6-dinitrophenol; (10) pentachlorophenol]

Tabela 3

Stężenia fenoli i ich pochodnych w smołach powstających w trakcie zgazowania badanych osadów ściekowych

Table 3

Concentrations of phenols and their derivatives in the tar produced during the gasification of the sewage sludge

Związek	Czas retencji [min]	Stężenie [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	
		Osad ściekowy	
		1	2
2-chlorofenol	9,28	211,84	57,20
2-nitrofenol	12,55	89,52	n.o.
2,4-dichlorofenol	12,95	361,56	n.o.
4-chloro-3-metylofenol	15,35	9,27	1,98
2,4,6-trichlorofenol	16,33	62,32	46,33
pentachlorofenol	22,50	57,97	53,90
Suma		792,48	100,23

n.o. - nie oznaczono

W smołach powstających podczas zgazowania badanych osadów oznaczono wysokie wartości przewodności właściwej, co świadczy o dużym ich zanieczyszczeniu różnymi substancjami nieorganicznymi. Przewodność smół ze zgazowania osadu nr 1 wynosiła $9800 \mu\text{S}/\text{cm}$, a smół pochodzących z osadu nr 2 - $8170 \mu\text{S}/\text{cm}$. Z niebezpiecznych zanieczyszczeń nieorganicznych występujących w badanych smołach zidentyfikowano również amoniak w stężeniu odpowiednio $1090 \text{ mg NH}_4^+/\text{dm}^3$ (smoła powstająca podczas zgazowania osadu nr 1) i $950 \text{ mg NH}_4^+/\text{dm}^3$ (smoła z osadu nr 2). Z kolei w tabeli 4 porównano charakterystykę fizyczno-chemiczną smół powstających w trakcie zgazowania badanych osadów ściekowych z dopuszczalnymi wskaźnikami zanieczyszczeń dla ścieków z procesu termicznego przekształcania odpadów obowiązującymi w Polsce pod względem m.in. metali ciężkich [15].

Tabela 4

Porównanie charakterystyki fizyczno-chemicznej smół powstających w trakcie zgazowania badanych osadów ściekowych z dopuszczalnymi wskaźnikami zanieczyszczeń dla ścieków z procesu termicznego przekształcania odpadów obowiązującymi w Polsce

Table 4

Comparison of the physical and chemical characteristics of the tar produced during sewage sludge gasification with current Polish permissible standards for contaminants in the sewage resulting from the thermal treatment of waste

Wskaźnik/metal ciężki	Jednostka	Smola ze zgazowania osadu ściekowego		Najwyższe dopuszczalne wskaźniki dla ścieków z procesu termicznego przekształcania odpadów [15]
		1	2	
pH	-	4,39	4,24	6,5-8,5
As	$[\text{mg}/\text{dm}^3]$	0,29	0,16	0,15
Cd	$[\text{mg}/\text{dm}^3]$	0,13	0,06	0,05
Cr	$[\text{mg}/\text{dm}^3]$	0,02	0,01	0,50
Cu	$[\text{mg}/\text{dm}^3]$	0,02	< 0,01	0,50
Hg	$[\text{mg}/\text{dm}^3]$	< 0,01	< 0,01	0,03
Ni	$[\text{mg}/\text{dm}^3]$	0,01	< 0,01	0,50
Pb	$[\text{mg}/\text{dm}^3]$	0,38	0,17	0,20
Zn	$[\text{mg}/\text{dm}^3]$	5,60	5,73	1,50

Określono, że w przypadku smoły ze zgazowania osadu ściekowego nr 1 przekroczone jest stężenie czterech (arsen, kadm, ołów, cynk), a dla smoły z osadu nr 2 trzech metali (arsen, kadm, cynk) spośród ośmiu metali ciężkich (arsen, kadm, chrom, miedź, rtęć, nikiel, ołów, cynk), znajdujących się w wykazie załączonym do Rozporządzenia. Również odczyn badanych smół jest poza dopuszczalnym zakresem wartości (6,5-8,5).

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że powstające podczas zgazowania osadów ściekowych smoły z uwagi na ich zanieczyszczenie przez fenole i ich pochodne oraz metale ciężkie (powodujące znaczną toksyczność tych próbek, co określono w zakresie badań wstępnych w pracy [16]) wymagają opracowania indywidualnego ciągu ich oczyszczania lub unieszkodliwiania.

Podsumowanie i wnioski

W produktach ciekłych (smoły) powstających w procesie zgazowania wysuszonych osadów ściekowych występują zarówno toksyczne i niebezpieczne substancje organiczne (fenole i ich pochodne), jak i nieorganiczne (metale ciężkie). Jednak spośród substancji organicznych w smołach zidentyfikowano inne rodzaje związków niż występujące w pierwotnym osadzie ściekowym.

Wyższe stężenia zanieczyszczeń występowały w produktach ubocznych powstających w wyniku obróbki termicznej osadu ściekowego, który pierwotnie był w znacznym stopniu zanieczyszczony przez różne grupy związków organicznych (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pestycydy, polichlorowane bifenyle), jak i nieorganicznych (m.in. metale ciężkie). Chociaż paradoksalnie osad ten charakteryzował się większą kalorycznością.

Duża kumulacja m.in. fenoli i ich pochodnych w smołach wskazuje na ekologiczne zagrożenia ze strony tego rodzaju odpadów. Tak więc niezbędne jest opracowanie odrębnego ciągu ich oczyszczania lub unieszkodliwiania.

Podziękowania

Praca naukowa wykonana w ramach projektu własnego UMO-2011/03/D/ST8/04035 „Eksperymentalna i numeryczna analiza własności palnych gazów ze zgazowania osadów ściekowych”, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Literatura

- [1] Samolada MC, Zabaniotou AA. Waste Manage. 2014;34:411-420. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.11.003.
- [2] Judex JW, Gaiffi M, Burgbacher HC. Waste Manage. 2012;32:719-723. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.12.023.
- [3] Nilsson S, Gómez-Barea A, Cano DF. Fuel. 2012;92:346-353. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.07.031.
- [4] Phuphuakrat T, Nipattummakul N, Namioka T, Kerdsuwan S, Yoshikawa K. Fuel. 2010;89:2278-2284. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.01.015.
- [5] Werle S, Dudziak M. Waste Manage Res. 2014;32:601-607. DOI: 10.1177/0734242X14536460.
- [6] Xu ZR, Zhu W, Li M, Zhang HW, Gong M. Appl Energ. 2013;102:476-483. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.07.051.
- [7] Berset JD, Holzer R, J Chrom A. 1999;852:545-558. DOI: 10.1016/S0021-9673(99)00641-X.
- [8] Tomza-Marciniak A, Witczak A. Acta Ichthyol Piscat. 2010;40:1-9. DOI: 10.3750/AIP2010.40.1.01.
- [9] Aznar M, San Anselmo M, Manyà JJ, Murillo MB. Energ Fuel. 2009;23:3236-45. DOI: 10.1021/ef801108s.
- [10] [Sinag A, Kruse A, Schwarzkopf V. Ind Eng Chem Res. 2003;42:3516-3521. DOI: 10.1021/ie030079r.

- [11] Kruse A, Krupka A, Schwarzkopf V, Gamard C, Hanningsen T. *Ind Eng Chem Res.* 2005;44:3013-3020. DOI: 10.1021/ie049129y.
- [12] Zhang LH, Xu CB, Champagne P. *Bioresour Technol.* 2010;101:2713-2721. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.11.106.
- [13] Morf P, Hasler P, Nussbaumer T. *Fuel.* 2002;81:843-853. DOI: 10.1016/S0016-2361(01)00216-2.
- [14] Zhang BP, Xiong SJ, Xiao B, Yu DK, Jia XY. *Int. J Hydrogen Energ.* 2011;36:355-363. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.05.100.
- [15] Yang C, Wang J, Lei M, Xie G, Zeng G, Luo S. *J Environ Sci.* 2010;22:675-680. DOI: 10.1016/S1001-0742(09)60162-5.
- [16] Werle S, Dudziak M. *Przem Chem.* 2013;92:1350-1353. <http://www.sigma-not.pl/publikacja-77829-evaluation-of-toxicity-of-sewage-sludge-and-gasification-waste-products.-ocena-toksycznosci-osadow-sciekowych-oraz-produktow-ubocznych-powstajacych-podczas-ich-zgazowania-przemysl-chemiczny-2013-7.html>.

POLLUTION OF LIQUID WASTE-PRODUCTS FROM SEWAGE SLUDGE GASIFICATION

¹ Institute of Thermal Technology, Silesian University of Technology, Gliwice

² Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: The paper presents results of the chemical analysis of the contamination of liquid-waste products (tar) from dried sludge gasification process. The analysis was included both: evaluation of the organic (polycyclic aromatic hydrocarbons, pesticides, polychlorinated biphenyls et al.) and inorganic substances (heavy metals). Results were compared to compounds analysis of dried sewage sludge samples before gasification. Influence of thermal treatment on the transport of analyzed components in the scheme: dried sewage sludge - gasification process - liquid waste products were analyzed. It was proved that, gasification process liquid waste-products are characterized by strong contamination of the toxic and hazardous organic and inorganic components. Nevertheless, there were recognized different substances in tars, no existed earlier in the sludge. Results show, that there is strong necessity of the formulation separated processes of the purification or management of the dried sewage sludge gasification process liquid-waste products.

Keywords: dried sewage sludge, gasification process, liquid waste-products

Ilona WRÓŃSKA¹, Mirosław ONYSZKO², Krystyna CYBULSKA¹
Arkadiusz TELESIŃSKI² i Sanaa MAHDI-ORAIBI¹

ZAWARTOŚĆ BIOMASY ŻYWYCH MIKROORGANIZMÓW ORAZ ICH LICZEBNOŚĆ W GLEBIE OGRODNICZEJ WZBOGACONEJ BIOPREPARATEM

THE CONTENT OF LIVE MICROBIAL BIOMASS AND ITS NUMBER IN HORTICULTURAL SOIL ENRICHED IN BIOLOGICAL PREPARATION

Abstrakt: W badaniu określono liczebność podstawowych - taksonomicznych i fizjologicznych grup drobnoustrojów oraz zawartości biomasy żywych mikroorganizmów w wybranych podłożach ogrodnich. Próba badaną było podłoże warzywno-kwiatowe wzbogacone w mikroorganizmy, którego producentem jest Evolution Group. Próbie kontrolną stanowił substrat do produkcji roślin ogrodnich marki Hollas. Analiza liczebności drobnoustrojów została wykonana metodą płytkową posiewu rozcieńczeń glebowych, wykorzystując selektywne podłoża mikrobiologiczne. Określono liczebność bakterii, grzybów i promieniowców zasiedlających analizowane podłoża oraz liczebność mikroorganizmów zdolnych do rozkładu skrobi, białek i tłuszczów. Oznaczono biomasę żywych drobnoustrojów według metodyki opracowanej przez Andersona i Domscha z wykorzystaniem analizatora Ultragas U4S. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że podłoże ogrodnicze wzbogacone biopreparatem jest zasiedlane zarówno przez mikroorganizmy podstawowe, jak i drobnoustroje fizjologiczne. Wprowadzenie do podłoża preparatu biologicznego przyczyniło się do zwiększenia liczebności analizowanych grup drobnoustrojów z wyjątkiem grzybów. Podłoże wzbogacone biopreparatem cechowało się dużą liczebnością bakterii i drobnoustrojów lipolitycznych oraz znacznie mniejszą liczebnością promieniowców i drobnoustrojów proteolitycznych. Zawartość biomasy żywych mikroorganizmów w glebie wzbogaconej wyniosła $1647,5 \text{ mg C} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$, natomiast w glebie kontrolnej była ponad 2-krotnie mniejsza.

Słowa kluczowe: podłoże ogrodnicze, preparat mikrobiologiczny, liczebność i biomasa drobnoustrojów

Wstęp

Gleba jest naturalnym siedliskiem licznych mikroorganizmów. O ich dużej roli w funkcjonowaniu tego ekosystemu świadczy fakt, że biomasa drobnoustrojów w glebach stanowi około 85% biomasy wszystkich organizmów zamieszkujących to środowisko i aż 90% CO_2 powstającego w glebach ma pochodzenie drobnoustrojowe [1]. Odpowiednia ich różnorodność oraz aktywność metaboliczna sprzyja nie tylko dobrej jakości środowiska glebowego, ale pozwala również zachować wysoki potencjał plonotwórczy [2]. Jednak stosowanie środków ochrony roślin oraz intensywna uprawa prowadzi do niszczenia życia biologicznego. Przejawia się to zmianą ich liczebności, czego efektem jest zaburzona równowaga biologiczna [3]. Właściwie dobrane biopreparaty, zawierające aktywne szczepy mikroorganizmów mogłyby rozwiązać ten problem. Na rynku dostępny jest szeroki wachlarz preparatów zawierających w swoim składzie mieszaniny naturalnie występujących drobnoustrojów, tj. bakterie, grzyby oraz promieniowce [4]. Wprowadzenie

¹ Zakład Mikrobiologii i Biotechnologii Środowiska, Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. J. Słowackiego 17, 71-434 Szczecin, email: ilona.wronska@zut.edu.pl

² Katedra Fizjologii Roślin i Biochemii, Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. J. Słowackiego 17, 71-434 Szczecin, tel. 91 449 64 24

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

ich do gleby może w znacznym stopniu zwiększyć liczebność mikroorganizmów, doprowadzając do przyspieszenia procesu rozkładu materii organicznej oraz zwiększenia przyswajalności składników pokarmowych dla roślin [5-7]. W rezultacie przyczynia się do polepszenia żyzności i zdrowotności gleby [8]. Traktowanie gleby takimi preparatami sprzyja większej odporności roślin na choroby, a także na ataki patogenów i szkodników [9].

Celem podjętych badań było określenie liczebności podstawowych i fizjologicznych grup drobnoustrojów oraz zawartości biomasy żywych mikroorganizmów w wybranych podłożach ogrodniczych.

Materiał i metody

Materiał badawczy stanowiły 2 podłoża ogrodnicze, których bazą był słabo i silnie rozłożony torf wysoki. Próbką badaną było podłoże warzywno-kwiatowe wzbogacone w mikroorganizmy, którego producentem jest Evolution Group (Evolution Trade sp. z o.o. z Łodzi). Producent nie podaje informacji nt. składu jakościowego i ilościowego zastosowanych mikroorganizmów. Próbkę kontrolną stanowił substrat do produkcji roślin ogrodniczych marki Hollas (Pasłęk). W przeciwieństwie do próby badanej podłoże to nie zawierało dodatku preparatu mikrobiologicznego. Zawartość materii organicznej rozumianej jako straty na wyżarzaniu w temperaturze 550°C dla podłoża wzbogaconego wynosiła 79,29%, a dla podłoża kontrolnego 77,59%. Z kolei odczyn (w 1 M KCl) wyniósł odpowiednio 7,13 i 5. Analiza liczebności drobnoustrojów została wykonana metodą płytkową posiewu rozcieńczeń glebowych, wykorzystując selektywne podłoża mikrobiologiczne. Zakres przeprowadzonych badań obejmował określenie liczebności: bakterii na podłożu MPA (firmy BLT), grzybów według Martina [10], promieniowców zgodnie z recepturą Cyganowa i Zukov [11] oraz drobnoustrojów zdolnych do hydrolizy białka (proteolityczne) [12], tłuszczów (lipolityczne) [13] i skrobi (amylolityczne) [14]. Hodowle inkubowano w temperaturze pokojowej przez okres od 3 do 7 dni. Liczebność mikroorganizmów podano w jednostkach tworzących kolonie (jtk) w przeliczeniu na 1 gram s.m. podłoża.

W analizowanych próbkach oznaczono także zawartość biomasy żywych mikroorganizmów według fizjologicznej metody opracowanej przez Andersona i Domscha [15]. W celu przeprowadzenia tego badania analizowane podłoża ogrodnicze o masie 10 g zostały wzbogacone w dodatkowe źródło węgla w postaci mieszaniny glukozy i talku (w stosunku wagowym 1 : 5). Ilość glukozy określono w oparciu o ustalone uprzednio odchylenie początkowe dla użytego podłoża. Tak przygotowane próbki przenoszono następnie do kolumn pomiarowych analizatora Ultragas U4S i mierzono ilość wydzielonego CO₂ po upływie trzech godzin. Otrzymane wyniki przeliczono według równania podanego przez autorów metody:

$$x = 40,4 y + 0,37$$

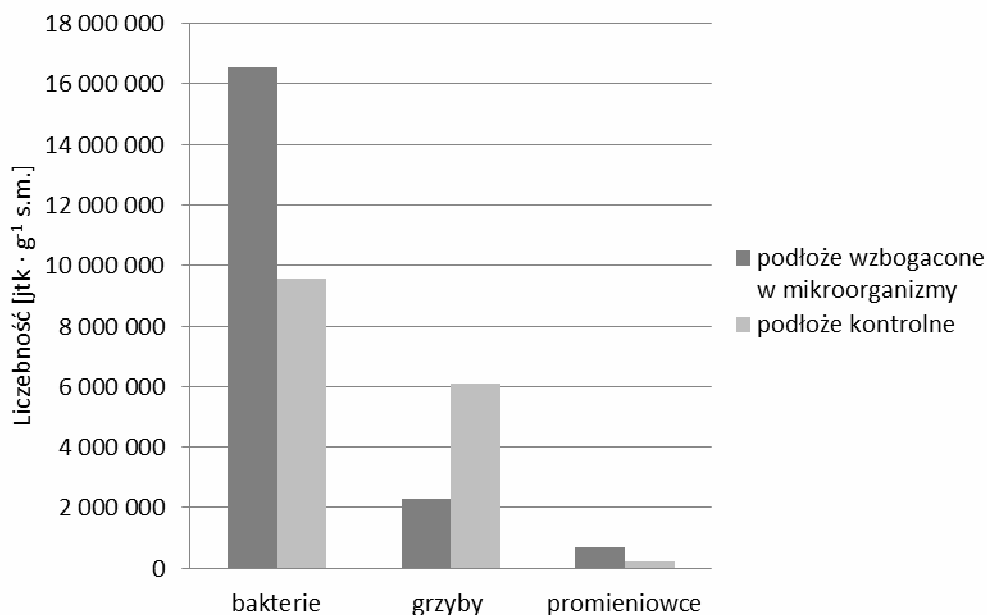
gdzie: x - ilość mg C zawartego w biomase żywych mikroorganizmów w przeliczeniu na 100 g s.m. gleby, y - maksymalna początkowa produkcja CO₂, wyrażona w [cm³] na 100 g gleby · h⁻¹.

Uzyskane wyniki badań poddano analizie statystycznej z zastosowaniem programu Statistica 10. W celu porównania liczebności poszczególnych grup mikroorganizmów

między dwoma analizowanymi podłożami wykonano test t-Studenta. Przeprowadzono także jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA). Wykorzystując test Duncana, wyliczono grupy jednorodne.

Wyniki i dyskusja

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że najliczniejszą grupą drobnoustrojów zasiedlającą podłoże wzbogacone preparatem biologicznym były bakterie. Ich liczebność wyniosła $1,65 \cdot 10^7$ jtk $\cdot$ g⁻¹s.m. i było ich prawie 2-krotnie więcej niż w podłożu kontrolnym (rys. 1).



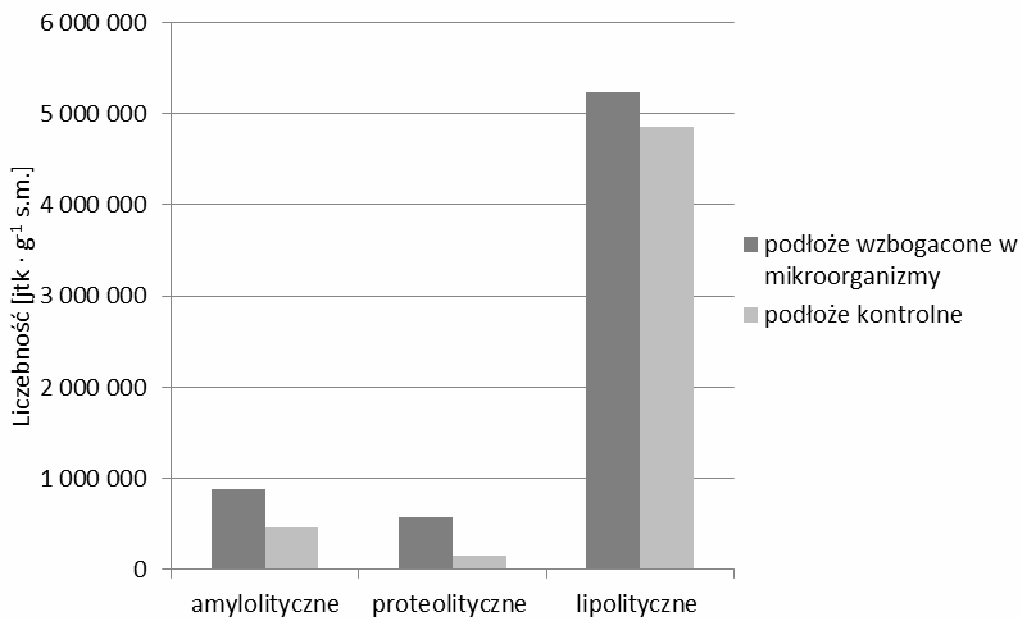
Rys. 1. Liczebność podstawowych grup taksonomicznych drobnoustrojów w badanych podłożach ogrodniczych

Fig. 1. The number of basic taxonomic groups of microorganisms in the analyzed horticultural growing media

Kaczmarek i in. [16] również w swoich badaniach wykazali zbliżony wzrost ww. grupy mikroorganizmów po wprowadzeniu do gleby szczepionki w postaci efektywnych mikroorganizmów. Analizując liczbę grzybów, zaobserwowano natomiast odwrotną tendencję. W podłożu kontrolnym stwierdzono wyraźną przewagę ich liczebności w porównaniu do podłoża wzbogaconego i różnica była statystycznie istotna. Otrzymane wyniki potwierdzają rezultaty badań Kucharskiego i Jastrzębskiej [17], którzy stwierdzili hamujący wpływ wprowadzonej do gleby szczepionki EM na namnażanie grzybów. Do podobnych wniosków doszli Okorski i Majchrzak [18]. Ponadto, z badań Pięty [19] wynika, że w glebie ryzosferowej roślin po zastosowaniu biopreparatu zmniejszyła się liczebność grzybów, a zwiększyła ilość bakterii. Kolejną grupą mikroorganizmów

podstawowych, których liczebność określono w doświadczeniu, były promieniowce. W obu podłożach ogrodniczych okazały się najmniej liczną grupą w porównaniu do bakterii i grzybów. Różnice liczebności promieniowców pomiędzy badanymi podłożami nie były istotne. W podłożu wzbogaconym stwierdzono istotnie większą liczebność bakterii niż grzybów i promieniowców. Można przypuszczać, że dominacja tej grupy drobnoustrojów związana była najprawdopodobniej ze składem biopreparatu, który zawierał duże ich ilości.

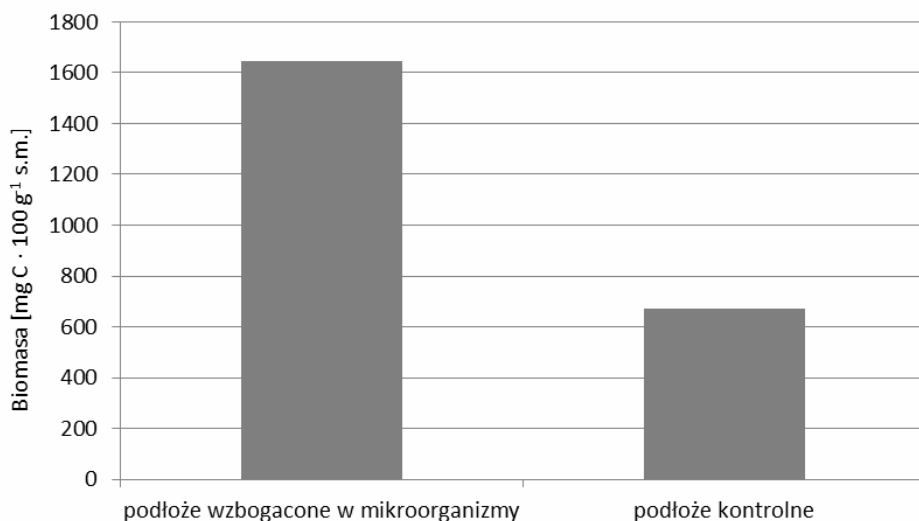
Wyniki badań wykazały, że liczebność mikroorganizmów ocenianych trzech grup fizjologicznych w analizowanych podłożach była zróżnicowana. W podłożu wzbogaconym biopreparatem najliczniej wystąpiły drobnoustroje lipolityczne i było ich $5,24 \cdot 10^6$ (rys. 2). Zbliżoną liczebność uzyskano w podłożu kontrolnym. Wśród mikroorganizmów badanych grup fizjologicznych drobnoustroje proteolityczne najmniej licznie zasiedlały podłoże wzbogacone preparatem biologicznym. Czterokrotnie mniejszą ich liczebność stwierdzono w podłożu kontrolnym, w którym wyniosła $1,57 \cdot 10^5$. W podłożu wzbogaconym liczebność drobnoustrojów amylolitycznych była 2-krotnie większa w porównaniu do podłoża kontrolnego. Różnice pomiędzy podłożami w liczebności drobnoustrojów rozkładających białko i skrobię były istotne. Gleba wzbogacona biopreparatem cechowała się istotnie większą liczebnością mikroorganizmów lipolitycznych niż proteo- i amylolitycznych.



Rys. 2. Liczebność fizjologicznych grup taksonomicznych mikroorganizmów w badanych podłożach ogrodniczych

Fig. 2. The number of physiological taxonomic groups of microorganisms in the analyzed horticultural growing media

Zawartość biomasy żywych mikroorganizmów w glebie wzbogaconej preparatem biologicznym wyniosła $1647,5 \text{ mg C} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$, natomiast w glebie kontrolnej była ponad 2-krotnie mniejsza (rys. 3). Analiza statystyczna wykazała istotne różnice uzyskanych wyników. Wyniki te świadczą to o tym, że wprowadzony biopreparat znacząco wpływał na liczebność i aktywność metaboliczną drobnoustrojów, a co za tym idzie, na zawartość biomasy żywych drobnoustrojów w glebie. Do odmiennych wniosków doszli Schweinsberg-Mickan i Müller [20], którzy nie zaobserwowali zwiększenia wartości tego parametru po zastosowaniu biostymulatora.



Rys. 3. Zawartość biomasy żywych mikroorganizmów w badanych podłożach ogrodniczych

Fig. 3. The content of live microbial biomass in the analyzed horticultural growing media

Wnioski

1. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że podłoże ogrodnicze wzbogacone biopreparatem jest zasiedlane zarówno przez mikroorganizmy podstawowe - taksonomiczne, jak i fizjologiczne drobnoustroje glebowe.
2. Stwierdzono, że wprowadzenie do podłoża preparatu biologicznego przyczyniło się do zwiększenia liczebności analizowanych grup drobnoustrojów z wyjątkiem grzybów.
3. Podłoże wzbogacone charakteryzowało się ponad 2-krotnie większą zawartością biomasy żywych mikroorganizmów w porównaniu do badanego obiektu kontrolnego.

Literatura

- [1] Sosnowski J, Jankowski K. Ocena liczebności mikroorganizmów glebowych spod uprawy mieszanek *Festulolium Braunii* z roślinami motylkowatymi nawożonych zróżnicowanymi dawkami azotu. *Fragm Agron.* 2013;30(4):129-137. <http://www.up.poznan.pl/pta/pdf/2013/FA%2030%284%29%202013%20Sosnowski.pdf>.

- [2] Ji B, Hu H, Zhao Y, Mu X, Liu K, Li C. effects of deep tillage and straw returning on soil microorganism and enzyme activities. *Sci World J*. 2014;1-12. DOI: 10.1155/2014/451493.
- [3] Masto RE, Chhonkar PK, Singh D, Patra AK. Changes in soil biological and biochemical characteristics in long-term field trial on a sub-tropical inceptisol. *Soil Biol Bioch*. 2006;38:1577-1584. DOI: 10.1016/j.soilbio.2005.11.012.
- [4] Javaid A, Bajwa R. Field evaluation of effective microorganisms (EM) application for growth, nodulation, and nutrition of mung bean. *Turk J Agric For*. 2011;35:443-452. DOI: 10.3906/tar-1001-599.
- [5] Mbouobda HD, Fotso, Djeuani CA, Fai K, Omokolo ND. Impact of effective and indigenous microorganisms manures on *Colocassia esculenta* and enzymes activities. *Afr J Agric*. 2013;8(12):1086-1092. DOI: 10.5897/AJAR12.1867.
- [6] Ndona RK, Friedel JK, Spornberger A, Rinnofner T, Jezik K. 'Effective Micro-organisms' (EM): An effective plant strengthening agent for tomatoes in protected cultivation. *Biol Agric Hortic*. 2011;27:189-204. DOI: 10.1080/01448765.2011.9756647.
- [7] Stewart DPC, Dally MJ. Influence of "Effective Microorganisms" (EM) on vegetable production and carbon mineralization - A preliminary investigation. *J Sustain Agric*. 1999;14(2-3):15-25. DOI: 10.1300/J064v14n02_04.
- [8] Mayer J, Scheid S, Widmer F, Fließbach A, Oberholzer HR. How effective are "Effective microorganisms® (EM)"? Results from a field study in temperate climate. *Appl Soil Ecol*. 2010;46:230-239. DOI: 10.1016/j.apsoil.2010.08.007.
- [9] Janas R. Możliwości wykorzystania efektywnych mikroorganizmów w ekologicznych systemach produkcji roślin uprawnych. *Probl Inż Roln*. 2009;3(65):111-119. <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-article-BAR0-0046-0051>.
- [10] Martin JP. Use of acid, rose bengal and streptomycin in the plate method for estimating soil fungi. *Soil Sci*. 1950;69(3):215-232. DOI: 10.1097/00010694-195003000-00006.
- [11] Cyganow WA, Żukov RA. Morfologobiochimičeskije osobennosti novovoviale actionomicita. *Mikrobiologija*. 1964;33(5):863-869.
- [12] Kędzia W, Koniar H. Diagnostyka mikrobiologiczna. Warszawa: PZWŁ;1980.
- [13] Kosewska L. Analiza mikrobiologiczna w przemyśle spożywczym. Warszawa: WSiP;1991.
- [14] Cooney DG, Emerson R. Thermophilic Fungi. An Account of Their Biology, Activities and Classification. San Francisco, London: WH. Freeman and Company; 1964: 188.
- [15] Anderson JPE, Domsch KH. A physiological method for the quantitative measurement of microbial biomass in soils. *Soil Biol Biochem*. 1978;10(3):215-221. DOI: 10.1016/0038-0717(78)90099-8.
- [16] Kaczmarek Z, Wolna-Maruwka A, Jakubas M. Zmiany liczebności wybranych grup drobnoustrojów glebowych oraz aktywności enzymatycznej w glebie inokulowanej efektywnymi mikroorganizmami. *J Res Appl Agric Eng*. 2008;53(3):122-127. <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-article-BAR9-0004-0047>.
- [17] Kucharski J, Jastrzębska E. Rola mikroorganizmów efektywnych w kształtowaniu właściwości mikrobiologicznych gleby. *Inż Ekol*. 2005;12:295-296. <http://www.archive.ineko.net.pl/pdf/IE-12.pdf>.
- [18] Okorski A, Majchrzak B. Fungi isolated from soil before the seeding and after harvest of pea (*Pisum sativum* L.) after application of bio-control product EM 1. *Acta Agrobot*. 2007;60:113-121. DOI: 10.5586/aa.2007.014.
- [19] Pięta D. Wpływ wybranych biopreparatów na zbiorowiska mikroorganizmów w glebie ryżosferowej grochu, fasoli zwykłej i wielokwiatowej. *ANNALES*. 2006;XVI:73-84. http://wydawnictwo.up.lublin.pl/annales/Horticultura/2006/annales_2006_hort_art_09.PDF.
- [20] Schweinsberg-Mickan M, Müller T. Impact of effective microorganisms and other biofertilizers on soil microbial characteristics, organic-matter decomposition, and plant growth. *J Plant Nutr Soil Sci*. 2009;172:704-712. DOI: 10.1002/jpln.200800021.

THE CONTENT OF LIVE MICROBIAL BIOMASS AND ITS NUMBER IN HORTICULTURAL SOIL ENRICHED IN BIOLOGICAL PREPARATION

¹ Department of Microbiology and Biotechnology of Environment, Faculty of Environmental Management and Agriculture, West Pomeranian University of Technology in Szczecin, Poland

² Department of Plant Physiology and Biochemistry, Faculty of Environmental Management and Agriculture West Pomeranian University of Technology in Szczecin, Poland

Abstract: In the study, the number of basic-taxonomic and physiological microbe groups and the content of live microorganism biomass in selected gardening substrates were determined. The tested sample was the substrate for vegetables and flowers enriched with microorganisms, the product of Evolution Group. The control sample was the substrate for garden plants from Hollas. The determination of the microorganism number was conducted through the soil dilution plate method, using selective microbiological media. The numbers of bacteria, fungi and actinomycetes were determined for the tested substrates, and the number of microorganisms that are able to decompose the starch, proteins and fats. The biomass of live microorganisms was determined according to the methodology developed by Anderson and Domsch, using the Ultragas U4S analyser. From the made tests it was found that the gardening substrate enriched with biopreparation was inhabited by both basic microorganisms and physiological microbes. Introduction of the biological preparation to the substrate contributed to increased numbers for the analyzed groups of microorganisms, except of fungi. The substrate enriched with biopreparation was characterised by high number of lipolytic microbes, and significantly lower number of actinomycetes and proteolytic microorganisms. The content of live microbe biomass in the enriched soil was $1647.5 \text{ mg C} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$, while in the control soil it was 2 times lesser.

Keywords: horticultural growing media, microbiological preparation, number and microbial biomass

Joanna WYCZARSKA-KOKOT¹

BADANIA MOŻLIWOŚCI ZAGOSPODAROWANIA POPŁUCZYN Z OBIEGÓW BASENOWYCH

THE STUDY OF POSSIBILITIES OF WASHINGS REUSING FROM SWIMMING POOL CIRCULATION SYSTEMS

Abstrakt: Baseny to bardzo drogie pod względem eksploatacji obiekty sportowe, dlatego też osoby zarządzające tymi obiektami szukają sposobów na obniżenie kosztów ich użytkowania. Jednym z nich jest zagospodarowanie popłuczyn dotychczas odprowadzanych do kanalizacji sanitarnej. Oceny możliwości zagospodarowania popłuczyn odprowadzanych z filtracyjnych instalacji basenowych dokonano na podstawie dopuszczalnych wartości podstawowych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych do wód i ziemi (pH temperatura, zawiesiny ogólne, ChZT, BZT₅, P_{og}, N_{og}, chlor wolny). Badania jakości popłuczyn z 26 basenów wykazały, że ich jakość jest zależna od warunków eksploatacji danego obiegu basenowego, m.in. długości cyklu filtracyjnego i rodzaju złoża. Parametrami uniemożliwiającymi bezpośrednie zagospodarowanie popłuczyn były zbyt duża zawartość zawiesin ogólnych ($\geq 35 \text{ mg/dm}^3$) oraz stężenie chloru wolnego ($\geq 0,2 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$). Jakość wód nadosadowych powstałych w wyniku sedymentacji popłuczyn wskazuje na ich przydatność do zagospodarowania. Zastosowanie w obiektach basenowych odстойników popłuczyn umożliwiłoby odciążenie systemów kanalizacji i odpływ wód nadosadowych do wód powierzchniowych lub ich wykorzystanie do nawadniania terenów zielonych w sposób bezpieczny dla środowiska.

Słowa kluczowe: popłuczyny, obieg basenowy, zagospodarowanie popłuczyn, sedymentacja

Technologie odzysku wody z popłuczyn odprowadzanych ze stacji uzdatniania wód do celów bytowo-gospodarczych są rozpoznane i stosowane w Polsce i na całym świecie [1-4].

Zagadnienia związane z możliwościami zagospodarowania popłuczyn z systemów oczyszczania wody basenowej rozważane są w Polsce od momentu, gdy rosnące ceny wody i odprowadzanych ścieków zaczęły skłaniać właścicieli obiektów basenowych do stosowania rozwiązań umożliwiających obniżenie kosztów użytkowania tych obiektów. Jednym z nich może być zagospodarowanie popłuczyn do tej pory odprowadzanych do kanalizacji sanitarnej.

Od 2002 roku w Instytucie Inżynierii Wody i Ścieków Politechniki Śląskiej prowadzone są badania nad jakością popłuczyn odprowadzanych z filtracyjnych systemów basenowych i możliwością ich zagospodarowania [5].

W przypadku popłuczyn powstałych po czyszczeniu złożeń filtrów basenowych potencjał ukryty jest w ich dużej objętości i możliwości zastosowania prostych rozwiązań jednostkowych procesów i urządzeń, np. odстойników, osadników lub osadników zespolonych z komorą mieszania flokulantu.

Do prawidłowego przeprowadzenia procesu płukania złożeń filtru basenowego wymagane jest od 4 do 6 m³ wody na m² złożeń [6-8]. Przykładowo: układ oczyszczania wody basenowej, na który składają się 2 filtry o średnicy 1800 mm płukanych średnio co dwa dni, wymaga miesięcznego zużycia wody do płukania o objętości od 245 do 365 m³.

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 22 43, fax 32 237 10 47, email: joanna.wyczarska-kokot@polsl.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

Przeprowadzone do tej pory analizy objętości popłuczyn odprowadzanych do systemów miejskiej kanalizacji sanitarnej pozwoliły określić możliwość redukcji kosztów odprowadzania ścieków w granicach od 20 do 70%. Nie zawsze jednak objętość popłuczyn stanowiła wyznacznik opłacalności ich zagospodarowania, często była nim cena za 1 m³ odprowadzanych ścieków [9].

Przy odpowiedniej jakości popłuczyn ich zagospodarowanie do nawadniania terenów zielonych, zraszania boisk, kortów tenisowych, do spłukiwania toalet jest rozwiązaniem prostym, pozwalającym na redukcję kosztów zaopatrzenia w wodę i odprowadzania ścieków [10, 11].

W przypadku basenów lokalizowanych w pobliżu cieków wodnych bardzo często brane jest pod uwagę odprowadzenie popłuczyn właśnie do nich. Wymagane jest wówczas pozwolenie wodnoprawne na korzystanie z wód i odprowadzanie ścieków do wód lub do ziemi [12-14]. Szczególną uwagę należy zwrócić także na stopień zanieczyszczenia popłuczyn w stosunku do klasy czystości cieku wodnego [15].

Zainteresowanie prostymi rozwiązaniami zagospodarowania popłuczyn wśród właścicieli obiektów basenowych jest coraz większe. W kilku analizowanych obiektach takie rozwiązania już działają i przynoszą zwrot kosztów poniesionych na ich realizację. W wielu nowych projektach obiektów basenowych zakłada się zagospodarowanie popłuczyn.

Metodyka badań

Głównym celem badań była ocena podstawowych parametrów jakości popłuczyn i możliwości ich odprowadzenia do wód lub do ziemi. Jako dane przyjęto wyniki badań fizyczno-chemicznych próbek popłuczyn pobranych z 26 instalacji filtracyjnych w latach 2002-2015 i zalecenia dotyczące dopuszczalnego stopnia zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych do wód lub ziemi [14].

Wykonano badania analityczne podstawowych parametrów jakości popłuczyn: pH, temperatura, zawiesiny ogólne, ChZT (chemiczne zapotrzebowanie tlenu), BZT₅ (pięciodobowe biochemiczne zapotrzebowanie tlenu), azot ogólny, fosfor ogólny i chlor wolny.

Analizą objęto popłuczyny surowe oraz po 2-godzinnej sedymentacji w warunkach laboratoryjnych. Cykl badań obejmował okres od 1 do 2 miesięcy. W tym czasie wykonano 8 analiz dla podstawowych wskaźników zanieczyszczenia popłuczyn, skuteczności sedymentacji i przydatności popłuczyn do zagospodarowania. Popłuczyny pobierano partiami w trakcie płukania złóż filtracyjnych poprzez zawory zainstalowane na orurowaniu filtrów. Pobór próbek oraz oznaczenia wykonano zgodnie z obowiązującymi normami i metodami [16].

Analiza i porównanie wyników badań popłuczyn wykazały, że bezpośrednie ich odprowadzenie do cieków wodnych lub ziemi było niemożliwe przede wszystkim ze względu na zbyt duże ilości zawiesin ogólnych i stężenia chloru wolnego. Dalsza analiza popłuczyn po sedymentacji pozwoliła w większości przypadków określić koncepcję ich zagospodarowania poprzez ich zrzut do cieków wodnych lub wykorzystanie do nawadniania terenów zielonych. Warunkiem takiego zagospodarowania w każdym przypadku byłoby zastosowanie zbiornika buforowego, osadnika i/lub systemu

wspomagającego sedymentację zawiesin, a następnie odprowadzanie zagęszczonych ścieków do kanalizacji sanitarnej.

Charakterystyka badanych basenowych obiegów filtracyjnych

Badaniami objęto popłuczyny odprowadzane z 26 obiegów basenowych. Kolejne obiegi oznaczono jako: B1, B2, B3 itd. do B26.

Wszystkie rozpatrywane baseny są ogólnodostępnymi basenami krytymi. Oczyszczanie wody dla wszystkich basenów oparte jest na procesach prowadzonych w zamkniętym obiegu wody basenowej z wykorzystaniem czynnego przelewu i odbywa się w systemie: filtracja wstępna - koagulacja powierzchniowa (z wyjątkiem obiegów B14 i B17, w których zastosowano filtry okrzemkowe) - dezynfekcja (głównie NaOCl, w kilku basenach wspomagana naświetlaniem promieniami UV lub ozonowaniem części strumienia wody) - korekta pH.

16 rozpatrywanych basenów to baseny sportowe o wymiarach niecki $12,5\text{m} \times 25\text{m}$, 10 to baseny rekreacyjne przeznaczone głównie dla dzieci, o nieregularnych kształtach niecek basenowych i zróżnicowanej powierzchni lustra wody. W obiegach basenowych B14 i B17 filtracja przebiega przy zastosowaniu otwartych filtrów podciśnieniowych, w których materiałem filtracyjnym jest ziemia okrzemkowa namywana na tkaniny filtracyjne. Prędkość filtracji dla tego typu rozwiązań wynosi $2,5\text{--}4,0\text{ m/h}$, a proces płukania polega na usunięciu ziemi okrzemkowej z tkanin za pomocą silnego strumienia wody wodociągowej. W zależności od liczby wkładów filtracyjnych na jedno płukanie zużywa się od 3 do 7 m^3 wody [14]. Pozostałe obiegi wyposażone są w zamknięte filtry ciśnieniowe, w których filtracja wody prowadzona jest z prędkością 30 m/h , a płukanie złożeń z prędkością $60\text{--}65\text{ m/h}$. Na płukanie przeznaczona jest $4\text{--}6\text{ m}^3$ wody na m^2 złoża. Woda do płukania pobierana jest ze zbiorników wyrównawczych.

Badane baseny zasilane są wodą z miejskiej sieci wodociągowej w ilości 30 dm^3 na osobę i dobę. Odprowadzanie popłuczyn następuje do sieci kanalizacji sanitarnej. Ze względu na niewystarczającą przepustowość kanałów, do których odprowadza się popłuczyny z basenów B3, B4, B5, B18, B19, B20, B21 i B26, układy oczyszczania wody zostały wyposażone w zbiorniki buforowe, pozwalające na magazynowanie i sukcesywne odprowadzanie popłuczyn do kanalizacji. Zbiorniki te w basenach B4, B5, B18, B21 i B26 pełnią rolę odstożników popłuczyn i umożliwiają zagospodarowanie wód nadosadowych.

Charakterystykę obiegów filtracyjnych, z których pobierano i analizowano próbki popłuczyn, przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Charakterystyka badanych obiegów filtracyjnych

Table 1

Characteristics of tested filtration cycles

Basen	Liczba filtrów w systemie filtracyjnym [szt.]	Średnica filtra lub szer. x dł. [mm]	Wysokość warstwy filtracyjnej [mm]	Rodzaj złoża	Czas cyklu filtracyjnego [d]
B1	1	1800	1200	piaskowe wielowarstwowe	1
B2	3	1800	1200	piaskowe wielowarstwowe	2
B3	2	1800	1200	piaskowe wielowarstwowe z warstwą hydroantracytu	2

Basen	Liczba filtrów w systemie filtracyjnym [szt.]	Średnica filtra lub szer. x dł. [mm]	Wysokość warstwy filtracyjnej [mm]	Rodzaj złoża	Czas cyklu filtracyjnego [d]
B4	1	1800	1500	piaskowe wielowarstwowe	1
B5	2	1800	1500	piaskowe wielowarstwowe	2
B6	2	1800	1200	piaskowe wielowarstwowe z warstwą hydroantracytu	2
B7	2	1600	1500	piaskowe wielowarstwowe z warstwą hydroantracytu	3
B8	2	1800	1500	piaskowe wielowarstwowe z warstwą hydroantracytu	3
B9	2	765	1250	piaskowe wielowarstwowe z warstwą hydroantracytu	3
B10	2	1800	1350	piaskowe wielowarstwowe z warstwą hydroantracytu	2
B11	2	1800	1200	piaskowe wielowarstwowe z warstwą hydroantracytu	3
B12	2	1800	1500	piaskowe wielowarstwowe	2
B13	2	1600	1200	piaskowe wielowarstwowe z warstwą hydroantracytu	3
B14	1	2000 x 1900	2000	ziemia okrzemkowa	7-10
B15	2	2000	1200	piaskowe wielowarstwowe z warstwą hydroantracytu	3
B16	2	1800	1500	piaskowe wielowarstwowe z warstwą węgla aktywnego	2
B17	1	2100 x 2300	2000	ziemia okrzemkowa	6-8
B18	2	1800	1500	piaskowe wielowarstwowe z warstwą hydroantracytu	7
B19	2	1800	1200	piaskowe wielowarstwowe	3
B20	1	1400	1200	piaskowe wielowarstwowe	2
B21	2	2200	1500	piaskowe wielowarstwowe z warstwą hydroantracytu	2
B22	1	1600	1200	AFG (złożo szklane)	1
B23	2	1800	1200	piaskowe wielowarstwowe z warstwą hydroantracytu	3
B24	2	1600	1200	piaskowe wielowarstwowe z warstwą hydroantracytu	3
B25	1	800	1200	piaskowe wielowarstwowe z warstwą hydroantracytu	1
B26	1	910	1200	piaskowe wielowarstwowe	1

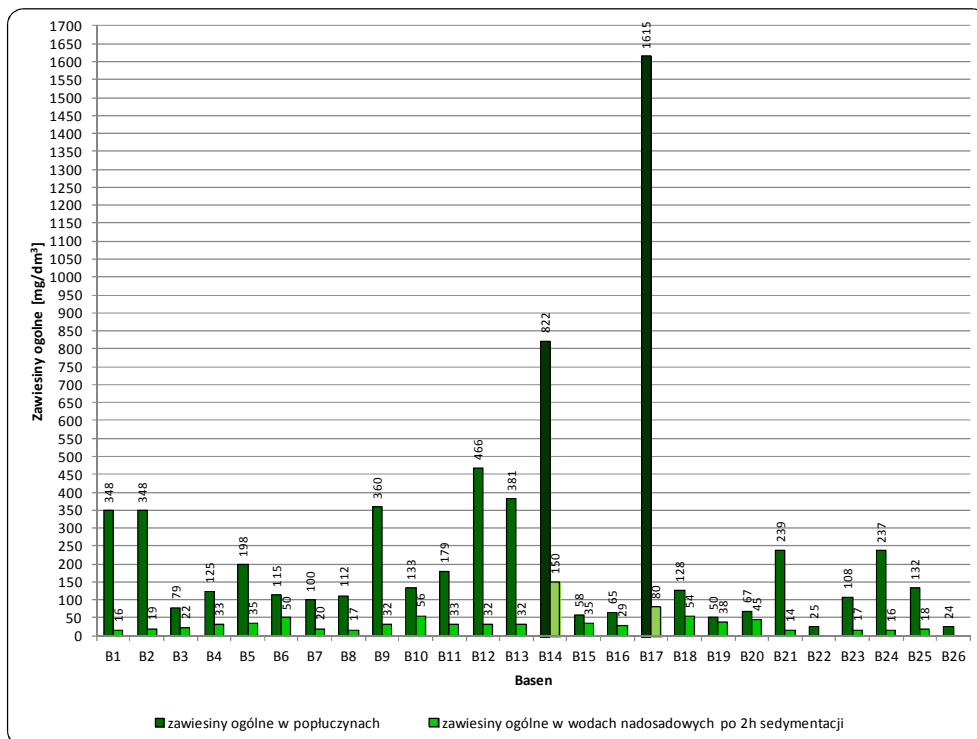
Basen	Powierzchnia filtracji [m ²]	Sposób płukania	Wydajność systemu filtracyjnego [m ³ /h]	Liczba płukań w miesiącu	Objętość popłuczyn [m ³ /miesiąc]
B1	2,54	sprężonym powietrzem i wodą ze zbiornika wyrównawczego	76,3	12	182,9
B2	2,54	sprężonym powietrzem i wodą ze zbiornika wyrównawczego	228,9	24	365,8
B3	2,54	sprężonym powietrzem i wodą ze zbiornika wyrównawczego	152,6	24	365,8
B4	2,54	sprężonym powietrzem i wodą ze zbiornika wyrównawczego	76,3	12	182,9
B5	2,54	sprężonym powietrzem i wodą ze zbiornika wyrównawczego	152,6	24	365,8

Basen	Powierzchnia filtracji [m ²]	Sposób płukania	Wydajność systemu filtracyjnego [m ³ /h]	Liczba płukań w miesiącu	Objętość popłuczyn [m ³ /miesiąc]
B6	2,54	sprężonym powietrzem i wodą ze zbiornika wyrównawczego	146	16	243,8
B7	2,01	sprężonym powietrzem i wodą ze zbiornika wyrównawczego	120	24	289,4
B8	2,54	sprężonym powietrzem i wodą ze zbiornika wyrównawczego	152,6	16	243,8
B9	0,46	wodą ze zbiornika wyrównawczego	46	16	44,2
B10	2,54	sprężonym powietrzem i wodą ze zbiornika wyrównawczego	146	16	243,8
B11	2,54	sprężonym powietrzem i wodą ze zbiornika wyrównawczego	140	16	243,8
B12	2,54	sprężonym powietrzem i wodą ze zbiornika wyrównawczego	152,6	16	243,8
B13	2,01	sprężonym powietrzem i wodą ze zbiornika wyrównawczego	120	16	193,0
B14	3,60 (1 wkład)	wodą wodociągową	110	4	28,0
B15	3,14	sprężonym powietrzem i wodą ze zbiornika wyrównawczego	188,6	16	301,4
B16	2,54	sprężonym powietrzem i wodą ze zbiornika wyrównawczego	152,6	24	365,8
B17	4,83 (1 wkład)	wodą wodociągową	174	5	35,0
B18	2,54	sprężonym powietrzem i wodą ze zbiornika wyrównawczego	142	4	61,0
B19	2,54	sprężonym powietrzem i wodą ze zbiornika wyrównawczego	152,6	16	243,8
B20	1,54	sprężonym powietrzem i wodą ze zbiornika wyrównawczego	46	15	138,6
B21	3,8	sprężonym powietrzem i wodą ze zbiornika wyrównawczego	115	24	547,2
B22	2,01	sprężonym powietrzem i wodą ze zbiornika wyrównawczego	60	30	361,8
B23	2,54	sprężonym powietrzem i wodą ze zbiornika wyrównawczego	152,6	24	365,8
B24	2,01	sprężonym powietrzem i wodą ze zbiornika wyrównawczego	120	24	289,4
B25	0,5	wodą ze zbiornika wyrównawczego	15	30	90,0
B26	0,65	wodą ze zbiornika wyrównawczego	23	30	117,0

Analiza wyników badań

Analiza fizyczno-chemicznych parametrów popłuczyn z instalacji basenowych wykazała, że popłuczyny te nie mogą być bezpośrednio odprowadzane do cieków wodnych i gruntu ze względu na przekroczone ilości zawiesin ogólnych, wartości ChZT i BZT₅ oraz przekroczone stężenia chloru wolnego.

Średnie ilości zawiesin ogólnych w badanych popłuczynach wahały się od 24 mg/dm³ w basenie B26 do 1615 mg/dm³ w B17, podczas gdy dopuszczalna ilość zawiesin dla ścieków odprowadzanych do wód i ziemi wynosi 35 mg/dm³ (rys. 1).



Rys. 1. Ilość zawiesin ogólnych w popłuczynach i wodach nadosadowych po 2 h sedimentacji

Fig. 1. The amount of total suspended solids in washings and supernatants after 2 h sedimentation

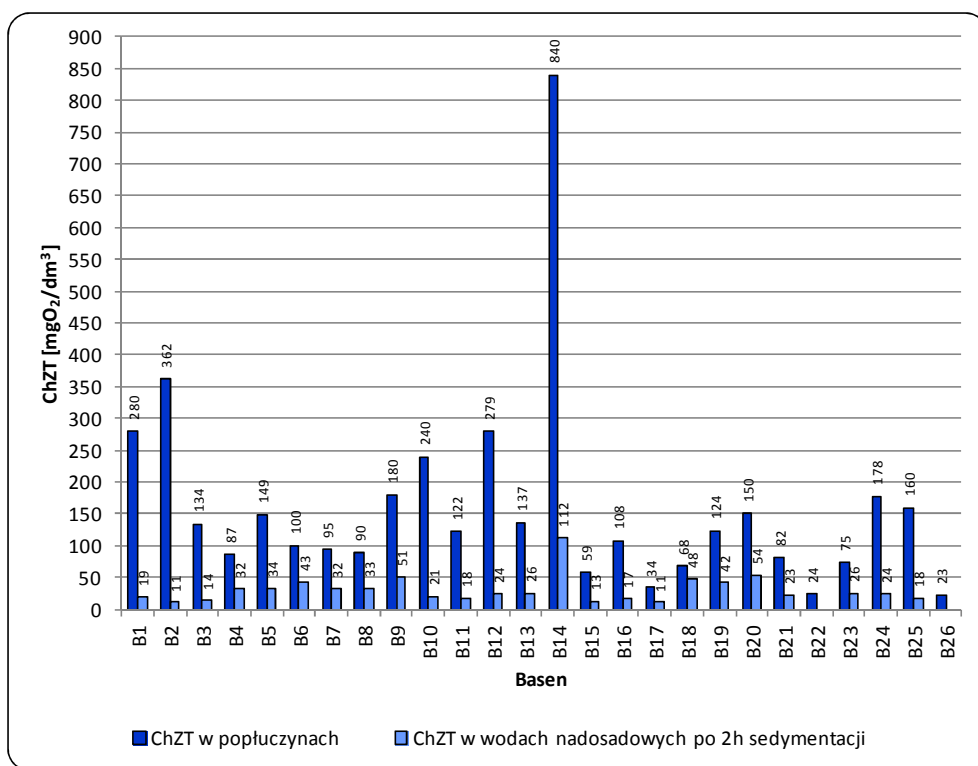
Zastosowanie dwugodzinnego procesu sedimentacji dla analizowanych popłuczyn pozwoliło na redukcję zawiesin od 24,0% w B19 do 95,4% w B1. W rezultacie ilość zawiesin trudnoopadalnych w wodach nadosadowych wynosiła od 14 mg/dm³ w B21 do 150 mg/dm³ w B14 (rys. 1).

Popłuczyny z obiegów basenowych B14 i B17 charakteryzowały się największą ilością zawiesin ogólnych (średnio: 822 i 1615 mg/dm³). Tak duże obciążenie popłuczyn zawiesinami wynika z rodzaju zastosowanych filtrów i sposobu płukania. W obu obiegach pracują filtry podciśnieniowe z wkładami, na które namywana jest sproszkowana ziemia krzemkowa. Czyszczenie wkładów polega na usunięciu zatrzymanych na nich zanieczyszczeń łącznie z ziemią krzemkową, stąd też tak duża ilość zawiesin w popłuczynach odprowadzanych z tych obiegów. W obu przypadkach pomimo uzyskania wysokiej redukcji zawiesin (81,7% w B14 i 95,0% w B17) w procesie sedimentacji ilość zawiesin trudnoopadalnych nadal była bardzo duża (80 mg/dm³ w B17 i 150 mg/dm³ w B14).

W popłuczynach z obiegów B6, B10, B17, B18, i B20 obserwowano redukcję zawiesin jedynie w granicach: 24,0% (B19)-58,5% (B18). Tak mała redukcja była wynikiem niskiej efektywności koagulacji. Lekkie i bardzo małe kłaczkki w popłuczynach z tych basenów nie wykazywały zdolności do osadzania się i w efekcie sedimentacji w wodzie nadosadowej

pozostawało średnio od 38 mg/dm³ (B19) do 56 mg/dm³ (B10) zawiesin trudnoopadalnych. W pozostałych próbkach popłuczyn sedymentacja pozwoliła na uzyskanie ilości zawiesin w wodach nadosadowych od 14 mg/dm³ w B21 do 35 mg/dm³ w B5 i B15.

W badanych popłuczynach uśrednione wartości wskaźnika ChZT wynosiły od 23 mg O₂/dm³ w obiegu basenowym B26 do 840 mg O₂/dm³ w B14 (rys. 2). W popłuczynach z 14 basenów wartość tego wskaźnika nie przekraczała najwyższej dopuszczalnej wartości określonej dla ścieków odprowadzanych do wód i do ziemi (125 mg O₂/dm³). Przeprowadzona sedymentacja pozwoliła na obniżenie wartości wskaźnika ChZT od 29,4% w popłuczynach z B18 do 97,0% z B2. W rezultacie sedymentacji wskaźnik ChZT nie przekraczał wartości 125 mg O₂/dm³ i wynosił od 11 mg O₂/dm³ w B2 i B17 do 112 mg O₂/dm³ w B14 (rys. 2).

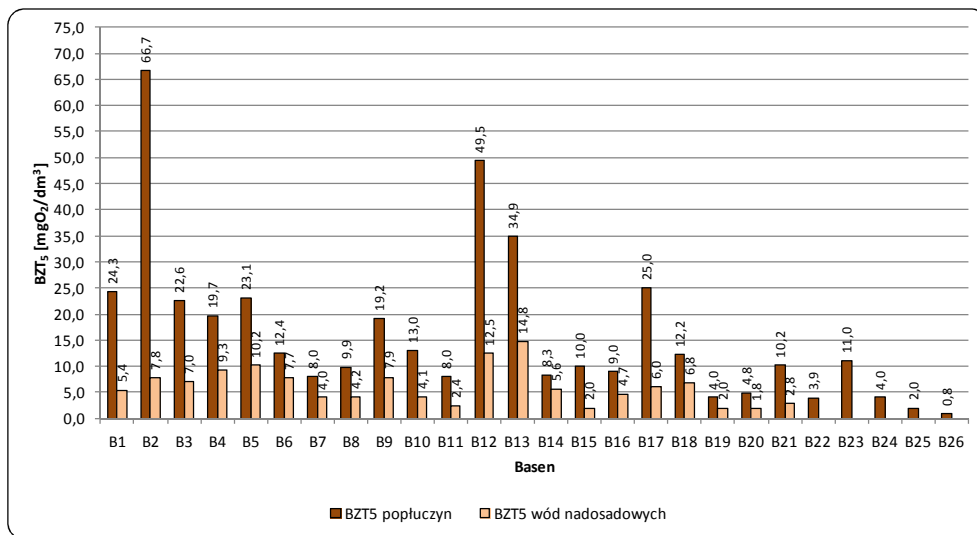


Rys. 2. ChZT w popłuczynach i wodach nadosadowych po 2 h sedymentacji

Fig. 2. COD in washings and supernatants after 2 h sedimentation

Średnie wartości wskaźnika BZT₅ dla popłuczyn wynosiły od 0,8 mg O₂/dm³ w B26 do 66,7 mg O₂/dm³ w B2. W popłuczynach z 22 basenów wartość tego wskaźnika nie przekraczała najwyższej dopuszczalnej wartości określonej dla ścieków odprowadzanych do wód i do ziemi (25 mg O₂/dm³). Przeprowadzona sedymentacja (w B1-B21) pozwoliła na obniżenie wskaźnika BZT₅ od 32,5% w basenie B14 do 88,3% w basenie B2, a to

z kolei na uzyskanie BZT_5 w granicach od $1,8 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ w B20 do $14,8 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ w B13 (rys. 3).



Rys. 3. BZT_5 w popłuczynach i wodzie nadosadowej po 2 h sedymentacji

Fig. 3. BOD_5 in the washings and supernatants after 2 h sedimentation

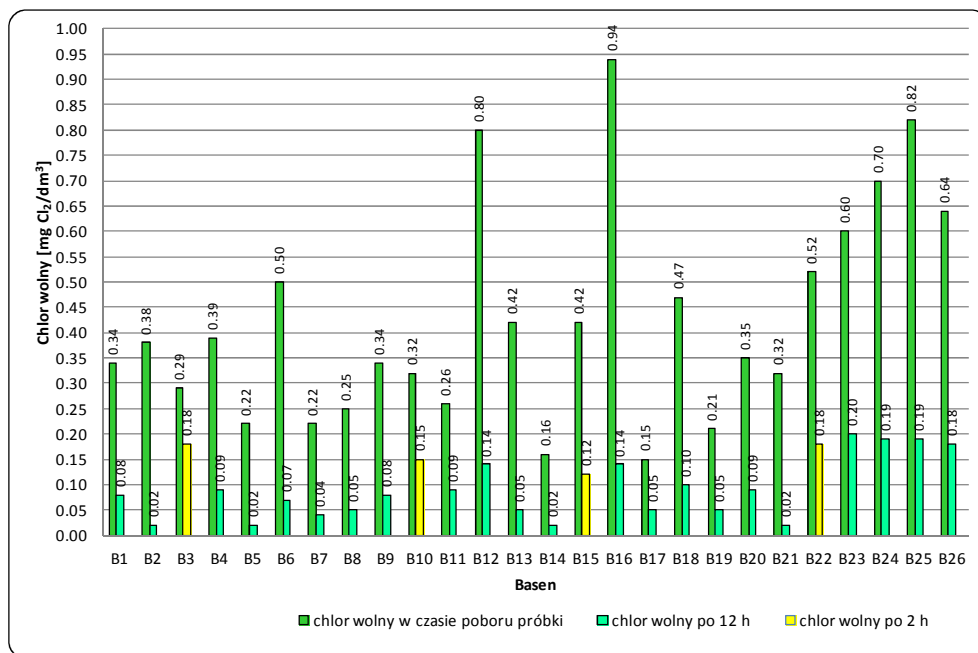
Średnie zawartości fosforu ogólnego w popłuczynach nie przekraczały $2 \text{ mg P}_{\text{og}}/\text{dm}^3$ z wyjątkiem popłuczyn odprowadzanych z B14 i B16, dla których średnia zawartość fosforu ogólnego wynosiła kolejno: $2,03$ i $2,30 \text{ mg P}_{\text{og}}/\text{dm}^3$.

Średnie zawartości azotu ogólnego w popłuczynach wynosiły od $3,7 \text{ mg N}_{\text{og}}/\text{dm}^3$ w B22 do $26,2 \text{ mg N}_{\text{og}}/\text{dm}^3$ w B25. Wyjątek stanowiły popłuczyny odprowadzane z B9, B14, B20 i B25, zawartość azotu ogólnego w popłuczynach nie przekraczała dopuszczalnej wartości dla ścieków wprowadzanych do wód i ziemi, tj. $15 \text{ mg N}_{\text{og}}/\text{dm}^3$.

Spośród podstawowych wskaźników decydujących o możliwościach zagospodarowania popłuczyn decydujące znaczenie mają także pH popłuczyn i ich temperatura. Wartość pH popłuczyn mieściła się w zakresie $6,74$ – $8,59$ (wartość średnia: $\text{pH} = 7,31$). Temperatura popłuczyn zależna była przede wszystkim od temperatury wody używanej do płukania złóż filtracyjnych. Złoża filtrów ciśnieniowych wielowarstwowych (piaskowych lub piaskowo-antracytowych) płukane były wodą pobieraną z basenowych zbiorników wyrównawczych, czyli wodą o temperaturze 26 – 30°C (w zależności od rodzaju basenu). Dlatego też temperatura popłuczyn po płukaniu tego typu złóż wynosiła $22,1$ – $30,0^\circ\text{C}$ (w zależności od czasu, jaki upłynął od momentu uzupełnienia zbiornika wodą wodociągową). Wypełnienia filtrów okrzemkowych płukane były wodą wodociągową o temperaturze 12 – 18°C . Dlatego też temperatura popłuczyn powstałych po czyszczeniu tkanin filtracyjnych z ziemią okrzemkową wynosiła średnio $15,5^\circ\text{C}$ w B14 i $16,4^\circ\text{C}$ w B17.

Ze względu na silne właściwości utleniające chloru wolnego jego stężenie w ściekach wprowadzanych do wód lub do ziemi nie powinno przekraczać $0,2 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$. Podobnie

jak w przypadku temperatury, stężenie chloru w popłuczynach zależne było od rodzaju wody użytej do płukania. W popłuczynach z obiegów ze złożem krzemkowym (B14 i B17) stężenie chloru wolnego było bardzo małe i wynosiło odpowiednio 0,16 i 0,15 mg Cl_2/dm^3 . W przypadku pozostałych popłuczyn stężenie chloru wolnego wahało się w granicach od 0,21 mg Cl_2/dm^3 w B19 do 0,94 mg Cl_2/dm^3 w B16 (rys. 4). Tak wysokie stężenia chloru wolnego uniemożliwiają bezpośrednie odprowadzanie popłuczyn z instalacji basenowych do wód lub do ziemi. Podobnie jak w przypadku nadmiernej ilości zawiesin, potrzebny był czas, by stężenie chloru wolnego uległo zmniejszeniu do wymaganego 0,2 mg Cl_2/dm^3 . Ponieważ złoża płukane są w godzinach wieczornych, następne oznaczenie zawartości chloru wolnego w próbkach popłuczyn wykonano po 12 godzinach. Redukcja chloru wolnego wynosiła od 37,9% w B3 do 94,7% w B2, a zawartość chloru od 0,02 mg Cl_2/dm^3 do 0,20 mg Cl_2/dm^3 . W przypadku popłuczyn z B3, B10, B15 i B22 zawartość chloru wolnego zmierzono po 2 godzinach i otrzymano wartości odpowiednio: 0,18; 0,15; 0,12 i 0,18 mg Cl_2/dm^3 (rys. 4).



Rys. 4. Zawartość chloru wolnego w popłuczynach w czasie poboru próbki, po 2 h i po 12 h

Fig. 4. The content of free chlorine in the washings during the sampling, after 2 h and 12 h

Wnioski

1. Objętość i jakość popłuczyn odprowadzanych z obiegów basenowych była różna i zależała od objętości wody używanej do płukania oraz warunków eksploatacji obiegu

- basenowego, tj. długość cyklu filtracyjnego, liczby filtrów, ich wydajności i rodzaju złoża.
2. Popłuczyny odprowadzane z badanych instalacji basenowych nie mogły być bezpośrednio zagospodarowane ze względu na ilość zawieszin ogólnych $\geq 35 \text{ mg/dm}^3$ i zawartość chloru wolnego $\geq 0,2 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$.
 3. Test opadalności zawiesin w leju Imhoffa wykazał, że dwugodzinny czas sedymentacji daje sposobność wykorzystania wód nadosadowych w 19 spośród 26 badanych obiegów.
 4. Dwugodzinny czas sedymentacji w większości przypadków można było uznać za wystarczający pod względem redukcji ilości zawieszin, ChZT, BZT₅, N_{og} oraz redukcji zawartości chloru wolnego w wodzie nadosadowej.
 5. W każdym przypadku po procesie sedymentacji można by zastosować procesy i urządzenia (np. ultrafiltrację, odwróconą osmozę [17]) umożliwiające wykorzystanie wody odzyskanej z popłuczyn jako np. wody uzupełniającej straty w obiegach basenowych.
 6. pH popłuczyn, temperatura, zawartość P_{og} i w znacznej większości próbek zawartość N_{og} nie przekraczały dopuszczalnych wartości określonych w rozporządzeniu w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi.
 7. Analiza objętości popłuczyn (od 28 m³/miesiąc w B14 do 547 m³/miesiąc w B21) oraz kosztów związanych z ich odprowadzaniem do kanalizacji (od 296 PLN/miesiąc w B9 do 3818 PLN/miesiąc w B16) pozwala przypuszczać, że zagospodarowanie wód nadosadowych w dużych obiektach basenowych jest celowe i ekonomicznie uzasadnione.

Literatura

- [1] Caniani D, Masi SI, Mancini M, Trulli E. Innovative reuse of drinking water sludge in geo-environmental applications. *Waste Manage.* 2013;33:1461-1468. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.02.007.
- [2] Filter Backwash Recycling Rule. Technical Guidance Manual. Office of Ground Water and Drinking Water (4606M). EPA 816-R-02-014. www.epa.gov/safewater, 2002.
- [3] Leszczyńska M, Sozański M. Szkodliwość i toksyczność osadów i popłuczyn z procesu uzdatniania wody. *Ochr Środ Zasob Natural.* 2009;40:575-585. http://www.ios.edu.pl/pol/pliki/nr40/nr40_68.pdf, 2014.
- [4] Kowal AL. Zagospodarowanie osadów i ścieków z zakładów oczyszczania wód. Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody. Gliwice: Wyd Politechniki Śląskiej; 2003:151-156.
- [5] Wyczarska-Kokot J, Piechurski F. Ocena filtracji i stopnia zanieczyszczenia wód popłuczynnych w instalacjach basenowych. *Ochr Środ.* 2002;1(84):33-36. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2002/Wyczarska_1-2002.pdf, 2014.
- [6] DIN 19643: Aufbereitung von Schwimm und Badebeckenwasser; 1997.
- [7] Sokołowski C. Wymagania sanitarno-higieniczne dla krytych pływalni. Warszawa: MZiOS, Departament Zdrowia Publicznego, PZITS, nr arch.760;1998.
- [8] Główny Inspektorat Sanitarny. Wytyczne w sprawie wymagań jakości wody oraz warunków sanitarno-higienicznych na pływalniach. www.gis.gov.pl, 2014.
- [9] Piechurski F, Wyczarska-Kokot J. Możliwości oszczędności wody w krytych pływalniach. Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód. Poznań: Wyd PZITS; 2008:93-103.
- [10] Wyczarska-Kokot J. Jakość wód popłuczynnych z instalacji basenowych w aspekcie możliwości ich zagospodarowania. *Instalacje Basenowe.* Gliwice: Wyd Politechniki Śląskiej; 2005:107-120.
- [11] Korkosz A, Niewiadomski M, Hupka J. Investigation of properties of swimming pool water treatment sediments. *Physicochem Problems of Mineral Proces.* 2011;46:243-252. http://www.minproc.pwr.wroc.pl/journal/pdf/2011_46/FPM%2046/Korkosz%20et%20al..pdf, 2014.

- [12] Prawo ochrony środowiska. Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. (DzU Nr 62, poz. 627). <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20010620627>.
- [13] Prawo wodne. Ustawa z dnia 18 lipca 2001 r. (DzU Nr 115, poz. 1229). <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20011151229>.
- [14] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi (DzU 2014, poz. 1800). <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20140001800>.
- [15] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 października 2014 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych (DzU 2014, poz. 1482). <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20140001482>.
- [16] Dojlido J, Dożańska W, Hermanowicz W, Koziorowski B, Zerbe J. Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Warszawa: Arkady; 2010.
- [17] Reissmann FG, Schulze E, Albrecht V. Application of a combined UF/RO system for the reuse of filter backwash water from treated swimming pool water. Desalination. 2005;178:41-49. DOI: 10.1016/j.desal.2004.11.027.

THE STUDY OF POSSIBILITIES OF WASHINGS REUSING FROM SWIMMING POOL CIRCULATION SYSTEMS

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

Abstract: Swimming pools are very expensive in terms of exploitation sports facilities, therefore managers of these facilities are looking for methods of reducing the costs of their use. One of the proposed method is the managing of washings previously discharged to the sanitary sewage system. The assessment of possibilities of washings reusing from swimming pool filtration system is based on the limits of basic indicators of pollutants in wastewater discharged to water and soil (temperature, pH, TSS, BOD₅, COD, TN, TP, free chlorine). The conducted research of washings quality from 26 tested swimming pools have shown that washings quality is dependent on the operating conditions of the circuit pool, including the filter cycle duration and types of filter bed. The parameters which prevents direct management washings were too high content of total suspended solids ($\geq 35 \text{ mg/dm}^3$) and the concentration of free chlorine ($\geq 0.2 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$). Quality washings subjected to sedimentation indicates its usefulness for rational management. The application in swimming pools settling tanks allows discharge sewage systems and drainage supernatants to surface waters or using to irrigation green areas in an environmentally safe way.

Keywords: washings, swimming pool water circulation system, washings reusing, sedimentation

Urszula WYDRO¹, Elżbieta WOŁEJKO¹, Bogumiła PAWLUŚKIEWICZ²
Tadeusz ŁOBODA¹ i Andrzej BUTAREWICZ¹

WPLYW NAWOŻENIA OSADAMI ŚCIEKOWYMI NA WZROST I BIORÓŻNORODNOŚĆ TRAW NA TERENACH ZURBANIZOWANYCH

THE INFLUENCE OF FERTILIZATION WITH SEWAGE SLUDGE ON GROWTH AND GRASSES BIODIVERSITY IN URBAN AREAS

Abstrakt: Celem pracy była ocena wpływu nawożenia różnymi dawkami osadu ściekowego na wzrost i bioróżnorodność roślinności rosnącej na 4 stanowiskach badawczych zlokalizowanych w pasach przyulicznych na terenie Białegostoku. Czynnikiem w doświadczeniu były: dawki osadu ściekowego (0 - kontrola, 75 i 150 Mg/ha) oraz dwie mieszanki traw gazonowych (Eko i Roadside). Określono ilość suchej masy traw zebranej w okresie wegetacyjnym 2011 r., ponadto określono średnią wysokość traw oraz stopień pokrycia powierzchni. Na koniec okresu wegetacyjnego zbadano skład gatunkowy na poszczególnych obiektach badawczych. Nawożenie osadem ściekowym spowodowało ponad 2-krotny wzrost plonu biomasy traw w porównaniu do obiektów kontrolnych. Średnia wysokość traw różniła się w zależności od terminu pomiaru oraz od dawki osadu ściekowego. Najwyższe wartości uzyskano w trakcie pomiarów w lipcu i sierpniu dla obiektów z podwójną dawką osadów ściekowych (150 Mg/ha). Nawożenie osadem ściekowym spowodowało również zwiększenie procentowego pokrycia runi na poszczególnych obiektach badawczych.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, mieszanki traw, bioróżnorodność, tereny miejskie

Powierzchnie trawiaste na terenach miejskich przy trasach komunikacyjnych tworzone są zwykle na glebach, które można uznać za zdegradowane. Gleby najczęściej formowane są z odpadów budowlanych, co powoduje, że ich struktura jest gęsta, mają niską zawartość próchnicy, niską pojemność wodną i przepuszczalność dla wody oraz wykazują słabą aktywność biologiczną. Trudne warunki siedliskowe trawników przyulicznych oraz wciąż rozwijający się przemysł i transport komunikacyjny są główną przyczyną złego stanu zadarnień i jego składu botanicznego [1].

Według Singh i Agrawala [2], komunalne osady ściekowe cechują się nawozowymi i próchnicotwórczymi właściwościami, takimi jak obecność wielu składników pokarmowych dla roślin (makro- i mikroskładników, w tym azotu i fosforu) oraz duża zawartość materii organicznej.

W związku z tym, że od 1 stycznia 2016 roku, zgodnie z polskim prawodawstwem, nie będzie możliwości składowania komunalnych osadów ściekowych na składowiskach odpadów wymusza to konieczność poszukiwania nowych metod i możliwości racjonalnego wykorzystania tego odpadu. Jedną z możliwości zagospodarowania tego bioodpadu może być jego aplikacja do gleby pod trawniki miejskie. Jego aplikacja może przyczynić się do poprawy właściwości fizyczno-chemicznych gleby, przez co możliwy jest wzrost jakości

¹ Zakład Biologii Sanitarnej i Biotechnologii, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45E, 15-351 Białystok, email: u.wydro@pb.edu.pl

² Katedra Kształtowania Środowiska, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159, 02-776 Warszawa

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

zieleni miejskiej, a trawniki przyuliczne byłyby dobrym miejscem zagospodarowania tych osadów.

Celem pracy była ocena wpływu nawożenia różnymi dawkami osadu ściekowego na wzrost i bioróżnorodność roślinności rosnącej w pasach przyulicznych na terenie Białegostoku.

Materialy i metody

Badania prowadzono na terenie Białegostoku na 4 stanowiskach badawczych zlokalizowanych wzdłuż ciągów komunikacyjnych Białegostoku (tab. 1). Każda powierzchnia doświadczalna o powierzchni 90 m² została podzielona na 18 poletek o powierzchni 5 m² każde. Doświadczenie założono jesienią 2010 r. i prowadzono w okresie wegetacji 2011 r. Czynniki eksperymentu były:

- (1) dawka komunalnego osadu ściekowego (kontrola - bez nawożenia, 75 i 150 Mg/ha św.m. osadu)
- (2) mieszanki traw gazonowych: Eko (życica trwała odm. Niga 30%, wiechlina łąkowa odm. Amason 15%, kostrzewa czerwona odm. Adio i Nimba 55%) oraz Roadside (życica trwała odm. Barmedia 32%, wiechlina łąkowa odm. Baron 5%, kostrzewa czerwona odm. Barrustic i Bardiviva 63%).

Komunalny osad ściekowy pochodził z miejskiej oczyszczalni ścieków w Sokółce. Właściwości osadu zestawiono w tabeli 1. Osad zastosowano jesienią 2010 roku. Osad spełniał warunki ujęte w Rozporządzeniu [3] przy stosowaniu do rekultywacji gleb nierolnych.

Tabela 1

Wybrane właściwości fizyczno-chemiczne gleb, na których założono eksperyment i osadu ściekowego

Table 1

Selected physico-chemical properties of the soils on which experiment was founded and sewage sludge

a. właściwości gleb						
Odczyn pH	P ₂ O ₅	C _{og}	Zawartość frakcji [%]			
	[mg/100 g]	[%]	piasku	pyłu	ilu	
7,4-7,9	7,3-22,0	1,56-2,04	71,87-84,35	14,67-25,41	0,98-2,72	
b. właściwości osadu ściekowego						
Sucha masa [%]	19,3	Sub. organiczna	N	P	Ca	Mg
		% s.m.				
Odczyn pH	6.7	58.4	3.99	2.73	5.51	0.66

Badania laboratoryjne obejmowały oznaczenie:

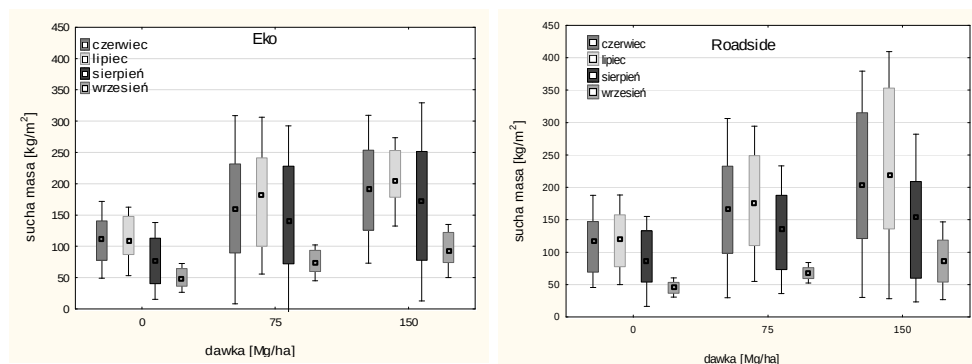
- suchej masy części nadziemnej traw metodą suszarkowo-wagową pobranej w odstępie comiesięcznym od czerwca do września 2011 r. z powierzchni 1 m²;
- wysokości części nadziemnej traw w odstępach comiesięcznych od czerwca do września (przed skoszeniem runi),
- stopnia pokrycia powierzchni obiektu badawczego (2,5 m x 2 m) metodą kwadratu w odstępach comiesięcznych od czerwca do września (przed skoszeniem runi);
- składu botanicznego skoszonej części nadziemnej runi (analiza botaniczno-wagowa) na koniec okresu wegetacyjnego.

Gatunki roślin pogrupowano funkcjonalnie na grupy: gatunki wysiane w mieszance (życica trwała, wiechlina łąkowa i kostrzewa czerwona), gatunki obce (niewysiane), rośliny obumarłe.

Wyniki opracowano statystycznie, stosując pakiet Statistica 12. Wyliczono statystykę podstawową, natomiast do określenia wpływu czynników eksperymentu na ilość suchej masy traw zastosowano trójczynnikową analizę wariancji. Różnice istotne statystycznie oceniono testem Tukeya przy poziomie istotności 0,05.

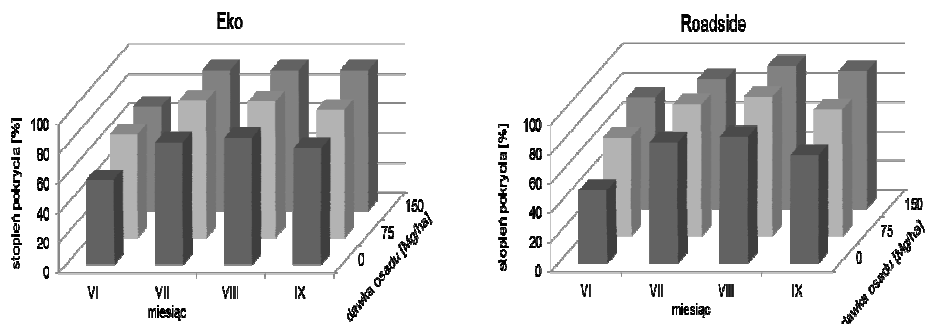
Wyniki i dyskusja

Badania własne wykazały, że na ilość suchej masy traw miały statystycznie istotny wpływ dawka osadu ściekowego i termin poboru próbek (rys. 1). Rodzaj zastosowanej mieszanki nie wpłynął znacząco na uzyskane wyniki. Ilość suchej masy traw wzrastała wraz ze wzrostem dawki osadu ściekowego. Najniższą suchą masę uzyskano dla próbek pobranych we wrześniu z obiektów kontrolnych z mieszanką Roadside (45,58 g/m²), natomiast najwyższą dla próbek pobranych w lipcu z obiektów z podwójną dawką osadów (150 Mg/ha) z mieszanką Roadside (218,97 g/m²). Stwierdzono, że nawożenie pojedynczą dawką osadu ściekowego powodowało wzrost suchej masy traw prawie dwukrotnie, z kolei dawką 150 Mg/ha nawet trzykrotnie w porównaniu do kontroli. Wyższy plon suchej masy roślin uzyskano w lipcu i czerwcu, natomiast najniższy na koniec okresu badań - we wrześniu. W badaniach własnych zaobserwowano, że aplikacja do gleby osadu ściekowego wpłynęła na stopień pokrycia powierzchni traw na poszczególnych obiektach badawczych. Wraz ze wzrostem dawki osadu zwiększał się średni stopień pokrycia runi (rys. 2). Dla obiektów nienawożonych stopień pokrycia powierzchni wynosił od 50 do 86%, dla obiektów nawożonych dawką 75 Mg/ha od 67 do 95%, natomiast dawką 150 Mg/ha - od 70 do 98%. Nie stwierdzono wyraźnych różnic w zależności od zastosowanej mieszanki traw. Najniższy stopień pokrycia zaobserwowano w pierwszym miesiącu badań (w czerwcu).



Rys. 1. Ilość suchej masy traw w zależności od zastosowanej mieszanki traw (A), dawki osadu ściekowego (B) i terminu poboru próbek (C); $NIR_{0,05}$ (A): n.s., (B): 10,69; (C): 13,94; (AxB): n.s.; (AxC): n.s.; (BxC): 33,46; n.s. - różnice nieistotne statystycznie

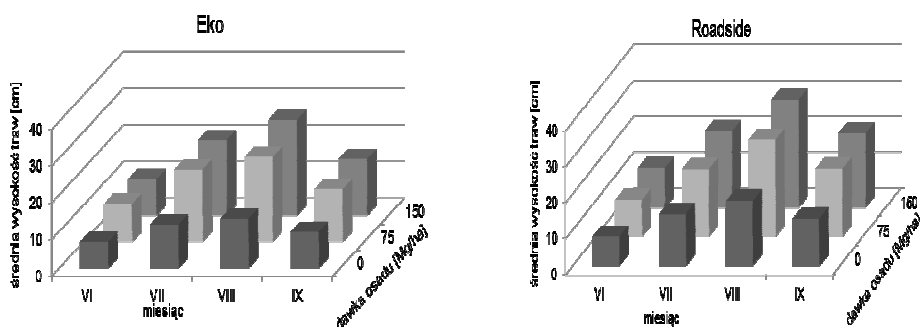
Fig. 1. The grass dry matter depending on the grass mixture A), the dose of the sludge (B) and the time of sampling (C); $LSD_{0,05}$ (A): n.s., (B): 10.69; (C): 13.94; (AxB): n.s.; (AxC): n.s.; (BxC): 33.46; n.s. - the differences were not statistically significant



Rys. 2. Średni stopień pokrycia runi w zależności od zastosowanej mieszanki traw, dawki osadu ściekowego i terminu poboru próbek

Fig. 2. The average degree of coverage of the sward depending on the mixture of grasses, sewage sludge doses and time of sampling

Średnia wysokość traw na poszczególnych obiektach badawczych, mierzona przed comiesięcznym koszeniem, różniła się w zależności od terminu poboru próbek oraz zastosowanej dawki osadu ściekowego (rys. 3). Dla obiektów nawożonych dawką 75 Mg/ha św.m. osadu uzyskano wysokość traw od 10-27 cm, dla obiektów z dawką podwójną - od 10-30 cm, natomiast dla obiektów kontrolnych od 7-18 cm. Najwyższe średnie wysokości rośliny uzyskiwały w miesiącach letnich (lipiec, sierpień), natomiast najniższe w czerwcu. Stwierdzono, że nawożenie osadem ściekowym spowodowało szybsze tempo wzrostu w kolejnych miesiącach badań, w porównaniu do obiektów kontrolnych. Nie stwierdzono większych różnic w wysokości traw badanych mieszanek.

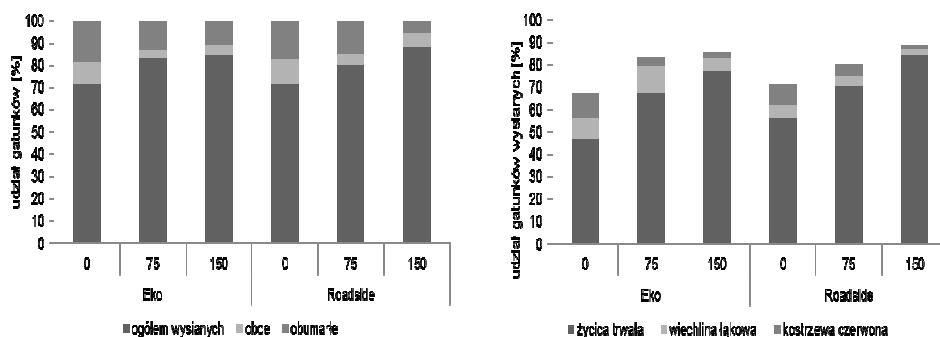


Rys. 3. Średnia wysokość traw w zależności od zastosowanej mieszanki traw, dawki osadu ściekowego i terminu poboru próbek

Fig. 3. The average height of grass depending on the mixture of grasses, sewage sludge doses and time of sampling

Jak podkreślają Czyż i Kitczak [4], odpowiednie zaopatrzenie roślin w składniki pokarmowe zapewnia dobry wygląd i trwałość trawników. Składniki pokarmowe

pochodzące z osadów ściekowych mogą w znaczący sposób poprawić jakość trawników, o czym dowodzą badania własne.



Rys. 4. Udział gatunków wysianych (życicy trwałej, wiechliny łąkowej i kostrzewy czerwonej), obcych i obumarłych w runi w zależności od mieszanki traw oraz dawki osadów ściekowych

Fig. 4. The share of sown species (*Lolium perenne*, *Poa pratensis* and *Festuca rubra*), alien and dead in the sward depending on the mix of grasses and doses of sewage sludge

W badaniach własnych stwierdzono, że skład botaniczny runi trawników zależał głównie od dawki osadu ściekowego. Na powierzchniach nawożonych dawką 75 Mg/ha udział gatunków wysianych wynosił średnio 83%, a dawką 150 Mg/ha - 87% i był większy odpowiednio o 15 i 19% niż na obiektach kontrolnych. Bujny rozwój życicy trwałej decydował o wzroście i udziale w runi innych gatunków traw wysianych. Zastosowana dawka osadu 75 Mg/ha wpłynęła na rozwój życicy trwałej średnio 70%, a dawka 150 Mg/ha około 81%, podczas gdy na powierzchniach nienawożonych średnio 50%. Kolejnym najczęściej występującym gatunkiem traw na obiektach badawczych była kostrzewa czerwona, której udział zmniejszał się wraz ze wzrostem dawki osadu średnio z 10 do 2%. Na skutek lepszego rozwoju życicy trwałej na trawnikach nawożonych osadem znacznie zmniejszył się w runi udział gatunków obcych (średnio z 13 do 4%) oraz stopniowo zmniejszał się udział roślin obumarłych (średnio z 19 do 8%). W runi trawników na kontrolnych obiektach badawczych stwierdzono duży udział gatunków obcych (śr. 15%) i roślin obumarłych (śr. 15%) (rys. 4).

Wysocki i Stawicka [1] na podstawie badań przeprowadzonych w Warszawie i miastach niemieckich wskazują, że kostrzewa czerwona i życica trwała należą do gatunków dominujących w runi trawników przyulicznych. Wynika to zapewne z większej odporności tych gatunków na czynniki stresogenne obecne na terenach zurbanizowanych. Dodatkowo stabilność występowania w runi trawników życicy trwałej potwierdzona jest w pracy Stawickiej i Wysockiego [5].

Podsumowanie i wnioski

- Ilość suchej masy traw zależała statystycznie istotnie od dawki osadu ściekowego oraz terminu poboru próbek. Wraz ze wzrostem dawki osadu ściekowego wzrastała sucha masa traw. Nie stwierdzono różnic pomiędzy ilością suchej masy badanych mieszanek.

- Stwierdzono różnice stopnia pokrycia powierzchni obiektów badawczych przez trawy w zależności od dawki osadu ściekowego. Aplikacja bioodpadu do gleby powodowała wzrost stopnia pokrycia o ok. 20% w porównaniu do kontroli.
- Średnia wysokość traw na różniła się w zależności od terminu poboru próbek oraz zastosowanej dawki osadu ściekowego. Średnia wysokość traw dla obiektów nawożonych była prawie dwukrotnie wyższa w porównaniu do kontroli. Stwierdzono również, że nawożenie osadem ściekowym spowodowało szybsze tempo wzrostu w kolejnych miesiącach badań w porównaniu do obiektów kontrolnych.
- Nawożenie osadem ściekowym w większym stopniu wpływało na rozwój życicy trwałej oraz zmniejszyło udział gatunków obcych i roślin obumarłych w runi trawników.

Podziękowania

Praca została sfinansowana z pracy statutowej S/WBiŚ/3/2015.

Literatura

- [1] Wysocki C, Stawicka J. Trawy na terenach zurbanizowanych. *Łąkarstwo w Polsce*. 2005;8:227-236. <http://www.up.poznan.pl/ptl/pdf/Lakarstwo%20w%20Polsce%20nr%208.pdf>.
- [2] Singh RP, Agrawal M. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste Manage.* 2008;28:347-358. DOI: 10.1016/j.wasman.2006.12.010.
- [3] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (DzU z 2010 r. Nr 137 poz. 924). <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20101370924>.
- [4] Czyż H, Kitczak T, Dynamika zmian w szacie roślinnej trawników w zależności od charakteru podłoża i typu mieszanki. *Acta Agrophys.* 2009;13(2):321-328. http://www.old.acta-agrophysica.org/artykuly/acta_agrophysica/ActaAgr_167_2009_13_2_321.pdf.
- [5] Stawicka J, Wysocki C. Występowanie traw w runi wybranych trawników przyulicznych w Warszawie. *Łąkarstwo w Polsce*. 2003;6:155-164. <http://www.up.poznan.pl/ptl/pdf/Nr%206.pdf>.

THE INFLUENCE OF FERTILIZATION WITH SEWAGE SLUDGE ON GROWTH AND GRASSES BIODIVERSITY IN URBAN AREAS

¹ Division of Sanitary Biology and Biotechnology, Białystok University of Technology, Białystok

² Department of Environmental Management, Warsaw University of Life Sciences-SGGW, Warszawa

Abstract: The aim of this study was to assess the impact of the fertilization with different doses of sewage sludge on growth and biodiversity plants growing in traffic lanes in Białystok. The factors in the experiment were: 2 doses of sewage sludge and control plots without biosolids and 2 grass mixtures (Eco and Roadside). The dry matter of grasses harvested during the growing season of 2011, the average height of grass and percentage of vegetation cover were determined. At the end of the vegetation period, investigated species composition on research plots. Fertilization with sewage sludge caused a more than twofold increase biomass yield of grasses as compared to the control objects. The average height of grasses differed depending on the sampling time and dose of sewage sludge. The highest values were obtained for measurements in July and August for objects with a double dose of sewage sludge (150 Mg/ha). Fertilization with sewage sludge also resulted in an increase in the percentage coverage of the sward at various research objects.

Keywords: municipal sewage sludge, grass mixtures, biodiversity, urban areas

Indexes

Contents of volume 9 of „Proceedings of ECOpole”

Spisy treści tomu 9 półrocznika „Proceedings of ECOpole”

1

1. Roman BABKO, Tatiana KUZMINA, Grzegorz ŁAGÓD and Katarzyna M. JAROMIN-GLEŃ The periphyton communities of a municipal wastewater treatment plant	13
2. Krystyna CYBULSKA, Natalia SUCHECKA, Ilona WRÓŃSKA and Sanaa MAHDI-ORAIBI The number of <i>E. coli</i> and <i>C. perfringens</i> bacteria in poultry waste and subsequent phases of composting	19
3. Stanisław FIC, Przemysław BRZYSKI and Maciej SZELĄG Composite based on foam lime mortar with flax fibers for use in the building industry	25
4. Małgorzata FRANUS and Danuta BARNAT-HUNEK Analysis of physical and mechanical properties of lightweight aggregate modified with sewage sludge	33
5. Andrzej GAWDZIK, Kamil GARBAT, Alicja GAWDZIK and Jarosław GAWDZIK Chemical composition of the commerce mineral waters versus tap water in the city of Kielce	41
6. Renata GNATOWSKA Processes of spreading gas pollution on hilly fields	47
7. Adam GNATOWSKI and Renata GNATOWSKA Quality management and analysis methods of processing plastics recycling in polymer	53
8. Janina GOSPODAREK Effect of soil pollution with oil derivatives on the occurrence of Isopoda	63
9. Janina GOSPODAREK and Milena RUSIN Residual effect of soil pollution with oil derivatives on the occurrence of Acarina	71
10. Katarzyna GRATA and Małgorzata NABRDALIK Antifungal efficacy of <i>Bacillus amyloliquefaciens</i> against <i>Alternaria</i> sp.	79
11. Joanna GUZIAŁOWSKA-TIC and Wilhelm Jan TIC The impact of an iron-based modifier for liquid fuels on human health and the environment	87
12. Ewa JACHNIAK and Michal HOLUBČIK Characteristics of pellets made from different plant materials	95
13. Beata KOWARSKA, Witold ŻUKOWSKI and Jerzy BARON Conversion of diethylamine into nitrogen oxides during combustion in chemically active fluidized bed	103
14. Katarzyna MIKOŁAJCZYK, Marek STELMACHOWSKI, Marta GMUREK Adriana ZALESKA and Magdalena DIAK Photocatalytic hydrogen production from glycerol - preliminary study using Pt/TiO ₂ and Pd/TiO ₂ as catalysts	111

15. Ewa MOLISZEWSKA, Agnieszka DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA Zbigniew ZIEMBIK, Dagna MACULEWICZ and Kamila NAGRODZKA Bioaccumulative and bioindicative role of fungi in the environment	117
16. Izabela PŁONKA, Barbara PIECZYKOLAN and Magdalena KOSEL Dewatering of sludge from electroplating wastewater treatment	125
17. Daniela SZANIAWSKA, Konrad ĆWIRKO Urszula GABRIEL-PÓŁROLNICZAK and Małgorzata MIZIELIŃSKA Pro-environmental treatment technology of industrial brines using ceramic membranes	133
18. Monika TABAK Content of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil fertilized with organic materials derived from waste	139
19. Marcin K. WIDOMSKI, Witold STĘPNIEWSKI and Rainer HORN Hydraulic properties of clay liners of waste landfills compacted at various water contents	145
20. Ewa ADAMEK, Wojciech BARAN, Izabela SZOŁTYSEK-BOŁDYS i Andrzej SOBCZAK Efektywność procesów biodegradacji zastosowanych do usuwania leków przeciwbakteryjnych ze ścieków i wody rzecznej	155
21. Wojciech BARAN, Ewa ADAMEK, Izabela SZOŁTYSEK-BOŁDYS i Andrzej SOBCZAK Badania wstępne nad degradacją i mineralizacją wybranych antybiotyków metodą Fentona	163
22. Jolanta BOHDZIEWICZ, Gabriela KAMIŃSKA i Klaudiusz GRÜBEL Usuwanie mikrozanieczyszczeń o estrogenicznej aktywności biologicznej w procesie nanofiltracji	171
23. Michał CUPIAŁ, Anna SZELĄG-SIKORA i Marcin NIEMIEC Dobór dawki nawozów mineralnych w gospodarstwie przy wykorzystaniu programu Nawozy-2	179
24. Iwona DESKA i Katarzyna ŁACISZ Możliwości rozprzestrzeniania się lekkich cieczy organicznych w ośrodku porowatym o budowie warstwowej	185
25. Agnieszka DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA, Małgorzata NABRDALIK Natalia MAŚLAK, Natalia WĄSIEWICZ i Zbigniew ZIEMBIK Właściwości reologiczne jogurtów naturalnych	193
26. Mariusz DUDZIAK Wpływ złożonego procesu utleniającego na toksyczność wody zawierającej bisfenol A	201
27. Małgorzata DŻUGAN, Marcin LIS, Joanna HĘCLIK, Hanna LUTNICKA Maria DROBA i Jerzy W. NIEDZIÓŁKA Badania <i>in ovo</i> nad embriotoksycznością kadmu i poszukiwanie substancji ochronnych	209
28. Krzysztof FRĄCZEK, Anna LENART-BOROŃ i Dariusz ROPEK Zanieczyszczenia chemiczne i mikrobiologiczne ziaren pszenicy w pobliżu składowiska komunalnego	217
29. Dawid GRZESIAK, Dariusz POPŁAWSKI, Renata KĘDZIOR Adam HAŁAT i Piotr FALEWICZ Ocena możliwości i zagrożeń stosowania amoniaku jako potencjalnego paliwa	223
30. Marta HUCULAK-MĄCZKA, Ewelina KLEM, Ewa OGONOWSKA i Józef HOFFMANN Ocena stopnia odzysku żelaza z odpadowej wełny mineralnej przy użyciu kwasu etylenodiaminotetraoctowego	231
31. Dominika KOPAŃSKA i Mariusz DUDZIAK Występowanie metali ciężkich w wybranych gruntach nasypowych	237

32. Małgorzata KOWALSKA	
Wyznaczanie parametrów kinetycznych reakcji ultrafiltracyjnej biodegradacji kwasu monochlorooctowego	245
33. Anna KUBALA i Lucyna PRZYWARA	
Utlnienie siarczoków w ściekach garbarskich	253
34. Mateusz MALINOWSKI i Katarzyna WOLNY-KOŁADKA	
Badania procesu samonagrzewania się paliwa alternatywnego wytwarzanego ze zmieszanych odpadów komunalnych	261
35. Agnieszka MONTUSIEWICZ	
Wpływ bioaugmentacji na uwalnianie biogenów w procesie beztlenowej stabilizacji osadów ściekowych	269
36. Agnieszka OCIEPA-KUBICKA	
Wykorzystanie biomasy w przedsiębiorstwach energetycznych	279
37. Aleksandra SAŁATA i Łukasz BĄK	
Ocena ekotoksykologiczna osadów z kanalizacji deszczowej	287
38. Jakub SKUT, Krystyna HOFFMANN, Józef HOFFMANN, Jakub ZMUDA i Aleksandra PIETRZAK	
Badanie dostępności wybranych metali ciężkich z produktów rozkładu surowców fosforowych techniką PAPR	295
39. Karina SNOCHOWSKA, Michał TYLMAN i Władysław KAMIŃSKI	
Odzyskiwanie etanolu z niskostężonych roztworów wodnych za pomocą kontaktorów membranowych z udziałem cieczy jonowej	301
40. Włodzimierz SZCZEPANIAK, Monika ZABŁOCKA-MALICKA i Amelia ZIELIŃSKA i Piotr RUTKOWSKI	
Zgazowanie odpadów kabli elektrycznych w atmosferze pary wodnej	311
41. Anna SZELAĞ-SIKORA, Marcin NIEMIEC, Michał CUPIAŁ i Jakub SIKORA	
Możliwości wykorzystania nawozów wolnodziałających w integrowanej uprawie selera korzeniowego	321
42. Anna ŚWIERCZYŃSKA i Jolanta BOHDZIEWICZ	
Modyfikacja cyklu pracy sekwencyjnego bioreaktora membranowego podczas oczyszczania ścieków przemysłowych	333
43. Paweł ŚWISŁOWSKI, Małgorzata RAJFUR i Andrzej KŁOS	
Biomonitoring aktywny rzeki Czarnej Koneckiej (woj. świętokrzyskie) z wykorzystaniem glonów <i>Palmaria palmata</i>	339
44. Elwira TOMCZAK i Martyna BLUS	
Dynamika sorpcji barwnika Direct Orange 26 na sorbencie roślinnym - kolbach kukurydzy	347
45. Joanna WYCZARSKA-KOKOT	
Porównanie stężeń chloramin w wodzie basenowej w zależności od funkcji basenu	357
46. Monika ŻELEZIK	
Analiza monitoringu składowiska odpadów komunalnych w Promniku w latach 2011-2012	365

2

47. Wioletta ADAMUS-BIAŁEK, Monika WAWSZCZAK and Anna ŚWIERCZ	
Impact of sewage treatment plant on local environment	397
48. Aneta Helena BACZEWSKA, Wojciech DMUCHOWSKI i Piotr DĄBROWSKI, Paulina BRĄGOSZEWSKA and Dariusz GOZDOWSKI	
The impact of urban environment on the phenological phases of Crimean linden (<i>Tilia 'Euchlora'</i>)	405

49. Magdalena BOBIK, Irena KORUS and Maria BRACHMAŃSKA Controlled synthesis of iron oxide nanoparticles used as an efficient heavy metal ions adsorbent	413
50. Iwona DOMAGAŁA-SWIĄTKIEWICZ and Piotr SIWEK Effect of biodegradable mulching on soil quality in stenothermal vegetable crop production	425
51. Stanisław FAMIELEC Environmental effects of tannery waste incineration in a tunnel furnace system	441
52. Adam GNATOWSKI Effect of ageing on the structure and thermal properties of polymer composites with cardboard fiber	451
53. Katarzyna GRATA and Małgorzata NABRDALIK Assessment of the antifungal properties of nettle extracts against <i>Fusarium proliferatum</i>	459
54. Josef JAMPÍLEK and Katarína KRÁČOVÁ Applications of nanoformulations in agricultural production and their impact on food and human health	465
55. Małgorzata NABRDALIK and Katarzyna GRATA Assessment of antifungal activity of extracts from nettle (<i>Urtica dioica</i> L.) against <i>Alternaria solani</i>	473
56. Damian PANASIUK Inventory of mercury emission to air, water and soil in Poland for year 2013	483
57. Terese RAUCKYTE-ŽAK Comparison of the sequential extraction methods for soil subjected to the long-term effect of sewage	489
58. Monika SPOREK, Agata JURASZ and Tomasz CIESIELCZUK Effect of fertilisation on the changes of soil pH and exchangeable aluminium content in soil	499
59. Sławomir WIERZBA Removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions by lactic acid bacteria	505
60. Sławomir ŻAK Application of the trial research set for pretreatment of casings processing wastewaters	513
61. Ewa ADAMEK, Wojciech BARAN, Izabela SZOŁTYSEK-BOŁDYS i Andrzej SOBCZAK Ocena efektywności procesu fotodegradacji barwników azowych w obecności tlenku cynku	523
62. Wojciech BARAN, Ewa ADAMEK i Andrzej SOBCZAK Ocena wrażliwości mikroorganizmów środowiskowych na antybiotyki z wykorzystaniem testów płytkowych	533
63. Martyna BLUS, Elwira TOMCZAK i Michał TYLMAN Wpływ dodatku nanorurek węglowych na hydrodynamikę membran polimerowych	541
64. Edyta BURDZIK-NIEMIEC i Mariusz DUDZIAK Badania porównawcze rozkładu wybranych estrogenów i ksenoestrogenów w procesie fotokatalizy	551
65. Zuzanna CHŁAD, Klaudiusz GRÜBEL, Stanisław WACŁAWEK i Lucyna PRZYWARA Wpływ nadsiarczanu i mononadsiarczanu na własności fizykochemiczne osadu czynnego	561
66. Dorian CZARNIECKI i Daniel SŁYŚ Możliwości odzysku ciepła odpadowego ze ścieków w gospodarstwach rolno-hodowlanych	571

67. Lidia DĄBROWSKA	
Fracjonowanie metali ciężkich w osadach dennych i ściekowych z użyciem ekstrakcji sekwencyjnej	581
68. Mariusz DUDZIAK i Edyta BURDZIK-NIEMIEC	
Badania porównawcze rozkładu wybranych estrogenów i ksenoestrogenów w procesie UV i UV/O ₃	589
69. Adam HAŁAT, Renata KĘDZIOR, Dawid GRZESIAK i Józef GŁOWIŃSKI	
Analiza termiczna kompozytu polipropylenowego wzmocnionego włóknem szklanym	597
70. Marta HUCULAK-MĄCZKA, Dariusz POPLAWSKI, Maciej KANIEWSKI Ewelina KLEM i Józef HOFFMANN	
Analiza termiczna mieszanek zawierających azotan amonu i odpadową wełnę mineralną	607
71. Monika JAKUBUS, Agnieszka WOLNA-MARUWKA i Joanna JORDANOWSKA	
Rola preparatu Eco Tabs™ w stabilizacji osadów ściekowych Cz. I: Ocena składu chemicznego osadów	615
72. Ewelina KLEM-MARCINIAK, Marta HUCULAK-MĄCZKA Krystyna HOFFMANN i Józef HOFFMANN	
Wpływ czasu reakcji na otrzymywanie chelatów nawozowych	627
73. Teresa KRZYŚKO-ŁUPICKA, Magdalena MYSŁEK i Katarzyna BŁASZCZYK	
Wrażliwość na olejki eteryczne środowiskowych lekoopornych szczepów <i>Escherichia coli</i>	633
74. Edyta KUDLEK, Jolanta BOHDZIEWICZ, Mariusz DUDZIAK i Klaudiusz GRÜBEL	
Oznaczanie wybranych niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych w środowisku wodnym	641
75. Alicja MACHNICKA i Ewelina NOWICKA	
Higienizacja osadu ściekowego wykorzystywanego rolniczo we wstępnej obróbce i dwustopniowej fermentacji	649
76. Hanna OW CZARCZAK i Małgorzata RAJFUR	
Sorpccja miedzi w glonach morskich <i>Laminaria ochroleuca</i> Bachelot de la Pylaie	657
77. Natalia PERLICEUSZ, Magdalena SENZE, Marcin SKWARKA Monika KOWALSKA-GÓRALSKA i Tomasz SKWARKA	
Metale ciężkie w wodzie i osadach dennych z miejskich zbiorników wodnych rejonu Wałbrzycha	667
78. Ewa PUSZCZAŁO, Anna ŚWIERCZYŃSKA i Jolanta BOHDZIEWICZ	
Zastosowanie biopreparatów do intensyfikacji oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego	677
79. Małgorzata RAJFUR	
Fitokumulacja metali ciężkich w wybranych gatunkach ziół	685
80. Paulina RDZANEK, Joanna MARSZAŁEK i Władysław KAMIŃSKI	
Perwaporacyjne zażęzanie układu butanol-etanol-aceton-woda na membranach komercyjnych	693
81. Tadeusz RODZIEWICZ, Aleksander ZAREMBA i Maria WACŁAWEK	
Postępc w fotowoltaice w Polsce i na świecie	699
82. Agnieszka ROŻEJ	
Jakość wody pitnej po zastosowaniu trzystopniowej baterii filtrów i dezynfekcji UVC	721
83. Milena RUSIN i Janina GOSPODAREK	
Wpływ związków ropopochodnych na zawartość wybranych makroelementów w roślinach bobu (<i>Vicia faba</i> L.)	729

84. Michał RYBAK, Tomasz JONIAK i Tadeusz SOBCZYŃSKI Monitoring zanieczyszczenia azotem i fosforem bezodpływowego jeziora po odcięciu dopływu ścieków	737
85. Jakub SIKORA i Mateusz MALINOWSKI Wpływ rzęsy wodnej w substracie na wykorzystanie pofermentu na cele energetyczne	747
86. Mariusz STARZEC i Józef DZIOPAK Wpływ kierunku i prędkości fali deszczu na współdziałanie kanalizacyjnych zbiorników retencyjnych	755
87. Bartosz SZEŁĄG, Jarosław GÓRSKI, Łukasz BĄK i Katarzyna GÓRSKA Zastosowanie programu SWMM do modelowania ilości i jakości ścieków deszczowych	767
88. Sebastian WERLE Badania procesu zgazowania alg i innej biomasy niekonwencjonalnej	777
89. Sebastian WERLE i Mariusz DUDZIAK Zanieczyszczenie ubocznych produktów ciekłych ze zgazowania osadów ściekowych	785
90. Ilona WRÓŃSKA, Mirosław ONYSZKO, Krystyna CYBULSKA Arkadiusz TELESIŃSKI i Sanaa MAHDI-ORAIBI Zawartość biomasy żywych mikroorganizmów oraz ich liczebność w glebie ogrodniczej wzbogaconej biopreparatem	795
91. Joanna WYCZARSKA-KOKOT Badania możliwości zagospodarowania popłuczyn z obiegów basenowych	803
92. Urszula WYDRO, Elżbieta WOŁEJKO, Bogumiła PAWLUŚKIEWICZ Tadeusz ŁOBODA i Andrzej BUTAREWICZ Wpływ nawożenia osadami ściekowymi na wzrost i bioróżnorodność traw na terenach zurbanizowanych	815

**Author index of volume 9
of „Proceedings of ECOpole”**

**Wykaz autorów publikacji
zamieszczonych w tomie 9 półrocznika
„Proceedings of ECOpole”**

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

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

ADAMEK Ewa (1) 155, 20, (1) 163, 21, (2) 523, 61,
(2) 533, 62
ADAMUS-BIAŁEK Wioletta (2) 397, 47

BABKO Roman (1) 13, 1
BACZEWSKA Aneta Helena (2) 405, 48
BARAN Wojciech (1) 155, 20, (1) 163, 21,
(2) 523, 61, (2) 533, 62
BARNAT-HUNEK Danuta (1) 33, 4
BARON Jerzy (1) 103, 13
BAK Łukasz (1) 287, 37, (2) 767, 87
BLUS Martyna (1) 347, 44, (2) 541, 63
BŁASZCZYK Katarzyna (2) 633, 73
BOBIK Magdalena (2) 413, 49
BOHDZIEWICZ Jolanta (1) 171, 22, (1) 333, 42,
(2) 641, 74, (2) 677, 78
BRACHMAŃSKA Maria (2) 413, 49
BRĄGOSZEWSKA Paulina (2) 405, 48
BRZYŃSKI Przemysław (1) 25, 3
BURDZIK-NIEMIEC Edyta (2) 551, 64, (2) 589, 68
BUTAREWICZ Andrzej (2) 815, 92

CHŁAD Zuzanna (2) 561, 65
CIESIELCZUK Tomasz (2) 499, 58
CUPIAŁ Michał (1) 179, 23, (1) 321, 41
CYBULSKA Krystyna (1) 19, 2, (2) 795, 90
CZARNIECKI Dorian (2) 571, 66

ĆWIRKO Konrad (1) 133, 17

DĄBROWSKA Lidia (2) 581, 67
DĄBROWSKI Piotr (2) 405, 48
DESKA Iwona (1) 185, 24
DIAK Magdalena (1) 111, 14
DMUCHOWSKI Wojciech (2) 405, 48
DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA Agnieszka (1) 117, 15,
(1) 193, 25
DOMAGAŁA-ŚWIĄTKIEWICZ Iwona (2) 425, 50
DROBA Maria (1) 209, 27

DUDZIAK Mariusz (1) 201, 26, (1) 237, 31,
(2) 551, 64, (2) 589, 68, (2) 641, 74, (2) 785, 89
DZIOPAK Józef (2) 755, 86
DŻUGAN Małgorzata (1) 209, 27

FALEWICZ Piotr (1) 223, 29
FAMIELEC Stanisław (2) 441, 51
FIC Stanisław (1) 25, 3
FRANUS Małgorzata (1) 33, 4
FRĄCZEK Krzysztof (1) 217, 28

GABRIEL-PÓŁROLNICZAK Urszula (1) 133, 17
GARBAT Kamil (1) 41, 5
GAWDZIK Alicja (1) 41, 5
GAWDZIK Andrzej (1) 41, 5
GAWDZIK Jarosław (1) 41, 5
GŁOWIŃSKI Józef (2) 597, 69
GMUREK Marta (1) 111, 14
GNATOWSKA Renata (1) 47, 6, (1) 53, 7
GNATOWSKI Adam (1) 53, 7, (2) 451, 52
GOSPODAREK Janina (1) 63, 8, (1) 71, 9,
(2) 729, 83
GOZDOWSKI Dariusz (2) 405, 48
GÓRSKA Katarzyna (2) 767, 87
GÓRSKI Jarosław (2) 767, 87
GRATA Katarzyna (1) 79, 10, (2) 459, 53, (2) 473, 55
GRÜBEL Klaudiusz (1) 171, 22, (2) 561, 65,
(2) 641, 74
GRZESIAK Dawid (1) 223, 29, (2) 597, 69
GUZIAŁOWSKA-TIC Joanna (1) 87, 11

HAŁAT Adam (1) 223, 29
HAŁAT Adam (2) 597, 69
HEĆLIK Joanna (1) 209, 27
HOFFMANN Józef (1) 231, 30, (1) 295, 38,
(2) 607, 70, (2) 627, 72
HOFFMANN Krystyna (1) 295, 38, (2) 627, 72
HOLUBČIK Michal (1) 95, 12
HORN Rainer (1) 145, 19

HUCULAK-MĄCZKA Marta (1) 231, 30,
(2) 607, 70, (2) 627, 72

JACHNIAK Ewa (1) 95, 12
JAKUBUS Monika (2) 615, 71
JAMPÍLEK Josef (2) 465, 54
JAROMIN-GLEŇ Katarzyna M. (1) 13, 1
JONIAK Tomasz (2) 737, 84
JORDANOWSKA Joanna (2) 615, 71
JURASZ Agata (2) 499, 58

KAMIŃSKA Gabriela (1) 171, 22
KAMIŃSKI Władysław (1) 301, 39, (2) 693, 80
KANIEWSKI Maciej (2) 607, 70
KĘDZIOR Renata (1) 223, 29, (2) 597, 69
KLEM Ewelina (1) 231, 30, (2) 607, 70
KLEM-MARCINIAK Ewelina (2) 627, 72
KŁOS Andrzej (1) 339, 43
KOPAŃSKA Dominika (1) 237, 31
KORUS Irena (2) 413, 49
KOSEL Magdalena (1) 125, 16
KOWALSKA Małgorzata (1) 245, 32
KOWALSKA-GÓRALSKA Monika (2) 667, 77
KOWARSKA Beata (1) 103, 13
KRÁĽOVÁ Katarína (2) 465, 54
KRZYŠKO-ŁUPICKA Teresa (2) 633, 73
KUBALA Anna (1) 253, 33
KUDLEK Edyta (2) 641, 74
KUZMINA Tatiana (1) 13, 1

LENART-BOROŃ Anna (1) 217, 28
LIS Marcin (1) 209, 27
LUTNICKA Hanna (1) 209, 27

ŁACISZ Katarzyna (1) 185, 24
ŁAGÓD Grzegorz (1) 13, 1
ŁOBODA Tadeusz (2) 815, 92

MACHNICKA Alicja (2) 649, 75
MACULEWICZ Dagna (1) 117, 15
MAHDI-ORAIBI Sanaa (1) 19, 2, (2) 795, 90
MALINOWSKI Mateusz (1) 261, 34, (2) 747, 85
MARSZAŁEK Joanna (2) 693, 80
MAŚLAK Natalia (1) 193, 25
MIKOŁAJCZYK Katarzyna (1) 111, 14
MIZIELIŃSKA Małgorzata (1) 133, 17
MOLISZEWSKA Ewa (1) 117, 15
MONTUSIEWICZ Agnieszka (1) 269, 35
MYSŁEK Magdalena (2) 633, 73

NABRDALIK Małgorzata (1) 79, 10, (1) 193, 25,
(2) 459, 53, (2) 473, 55
NAGRODZKA Kamila (1) 117, 15
NIEDZIÓŁKA Jerzy W. (1) 209, 27
NIEMIEC Marcin (1) 179, 23, (1) 321, 41
NOWICKA Ewelina (2) 649, 75

OCIEPA-KUBICKA Agnieszka (1) 279, 36
OGONOWSKA Ewa (1) 231, 30
ONYSZKO Mirosław (2) 795, 90
OWCZARCZAK Hanna (2) 657, 76

PANASIUK Damian (2) 483, 56
PAWLUŚKIEWICZ Bogumiła (2) 815, 92
PERLICEUSZ Natalia (2) 667, 77
PIECZYKOLAN Barbara (1) 125, 16
PIETRZAK Aleksandra (1) 295, 38
PŁONKA Izabela (1) 125, 16
POPLAWSKI Dariusz (1) 223, 29, (2) 607, 70
PRZYWARA Lucyna (1) 253, 33, (2) 561, 65
PUSZCZAŁO Ewa (2) 677, 78

RAJFUR Małgorzata (1) 339, 43, (2) 657, 76,
(2) 685, 79
RAUCKYTE-ŽAK Terese (2) 489, 57
RDZANEK Paulina (2) 693, 80
RODZIEWICZ Tadeusz (2) 699, 81
ROPEK Dariusz (1) 217, 28
ROŻEJ Agnieszka (2) 721, 82
RUSIN Milena (1) 71, 9, (2) 729, 83
RUTKOWSKI Piotr (1) 311, 40
RYBAK Michał (2) 737, 84

SAŁATA Aleksandra (1) 287, 37
SENZE Magdalena (2) 667, 77
SIKORA Jakub (1) 321, 41, (2) 747, 85
SIWEK Piotr (2) 425, 50
SKUT Jakub (1) 295, 38
SKWARKA Marcin (2) 667, 77
SKWARKA Tomasz (2) 667, 77
SŁYŚ Daniel (2) 571, 66
SNOCHOWSKA Karina (1) 301, 39
SOBCZAK Andrzej (1) 155, 20, (1) 163, 21,
(2) 523, 61, (2) 533, 62
SOBCZYŃSKI Tadeusz (2) 737, 84
SPOREK Monika (2) 499, 58
STARZEC Mariusz (2) 755, 86
STELMACHOWSKI Marek (1) 111, 14
STĘPNIEWSKI Witold (1) 145, 19
SUCHECKA Natalia (1) 19, 2
SZANIAWSKA Daniela (1) 133, 17
SZCZEPANIAK Włodzimierz (1) 311, 40
SZELAĞ Bartosz (2) 767, 87
SZELAĞ Maciej (1) 25, 3
SZELAĞ-SIKORA Anna (1) 179, 23, (1) 321, 41
SZOŁTYSEK-BOŁDYS Izabela (1) 155, 20,
(1) 163, 21, (2) 523, 61

ŚWIERCZ Anna (2) 397, 47
ŚWIERCZYŃSKA Anna (1) 333, 42, (2) 677, 78
ŚWISŁOWSKI Paweł (1) 339, 43

TABAK Monika (1) 139, 18

TELESIŃSKI Arkadiusz (2) 795, 90
TIC Wilhelm Jan (1) 87, 11
TOMCZAK Elwira (1) 347, 44, (2) 541, 63
TYLMAN Michał (1) 301, 39, (2) 541, 63

WACŁAWEK Maria (2) 699, 81
WACŁAWEK Stanisław (2) 561, 65
WAWSZCZAK Monika (2) 397, 47
WĄSIEWICZ Natalia (1) 193, 25
WERLE Sebastian (2) 777, 88, (2) 785, 89
WIDOMSKI Marcin K. (1) 145, 19
WIERZBA Sławomir (2) 505, 59
WOLNA-MARUWKA Agnieszka (2) 615, 71
WOLNY-KOŁADKA Katarzyna (1) 261, 34
WOŁEJKO Elżbieta (2) 815, 92

WROŃSKA Ilona (1) 19, 2, (2) 795, 90
WYCZARSKA-KOKOT Joanna (1) 357, 45,
(2) 803, 91
WYDRO Urszula (2) 815, 92

ZABŁOCKA-MALICKA Monika (1) 311, 40
ZALESKA Adriana (1) 111, 14
ZAREMBA Aleksander (2) 699, 81
ZIELIŃSKA Amelia (1) 311, 40
ZIEMBIK Zbigniew (1) 117, 15, (1) 193, 25
ZMUDA Jakub (1) 295, 38

ŻAK Sławomir (2) 513, 60
ŻELEZIK Monika (1) 365, 46
ŻUKOWSKI Witold (1) 103, 13

Subject index

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

- Acarina (1) 71, 9
acidification (2) 499, 58
activated sludge (1) 155, 20, (2) 677, 78
active biomonitoring (1) 339, 43
actual thickness (1) 185, 24
adenosine tri-phosphate (ATP) (2) 721, 82
adsorption (2) 413, 49
air (2) 483, 56
air pollution (2) 397, 47
algae (2) 777, 88
algae *Laminaria ochroleuca* Bachelot de la Pylaie (2) 657, 76
algae *Palmaria palmata* (Linnaeus) Weber & Mohr (1) 339, 43
Alternaria solani (2) 473, 55
Alternaria sp. (1) 79, 10
alternative fuel (RDF) (1) 261, 34
alternative fuels combustion (1) 103, 13
ammonia flammability (1) 223, 29
ammonification (1) 269, 35
ammonium nitrate (2) 607, 70
anaerobic digestion (1) 269, 35
antibiotic resistance (2) 633, 73
antibiotics (1) 155, 20, (1) 163, 21, (2) 533, 62
antifungal activity (2) 459, 53, (2) 473, 55
apparent thickness (1) 185, 24
azo dye (1) 347, 44, (2) 523, 61
- Bacillus amyloliquefaciens* (1) 79, 10
bioaugmentation (1) 269, 35
biobutanol (2) 693, 80
biodegradation (1) 155, 20, (1) 245, 32
biodiversity (2) 815, 92
biofilm (2) 425, 50
biogas (2) 747, 85
biomass (1) 95, 12, (1) 279, 36
biomass combustion (1) 103, 13
biopreparation (2) 677, 78
bioremediation (1) 63, 8, (1) 71, 9, (2) 729, 83
biosorption (2) 505, 59
bisphenol A (1) 201, 26, (2) 551, 64, (2) 589, 68
bottom sediment (2) 581, 67, (2) 667, 77
bulk density (2) 425, 50
burning ammonia-air mixtures (1) 223, 29
- C. perfringens* (1) 19, 2
cadmium (1) 209, 27, (1) 295, 38
calculated flow (2) 755, 86
calorific value (2) 747, 85
carbon nanotubes (2) 541, 63
cardboard fibre (2) 451, 52
- ceramic membranes (1) 133, 17
chelate (2) 627, 72
chemical disintegration (2) 561, 65
chemical properties (2) 615, 71
chloramines (1) 357, 45
chromium(III) oxide (2) 441, 51
city environment (2) 405, 48
clay materials (1) 145, 19
combustion (1) 87, 11
communities (1) 13, 1
composites (2) 451, 52
compost (1) 139, 18
composting (1) 19, 2
computational algorithm (1) 179, 23
computer program (1) 179, 23
contamination (1) 287, 37
controlled release and targeted delivery (2) 465, 54
copper (2) 505, 59, (2) 657, 76
corncoobs (1) 347, 44
Crimean linden (2) 405, 48
crops (1) 217, 28
cucumber (2) 425, 50
Czarna Konecka river (1) 339, 43
- dairy wastewater (1) 333, 42
diclofenac (2) 641, 74
disinfection (1) 357, 45, (2) 721, 82
dried sewage sludge (2) 785, 89
drinking water (2) 721, 82
duckweed (2) 747, 85
- Eco Tabs™ preparation (2) 615, 71
ecotoxicity (1) 163, 21, (2) 533, 62
ecotoxicology (1) 87, 11
EDCs (1) 171, 22, (2) 589, 68
electrical cables (1) 311, 40
embankment for non-construction purposed (1) 237, 31
embryotoxicity (1) 209, 27
emission (2) 483, 56
energy (2) 747, 85
energy company (1) 279, 36
environment (1) 155, 20, (1) 163, 21, (2) 533, 62
environment pollution (2) 397, 47
environmental impact (2) 465, 54
environmental pollution indication (1) 117, 15
Escherichia coli (1) 19, 2, (2) 633, 73
essential oils (2) 633, 73
17 β -estradiol (2) 551, 64, (2) 589, 68
17 α -ethinylestradiol (2) 551, 64, (2) 589, 68
exchangeable aluminium (2) 499, 58

- exchangeable fractions (2) 489, 57
 experimental and numerical modeling (1) 47, 6
- fertilizers (2) 397, 47, (2) 607, 70
 fish processing (1) 133, 17
 fixed-bed column (1) 347, 44
 flax (1) 25, 3
 flotation (2) 513, 60
 fluidised bed combustion (1) 103, 13
 freezing/thawing (2) 649, 75
 fuel modifiers (1) 87, 11
 fungistatic activity (1) 79, 10
Fusarium proliferatum
- garden rockwool (2) 607, 70
 gaseous fuel (2) 777, 88
 gaseous pollutions (1) 47, 6
 gasification (2) 777, 88
 gasification of waste electrical cables (1) 311, 40
 gasification process (2) 785, 89
 GC-MS (EI) (2) 641, 74
 glycerol (1) 111, 14
 grass mixtures (2) 815, 92
 gravity volume index (GVI) (2) 561, 65
 growth rate index (2) 473, 55
- health risks (2) 465, 54
 heat pump (2) 571, 66
 heavy metals (1) 217, 28, (1) 237, 31, (1) 287, 37, (1) 295, 38, (1) 339, 43, (2) 413, 49, (2) 581, 67, (2) 667, 77, (2) 685, 79
 herbs (2) 685, 79
 heterotrophic plate count (HPC) (2) 721, 82
 hilly field (1) 47, 6
 home water filter (2) 721, 82
Hordeum vulgare (2) 499, 58
 horticultural growing media (2) 795, 90
 human impact (2) 737, 84
 hydraulic conductivity (1) 145, 19
 hydrodynamic cavitation (2) 649, 75
 hydrodynamic modelling (2) 767, 87
 hydrodynamics (2) 541, 63
 hydrogen (1) 111, 14
 hydroponic cultivation (1) 231, 30
 hygienisation (2) 649, 75
- ibuprofen (2) 641, 74
 immobilization (1) 245, 32
in ovo model (1) 209, 27
 industrial brine (1) 133, 17
 integrated production (1) 321, 41
 internal release (2) 737, 84
 ion balance (1) 41, 5
 ionic liquid (1) 301, 39
 Isopoda (1) 63, 8
 isotherm (2) 505, 59
- kinetics of ultrafiltration biodegradation (1) 245, 32
- lactic acid bacteria (2) 505, 59
 lakes monitoring (2) 737, 84
 laminar burning velocity (1) 223, 29
 landfill leachate (1) 333, 42
 landfill site (1) 365, 46
 Langmuir isotherm (2) 657, 76
 layered porous medium (1) 185, 24
 LECA (1) 33, 4
 lime binder (1) 25, 3
 liquid fertilizers (2) 627, 72
 liquid fuels (1) 87, 11
 liquid waste-products (2) 785, 89
 LNAPL (1) 185, 24
- magnetite (2) 413, 49
 manganese sulphate (1) 253, 33
 mechanical dewatering (1) 125, 16
 membrane (2) 693, 80
 membrane bioreactor (1) 333, 42
 membrane contactor (1) 301, 39
 membrane extraction (1) 301, 39
 mercury (2) 483, 56
 metazoa (1) 13, 1
 microbiological analysis (1) 133, 17
 microbiological preparation (2) 795, 90
 micronutrients (2) 627, 72
 microorganisms (1) 261, 34
 micropollutants decomposition (2) 551, 64
 micropollutants elimination (2) 589, 68
 Microtox® biotest (1) 201, 26
 mineral fertilization (1) 321, 41, (2) 499, 58
 mineral fertilizers (1) 179, 23
 mineral liners (1) 145, 19
 mineral water (1) 41, 5
 mineral wool waste (1) 231, 30
 mobile research installation (2) 513, 60
 model of Ostwald de Waele (1) 193, 25
 monitoring of a refuse dump (1) 365, 46
 monitoring well (1) 185, 24
 monochloroacetic acid (1) 245, 32
 municipal landfill leachates (2) 677, 78
 municipal landfill site (1) 217, 28
 municipal sewage sludge (2) 815, 92
 municipal solid waste (1) 261, 34
 municipal wastewater treatment plant (WWTP) (1) 13, 1
 mushrooms (1) 117, 15
- nanofiltration (1) 171, 22
 nanofungicides (2) 465, 54
 nanoherbicides (2) 465, 54
 nanoinsecticides (2) 465, 54
 nanoparticles (2) 413, 49
 nitrogen (2) 737, 84

- nitrogen oxides emission (1) 103, 13
 number and microbial biomass (2) 795, 90
 numerical modeling (1) 145, 19
 nutrients (2) 729, 83
- oil derivatives (1) 63, 8, (1) 71, 9, (2) 729, 83
 organic fibers (1) 25, 3
 oxidation (1) 253, 33
- PAHs (1) 287, 37
 partially acidulated phosphate rocks (1) 295, 38
 Pb(II) (2) 505, 59
 pellets (1) 95, 12
 periphyton (1) 13, 1
 peroxodisulfate (PDS) (2) 561, 65
 peroxymonosulfate (MPS) (2) 561, 65
 pervaporation (2) 693, 80
 phase inversion (2) 541, 63
 phenological stages (2) 405, 48
 phosphates (2) 737, 84
 photocatalysis (1) 111, 14, (2) 551, 64
 photocatalytic degradation (2) 523, 61
 photolysis (2) 589, 68
 photolysis with ozonation (2) 589, 68
 physical and mechanical properties of lightweight aggregate (1) 33, 4
 phytocumulation (2) 685, 79
 phytocumulation coefficient (WF) (2) 685, 79
 pig slurry (2) 571, 66
 pollutants dispersion (1) 47, 6
 polycyclic aromatic hydrocarbons (1) 139, 18
 polymer membranes (2) 541, 63
 polymeric materials (1) 53, 7
 polypropylene composite (2) 597, 69
 poultry waste (1) 19, 2
 precipitation wave (2) 755, 86
 pretreatment of wastewaters from casings processing department (2) 513, 60
 production effectiveness (1) 321, 41
 protectors (1) 209, 27
 protozoa (1) 13, 1
 pyrolysis (1) 311, 40
- quality management (1) 53, 7
- radionuclides (1) 117, 15
 rainfall wastewater (2) 767, 87
 recycling (1) 53, 7, (1) 231, 30, (2) 451, 52
 relative accumulation factors RAF (1) 339, 43
 release of phosphates (1) 269, 35
 renewable energy (1) 279, 36
 residual fractions (2) 489, 57
 rheology (1) 193, 25
- SBR (1) 333, 42
 sedimentation (2) 803, 91
- sequential biological reactor (SBR) (2) 677, 78
 sequential extraction procedures (2) 489, 57
 sequential extraction procedures (2) 581, 67
 sewage sludge (1) 33, 4, (1) 139, 18, (1) 269, 35, (2) 397, 47, (2) 581, 67, (2) 615, 71, (2) 777, 88
 sewerage systems (2) 755, 86
 SI index (1) 41, 5
 sludge from industrial (1) 125, 16
 sludge volume index (SVI) (2) 561, 65
 soil (1) 63, 8, (1) 71, 9, (2) 483, 56
 soil organic matter (2) 425, 50
 solar cells and modules (2) 699, 81
 soluble chemical oxygen demand (SCOD) (2) 561, 65
 sorption dynamics (1) 347, 44
 sorption kinetics (2) 657, 76
 SPE (2) 641, 74
 specific phytocumulation coefficient (CSRA) (2) 685, 79
 spores germination index (2) 473, 55
 stabilization (2) 615, 71
 stagnation (2) 721, 82
 standards for soil and land quality (1) 237, 31
 stinging nettle (2) 459, 53
 storage reservoirs (2) 755, 86
 stormwater sediments (1) 287, 37
 structure (2) 451, 52
 sulphides (1) 253, 33
 suspended solids (2) 767, 87
 sustainable development (1) 25, 3
 swimming pool water (1) 357, 45
 swimming pool water circulation system (2) 803, 91
 SWMM (2) 767, 87
- tannery waste (2) 441, 51
 tannery wastewater (1) 253, 33
 tap water (1) 41, 5
 temperature of degradation (2) 597, 69
 the choice of polyelectrolyte (1) 125, 16
 the efficiency of PV cells and modules (2) 699, 81
 the law on renewable energy sources (2) 699, 81
 thermal analysis (2) 607, 70
 thermal properties (2) 451, 52
 thermal stability (2) 597, 69
 thermal-oxidizing degradation (2) 597, 69
 tomato (2) 425, 50
 total heating value (1) 95, 12
 toxicity (1) 201, 26
 toxicity tests (1) 163, 21, (2) 533, 62
 toxicology (1) 87, 11
 tunnel furnace (2) 441, 51
 turbidity (2) 561, 65
 two step anaerobic digestion (2) 649, 75
- ultrafiltration (1) 133, 17, (2) 541, 63
 ultrafiltration enzymatic membranes (1) 245, 32
 ultraviolet radiation ageing (2) 451, 52

urban areas (2) 815, 92
urban parks (2) 667, 77
urban trees (2) 405, 48
Urtica dioica (2) 473, 55
UV-C radiation (2) 721, 82

Walbrzych (2) 667, 77
washings (2) 803, 91
washings reusing (2) 803, 91
waste (1) 365, 46
waste activated sludge (WAS) (2) 561, 65
waste heat recovery (2) 571, 66
waste incineration (2) 441, 51

wastewater effluent (2) 589, 68
wastewater treatment (1) 155, 20, (1) 171, 22
wastewaters from oleochemical production (2) 489, 57
water (2) 483, 56, (2) 667, 77
water treatment (1) 201, 26
water-stable aggregates (2) 425, 50
wheat (1) 217, 28

yoghurt (1) 193, 25

zinc (1) 295, 38
zinc oxide (2) 523, 61

Indeks rzeczowy

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

- Acarina (1) 71, 9
adenozynotrifosforan (ATP) (2) 721, 82
adsorpcja (2) 413, 49
agregaty wodoodporne (2) 425, 50
aktywność przeciwwgrzybowa (1) 79, 10, (2) 459, 53, (2) 473, 55
algorytm obliczeniowy (1) 179, 23
Alternaria solani (2) 473, 55
Alternaria sp. (1) 79, 10
amonifikacja (1) 269, 35
analiza mikrobiologiczna (1) 133, 17
analiza termiczna (2) 607, 70
antropopresja (2) 737, 84
antybiotyki (1) 155, 20, (1) 163, 21, (2) 533, 62
antybiotykooporność (2) 633, 73
azot (2) 737, 84
azotan amonu (2) 607, 70
- Bacillus amyloliquefaciens* (1) 79, 10
bakterie heterotroficzne (2) 721, 82
bakterie kwasu mlekowego (2) 505, 59
barwnik azowy (1) 347, 44
barwniki azowe (2) 523, 61
beztlenowa stabilizacja (1) 269, 35
bilans jonowy (1) 41, 5
bioaugmentacja (1) 269, 35
biobutanol (2) 693, 80
biodegradacja (1) 155, 20, (1) 245, 32
biogaz (2) 747, 85
biomasa (1) 95, 12, (1) 279, 36
biomonitoring aktywny (1) 339, 43
biopreparaty (2) 677, 78
bioreaktor membranowy (1) 333, 42
bioremediacja (1) 63, 8, (1) 71, 9, (2) 729, 83
bioróżnorodność (2) 815, 92
biosorpcja (2) 505, 59
biotest Microtox® (1) 201, 26
biowłókny (2) 425, 50
bisfenol A (1) 201, 26, (2) 551, 64, (2) 589, 68
- C. perfringens* (1) 19, 2
cechy fizyczne i mechaniczne kruszyw lekkich (1) 33, 4
chelaty (2) 627, 72
chemiczna dezintegracja (2) 561, 65
chloraminy (1) 357, 45
ciecz jonowa (1) 301, 39
ciekłe produkty uboczne (2) 785, 89
ciepło spalania (1) 95, 12
Cu(II) (2) 505, 59
cynk (1) 295, 38
- dezynfekcja (1) 357, 45, (2) 721, 82
diklofenak (2) 641, 74
dobór polielektrolitu (1) 125, 16
drzewa uliczne (2) 405, 48
dynamika sorpcji (1) 347, 44
- EDCs (1) 171, 22, (2) 589, 68
efektywność produkcji (1) 321, 41
ekotoksyczność (1) 163, 21
ekotoksyczność (2) 533, 62
ekotoksykologia (1) 87, 11
ekstrakcja membranowa (1) 301, 39
ekstrakcja SPE (2) 641, 74
eliminacja mikrozanieczyszczeń (2) 589, 68
embriotoksyczność (1) 209, 27
emisja (2) 483, 56
emisja tlenków azotu (1) 103, 13
energia (2) 747, 85
energia odnawialna (1) 279, 36
enzymy (1) 245, 32
Escherichia coli (1) 19, 2, (2) 633, 73
17β-estradiol (2) 551, 64, (2) 589, 68
17α-etynioestradiol (2) 551, 64, (2) 589, 68
- fala deszczu (2) 755, 86
fazy fenologiczne (2) 405, 48
fermentacja dwustopniowa (2) 649, 75
filtry domowe do wody (2) 721, 82
fitokumulacja (2) 685, 79
flotacja (2) 513, 60
fosforany (2) 737, 84
fosforyty częściowo rozłożone (1) 295, 38
fotokatalityczna degradacja (2) 523, 61
fotokataliza (1) 111, 14, (2) 551, 64
fotoliza (2) 589, 68
fotoliza i ozonowanie (2) 589, 68
fouling (1) 171, 22
frakcje wymienna oraz pozostałość (2) 489, 57
Fusarium proliferatum (2) 459, 53
- gaz ze zgazowania (2) 777, 88
GC-MS (EI) (2) 641, 74
gęstość objętościowa (2) 425, 50
gleba (1) 63, 8, (1) 71, 9, (2) 483, 56
gliceryna (1) 111, 14
glin wymienny (2) 499, 58
glony (2) 777, 88
glony *Laminaria ochroleuca* Bachelot de la Pylaie (2) 657, 76
glony *Palmaria palmata* (Linnaeus) Weber & Mohr (1) 339, 43

- gnojowica (2) 571, 66
grzyby (1) 117, 15
- higienizacja (2) 649, 75
hydrodynamika (2) 541, 63
- ibuprofen (2) 641, 74
immobilizacja (1) 245, 32
indeks kiełkowania zarodników (2) 473, 55
indeks objętościowy osadu (I.O.O.) (2) 561, 65
indeks stabilności SI (1) 41, 5
indeks tempa wzrostu (2) 473, 55
indykacja zanieczyszczeń środowiska (1) 117, 15
inwersja faz (2) 541, 63
Isopoda (1) 63, 8
izoterma (2) 505, 59
izoterma Langmuira (2) 657, 76
- jęczmień jary (2) 499, 58
jogurt (1) 193, 25
- kable elektryczne (1) 311, 40
kadm (1) 209, 27, (1) 295, 38
kawitacja hydrodynamiczna (2) 649, 75
keramzyt (1) 33, 4
kinetyka reakcji enzymatycznej (1) 245, 32
kinetyka sorpcji (2) 657, 76
kolby kukurydzy (1) 347, 44
kolumna adsorpcyjna (1) 347, 44
kompost (1) 139, 18
kompostowanie (1) 19, 2
kompozyt polipropylenowy (2) 597, 69
kompozyty (2) 451, 52
komunalna oczyszczalnia ścieków (1) 13, 1
kontaktor membranowy (1) 301, 39
kontrolowane uwalnianie i ukierunkowana dostawa (2) 465, 54
kwasy halogenooctowe (1) 245, 32
- len (1) 25, 3
liczebność i biomasa drobnoustrojów (2) 795, 90
lipa krymska (2) 405, 48
LNAPL (1) 185, 24
- magnetyt (2) 413, 49
materia organiczna (2) 425, 50
materiały ilaste (1) 145, 19
materiały polimerowe (1) 53, 7
membrana (2) 693, 80
membrany ceramiczne (1) 133, 17
membrany polimerowe (2) 541, 63
metale ciężkie (1) 217, 28, (1) 237, 31, (1) 287, 37, (1) 295, 38, (1) 339, 43, (2) 413, 49, (2) 581, 67, (2) 667, 77, (2) 685, 79
metazoa (1) 13, 1
miąższość pozorną (1) 185, 24
- miąższość rzeczywista (1) 185, 24
miedź (2) 657, 76
mieszanki traw (2) 815, 92
mikroelementy (2) 627, 72
mikroorganizmy (1) 261, 34
mobilna instalacja badawcza (2) 513, 60
model *in ovo* (1) 209, 27
model Ostwalda de Waele'a (1) 193, 25
modelowanie hydrodynamiczne (2) 767, 87
modelowanie numeryczne (1) 145, 19
modelowanie rozprzestrzeniania zanieczyszczeń (1) 47, 6
moduły słoneczne (2) 699, 81
modyfikatory paliw (1) 87, 11
monitoring jezior (2) 737, 84
monitoring składowisk (1) 365, 46
mononadsiarczan potasu (MPS) (2) 561, 65
- nadsiarczan sodu (PDS) (2) 561, 65
nanocząstki (2) 413, 49
nanofiltracja (1) 171, 22
nanofungicydy (2) 465, 54
nanoherbicydy (2) 465, 54
nanoinsektycydy (2) 465, 54
nanorurki węglowe (2) 541, 63
nasyp niebudowlany (1) 237, 31
nawozy (2) 397, 47, (2) 607, 70
nawozy płynne (2) 627, 72
nawożenie mineralne (1) 179, 23, (1) 321, 41, (2) 499, 58
- obieg basenowy (2) 803, 91
oczyszczanie ścieków (1) 155, 20, (2) 589, 68
odcieki składowiskowe (1) 333, 42
odcieki ze składowiska odpadów komunalnych (2) 677, 78
odpady (1) 231, 30, (1) 365, 46
odpady drobiarskie (1) 19, 2
odpady garbarskie (2) 441, 51
odpady komunalne (1) 261, 34
odwadnianie mechaniczne (1) 125, 16
odzysk ciepła odpadowego (2) 571, 66
ogniwa słoneczne (2) 699, 81
ogórek (2) 425, 50
ogrodnicza wełna mineralna (2) 607, 70
olejki eteryczne (2) 633, 73
osad czynny (1) 155, 20, (2) 677, 78
osad denny (2) 581, 67
osad ściekowy (1) 139, 18, (2) 397, 47, (2) 581, 67
osady denne (2) 667, 77
osady deszczowe (1) 287, 37
osady ściekowe (1) 269, 35, (1) 33, 4, (2) 615, 71, (2) 777, 88, (2) 815, 92
osady ściekowe z przemysłu (1) 125, 16
ośrodek porowaty o budowie warstwowej (1) 185, 24
otwór obserwacyjny (1) 185, 24

- paliwa ciekłe (1) 87, 11
 paliwo alternatywne (RDF) (1) 261, 34
 palność amoniaku (1) 223, 29
 parki miejskie (2) 667, 77
 Pb(II) (2) 505, 59
 pelety (1) 95, 12
 perwaporacja (2) 693, 80
 peryfiton (1) 13, 1
 piec tunelowy (2) 441, 51
 pierwotniaki (1) 13, 1
 piroliza (1) 311, 40
 podczyszczanie ścieków z jeliciami (2) 513, 60
 podłoża ogrodnicze (2) 795, 90
 pokrzywa zwyczajna (2) 459, 53
 pomidor (2) 425, 50
 pompa ciepła (2) 571, 66
 popłuczyny (2) 803, 91
 powietrze (2) 483, 56
 preparat Eco Tabs™ (2) 615, 71
 preparat mikrobiologiczny (2) 795, 90
 prędkość spalania laminarnego (1) 223, 29
 procedury ekstrakcji sekwencyjnej (2) 489, 57
 procedury ekstrakcji sekwencyjnej (2) 581, 67
 produkcja integrowana (1) 321, 41
 program komputerowy (1) 179, 23
 promieniowanie UV-C (2) 721, 82
 przedsiębiorstwo energetyczne (1) 279, 36
 przepływ obliczeniowy (2) 755, 86
 przesłony mineralne (1) 145, 19
 przetwórstwo ryb (1) 133, 17
 przewodnictwo hydrauliczne (1) 145, 19
 pszenica (1) 217, 28

 radionuklidy (1) 117, 15
 recykling (1) 53, 7, (2) 451, 52
 ropopochodne (1) 63, 8, (1) 71, 9
 rośliny rolnicze (1) 217, 28
 rozkład mikrozanieczyszczeń (2) 551, 64
 rozkład termiczno-oksydacyjny (2) 597, 69
 rozpuszczone chemiczne zapotrzebowanie tlenu (rChZT) (2) 561, 65
 rtęć (2) 483, 56
 rzeka Czarna Konecka (1) 339, 43
 rzęsa wodna (2) 747, 85

 SBR (1) 333, 42
 sedimentacja (2) 803, 91
 sekwencyjny reaktor biologiczny (SBR) (2) 677, 78
 siarczan manganu (1) 253, 33
 siarczki (1) 253, 33
 składniki pokarmowe (2) 729, 83
 składowiska odpadów (1) 365, 46
 składowisko komunalne (1) 217, 28
 solanki przemysłowe (1) 133, 17
 spalanie (1) 87, 11
 spalanie biomasy (1) 103, 13
 spalanie mieszanki amoniak-powietrze (1) 223, 29
 spalanie odpadów (2) 441, 51
 spalanie paliw alternatywnych (1) 103, 13
 spalanie w złożu fluidalnym (1) 103, 13
 spoiwo wapienne (1) 25, 3
 sprawność modułów PV (2) 699, 81
 sprawność ogniw (2) 699, 81
 stabilizacja (2) 615, 71
 stabilność termiczna (2) 597, 69
 stagnacja wody (2) 721, 82
 standardy jakości gleby i ziemi (1) 237, 31
 starzenie promieniami UV (2) 451, 52
 struktura (2) 451, 52
 substancje ochronne (1) 209, 27
 substancje ropopochodne (2) 729, 83
 SWMM (2) 767, 87
 systemy kanalizacyjne (2) 755, 86

 ścieki deszczowe (2) 767, 87
 ścieki garbarskie (1) 253, 33
 ścieki z produkcji oleochemicznej (2) 489, 57
 ścieki z przemysłu mleczarskiego (1) 333, 42
 środowisko (1) 155, 20, (1) 163, 21, (2) 533, 62
 środowisko miejskie (2) 405, 48

 technologie prośrodowiskowe (1) 133, 17
 temperatura rozkładu (2) 597, 69
 teren pagórkowaty (1) 47, 6
 tereny miejskie (2) 815, 92
 testy toksyczności (1) 163, 21, (2) 533, 62
 tlenek chromu(III) (2) 441, 51
 tlenek cynku (2) 523, 61
 toksyczność (1) 201, 26
 toksykologia (1) 87, 11
 ultrafiltracja (1) 133, 17, (1) 245, 32, (2) 541, 63
 uprawy hydroponiczne (1) 231, 30

Urtica dioica (2) 473, 55
 Ustawa o Odnawialnych Źródłach Energii (2) 699, 81
 utlenianie (1) 253, 33
 uwalnianie fosforanów (1) 269, 35
 uzdatnianie wody (1) 201, 26

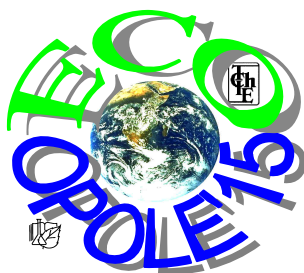
 Wałbrzych (2) 667, 77
 wartość opałowa (2) 747, 85
 wełna mineralna (1) 231, 30
 wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (1) 139, 18
 właściwości chemiczne (2) 615, 71
 właściwości cieplne (2) 451, 52
 właściwości reologiczne (1) 193, 25
 włókna organiczne (1) 25, 3
 włókno tekturowe (2) 451, 52
 woda (2) 483, 56, (2) 667, 77
 woda basenowa (1) 357, 45

-
- woda mineralna (1) 41, 5
woda pitna (2) 721, 82
woda wodociągowa (1) 41, 5
wodór (1) 111, 14
wpływ na środowisko (2) 465, 54
współczynnik akumulacji względnej *RAF* (1) 339, 43
współczynnik fitokumulacji (*WF*) (2) 685, 79
współczynnik specyficznej kumulacji (*CSRA*) (2) 685, 79
wtórne wykorzystanie (1) 231, 30
WWA (1) 287, 37
wysuszone osady ściekowe (2) 785, 89

zagospodarowanie popłuczyn (2) 803, 91
zagrożenie dla zdrowia (2) 465, 54

zakwaszenie (2) 499, 58
zamrażanie/rozmarzanie (2) 649, 75
zanieczyszczenia (1) 287, 37
zanieczyszczenia gazowe (1) 47, 6
zanieczyszczenie powietrza (2) 397, 47
zanieczyszczenie środowiska (2) 397, 47
zarządzanie jakością (1) 53, 7
zasilanie wewnętrzne (2) 737, 84
zawiesina ogólna (2) 767, 87
zbiorniki retencyjne (2) 755, 86
zbiorowiska (1) 13, 1
zgazowanie (2) 777, 88, (2) 785, 89
zgazowanie odpadów kabli (1) 311, 40
zioła (2) 685, 79
zrównoważony rozwój (1) 25, 3

Varia



**HONORARY COMMITTEE, SCIENTIFIC BOARD
AND SPONSORS
of the ECOpole'15 Conference**

HONORARY COMMITTEE

Professor Sir Harold Walter KROTO
Honorary President

Prof. dr hab. Lena KOLARSKA-BOBIŃSKA
Ministry of Science and Higher Education

Maciej H. GRABOWSKI
Ministry of the Environment

Ryszard WILCZYŃSKI
Voivode of Opole

Andrzej BUŁA
Marshall of the Opole Voivodeship

Prof. dr hab. Stanisław Sławomir NICIEJA
Rector of the Opole University

SCIENTIFIC BOARD

Witold WACŁAWEK - Opole University, Opole - Chairman
Jerzy BARTNICKI - Meteorological Institute - DNMI, Oslo-Blindern, NO
Mykhaylo BRATYCHAK - National University of Technology, Lviv, UA
Bogusław BUSZEWSKI - Nicolaus Copernicus University, Toruń
Andrzej GAWDZIK - Opole University, Opole
Milan KRAITR - University of West Bohemia, Plzeň, CZ
Andrzej KULIG - Warsaw University of Technology, Warszawa
Bernd MARKERT - International Graduate School [IHI], Zittau, DE
Jacek NAMIEŚNIK - Gdansk University of Technology, Gdańsk
Lucjan PAWŁOWSKI - Lublin University of Technology, Lublin
Bohumil VYBÍRAL - University of Hradec Králové, Hradec Králové, CZ
Wiesław WASIAK - Adam Mickiewicz University, Poznań
Roman ZARZYCKI - Technical University of Lodz, Łódź

ORGANIZING COMMITTEE

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

SPONSOR

Ministry of Science and Higher Education, Warszawa

KEYNOTE SPEAKERS



Professor Sir Harold Walter KROTO

The Florida State University, Tallahassee, Florida, USA

The Climate Change Crisis?



Marina V. FRONTASYEVA

Frank Laboratory of Neutron Physics Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, RU

Monitoring long-term and large-scale deposition of pollutants based on moss analyses



Bogusław BUSZEWSKI

Faculty of Chemistry and Center for Modern Interdisciplinary Technologies - BioSep, Toruń, PL

A new approach in identification of biomarkers for early cancer detection



Josef JAMPÍLEK and Katarína KRÁĽOVÁ

University of Veterinary and Pharmaceutical Sciences Brno, CZ

Applications of nanoformulations in agricultural production and their potential impact on food and human health



Eiliv STEINNES

Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, NO

Influence of precipitation chemistry on the mobility of trace substances in boreal forest soils: radiocaesium as an example



Piotr P. WIECZOREK

Opole University, Opole, PL

***Estrogens and xenoestrogens as emerging environmental
contaminants***

Short Conference Report

The Conference ECOpole'15 was held in 14-17 X 2015 in Hotel Ziemowit in Jarnoltowek, PL. It was the twenty forth ecological conference of the series of meetings organised by the Society of Ecological Chemistry and Engineering, Opole, PL.

122 participants, including delegates representing following countries: Czech Republic, Germany, Great Britain, Hungary, Norway, Poland, Romania, Russian Federation, and United States of America took part in the event and presented 29 oral contributions and 111 posters.

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

ecopole.uni.opole.pl

The Conference Agenda was divided into 4 sections:

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

The Conference issue of the quarterly *Ecological Chemistry and Engineering S* containing among others Keynote Speakers papers, was distributed at the Conference Reception desk together with a CD-ROM (containing short info on Keynote Speakers, Abstracts of the Conference presentations as well as ECOpole'15 Conference Programme).

On Wednesday (14th October 2015) at 19.00 a brief Opening Ceremony was performed by prof. Maria Waclawek, (Chairperson of the Organising Committee) and prof. Witold Waclawek (Chairman of the Conference Scientific Board and President of the Society of Ecological Chemistry and Engineering). Just afterwords the Conference participants attentively listened to the Opening Lecture:

The Climate Change Crisis?

by the **Nobel Prize Winner in Chemistry 2006 Professor Sir Harold Walter KROTO** (*The Florida State University, Tallahassee, Florida, USA*).

After the lecture **video conference with Professor H.W. Kroto** was organised and a number of issues were raised and discussed *eg* what is:

- the most dangerous contamination generated by the humankind;
- the progress and rate in sustainable development;
- the way for future improvements in environmental education and how to stop global warming.

During the conference the plenary lectures were also delivered by other invited lecturers: **Marina V. FRONTASYEVA** (*Frank Laboratory of Neutron Physics Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, RU*): Monitoring long-term and large-scale deposition of pollutants based on moss analyses, **Bogusław BUSZEWSKI** (*Faculty of Chemistry and Center for Modern Interdisciplinary Technologies - BioSep, Toruń, PL*): A new approach in identification of biomarkers for early cancer detection, **Josef JAMPÍLEK** (*University of Veterinary and Pharmaceutical Sciences Brno, CZ*): Applications of nanoformulations in agricultural production and their potential impact on food and human health, **Eiliv STEINNES** (*Norwegian University of Science and*

Technology, Trondheim, NO): Influence of precipitation chemistry on the mobility of trace substances in boreal forest soils: radiocaesium as an example and **Piotr P. WIECZOREK** (*Opole University, Opole, PL*): Estrogens and xenoestrogens as emerging environmental contaminants.

There were also presented very interesting lectures, *eg* by **Z.A. Szydło** (*Highgate School, London, UK*): The life and work of professor Jan Czocharlski (1885-1953), **Á. Bálint** (*Óbuda University, Institute of Environmental Engineering, Budapest, Hungary*): The effect of heavy metals to be found in the environment on the human body, **A.I. Stoica** (*University of Bucharest, Bucharest, RO*): The influence of gold mining industry on the pollution of Rosia Montana District, **S. Fränzle** (*Zittau International School, part of Dresden Tech (TUD) [central scientific unit], Zittau, FR, D*): Chitin as a novel polymeric vector for biomonitoring - understanding the basic chemical features of adsorption and the ecosystems-observation features simultaneously, **J. Kříž** (*University of Hradec Králové, Hradec Králové, CZ*): Examples of continuous monitoring in health care: bed exit alarm and intracranial pressure, **D. Panasiuk** (*Cardinal Stefan Wyszyński University in Warsaw, Warszawa, PL*): Substance flow analysis for mercury in Poland for year 2013 and **A. Zaremba** (*Czestochowa University of Technology, Częstochowa, PL*): On the efficiency of working Renewable Energy Sources installations. With the last lecture is closely connected an excursion in Hotel Ziemowit - to visit working Renewable Energy Sources (RES) Installations (solar cells, collectors and heat pumps) - it was organized as the last point of the scientific program for Thursday (it started at 6.30 p.m.).

Thursday, it was Conference day of hard work. It also included the second Poster Session with 31 presentations. Many of the discussions started at the posters, lasted until the evening hours.

As usually during the ECoPole Conferences, the second day included the Session of the Young Scientists (a forum of young scientists that present and discuss local ecological problems of their countries). During the Young Scientists' and Environmental Education Poster Session 34 posters were presented.

The Scientific Board: **Grzegorz Wielgoński** (*Lodz University of Technology, Łódź, PL*), **Marina V. Frontasyeva** (*Frank Laboratory of Neutron Physics Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, RU*), **Daniela Szaniawska** (*Maritime University of Szczecin, Szczecin, PL*) and **Eiliv Steinnes** (*Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, NO*) granted awards (sponsored by the Society of Ecological Chemistry and Engineering) for the best presentations. The awards for oral presentations were given to: **Anna Kwiecińska** Ph.D., Eng. (*Institute for Chemical Processing of Coal, Zabrze, PL*) for the lecture: **A. Kwiecińska, T. Iluk, S. Stelmach**: The application of membrane processes in the utilization of wastewater generated during biomass gasification, **Krzysztof Rajczykowski** M. Sc., Eng. (*Silesian University of Technology, Gliwice, PL*) for the presentation: **K. Rajczykowski, O. Sałasińska, K. Loska**: Chemical modification of biosorbents as a method of increasing the efficiency of selected metals biosorption processes from aqueous solutions and **Monika Janas** M. Sc., Eng. (*Lodz University of Technology, Łódź, PL*) for the lecture: **M. Janas, A. Zawadzka**: Energy willow from experimental plantation as potentially clean energy source.

The awards for poster presentations were given to: **Edyta Kudlek** M. Sc., Eng. (*Silesian University of Technology, Gliwice, PL*) for the poster: **E. Kudlek, J. Bohdziewicz, M. Dudziak**: Influence of water matrix on the retention of selected

pharmaceutical compounds by high-pressure membrane filtration, **Paulina Rdzanek** M. Sc., Eng. (*Lodz University of Technology, Łódź, PL*) for the poster **P. Rdzanek, J. Marszałek, W. Kamiński**: The butanol-ethanol-acetone-water recovery by pervaporation using commercial membranes and **Urszula Wydro** M. Sc., Eng. (*Białystok University of Technology, Białystok, PL*) for the poster: **U. Wydro, E. Wołejko, B. Pawluśkiewicz, T. Łoboda**: The influence of fertilization with sewage sludge on growth and grasses biodiversity in urban areas.

On Saturday morning an excursion was organised to the **Museum in Zlate Hory**.

Closing the Conference, prof., prof. Maria and Witold Waclawek made short recapitulation. In general, ECOpole'15 was focused on monitoring of the quality of natural environment, its effects on human life, environmental education as well as application of renewable sources of energy.

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

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

At the end they invited all Colleagues to attend the ECOpole'16 Conference, which will be held in Hotel Antałówka in Zakopane, PL in the next October.

Maria Waclawek

SPRAWOZDANIE z Środkowoeuropejskiej Konferencji ECOpole'15

W dniach 14-17 października 2015 r. odbywała się w Jarnołtówku XXIV Środkowoeuropejska Konferencja ECOpole'15, zorganizowana przez Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej (TChIE). Uczestniczyły w niej 122 osoby reprezentujące Anglię, Czechy, Federację Rosyjską, Niemcy, Norwegię, Polskę, Rumunię, Stany Zjednoczone Ameryki i Węgry, które przedstawiły 29 referatów oraz 111 posterów podczas 4 sesji posterowych.

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

ecopole.uni.opole.pl

Podobnie jak w latach poprzednich, konferencja ECOpole'15 była poświęcona różnym aspektom ochrony środowiska przyrodniczego. Jej obrady były zgrupowane w czterech Sekcjach:

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

W środę (14.10.2015) o godz. 19.00 konferencję otworzyli prof. Maria Waclawek (Uniwersytet Opolski) - przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego i prof. Witold Waclawek (Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej, Opole) - przewodniczący Rady Naukowej Konferencji i prezes TChIE. Uczestnicy konferencji z uwagą wysłuchali referatu inauguracyjnego **Laureata Nagrody Nobla z Chemii w 2006 r. Prof. Sir Harolda Waltera KROTO** (*The Florida State University, Tallahassee, Florida, USA*):

The Climate Change Crisis?

Zaraz po nim rozpoczęła się wideokonferencja z prof. H.W. KROTO. W czasie jej trwania dyskutowano między innymi nad:

- najbardziej niebezpiecznymi zanieczyszczeniami generowanymi przez człowieka;
- postępem i kierunkami zrównoważonego rozwoju;
- jak można doskonalić edukację ekologiczną i czy można zatrzymać globalne ocieplenie.

W czwartek Sesję Plenarną rozpoczęły wykłady **prof. Bogusława BUSZEWSKIEGO** (Centrum Edukacyjno-Badawcze Metod Separacyjnych i Bioanalitycznych BioSep, Uniwersytet im. Mikołaja Kopernika, Toruń): *A new approach in identification of biomarkers for early cancer detection* oraz **prof. Piotra P. WIECZORKA** (Uniwersytet Opolski, Opole): *Estrogens and xenoestrogens as emerging environmental contaminants*.

Po Sesji Plenarnej odbyła się pierwsza Sesja Posterowa, na której zaprezentowano 28 prac. Podczas konferencji wykłady plenarne wygłosili również inni zaproszeni wybitni profesorowie: **Marina V. FRONTASYEVA** (Frank Laboratory of Neutron Physics Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, RU): *Monitoring long-term and large-scale deposition of pollutants based on moss analyses*, **Josef JAMPÍLEK** (University of Veterinary and Pharmaceutical Sciences Brno, CZ): *Applications of nanoformulations in*

agricultural production and their potential impact on food and human health, **Eiliv STEINNES** (*Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, NO*): Influence of precipitation chemistry on the mobility of trace substances in boreal forest soils: radiocaesium as an example.

Ponadto bardzo interesujące referaty przedstawili: **Z.A. Szydło** (*Highgate School, London, UK*): The life and work of professor Jan Czocharlski (1885-1953), **Á. Bálint** (*Óbuda University, Institute of Environmental Engineering, Budapest, Hungary*): The effect of heavy metals to be found in the environment on the human body, **A.I. Stoica** (*University of Bucharest, Bucharest, RO*): The influence of gold mining industry on the pollution of Rosia Montana District, **S. Fränzle** (*Zittau International School, part of Dresden Tech (TUD) [central scientific unit], Zittau, FR, D*): Chitin as a novel polymeric vector for biomonitoring - understanding the basic chemical features of adsorption and the ecosystems-observation features simultaneously, **J. Kříž** (*University of Hradec Králové, Hradec Králové, CZ*): Examples of continuous monitoring in health care: bed exit alarm and intracranial pressure, **D. Panasiuk** (*Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego Warszawa*): Substance flow analysis for mercury in Poland for year 2013 i **A. Zaremba** (*Politechnika Częstochowska, Częstochowa*): On the efficiency of working Renewable Energy Sources installations. Spotkały się one z dużym zainteresowaniem uczestników.

Ostatnim punktem czwartkowego programu naukowego była wycieczka po Hotelu Ziemowit (rozpoczęła się o 18:30). Była ona ściśle związana z ostatnim tego dnia wykładem - jej uczestnicy mogli zobaczyć pracujące instalacje z odnawialnymi źródłami energii (ogniwa słoneczne, kolektory i pompy ciepła), których sprawność analizowano podczas wystąpienia.

W czwartek po południu odbyła się druga z kolei Sesja Posterowa. Zaprezentowano na niej 31 plakatów. Wiele dyskusji rozpoczętych przy posterach kontynuowano do późnych godzin wieczornych.

O 20.00 uczestnicy konferencji zostali zaproszeni na uroczystą kolację.

W piątek po południu tradycyjnie odbywało się Forum Młodych (FM). Młodzi ekolodzy w czasie swoich wystąpień (było ich 12) dyskutowali nad lokalnymi problemami ekologicznymi swoich krajów. W czasie Sesji Posterowej Forum Młodych zaprezentowano 34 plakaty.

Jury w składzie: **prof. Grzegorz Wielgosiński** (*Politechnika Łódzka, Łódź*) - przewodniczący, **prof. Marina V. Frontasyeva** (*Frank Laboratory of Neutron Physics Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, RU*), **prof. Daniela Szaniawska** (*Akademia Morska w Szczecinie, Szczecin*) i **prof. Eiliv Steinnes** (*Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, NO*) przyznało nagrody młodym pracownikom naukowym.

I nagrodę przyznano **dr inż. Annie Kwiecińskiej** (*Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze*) za referat: **A. Kwiecińska, T. Iluk, S. Stelmach**: The application of membrane processes in the utilization of wastewater generated during biomass gasification. II nagrodę uzyskał **mgr inż. Krzysztof Rajczykowski** (*Politechnika Śląska Gliwice*) za prezentację ustną: **K. Rajczykowski, O. Salasińska, K. Loska**: Chemical modification of biosorbents as a method of increasing the efficiency of selected metals biosorption processes from aqueous solutions. III nagrodę przyznano **mgr inż. Monice Janas** (*Politechnika Łódzka, Łódź*) za referat: **M. Janas, A. Zawadzka**: Energy willow from experimental plantation as potentially clean energy source.

Ponadto przyznano trzy nagrody za plakaty. Otrzymali je: I nagrodę **mgr inż. Edyta Kudlek** (*Politechnika Śląska Gliwice*) za plakat **E. Kudlek, J. Bohdziewicz, M. Dudziak**: Influence of water matrix on the retention of selected pharmaceutical compounds by high-pressure membrane filtration; II nagrodę **mgr inż. Paulina Rdzanek** (*Politechnika Łódzka, Łódź*) za plakat **P. Rdzanek, J. Marszałek, W. Kamiński**: The butanol-ethanol-acetone-water recovery by pervaporation using commercial membranes oraz III nagrodę **mgr inż. Urszula Wydro** (*Politechnika Białostocka, Białystok*) za plakat **U. Wydro, E. Wołejko, B. Pawluśkiewicz, T. Łoboda**: The influence of fertilization with sewage sludge on growth and grasses biodiversity in urban areas.

W sobotę została zorganizowana wycieczka do Muzeum w Złatych Horach.

Na zakończenie konferencji prof. prof. Maria i Witold Waclawek podziękowali wszystkim uczestnikom za udział, a szczególnie osobom, które wygłaszały referaty oraz przewodniczyły obradom. Słowa gorących podziękowań zostały także skierowane do członków Komitetu Organizacyjnego konferencji za duży, wielomiesięczny wkład ich pracy.

Wszyscy uczestnicy konferencji zostali zaproszeni do publikacji swoich prac. Organizatorzy zapewnili, że artykuły z wystąpień konferencyjnych będą sukcesywnie publikowane w *Ecological Chemistry and Engineering A i S* lub w półroczniku *Proceedings of ECOpole*.

Organizatorzy konferencji zaprosili wszystkich do udziału w dwudziestej piątej - jubileuszowej konferencji ECOpole, która odbędzie się w październiku 2016 r. w Zakopanem. Zapowiedzieli oni, że aktywni uczestnicy Forum Młodych konferencji ECOpole'16 mogą liczyć na znaczne obniżenie opłaty konferencyjnej.

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego
Konferencji ECOpole'15

INVITATION FOR ECOPOLE'16 CONFERENCE

CHEMICAL SUBSTANCES IN ENVIRONMENT



We have the honour to invite you to take part in the 25th annual Central European Conference ECOpole'16, which will be held in 5-8 October 2016 (Wednesday-Saturday) in Hotel Antalowka in Zakopane, PL.

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

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

The Conference language is English.

Contributions to the Conference will be published as:

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

Additional information one could find on Conference website

ecopole.uni.opole.pl

The deadline for sending the Abstracts is **15th July 2016** and for the papers: **1st October 2016**. The actualized list (and the Abstracts) of the Conference contributions accepted for presentation by the Scientific Board, one can find (starting from **31st July 2016**) on the Conference website.

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

At the Reception Desk each participant will obtain abstracts of the Conference contributions as well as the Conference Programme recorded on electronic media (the Programme will be also published on the ECOpole'16 website).

After the ECOpole'16 Conference **it will be possible to publish electronic version of presented contributions** (oral presentations as well as posters) on this site.

Further information is available from:
Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Chairperson of the Organising Committee
of ECOpole'16 Conference
University of Opole
email: maria.waclawek@o2.pl
and mrajfur@o2.pl
phone +48 77 401 60 42
fax +48 77 401 60 51

Conference series

1. 1992 Monitoring'92 Opole
2. 1993 Monitoring'93 Turawa
3. 1994 Monitoring'94 Pokrzywna
4. 1995 EKO-Opole'95 Turawa
5. 1996 EKO-Opole'96 Kędzierzyn Koźle
6. 1997 EKO-Opole'97 Duszniki Zdrój
7. 1998 CEC ECOpole'98 Kędzierzyn Koźle
8. 1999 CEC ECOpole'99 Duszniki Zdrój
9. 2000 CEC ECOpole 2000 Duszniki Zdrój
10. 2001 CEC ECOpole'01 Duszniki Zdrój
11. 2002 CEC ECOpole'02 Duszniki Zdrój
12. 2003 CEC ECOpole'03 Duszniki Zdrój
13. 2004 CEC ECOpole'04 Duszniki Zdrój
14. 2005 CEC ECOpole'05 Duszniki Zdrój
15. 2006 CEC ECOpole'06 Duszniki Zdrój
16. 2007 CEC ECOpole'07 Duszniki Zdrój
17. 2008 CEC ECOpole'08 Piechowice
18. 2009 CEC ECOpole'09 Piechowice
19. 2010 CEC ECOpole'10 Piechowice
20. 2011 CEC ECOpole'11 Zakopane
21. 2012 CEC ECOpole'12 Zakopane
22. 2013 CEC ECOpole'13 Jarnóltówek
23. 2014 CEC ECOpole'14 Jarnóltówek
24. 2015 CEC ECOpole'15 Jarnóltówek

**ZAPRASZAMY
DO UDZIAŁU W ŚRODKOWOEUROPEJSKIEJ KONFERENCJI**



**SUBSTANCJE CHEMICZNE W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM
w dniach 5-8 X 2016 w hotelu Antałówka w Zakopanem**

Będzie to **dwudziesta piąta z rzędu** konferencja poświęcona badaniom podstawowym oraz działaniom praktycznym dotycząca różnych aspektów ochrony środowiska przyrodniczego. Doroczne konferencje ECOpole mają charakter międzynarodowy i za takie są uznane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Obrady konferencji ECOpole'16 będą zgrupowane w czterech Sekcjach:

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

Materiały konferencyjne będą opublikowane w postaci:

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

Termin nadsyłania angielskiego i polskiego streszczenia o objętości 0,5-1,0 strony (wersja cyfrowa) planowanych wystąpień upływa w dniu 15 lipca 2016 r., a artykułów - 1 października 2016 r. Lista prac zakwalifikowanych przez Radę Naukową konferencji do prezentacji będzie sukcesywnie publikowana od 31 lipca 2016 r. na tej stronie. Aby praca (dotyczy to także streszczenia, które powinno mieć tytuł w językach polskim i angielskim, słowa kluczowe w obydwu językach) przedstawiona w czasie konferencji mogła być opublikowana, jej tekst winien być przygotowany zgodnie z wymaganiami stawianymi artykułom drukowanym w czasopismach *Ecological Chemistry and Engineering* ser. A oraz S, które są dostępne w wielu bibliotekach naukowych w Polsce i zagranicą. Zalecenia te są również umieszczone na stronie internetowej Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej

tchie.uni.opole.pl

Wszystkie nadsyłane prace podlegają zwykłej procedurze recenzyjnej.

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

ecopole.uni.opole.pl

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

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego
Konferencji ECOpole'16

Wszelkie uwagi i zapytania można kierować na adres:
maria.waclawek@o2.pl lub mrjfur@o2.pl
tel. 77 401 60 42 lub fax 77 401 60 51

GUIDE FOR AUTHORS ON SUBMISSION OF MANUSCRIPTS

A digital version of the Manuscript addressed:

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

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

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

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

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

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

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

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

Generally, a standard scientific paper is divided into:

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

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

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

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

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

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

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

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

References cited chronologically should follow the examples given below:

- [1] Lowe DF, Oubre CL, Ward CH. Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation. A Technology Practices Manual. Boca Raton: Lewis Publishers; 1999.
- [2] Fasino CR, Carino M, Bombelli F. Oxidant profile of soy standardized extract. In: Rubin R, Stryger CS, editors. Joint Meeting 2001 - Book Abstracts 2001 Year of Natural Products Research. New York: Harper and Row; 2001.
- [3] Wosiński S. Effect of composition and processing conditions of ceramic and polymer composites on the electric field shielding ability [PhD Thesis]. Poznań: Poznan University of Technology; 2010.
- [4] Trapido M, Kulik N, Veressinina Y, Munter R. Water Sci Technol. 2009;60:1795-1801. DOI: 10.2166/wst.2009.585.
- [5] Cañizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo MA, Sáez C. Chemosphere. 2007;67:832-838. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.064.
- [6] Hakala M, Nygård K, Manninen S, Huitari S, Buslaps T, Nilsson A, et al. J Chem Phys. 2006;125:084504-1-7. DOI: 10.1063/1.2273627.
- [7] Kowalski A. Statistical calibration of model solution of analytes. Chem Didact Ecol Metrol. Forthcoming 2016.

Please remember that every sign in the references counts.

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

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

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

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

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

ZALECENIA DOTYCZĄCE PRZYGOTOWANIA MANUSKRYPTÓW

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Literaturę prosimy zamieszczać wg poniższych przykładów:

- [1] Lowe DF, Oubre CL, Ward CH. Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation. A Technology Practices Manual. Boca Raton: Lewis Publishers; 1999.
- [2] Fasino CR, Carino M, Bombelli F. Oxidant profile of soy standardized extract. In: Rubin R, Stryger CS, editors. Joint Meeting 2001 - Book Abstracts 2001 Year of Natural Products Research. New York: Harper and Row; 2001.
- [3] Wosiński S. Effect of composition and processing conditions of ceramic and polymer composites on the electric field shielding ability [PhD Thesis]. Poznań: Poznan University of Technology; 2010.
- [4] Trapido M, Kulik N, Veressinina Y, Munter R. Water Sci Technol. 2009;60:1795-1801. DOI: 10.2166/wst.2009.585.
- [5] Cañizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo MA, Sáez C. Chemosphere. 2007;67:832-838. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.064.
- [6] Hakala M, Nygård K, Manninen S, Huitari S, Buslaps T, Nilsson A, et al. J Chem Phys. 2006;125:084504-1-7. DOI: 10.1063/1.2273627.
- [7] Kowalski A. Statistical calibration of model solution of analytes. Chem Didact Ecol Metrol. Forthcoming 2016.

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

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

ACKNOWLEDGEMENT OF REVIEWERS

PODZIĘKOWANIA DLA RECENZENTÓW

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

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

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

Editorial Board

PRZYGOTOWANIE DO DRUKU

Zdzisława Tasarz

Lucyna Żyła

SKŁAD KOMPUTEROWY

Aleksander Zaremba

PROJEKT OKŁADKI

Marcin Smuda

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