

Artykuły

Papers

Elżbieta BEZAK-MAZUR¹ i Renata STOŃSKA¹

SPECJACJA FOSFORU W OSADACH NADMIERNYCH Z WYBRANYCH OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW

SPECIATION OF PHOSPHORUS FROM EXCESS SLUDGE FROM SELECTED WASTEWATER TREATMENT PLANT

Abstrakt: Celem pracy było scharakteryzowanie osadów nadmiernych pochodzących z różnych typów oczyszczalni ścieków komunalnych pod względem występowania form specjacyjnych fosforu. Przeprowadzono wstępną analizę specjacyjną z wykorzystaniem ekstrakcji sekwencyjnej według Goltermana. Polega ona na wykorzystaniu odczynników chelatowych (Ca-EDTA i Na-EDTA) oraz roztworów NaOH i H₂SO₄. Pomiar ilości fosforu odbył się metodą spektrofotometryczną zgodnie z obowiązującymi normami. Wykorzystując powyższą metodę, zbadano ilości poszczególnych frakcji fosforu w osadach ściekowych oraz stężenie fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych i surowych. Według Goltermana, formą specjacyjną o największej dostępności dla organizmów żywych jest fosfor zaadsorbowany na powierzchni cząstek osadów, czyli tak zwany fosfor mobilny. Wstępne wyniki wskazują, iż znaczny udział fosforu mobilnego w osadach ściekowych występował w tych oczyszczalniach, gdzie stosowano zintegrowane metody oczyszczania ścieków (oczyszczalnie mechaniczno-biologiczno-chemiczne). Uzyskane wyniki upoważniają do stwierdzenia, że w zależności od warunków fizyczno-chemicznych występujących w poszczególnych typach oczyszczalni ścieków osady nadmierne charakteryzują się różnymi udziałami formy specjacyjnej fosforu mobilnego, co może wpływać na odzyskiwanie tego pierwiastka z osadów ściekowych.

Słowa kluczowe: fosfor mobilny, osady ściekowe, specjacja

Wzrost standardów życia, wymagań prawnych stawianych oczyszczalniom ścieków oraz edukacja proekologiczna ludności powodują, iż zwiększa się ilość ścieków oczyszczonych oraz zmniejsza się ilość ścieków nieoczyszczonych wprowadzonych do środowiska [1]. Tendencja ta jest korzystna w aspekcie omawianej gospodarki wodno-ściekowej. Jednak wraz powstawaniem nowych, wysokosprawnych technologii oczyszczania ścieków zwiększa się ilość osadów ściekowych. Osady ściekowe jako odpady wytwarzane podczas procesu oczyszczania ścieków są źródłem wielu makroelementów. Zawartość azotu w osadzie czynnym waha od 2,5-4,0% s.m., fosforu (P₂O₅) 2,2-4,7% s.m., potasu (K₂O) 0,2-0,4% s.m., wapnia (CaO) 2-5% s.m., magnezu (MgO) 0,5-1% s.m. Komunalne osady ściekowe zawierają zatem duże ilości (z wyjątkiem potasu) składników pokarmowych niezbędnych dla roślin [2]. Osad ściekowy należy zatem spostrzegać jako bogaty w biogeny surowiec wtórny do produkcji bionawozów [3]. Stosowanie osadu na cele przyrodnicze jest bardzo korzystne ze względu na możliwość łatwego i taniego sposobu użyźniania gleby. Osad ściekowy ze względu na duże wartości próchnicze może być również zastosowany do remediacji gleb zdegradowanych [4]. Fosfor zawarty w osadach ściekowych jest kluczowym makroelementem koniecznym do prawidłowego funkcjonowania każdej komórki. Jest on przede wszystkim składnikiem kwasów nukleinowych oraz wysokoenergetycznego wiązania zawartego w cząsteczce

¹ Katedra Technologii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Politechnika Świętokrzyska, al. 1000-lecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 342 43 72, email: bezak-mazur@go2.pl, r.szustak@poczta.onet.pl

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

adenozynotrifosforanu (ATP), który jest podstawowym źródłem energii wszystkich reakcji biochemicznych zachodzących w organizmie żywym [5]. Ze względu na duże znaczenie tego pierwiastka dla środowiska należy zwrócić uwagę na formy jego występowania w osadach ściekowych [6]. Znajomość występowania form fosforu w osadach ściekowych ważna jest dla zrozumienia biodostępności i mobilności tego pierwiastka w glebie [7, 8].

Udział fosforu dostępnego dla roślin można określić za pomocą analizy specjacyjnej. Analiza ta opiera się na procedurach, które umożliwiają identyfikację form danego pierwiastka oraz ich ilościowe oznaczenie w badanym obiekcie [9]. W literaturze znanych jest kilka metod specjacji fosforu, w których wykorzystuje się ekstrakcję sekwencyjną. Ekstrakcja sekwencyjna (wieloetapowa) pozwala na wyodrębnienie różnych frakcji pierwiastka poprzez oddzielenie analitu od matrycy, kolejno roztworząc fazy mineralne i organiczne, a tym samym kolejno uwalniając analizowany pierwiastek. Poprzez zastosowanie analizy sekwencyjnej można symulować wpływ przebiegu naturalnych zjawisk przyrodniczych czy też procesów technologicznych na zmiany mobilności pierwiastka w próbach środowiskowych [10]. Jedną z procedur analizy sekwencyjnej jest metoda Goltermana, która pierwotnie używana była do analizy specjacyjnej pierwiastków w glebach oraz osadach dennych [11, 12], a w ostatnich latach stosowana była również do analizy osadów ściekowych [13, 14]. Metoda ta polega na wykorzystaniu w analizie odczynników chelatowych (Na-EDTA i Ca-EDTA) oraz roztworów kwasu siarkowego i wodorotlenku sodu. Zastosowanie odczynników chelatowych pozwoliło skrócić czas analizy sekwencyjnej oraz zapobiegło zmianom pH, a tym samym hydrolizie i rozpuszczeniu fosforanów. Taka kombinacja ekstrahentów pozwoliła wyizolować formy nieorganiczne fosforu (wyodrębnione za pomocą odczynników chelatowych) oraz formy organiczne (wyodrębnione za pomocą roztworów NaOH i H_2SO_4). Twórca omawianej metody wyszczególnił, iż formą specjacyjną o największej dostępności biologicznej jest fosfor zaadsorbowany na powierzchni cząstek osadów, czyli frakcja CaEDTA-P i frakcja NaEDTA-P [12, 15].

Tabela 1

Frakcje fosforu i ich oznaczenie wg metody Goltermana [11, 12, 15]

Table 1

Phosphorus fractions and their designations, according to Golterman method [11, 12, 15]

Etap	Rodzaj ekstrahenta i warunki ekstrakcji	Frakcja
1	0,05 M Ca-EDTA, 4 h	Ca-EDTA-P Fosfor zasocjowany z tlenkami i hydroksytlenkami żelaza, glinu i manganu
2	0,1 M Na-EDTA, 18 h	Na-EDTA-P Fosfor zasocjowany z węglanami
3	0,5 M H_2SO_4 , 2 h	H_2SO_4 -P Fosfor występujący w rozpuszczalnych połączeniach z materią organiczną
4	2 M NaOH, 2 h	NaOH-P Fosfor pozostały, w tym związany z glinokrzemianami oraz zawarty w materii organicznej w postaci połączeń nieulegających działaniu kwasu siarkowego w etapie 3

Szacuje się, iż zawartość fosforu nieorganicznego waha się od 15 do 80% P_{og} w osadach [16]. Według innych autorów, zawartość fosforu nieorganicznego w osadach ściekowych jest znacznie wyższa niż zawartość fosforu organicznego [6]. Naszym zadaniem jest określenie, jak zmienia się ilościowy profil form specyjalnych fosforu (w szczególności form biodostępnych) w osadach ściekowych w zależności od prowadzonej metody oczyszczania ścieków.

Usuwanie fosforu w oczyszczalniach ścieków odbywa się za pomocą procesów fizycznych, biologicznych oraz chemicznych. W nowoczesnych oczyszczalniach ścieków stosuje się zintegrowane metody oczyszczania ścieków [14]. Metoda biologiczna polega głównie na wykorzystaniu w procesach biochemicznych zdolności niektórych bakterii (np. z rodzaju *Acinetobacter*, *Pseudomonas*) do wzmożonego akumulowania fosforu w formie polifosforanów [17, 18]. Stosuje się wówczas na przemian warunki beztlenowe i tlenowe, aby wyselekcjonować i umożliwić rozwój tych specyficznych kultur bakterii [16, 19]. Mikroorganizmy żyjące w osadzie czynnym wytwarzają enzymy katalizujące reakcje mineralizacji wielocząsteczkowych związków organicznych do końcowych prostszych nieorganicznych produktów, tj. PO_4 , SO_2 , CO_2 , H_2O , NO_3 . Końcowe produkty są w części wykorzystywane przez mikroorganizmy do prawidłowego ich funkcjonowania [20].

Metody chemiczne polegają natomiast na strącaniu fosforanów za pomocą odczynników strącających, tj. jonów żelaza, glinu czy też wapnia [21]. Defosfatacja ścieków powoduje zatem przechodzenie części fosforu w postaci polifosforanów wewnątrzkomórkowych (biologiczne oczyszczanie) czy też w postaci trudno rozpuszczalnych soli (chemiczne oczyszczanie) do osadów ściekowych [12].

Materiał i metody badań

Badania przeprowadzono w latach 2011-2012 w okresie wiosenno-letnim na ściekach (surowych i oczyszczonych) oraz na osadzie nadmiernym pochodzącym z trzech oczyszczalni ścieków w:

1. A - gdzie stosuje się oczyszczanie mechaniczno-biologiczne. Biologiczne oczyszczanie oparte jest na metodzie trójfazowego osadu czynnego (z wydzielonymi strefami: beztlenową, niedotlenioną i tlenową).
2. B - gdzie stosuje się oczyszczanie mechaniczno-biologiczno-chemiczne. Zastosowana technologia stanowi połączenie metody trójfazowego osadu czynnego i metody zawirowalnego złoża biologicznego. Proces biologicznego usuwania fosforu wspomagany jest procesem chemicznego strącania koagulantem PIX.
3. C - gdzie stosuje się oczyszczanie mechaniczno-biologiczno-chemiczne. Proces biologicznego oczyszczania ścieków stanowi metoda trójfazowego osadu czynnego, natomiast chemiczne oczyszczanie przeprowadza się za pomocą czynnika strącającego, jakim jest wapno.

W pobranych próbkach osadu nadmiernego oznaczano zawartość poszczególnych frakcji fosforu, wykorzystując schemat frakcjonowania zaproponowany przez Goltermana [15, 22]. Pierwszy etap stanowiła ekstrakcja roztworem $Ca-EDTA$ przez 4 godziny. W drugim etapie próbki ekstrahowano 18 godzin roztworem $Na-EDTA$. Następnym krokiem była ekstrakcja próbek przez 2 godziny roztworem H_2SO_4 . Ostatni etap trwał również 2 godziny i do ekstrakcji użyto roztworu $NaOH$. Po każdym etapie ekstrakcji

próbki sączono, a pozostały po przesączeniu osad traktowano następnym w kolejności odczynnikiem ekstrakcyjnym. W uzyskanym przesączu oznaczano stężenie ortofosforanów oraz fosforu ogólnego. Oznaczenie fosforu w ściekach oraz w otrzymanych ekstraktach z osadów ściekowych wykonywano metodą spektrofotometryczną, wykorzystując spektrofotometr UV-VIS MARCEL MEDIA. Pomiary te odbyły się zgodnie z procedurą oznaczania ortofosforanów z wykorzystaniem błękitu fosforanowo-molibdenowego oraz oznaczania fosforu ogólnego po uprzednim utlenianiu próbki nadtlenodisiarczaniem(VI) potasu [23].

Wyniki i ich omówienie

Otrzymane wyniki stężeń fosforu w ściekach oczyszczonych i surowych pozwalają stwierdzić, iż największy stopień redukcji tego pierwiastka spośród wybranych obiektów występuje w oczyszczalni ścieków *B*. Procent redukcji fosforu ogólnego w ściekach wynosił w tym obiekcie 89%, a ortofosforanów 98%. W przypadku oczyszczalni *C* i *A* procent redukcji fosforu ogólnego w ściekach wynosił kolejno 88 i 86%, natomiast procent redukcji ortofosforanów - 86 i 85%. Powyższe wyniki przedstawiające stopień redukcji fosforu można powiązać z wydajnością procesów panujących w danej oczyszczalni ścieków. Można wysnuć wniosek, iż im bardziej rozbudowana kombinacja metod oczyszczania ścieków, tym procent redukcji fosforu w ściekach jest większy.

Uzyskane wyniki specjacji przeprowadzonej na próbkach osadów nadmiernych pochodzących z trzech oczyszczalni wskazują na dominację frakcji zawierającej fosfor mobilny i biologicznie dostępny, czyli frakcji uzyskanej po ekstrakcji odczynnikami chelatowymi w stosunku do frakcji zawierających fosfor organiczny.

Łączny udział tych frakcji (Ca-EDTA-P i Na-EDTA-P) w przypadku fosforu ogólnego wynosił dla oczyszczalni ścieków *C* 60%, *B* 59% oraz *A* 55%. Analiza sekwencyjna wykazała znaczne różnice w udziale jednej z frakcji mobilnych w zależności od pochodzenia próbki osadu nadmiernego. W próbce osadu pobranego w oczyszczalni ścieków *C* udział Na-EDTA-P w stosunku do trzech pozostałych frakcji w przypadku fosforu ogólnego wynosił 48%, w oczyszczalni ścieków *B* - 39%, w oczyszczalni *A* - 26%. Znaczny udział frakcji Na-EDTA w przypadku osadu pochodzącego z oczyszczalni ścieków *C* można powiązać z używanym w niej czynnikiem strącającym - wapnem.

Wnioski

W pracy przedstawiono wyniki wstępnych badań dotyczących udziału poszczególnych frakcji fosforu w osadzie nadmiernym pochodzącym z różnych typów oczyszczalni ścieków w okresie wiosenno-letnim. Wyniki tych badań upoważniają do następujących wniosków:

- im bardziej rozbudowana kombinacja metod oczyszczania ścieków, tym procent redukcji fosforu w ściekach jest większy;
- w przebadanych osadach nadmiernych dominującymi formami występowania fosforu były formy mobilne i biologicznie dostępne, czyli frakcje Ca-EDTA i Na-EDTA;
- w zależności od występujących warunków technologicznych przebadane osady nadmierne charakteryzują się odmiennymi udziałami form specjacyjnych fosforu. Osady pochodzące z oczyszczalni mechaniczno-biologiczno-chemicznych

wykazywały większy udział frakcji mobilnej fosforu w stosunku do udziału tej frakcji fosforu w osadzie pochodzącym z oczyszczalni mechaniczno-biologicznej.

Znajomość ilościowych udziałów frakcji fosforu mobilnego w osadzie nadmiernym w zależności od typu prowadzonej technologii oczyszczania ścieków jest istotna w przypadku zastosowania danego osadu ściekowego na cele przyrodnicze.

Podziękowania

Badania przedstawione w tym artykule zostały przeprowadzone z wykorzystaniem spektrofotometru UV-VIS Lambda 25 firmy Perkin Elmer, który został zakupiony w ramach projektu MOLAB nr. POIG 02.02.00-26-023 / 08-00.

Literatura

- [1] Wałęga A, Chmielowski K, Satora S. Stan gospodarki wodno-ściekowej w Polsce w aspekcie wdrażania Ramowej Dyrektywy Wodnej [Water and wastewater management condition in Poland regarding Water Framework Directive implementation]. *Infrastrukt Ekol Terenów Wiejskich*. 2009;4:57-72.
- [2] Bień J, Bień B. *Inż Ekol*. 2015;45:36-43. DOI: 10.12912/23920629/60592.
- [3] Singh R, Agrawal M. *Waste Manage*. 2008;28:2:347-358. DOI: 10.1016/j.wasman.2006.12.010.
- [4] Lu Q, L, He Z, Stoffella PJ. *Appl Environ Soil Sci*. 2002;1-12. DOI: 10.1155/2012/201462.
- [5] Schachtman DP, Reid RJ, Ayling SM. *Plant Physiol*. 1998;116:447-453. DOI: 10.1104/pp.116.2.447.
- [6] Szewczyk M. Osady ściekowe jako substytut w odtwarzaniu gleby w procesie rekultywacji gruntów po górnictwie odkrywkowym wapieni. [Sewage sludge as a substitute in restoring of soil in the process of reclamation of areas after opencast limestone mining]. *Inż Ochr Środ*. 2014;2(17):307-314. https://is.pcz.pl/static/pdf/2014/zeszyt2/12_2-17_2014_Szewczyk_pop.pdf.
- [7] González Medeiros J, Pérez Cid B, Fernández Gómez E. *Anal Bioanal Chem*. 2005;381(4):873-878. DOI: 10.1007/s00216-004-2989-z.
- [8] Scherer H, Sharma S. *Biol Fertil Soils*. 2002;35:6:414-419. DOI: 10.1007/s00374-002-0488-y.
- [9] Bezak-Mazur E, Mazur A, Stoińska R. *Environ Prot Eng*. 2014;40(3):161-17. DOI: 10.5277/epe140313.
- [10] Gawdzik A, Gawdzik J, Gawdzik B, Gawdzik A. *Ecol Chem Eng S*. 2015;22:637-644. DOI: 10.1515/eces-2015-0038.
- [11] Golterman HL. *Hydrobiologia*. 1996;335:1:87-95. DOI: 10.1007/BF00013687.
- [12] Pardo P, Lopez-Sanchez JF, Rauret JF. *Anal Chim Acta*. 1998;376:183-195. DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00532-7.
- [13] Bezak-Mazur E, Stoińska R. *Ecol Chem Eng A*. 2013;20:503-514. DOI: 10.2428/ceea.2013.20(04)047.
- [14] Insel G, Güder B, Güneş G, Ubay Cokgor E. *Water Sci Technol*. 2012;66:328-35. DOI: 10.2166/wst.2012.176.
- [15] Bezak-Mazur E, Mazur A. Specjacja fosforu w osadach ściekowych powstających w technologii EvU-Perl. [Phosphorus speciation in sewage sludge produced with application of the EvU-Perl]. *Ochr Środ Zasob Natur*. 2011;49:382-388. http://www.ios.edu.pl/pol/pliki/nr49/nr49_40.pdf.
- [16] Linda L, Gregory R, Aaron M, Philip L. *Antonie van Leeuwenhoek*. 2002;81:681-691. DOI: 10.1023/A:1020538429009.
- [17] Clark T, Stephenson T, Pearce P. *Water Res*. 1987;31(10):2557-2563. DOI: 10.1016/S0043-1354(97)00091-2.
- [18] Machnicka A, Grübel K, Suschka J. Comparison of phosphorus accumulation by Filamentous bacteria and *Acinetobacter calcoaceticus*. *Ecol Chem Eng S*. 2009;16(1):29-39. [http://tchie.uni.opole.pl/freeECE/S_16_1/MachnickaGrubel_16\(S1\).pdf](http://tchie.uni.opole.pl/freeECE/S_16_1/MachnickaGrubel_16(S1).pdf).
- [19] Xiongliu Z, Peide S, Jingyi H, Yingqi S, Zhirong H, Haiqing F, et al. *Process Biochem*. 2014;49:2207-2213. DOI: 10.1016/j.procbio.2014.10.008.
- [20] Kocwa-Haluch R, Woźniakiewicz T. Analiza mikroskopowa osadu czynnego i jej rola w kontroli procesu technologicznego oczyszczania ścieków. [Microscopic analysis of activated sludge and its role in control of technological process of wastewater treatment]. *Czas Techn Środ*. 2011;141-162. https://suw.biblos.pk.edu.pl/resources/i4/i9/i0/i8/r4908/KocwaHaluchR_AnalizaMikroskopowa.pdf.
- [21] Maurer M, Boller M. *Water Sci Technol*. 1999;39:147-163. DOI: 10.1016/S02731223(98)00784-7.

- [22] Pettersson K, Bostriim B, Jacobsen O. *Hydrobiologia*. 1988;170:91-101. DOI: 10.1007/BF00024900.
- [23] Oznaczanie fosforu. Metoda spektrofotometryczna z molibdenianem amonu. PN-EN ISO 6878:2004. [The determination of phosphorus. Spectrophotometric method with ammonium molybdate. BS EN ISO 6878:2004]. http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=36917.

SPECIATION OF PHOSPHORUS FROM WASTEWATER SEDIMENTS FROM SELECTED WASTEWATER TREATMENT PLANT

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

Abstract: The aim of this work was to characterize wastewater sediments of various types of wastewater treatment plants in terms of the occurrence of forms of phosphorus speciation. The preliminary analysis of speciation using sequential extraction by Golterman was made. It consists in using chelating reagents (Ca-EDTA and Na-EDTA) as well as NaOH and H₂SO₄ solutions. The quantitative measurement of phosphorus was carried out using spectrophotometric method according to binding rules. The number of individual fractions of phosphorus in wastewater sediments and the concentration of total phosphorus in treated and raw wastewater were examined. According to Golterman the phosphorus absorbed on the surface of sludge particles, so called mobile phosphorus, is a speciation form that is the most easily accessible for organisms. Preliminary results show that the significant participation of mobile phosphorus in wastewater sediments appeared in these wastewater treatment plants, where integrated methods of the wastewater treatment were applied (wastewater treatment plants mechanical-biological-chemical). The results obtained allow to conclude that, depending on the physico-chemical conditions in the various types of wastewater treatment plants, excess sludge shares have different forms of mobile phosphorus speciation, which may affect the recovery of this element from wastewater sediments.

Keywords: mobile phosphorous, wastewater sediments, speciation

Tomasz CIESIELCZUK¹, Czesława ROSIK-DULEWSKA², Joanna POLUSZYŃSKA³
i Kacper POLIS¹

NATURALNE SPOIWA KOSTEK NAWOZOWYCH JAKO ELEMENT ZRÓWNOWAŻONEJ UPRAWY ROŚLIN

NATURAL ADHESIVES OF FERTILIZER CUBES AS AN ELEMENT OF SUSTAINABLE PLANT CULTIVATION

Abstrakt: Zrównoważona uprawa roślin, stawiająca nowe wymagania praktyce rolniczej, dąży do ograniczania wykorzystania nawozów mineralnych na rzecz długo działających nawozów organicznych. W szczególności cenne są te nawozy, które powstają w obrębie gospodarstwa z uwagi na ich wysoką jakość oraz brak kosztów związanych z zakupem i transportem. Zwłaszcza materia organiczna zawarta w odpadach przemysłu spożywczego lub powstająca w gospodarstwach domowych, przy braku zanieczyszczeń innymi rodzajami odpadów, może służyć do wytwarzania nawozu, który mógłby być wykorzystywany nawet w organicznej produkcji roślin uprawnych. W pracy przedstawiono wyniki badań wiązania organicznych i mineralnych komponentów nawozów wytwarzanych w postaci tabletek. Jako naturalne spoiwa testowe, mające utrzymywać nawóz w pożądanej formie, a także wydłużać czas uwalniania składników pokarmowych dla roślin, zastosowano kolagen, skrobię ryżową oraz żelatynę spożywczą. Test wymywalności przeprowadzono zgodnie z normą PN-Z-15009. Uzyskane wyniki wskazują na zróżnicowanie wymywania biogenów oraz materii organicznej z tabletek w zależności od zastosowanego spoiwa. Zanotowano silną inhibicję emisji składników w przypadku zastosowanego spoiwa kolagenowego i żelatynowego w porównaniu do słabszych właściwości wiążących stwierdzonych w przypadku kostek ze skrobią.

Słowa kluczowe: spoiwa, nawozy tabletkowane, wymywanie, zrównoważone rolnictwo

Wstęp

Celem nawożenia gleby jest dostarczenie składników pokarmowych niezbędnych roślinom do prawidłowego rozwoju, wydania optymalnego plonu oraz poprawienia zarówno właściwości biologicznych, chemicznych, jak i fizycznych gleby w zakresie pożądanym dla roślin. Niedobór składników pokarmowych w glebie może powodować straty w plonie. Przenawożenie gleby może być także przyczyną zmniejszenia plonu, spadku jego jakości, wzrostu kosztów produkcji i zanieczyszczenia środowiska [1]. W Polsce rocznie zużywa się ponad 133 kg nawozów mineralnych na hektar, jednak najbardziej istotne z punktu widzenia żywności gleby jest nawożenie organiczne [2].

Dzięki temu, że nawozy organiczne, uwalniając w sposób stopniowy składniki pokarmowe do rozтворu glebowego, stają się cennym źródłem materii organicznej oraz biogenów dla upraw roślinnych oraz poprawiają strukturę samej gleby. Jako nawozy organiczne główne zastosowanie znajdują: obornik, gnojowica, nawozy zielone, odpady pofermentacyjne z biogazowni oraz komposty (w tym także wermikomposty) [3]. Odpady

¹ Samodzielna Katedra Ochrony Powierzchni Ziemi, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 22, 45-052 Opole, tel. 77 401 60 20, email: tciesielczuk@uni.opole.pl

² Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska, Polska Akademia Nauk, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze, tel. 32 271 70 40, email: cheslaw.rosik-dulewska@ipis.zabrze.pl

³ Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, ul. Oświęcimska 21, 45-641 Opole, tel. 77 745 32 01, email: j.poluszynska@icimb.pl

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

ulegające biodegradacji mogą być wykorzystywane w formie nieprzetworzonej jedynie w wyjątkowych przypadkach, jednak zwykle muszą być kierowane do kompostowania lub fermentacji metanowej [4]. Odpady organiczne po procesie kompostowania mogą być z powodzeniem stosowane jako nawóz, jednak wymaga to upływu czasu oraz nakładów pracy przy kompostowaniu, a jakość gotowego produktu (kompostu) może czasem wykluczać go z zastosowania nawozowego [5].

Odpadem, który może być zastosowany niemal bez obróbki, jest materiał pozostający po procesie parzenia kawy, czyli tzw. „fusy”. Jest to odpad powstający w każdym gospodarstwie domowym i w przeważającej części wyrzucany wraz z innymi odpadami biodegradowalnymi, zmieszanymi lub nawet kierowany do kanalizacji sanitarnej. Jako dodatek mineralny dostępny w wielu gospodarstwach domowych proponuje się zastosować popiół ze spalania biomasy. Popiół, którego właściwości, jeśli są dobrze poznane, umożliwiają wykorzystanie go do zrównoważonego nawożenia roślin, pod warunkiem zespolenia go z częścią organiczną proponowanego nawozu. Wykorzystanie popiołu umożliwia dostarczenie roślinom potrzebnych pierwiastków w formach przyswajalnych oraz pozwala na odzysk tego kłopotliwego odpadu. Połączenie części mineralnej i organicznej stwarza możliwość nie tylko nawożenia roślin, ale także dostarcza substancji organicznej do gleby, co sprzyja m.in. retencji wody, co jest szczególnie istotne w przypadku gruntów zdegradowanych [6]. Tego rodzaju nawozy po raz pierwszy zaproponowane zostały przez Ciesielczuka i in. [7], jednak materiały opisane w owej pozycji literaturowej były wyposażone w membranę spowalniającą uwalnianie biogenów, co zwiększało prędkość wykonania takiego materiału. Popioły z biomasy pochodzące z energetyki zawodowej były także proponowane jako czynnik stabilizujący osady ściekowe [8]. Powolne uwalnianie biogenów jest kluczem w nawożeniu stosowanym w zrównoważonym rolnictwie oraz ogrodnictwie zawodowym i amatorskim. W szczególności nawozy te mogą być wykorzystywane w uprawach pojemnikowych. Dotyczy to zwłaszcza roślin dużych, kłopotliwych do przesadzania. Zalety takiego powolnego uwalniania biogenów to: oszczędność roboczogodzin przeznaczonych na prace związane z nawożeniem, minimalizowanie strat biogenów wymywanych w głąb profilu glebowego, a co za tym idzie zwiększenie ilości biogenów, które będą pobrane przez rośliny, oraz możliwość zastosowania nawozu w momencie siewu lub sadzenia roślin. Ponadto proponowane nawozy mogą być wykonywane na bieżąco w miarę potrzeby, eliminując konieczność kupowania nawozu oraz gromadzenia go w gospodarstwie, co wymaga dodatkowej powierzchni magazynowej.

Zastosowanie właściwego czynnika wiążącego będzie gwarantowało powolne uwalnianie biogenów do roztworu, jednak spoiwo takie musi być nietoksyczne, tanie oraz powszechnie dostępne. Zrównoważona produkcja roślinna jest niezwykle popularna w Polsce i areał upraw ekologicznych stale wzrasta. W 2010 roku wynosił 308 095 ha, natomiast w 2013 już 492 472 ha, co spowoduje wzrost zainteresowania tanimi nawozami organicznymi i mineralno-organicznymi wysokiej jakości [2].

Podstawy prawne

Prawo polskie definiuje nawozy zapisem Ustawy z dnia 10 lipca 2007 o nawozach i nawożeniu (DzU 147, poz. 1033) [9] jako produkty przeznaczone do dostarczania

roślinom składników pokarmowych lub zwiększenia żyzności gleb albo zwiększania żyzności stawów rybnych, którymi są nawozy mineralne, nawozy naturalne, nawozy organiczne oraz nawozy organiczno-mineralne. Podstawowe parametry (w tym zawartość metali ciężkich) określające jakość nawozów zawarte są w Rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z 21 grudnia 2009 w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [10]. W przypadku nawozów tabletkowanych analizowanych w niniejszej pracy należy brać pod uwagę normy zawartości biogenów oraz zanieczyszczeń dla nawozów organicznych. Definicja biomasy zawarta jest w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 4 listopada 2014 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji [11]. W świetle tego rozporządzenia biomasę stanowi produkt składający się w całości lub części z substancji roślinnych, które pochodzą z rolnictwa, leśnictwa i które są spalane w celu odzyskania zawartej w nich energii. Jako biomasę traktowane są także odpady pochodzące z rolnictwa, leśnictwa, roślinne z przemysłu spożywczego. Zgodnie z tymi przepisami także odpady poekstrakcyjne kawy (OPK) są uznawane jako biomasę. Jednak nawet jeśli analizowany materiał spełnia wszelkie wymagania stawiane nawozom organicznym, nie może być oficjalnie wprowadzony do obrotu bez raportu jednostki certyfikującej.

Materiał i metody

Do badań użyto odpadów poekstrakcyjnych kawy, powstałych po przygotowaniu napoju kawowego (pod ciśnieniem 15 atmosfer), wysuszonych na słońcu oraz dosuszonych do stałej masy w temperaturze 105°C. Jako dodatek mineralny zastosowano popiół powstały po spaleniu biomasy drewna dębowego. Drewno dębowe w postaci zrębków spalane było wraz z korą. W celu uzyskania popiołu biomasę tę spalano w temperaturze 600°C przez 3 godziny w piecu muflowym, a następnie dopalano w tej temperaturze przez 1 godzinę [12]. Tak powstały popiół (P) przesiano przez sito o średnicy oczek 2 mm, a następnie suszono do stałej masy. Mieszaninę odpadów poekstrakcyjnych i popiołu wykonano w dużej ilości, a następnie z tak ujednoliconej masy pobierano odważki do zastosowania z poszczególnymi spoiwami. Jako środków wiążących użyto: skrobi ryżowej (R), kolagenu (C) oraz żelatyny spożywczej (G). Wszystkie zastosowane składniki są dostępne w handlu. Roztwór wiążący skrobi ryżowej otrzymano z pozostałości po gotowaniu 100 g ryżu w 500 cm³ wody destylowanej. Roztwór kolagenu otrzymano z dostępnego w handlu surowca w postaci perełek poprzez zmieszanie z wodą destylowaną w stosunku objętościowym 1 : 20, a następnie podgrzanie do temperatury 70°C. Roztwór wiążący żelatyny wykonywano poprzez namoczenie odważki żelatyny (5 g) w zimnej wodzie dejonizowanej, a następnie tak uzyskany żel przenoszono do wrzącej wody dejonizowanej i ponownie zagotowywano. Ostatecznie objętość roztworu wiążącego wynosiła 100 cm³, przez co otrzymano roztwór 2,6 razy bardziej stężony od typowego roztworu żelatyny do przygotowywania potraw.

W celu wykonania nawozu tabletkowanego zmieszano wysuszone do stałej masy odpady poekstrakcyjne kawy z popiołem z biomasy w stosunku masowym 9 : 1, a następnie tak powstałą mieszaninę zalano gorącym roztworem wiążącym w ilości 100 cm³/50 g mieszaniny popiołu i odpadów poekstrakcyjnych. Tak powstałą pulpę umieszczono w matrycach o zagłębieniach sześciennych. Matryce umieszczono

w temperaturze 10°C na 24 godziny, a następnie kostki nawozowe zostały usunięte z matrycy i wysuszone w temperaturze pokojowej.

W celu określenia wymywania biogenów z badanych nawozów wykonano wyciąg wodny zgodnie z normą PN-Z-15009 (16 godzin wstrząsania, 4 godziny przerwy, 2 godziny wstrząsania, filtracja). W otrzymanym wyciągu oznaczono odczyn (pH) oraz przewodność elektrolityczną właściwą (PEW) metodami elektrometrycznymi (pH-metr i konduktometr firmy ELMETRON). Zawartość ogólnego węgla organicznego (OWO) oznaczono, wykorzystując detektor NDIR po katalizowanej mineralizacji w temperaturze 850°C. Poziomy stężen jonów nieorganicznych wykonano metodą chromatografii jonowej (IC) za pomocą chromatografu 850 Professional IC AnCat - MCS firmy Metrohm.

Wyniki i dyskusja

Wykonane w identycznych matrycach kostki nawozowe miały zbliżoną masę (tab. 1). Najniższą masę zanotowano dla kostek R, natomiast kostki C oraz G były cięższe o odpowiednio o 4 i 7%. Różnice te wynikają z zastosowanego spoiwa, jednak w praktyce nie mają większego znaczenia.

Masy badanych kostek nawozowych [g] (n = 9)

Tabela 1

Mass of investigated fertilizer's cubes [g] (n = 9)

Table 1

	R	C	G
Średnia	4,64	4,83	4,97
SD	0,18	0,24	0,11
Mediana	4,68	4,84	4,97

W przeprowadzonym teście wymywalności kostki nawozowe R uległy częściowemu rozpadowi już po 60 min od rozpoczęcia testu. Podkreślić należy, iż nie prowadzi się wówczas wytrząsania, a test jest wykonywany w warunkach statycznych. Kostki typu G oraz C nie rozpadły się, a jedynie napęczniały, a drobinki, które odpadły od wytrząsanych kostek, występowały w niewielkiej ilości. Trwałość formy nawozu jest istotna z punktu widzenia dynamiki uwalniania biogenów do roztworu. Zbyt miękkie kostki szybko się rozpadają, a uwolnione biogeny mogą zostać wymyte w głąb profilu. Prowadzi to nie tylko do strat nawozu (a więc obniżenia plonowania lub zdrowotności upraw), ale także stanowi niebezpieczeństwo zanieczyszczenia wód gruntowych. W związku z tym skrobia ryżowa stanowi prawdopodobnie zbyt słaby czynnik wiążący i pomimo iż jest składnikiem dostępnym bezkosztowo, być może jego wykorzystanie może być ograniczone.

Skład otrzymanego wyciągu wodnego w znacznym stopniu zależeć będzie od jakości zastosowanego popiołu i gatunku kawy oraz hydrofilnych właściwości obu tych składników w wykonanym nawozie. Otrzymany roztwór w przypadku każdego typu nawozu był lekko zasadowy, co jest cenne z uwagi na stabilizację odczynu gleby (tab. 2). Uzyskane wartości są wyższe od otrzymanych dla wyciągów z kostek K10, co wskazuje na istotne oddziaływanie membrany półprzepuszczalnej na skład wyciągu wodnego [7]. Lekko zasadowy odczyn testowanych nawozów jest istotny z punktu widzenia tendencji gleb do zakwaszania się unieruchamiania metali ciężkich, a stopień rozpadu kostek nie miał

wpływu na wartość pH eluatu [13]. Istotnym parametrem świadczącym o uwalnianiu biogenów jest przewodność elektrolityczna właściwa (PEW).

Tabela 2

Charakterystyka wyciągu wodnego z badanych tabletek nawozowych ($n = 10$)

Table 2

Characteristic of water extract of investigated fertilizer tablets ($n = 10$)

	R	C	G
Odczyn pH [-]	7,96-8,04	8,09-8,14	8,08-8,13
PEW [mS/cm]	1,928	1,743	1,836
N _{Tot} [mg/dm ³]	181,9	166,3	120,2
NH ₄ ⁺ [mg/dm ³]	4,0	4,1	4,1
NO ₂ ⁻ [mg/dm ³]	2,974	2,878	2,852
NO ₃ ⁻ [mg/dm ³]	9,939	12,82	9,955
PO ₄ ³⁻ [mg/dm ³]	34,94	7,548	5,933
Cl ⁻ [mg/dm ³]	17,29	30,64	27,15
F ⁻ [mg/dm ³]	51,91	39,20	41,15
K ⁺ [mg/dm ³]	1637	1188	1295
Ca ²⁺ [mg/dm ³]	166	103	94
Mg ²⁺ [mg/dm ³]	68	43	39
Na ⁺ [mg/dm ³]	212	320	165
OWO [g/dm ³]	3,54	1,42	1,20

Najwyższa wartość PEW została zanotowana dla kostek R, najniższa dla kostek typu C, co odpowiada stabilności kostek w czasie testu wymywalności. Spodziewano się jednak wyższej przewodności wyciągu z kostek R z uwagi na uwolnienie popiołu zawartego w nawozie do roztworu. Zasolenie gleb spowodowane przedawkowaniem nawozów mineralnych skutkuje słabszym wzrostem i zamieraniem roślin, jednak zanotowane wyniki nie stwarzają takiego zagrożenia [14]. Silny wzrost zasolenia stwierdzono w przypadku testu wymywalności przeprowadzonego dla tabletek nawozowych typu K12 w efekcie zastosowania dodatku siarczanu magnezowego. Zastosowanie zbyt wysokiej dawki takiego nawozu może skutkować szkodliwym zasoleniem gleby, co jest szczególnie istotne w przypadku roślin o niewielkich wymaganiach nawozowych i może powodować zakłócenia w pobieraniu fosforu, magnezu i azotu przez rośliny [7, 15].

Rozpad kostek R spowodował także najwyższe stężenie azotu ogólnego, jednak zanotowana ilość azotu w wyciągach C oraz G także była wysoka. Oznaczany azot występuje niemal wyłącznie w formie organicznej, gdyż popiół zawiera tak niskie ilości tego pierwiastka, że do uzyskania stężenia 100 mg N/dm³ należałoby rozpuścić ponad 390 g popiołu w 1 dm³ wody. Jest to istotne z punktu widzenia upraw trwałych, dla których nawożenie mineralnymi formami azotu można prowadzić jedynie do połowy lipca z uwagi na przygotowanie roślin do sezonu zimowego. Niska zawartość jonów amonowych oraz azotanów w otrzymanym wyciągu jest ważna nie tylko z punktu widzenia zrównoważonego nawożenia, ale także z powodu ryzyka zanieczyszczenia wód podziemnych, szczególnie w przypadku gdy wykorzystywane są one jako wody pitne.

Jony ortofosforanowe, niezwykle istotne z punktu widzenia produktywności roślin, były uwalniane podobnie w przypadku kostek C oraz G, natomiast wyższe stężenia zanotowano dla kostek typu R, co może być wynikiem szybkiego rozpadu kostek

nawozowych i możliwości uwalniania jonów fosforanowych z frakcji organicznej spoiwa skrobiowego. Zrównoważone nawożenie roślin wymaga dostarczania potrzebnych biogenów w sposób równomierny, tak aby system korzeniowy był w stanie wykorzystać maksymalną ilość nawozu, co może być problematyczne w przypadku zastosowania testowanych kostek R na glebach piaszczystych o niewielkim kompleksie sorpcyjnym [16, 17]. Zawartość jonów chlorkowych i fluorkowych w otrzymanych wyciągach jest na tyle niewielka, iż nie stanowi zagrożenia dla upraw oraz wód podziemnych, a jedynie zrównoważone źródło tych mikroelementów.

Zawartość potasu w analizowanych wyciągach jest podobna dla typów G oraz C, a niewielką przewagę w wyciągu otrzymanym z kostek R. Różnice te są niewielkie i korelują ze stopniem rozpadu kostek. Otrzymane wyniki wskazują na zbyt szybkie uwalnianie potasu do roztworu, przez co może być on wymywany w głąb profilu.

Zawartość wapnia oraz magnezu korelowała ze stopniem rozpadu kostek nawozowych - najwyższą ilość tego pierwiastka zanotowano dla wyciągu R, natomiast najniższą w przypadku wyciągu G. Jednak należy zauważyć, iż różnice pomiędzy wyciągami C oraz G są niewielkie - rzędu kilkunastu lub kilkudziesięciu miligramów w zależności od analizowanego jonu.

Zawartość węgla organicznego - pochodzącego zarówno ze spoiwa, jak i SCG - zanotowano w największym stężeniu w wyciągu R, natomiast ponad 2-krotnie mniejszym w przypadku wyciągów z kostek C i G, co odpowiada stopniowi rozpadu kostek, a także zawartości węgla uzyskanej dla kostek K0 [7].

Jednym z istotniejszych czynników, które są brane pod uwagę przy analizie nawozów, w szczególności wytwarzanych w oparciu o odpady organiczne, jest zawartość metali ciężkich [5, 17]. Zapisy Rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu dla nawozów organicznych precyzują maksymalną zawartość niklu, kadmu, chromu, ołowiu i rtęci [10]. Wyniki takich analiz przeprowadzonych dla mieszanek nawozów wykonanych w oparciu o odpady poekstrakcyjne kawy i popiół z biomasy publikowali Ciesielczuk i in. [7], gdzie wykazano niezwykle niskie zawartości niepożądanych pierwiastków. Aby zapewnić wysoką jakość wytwarzanych kostek nawozowych, należy zawsze zwracać uwagę na zawartość metali ciężkich w stosowanym popiele z biomasy, który jest tu głównym donorem tych pierwiastków. Jednakże w przypadku pozyskiwania tego komponentu z własnego gospodarstwa domowego ciągła kontrola zawartości metali nie jest konieczna. Pamiętać należy, iż metale ciężkie (Zn, Cu, Mo, Mn, Fe) są niezbędnym składnikiem (kofaktorem) oksydoreduktaz roślinnych, bez których niemożliwy jest wzrost i rozwój upraw [18].

Z ekonomicznego punktu widzenia spośród testowanych kostek nawozowych najlepszym produktem jest nawóz spajany skrobią ryżową. Jest ona dostępna po przygotowywaniu ryżu do celów spożywczych i zwykle jest usuwana wraz z wrzątkiem, w której jest rozpuszczona jako zbędna. Zastosowanie gorącego roztworu skrobi w procesie wytwarzania kostek nawozowych jest wykorzystaniem energii zużytej na podgrzanie wody. Pozostałe materiały wiążące (C oraz G) nie tylko wymagają inwestycji na ich zakup, ale także wymagają energii dla uzyskania roztworów roboczych, co obniża efektywność ekonomiczną całego procesu. Cena 1 kg żelatyny lub kolagenu pozwalających na wykonanie 10 kg nawozu wynosi odpowiednio 30 i 20 PLN. Zatem cena surowców

potrzebnych do produkcji nawozu generuje produkt w cenie 3 i 2 PLN/kg. Należy oczywiście dodać wartość zużytej energii (np. dosuszanie odpadów poekstrakcyjnych lub podgrzewania wody do wykonania spoiw) oraz robocizny. Nawozy długo działające dostępne w handlu są około 8-12-krotnie droższe od proponowanych tu produktów.

Korzyści z proponowanych kostek nawozowych to przede wszystkim łatwość ich wykonania w warunkach domowych. Składniki do produkcji kostek są tak bezpieczne, że nawóz taki można przygotowywać z dziećmi, uwrażliwiając je tym samym na problematykę właściwego, zrównoważonego odżywiania roślin, które nie tylko ogranicza masę wytwarzanych odpadów biodegradowalnych, ale także nie szkodzi środowisku poprzez unikanie wykorzystywania procesów przemysłu nawozowego oraz transportu. Odpady poekstrakcyjne kawy są dostępne za darmo w każdym gospodarstwie domowym, a dobrej jakości popiół także jest dostępny jako uboczny produkt spalania biomasy w kominku lub kotle centralnego ogrzewania. Gotowy nawóz o spowolnionym uwalnianiu biogenów działa długo, zawiera niewielką ilość metali ciężkich, a także jest tani.

Testowane spoiwa są łatwe w użyciu oraz dostępne dla każdego. Skrobia ryżowa jest zawarta we wrzątku pozostałym po gotowaniu ryżu - jej wykorzystanie jest proste pod warunkiem skoordynowania prac związanych z przygotowaniem posiłków oraz wytwarzania nawozów, które to nawozy nie stanowią zagrożenia zdrowotnego, co umożliwia wykonywanie wszystkich zaplanowanych czynności w kuchni. Żelatyna jest produktem spożywczym, stosowanym szeroko w praktyce kucharskiej. Kolagen jest dostępny na rynku, a jego przygotowanie do użycia jest proste i przypomina przygotowanie żelatyny. Ujemną stroną proponowanych spoiw jest konieczność zakupu kolagenu i żelatyny oraz konieczność schładzania żelatyny, aby nastąpił proces tężenia. Ponadto przygotowanie kolagenu i żelatyny wymaga podgrzania wody, co powoduje zużycie energii pierwotnej. Do zminimalizowania zużycia energii w okresie letnim można wykorzystać pomalowany ma czarno zbiornik wystawiony na działanie promieni słonecznych, gdzie nastąpi wstępne podgrzanie wody. Proponuje się także wykorzystanie energii odpadowej np. w postaci wrzątku pozostałego po przygotowaniu posiłku do sporządzenia kąpieli wodnej w procesie przygotowywania roztworu kolagenu lub żelatyny. Tylko wówczas będzie można uważać wytworzone kostki nawozowe za produkt w pełni odpowiadający wymogom zrównoważonej uprawy roślin.

Wnioski

1. Nawozy tabletkowane o powolnym uwalnianiu biogenów są powszechne zarówno w zawodowej, jak i amatorskiej praktyce ogrodniczej, jednak tego rodzaju produkty są bardzo drogie. Proponowane kostki nawozowe mogą być ekonomiczną i ekologiczną alternatywą dla takich produktów dostępnych obecnie na rynku.
2. W procesie przygotowania proponowanych kostek nawozowych wykorzystywane są głównie odpady poekstrakcyjne kawy oraz popiół z biomasy, które dostępne są bezkosztowo w wielu gospodarstwach domowych. Te dwa składniki połączone spoiwem mogą przyczynić się do poprawy żyzności ziemi ogrodniczej, co jest istotne szczególnie w przypadku prowadzenia produkcji roślinnej w pojemnikach.
3. Najlepszym testowanym spoiwem, które rzeczywiście spowalnia działanie nawozu, jest żelatyna - tani produkt powszechnie dostępny na rynku. Kolagen także spełnia

- zadanie spoiwa regulującego uwalnianie biogenów z proponowanych kostek nawozowych, jednak oba te spoiwa powinny być stosowane z wykorzystaniem energii odpadowej.
4. Najłabszym z testowanych spoiw jest skrobia ryżowa. Jakkolwiek uzyskiwana jest jako odpad po procesie gotowania ryżu, to siła, z jaką wiąże składniki nawozu, jest zbyt mała. Może to prowadzić do rozpadu kostek w czasie transportu lub przechowywania, a także nie można uzyskać wymaganego spowolnienia uwalniania biogenów do roztworu glebowego.
 5. Tanie, wykonywane w warunkach domowych nawozy w postaci kostkowanej zrobione z odpadów poekstrakcyjnych kawy oraz popiołu z biomasy wiązanych kolagenem lub żelatyną, lub nawet skrobią ryżową mogą stanowić dobre rozwiązanie stosowane w zrównoważonym ogrodnictwie lub nawet rolnictwie.

Literatura

- [1] Jankowski K, Jodełka J, Sosnowski J. The influence of nitrogen fertilization applied in different doses on fodder quality of meadow sward. *J Ecol Eng.* 2013;14(3):59-62. DOI: 10.5604/2081139X.1056044.
- [2] Rocznik Statystyczny Rolnictwa 2014. Warszawa: Główny Urząd Statystyczny; 2015; 65. <http://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/roczniki-statystyczne/roczniki-statystyczne/rocznik-statystyczny-rolnictwa-2014,6,8.html>.
- [3] Boruszko D. Badania i ocena wartości nawozowej kompostów i wermikompostów. *Rocz Ochr Środ.* 2011;13:1417-1428. http://ros.edu.pl/images/roczniki/archive/pp_2011_089.pdf.
- [4] Kazimierowicz J. Organic waste used in agricultural biogas plants. *J Ecol Eng.* 2014;15(2):88-92. DOI: 10.12911/22998993.1094983.
- [5] Tognetti C, Mazzarino MJ, Laos F. Improving the quality of municipal organic waste compost. *Biores Technol.* 2007;98:1067-1076. DOI:10.1016/j.biortech.2006.04.025.
- [6] Evanylo G, Sherony C, Spargo J, Starmer D, Brosius M, Haering K. Soil and water environmental effects of fertilizer-, manure-, and compost-based fertility practices in an organic vegetable cropping system. *Agr Ecosyst Environ.* 2008;127:50-58. DOI:10.1016/j.agee.2008.02.014.
- [7] Ciesielczuk T, Rosik-Dulewska C, Wiśniewska E. Possibilities of coffee spent ground use as a slow action organo-mineral fertilizer. *Rocz Ochr Środ.* 2015;17:422-437. http://ros.edu.pl/images/roczniki/2015/026_ROS_V17_R2015.pdf.
- [8] Poluszyńska J. Możliwości zastosowania popiołów z biomasy w gospodarowaniu osadami ściekowymi. *Prace ICIMB* 2013;13:49-59. <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-b597c291-d4da-4a9a-9004-b97facca1142>.
- [9] Ustawa z dnia 10 lipca 2007 o nawozach i nawożeniu (DzU 2007 Nr 147, poz. 1033). <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20071471033>.
- [10] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z 21 grudnia 2009 r. w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (DzU 2009 Nr 224, poz. 1804). <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20092241804+2010%2401%2414&min=1>.
- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 listopada 2014 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji (DzU 2014, poz. 1546). <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20140001546>.
- [12] Xiao R, Chen X, Wang F, Yu G. The physicochemical properties of different biomass ashes at different ashing temperature. *Renew Energy.* 2011;36:244-249. DOI:10.1016/j.renene.2010.06.027.
- [13] Kuziemska B, Kalembasa S. Influence of liming and organic fertilization on yield and content of selected heavy metals in the biomass of orchard grass. *Ecol Chem Eng A.* 2010;17;(4-5):423-430. http://tchie.uni.opole.pl/ece_a/A_17_4-5/ECE_A_17%284-5%29.pdf.
- [14] Mazur Z, Radziemska M, Tomaszewska Z, Świątkowski Ł. Effect of sodium chloride salinization on the seed germination of selected vegetable plants. *Sci Rev Eng Env Sci.* 2013;62:444-453. http://iks_pn.sggw.pl/z62/art9.
- [15] Pączka G, Kostecka J. The influence of vermicompost from kitchen waste on the yield-enhancing characteristics of peas *pisum sativum* l. var. *saccharatum* ser. bajka variety. *J Ecol Eng.* 2013;14;(2):49-53. DOI: 10.5604/2081139X.1043183.

- [16] Wójcik P, Dyśko J, Kaniszewski S, Kowalczyk W, Nowak J. Zrównoważone nawożenie roślin ogrodnich. Skierniewice: Instytut Ogrodnictwa, Skierniewice; 2014. http://iung.pl/dpr/publikacje/Nawozenie_roslin_ogrodnich.pdf.
- [17] Fekri M, Kaveh S. Heavy metal accumulation in soil after application of organic wastes. Arab J Geosci. 2013;6:463-467. DOI: 10.1007/s12517-011-0328-1.
- [18] Szatanik-Kloc A. Wpływ pH i stężenie wybranych metali ciężkich w glebie na ich zawartość w roślinach. Acta Agrophys. 2004;4(1):177-183. <http://www.old.acta-agrophysica.org/pl/polrocznik.html?stan=detail&paper=373&i=20&vol=4&numer=1>.

NATURAL ADHESIVES OF FERTILIZER CUBES AS AN ELEMENT OF SUSTAINABLE PLANT CULTIVATION

¹ Department of Land Protection, University of Opole

² Institute of Environmental Engineering of the Polish Academy of Sciences, Zabrze

³ Institute of Ceramics and Building Materials, Opole

Abstract: Fertilization is one of the most important treatments of modern agriculture. Sustainable plant cultivation that puts new demands for agricultural practice, seeks to minimization of use of mineral fertilizers in the opposite to long-acting organic fertilizers. Especially valuable are those fertilizers which are produced on the farm, due to their high quality and the absence of additional costs associated with the purchase and transport. In particular, we were focused on the organic matter contain in the waste of the food industry or coming from households, no polluted by other types of waste. Such waste can be used to produce fertilizer that could be used even in organic plant cultivation. In this work, the results of studies of binding properties of organic and mineral fertilizer's components manufactured in cubes form have been shown. As natural adhesives, designed to keep the fertilizer in the desired form, and provide nutrients to plants, a collagen, rice starch and gelatine have been used. Leaching test was performed in accordance with PN-Z-15009. Obtained results indicate considerable differences in nutrient and organic matter leaching from the tablets, depending on the binder. There was observed a strong inhibition of the elution of biogens in case of collagen and gelatine binder use. The worst results were obtained for rice starch but even this could be use as fertilizer adhesives in sustainable crop production.

Keywords: adhesives, fertilizer cubes, leaching, sustainable agriculture

Mariusz DUDZIAK¹ i Dominika KOPAŃSKA²

OCENA FITOKSYCZNOŚCI WYBRANYCH GRUNTÓW NASYPOWYCH

PHYTOTOXICOLOGICAL ASSESSMENT OF SELECTED MADE GROUNDS

Abstrakt: Oceniono fitotoksyczność wybranych gruntów nasypowych o przekroczonym standardzie metali ciężkich pochodzących z obszarów województwa śląskiego. Badano zarówno stopień kiełkowania nasion, jak i inhibicję wzrostu korzeni rzeżuchy (*Lepidium sativum*). Oceny dokonano metodą pośrednią, wykorzystując fazę ciekłą po ekstrakcji wodnej badanych próbek stałych. Stwierdzono, że zarówno stopień kiełkowania nasion, jak i inhibicja wzrostu korzeni rzeżuchy zależała od rodzaju analizowanego gruntu nasypowego. Z kolei wrażliwość nasion i korzeni rzeżuchy na badane próbki ekstraktów z gruntów nasypowych była również zróżnicowana. Na obserwowane zależności mogło mieć wpływ zanieczyszczenie próbki przez metale ciężkie. Uzyskane wyniki analiz porównano do wcześniejszych, w których zastosowano test bakteryjny z *Aliivibrio fischeri* (test Microtox®) w celu porównawczej oceny wpływu gruntów nasypowych zawierających żużle pohutnicze na różne organizmy wskaźnikowe.

Słowa kluczowe: grunty nasypowe, fitotoksyczność, metale ciężkie

Wprowadzenie

Grunty nasypowe stanowią antropogeniczną warstwę przypowierzchniową, często dochodzącą do kilku, a w obrębie miast oraz terenów uprzemysłowionych nawet kilkunastu metrów miąższości [1]. Grunty nasypowe występujące na terenie województwa śląskiego w znaczącej liczbie przypadków zawierają mieszankę żużli pohutniczych, gruzu i innych elementów budowlanych wraz z gruntami naturalnymi (głównie piaskami lub glinami przemieszczonymi z innych terenów). To właśnie ten rodzaj nasypów (zawierających żużle po hutnictwie cynku i ołowiu) wykazuje w składzie chemicznym największe przekroczenia standardów jakości ziemi dla cynku (Zn) i ołowiu (Pb), często też przekroczony jest bar (Ba) i arsen (As), a niekiedy cyna (Sn) i miedź (Cu). Natomiast rzadziej przekroczone są dopuszczalne stężenia kadmu (Cd), chromu (Cr) i niklu (Ni). W profilach geologicznych o przekroczonym standardzie metali w warstwie nasypowej nie zaobserwowano przekroczeń w warstwach bezpośrednio zalegających pod nasypem, niezależnie od stopnia ich wodoprzepuszczalności, co pozwala sugerować brak zauważalnej migracji metali z nasypu zawierającego żużle pohutnicze [2]. Nie bez znaczenia jest tutaj forma występowania metali, jak również odczyn środowiska oraz często obecność minerałów o właściwościach neutralizujących, które to wpływają na ograniczenie migracji metali z żużli występujących w nasypach. W takich gruntach rzadko odnotowuje się przekroczenia standardów jakości innych zanieczyszczeń, pochodzących ze składników budujących nasyp. Obserwowane w gruntach nasypowych przekroczenia standardów w zakresie takich składników, jak oleje, benzyny, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA),

¹ 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

² Przedsiębiorstwo Badań i Ekspertyz Środowiska „SEPO” sp. z o.o., ul. Dworcowa 47, 44-190 Knurów, tel. 32 236 03 16, fax 32 335 21 51, email: d.kopanska@interia.eu

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

substancje z grupy BETX (benzen, toluen, etylobenzen oraz ksyleny), pochodzą raczej z zanieczyszczenia tego gruntu *in situ*, już po jego zdeponowaniu (niwelacji) na danym terenie [3-6].

We wcześniejszych badaniach [4] określono, że wybrane grunty nasypowe wykazują toksyczność wobec morskich bakterii bioluminescencyjnych *Aliivibrio fischeri* powodowaną m.in. zanieczyszczeniem próbek przez metale ciężkie. Badania przeprowadzono z użyciem testu Microtox[®]. Z kolei dokonana porównawcza analiza toksyczności gruntu nasypowego i znajdującego się pod jego powierzchnią gruntu rodzimego nie wykazała oddziaływania pomiędzy tymi warstwami. Z tego względu w ramach niniejszej pracy dokonano oceny fitotoksyczności gruntów nasypowych z wykorzystaniem dwuliściennej rzeżuchy (*Lepidium sativum*). Do badań wybrano próbki gruntów nasypowych (rys. 1) poddanych wcześniejszym analizom z użyciem testu Microtox[®] [4].



Rys. 1. Teren z gruntem nasypowym (materiał autorski)

Fig. 1. Area with made grounds (own material)

Metodyka badań i zakres analiz

Przedmiotem badań były próbki gruntów nasypowych pobranych z obszarów województwa śląskiego. Ogólna charakterystyka gruntów nasypowych została przedstawiona w tabeli 1. Badane grunty nasypowe różniły się głównie pod względem zawartości cynku i ołowiu. Oznaczenie metali zawartych w gruncie przeprowadzono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej po wcześniejszej mineralizacji próbek.

Ogólna charakterystyka badanych gruntów nasypowych

Tabela 1

General characteristics of made grounds

Table 1

Próbka gruntu	Głębokość [m p.p.t.]	Metal	
		Cynk (Zn)	Ołów (Pb)
		Obserwowane maksymalne stężenia [mg/kg s.m.]	
1	0,6	404	4670
2	0,8	418	602
3	1,8	496	2370
4	0,8	508	4610

Toksyczność badanych gruntów oceniono na podstawie stopnia kiełkowania nasion i inhibicji wzrostu korzeni rzeżuchy (*Lepidium sativum*), tzw. test Lepidium. Oceny dokonano metodą pośrednią, wykorzystując fazę ciekłą po ekstrakcji wodnej badanych próbek stałych prowadzonej z użyciem wody zdejonizowanej. Proporcja naważki próbki gruntu nasypowego do objętości wody zdejonizowanej wynosiła 200 mg na 1 cm³. W czasie ekstrakcji próbki mieszano mechanicznie z prędkością 300 obr./min przez 10 minut z wykorzystaniem wytrząsarki firmy Labor System (Wrocław, Polska). W celu oczyszczenia ekstraktów wodnych z cząstek stałych były one sączone przez filtr 0,45 µm wykonany z octanu celulozy firmy Millipore (Warszawa, Polska). Nasiona testowano w temperaturze 20°C w szklanych szalkach Petriego pokrytych sterylną bibułą. Ilość kiełkujących nasion liczono po 24 godzinach ich kontaktu z analizowanym ekstraktem wodnym. Z kolei wrażliwość korzeni rzeżuchy badano, stosując skiełkowane wcześniej nasiona. Czas kontaktu korzeni z ekstraktem wodnym również wynosił 24 godziny. Rzeżucha jako reprezentantka roślin dwuliściennych jest bardzo często wykorzystywana w badaniach fitotoksyczności [5-7].

Efekt toksyczności określano jako procent inhibicji (*I*) według wzoru:

$$\% I = \frac{100 \cdot (E_K - E_T)}{E_K}$$

gdzie: E_K - obserwowany efekt dla próbki kontrolnej, E_T - obserwowany efekt dla próbki testowanej.

Do klasyfikacji toksyczności zastosowano powszechny system, stosowany przez wielu badaczy [8-10], oparty o wielkość obserwowanego efektu wywoływanego u wykorzystanych organizmów wskaźnikowych (tab. 2).

System klasyfikacji toksyczności

Tabela 2

The classification system for toxicity

Table 2

Efekt [%]	Klasa toksyczności
< 25	nietoksyczna
25-50	niska toksyczność
50,1-75	toksyczna
75,1-100	wysoka toksyczność

Wyniki i dyskusja

W tabeli 3 przedstawiono wyniki dotyczące oceny stopnia kiełkowania nasion w obecności ekstraktów pochodzących z badanych gruntów nasypowych, natomiast na rysunku 1 zaprezentowano przebieg tego zjawiska. Najmniejszą liczbę skielkowanych nasion uzyskano w przypadku ekstraktu wodnego pochodzącego z gruntu nasypowego 1, a największą dla ekstraktu z gruntu nasypowego 2 i 3. W przypadku ekstraktu z gruntu nasypowego 4 skielkowała równo połowa nasion w porównaniu do nasion wysianych. Interpretując uzyskane wyniki w oparciu o system do klasyfikacji toksyczności, można stwierdzić, że ekstrakt pochodzący z gruntu nasypowego 2 i 3 charakteryzuje się niską toksycznością, a ekstrakt z gruntu nasypowego 4 i 1 odpowiednio niską (w górnej granicy) i wysoką toksycznością. Źródłem toksyczności badanych gruntów nasypowych może być ich zanieczyszczenie przez metale ciężkie. Można stwierdzić, że grunty nasypowe 1 i 4 charakteryzują się większym zanieczyszczeniem przez ołów niż grunty nasypowe 2 i 3 (tab. 1). Tak więc obecność tego metalu ciężkiego może mieć wpływ na toksyczność badanego gruntu nasypowego.

Tabela 3

Ocena stopnia kiełkowania nasion w obecności ekstraktu pochodzącego z gruntów nasypowych

Table 3

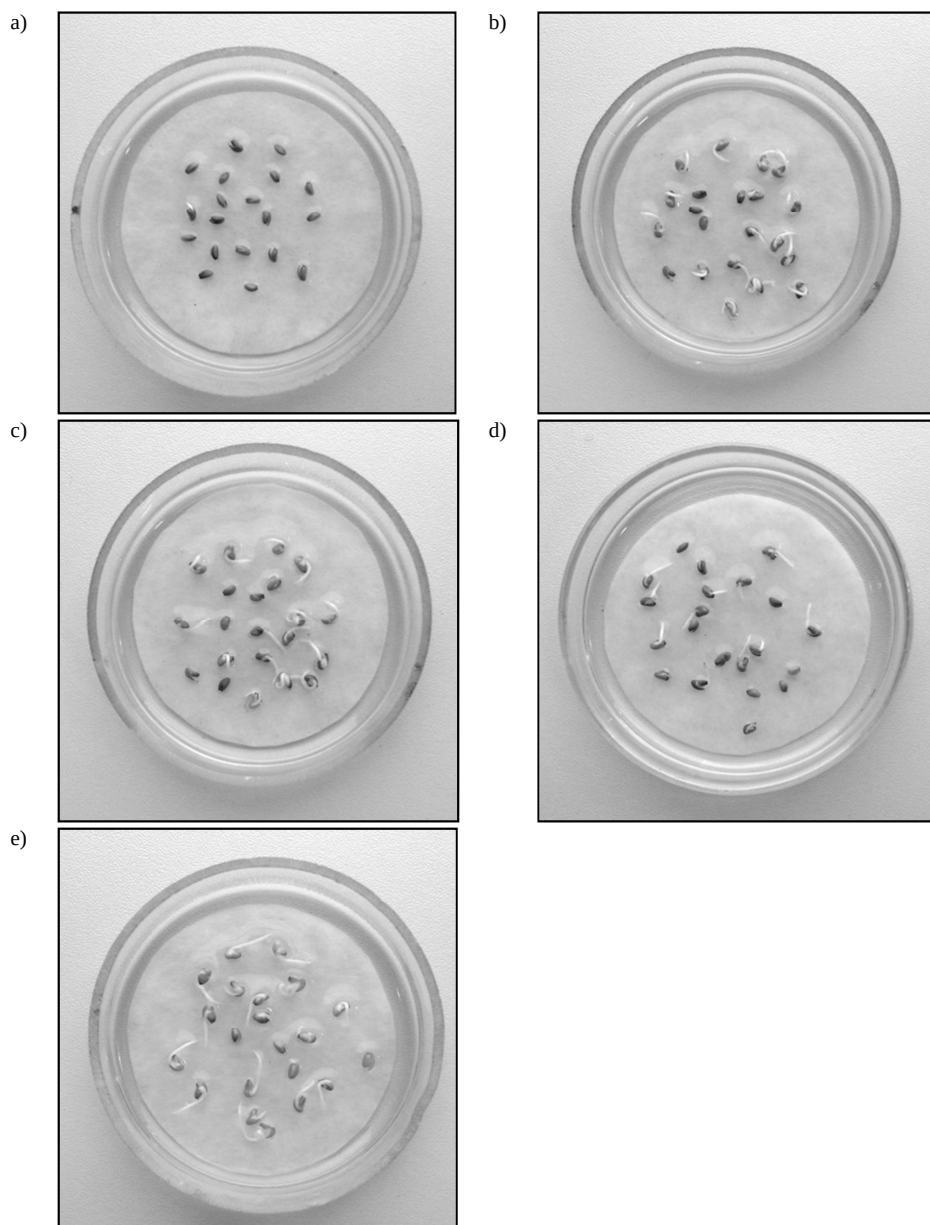
The evaluation of the germination of seeds in the presence of an extract from made grounds

Stopień kiełkowania nasion i efekt toksyczności	Kontrola	Próbka gruntu			
		1	2	3	4
Liczba skielkowanych i wysianych nasion	18/20	1/20	15/20	16/20	10/20
Efekt toksyczności [%]	-	95	25	20	50
Klasa toksyczności	-	wysoka toksyczność	niska toksyczność	nietoksyczna	niska toksyczność

W fitotestach istotnym parametrem jest również inhibicja wzrostu korzeni w obecności badanego toksykanta. Inhibicję wzrostu korzeni rzeżuchy eksponowanej na ekstrakt pochodzący z gruntów nasypowych przedstawiono na rysunku 2.

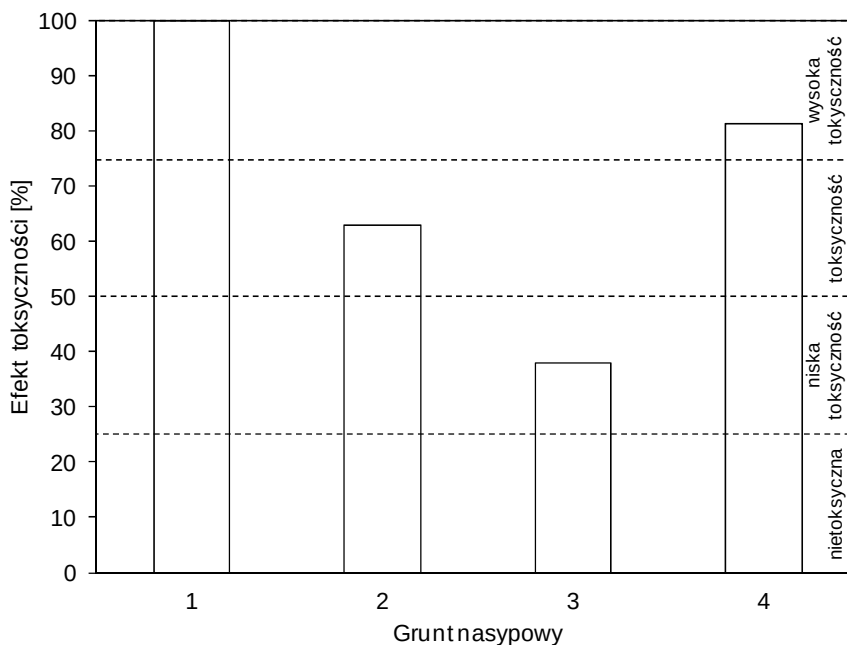
Największa inhibicja wzrostu korzeni rzeżuchy była obserwowana w obecności ekstraktu z gruntu nasypowego 1 i 4. W tym przypadku stwierdzono wysoką toksyczność badanych próbek. Z kolei w przypadku ekstraktu z gruntu nasypowego 2 i określonego efektu toksyczności można stwierdzić, że ta próbka była toksyczna. Natomiast dla ekstraktu z gruntu nasypowego 3 efekt toksyczności był znacznie mniejszy niż w przypadku ekstraktów z gruntów nasypowych 1, 2 i 3. Badana próbka charakteryzowała się niską toksycznością.

Na podstawie powyższych rezultatów można również stwierdzić, że wrażliwość nasion i korzeni rzeżuchy na badane ekstrakty wodne pochodzące z gruntów nasypowych była zróżnicowana. Obserwowany efekt toksyczny w przypadku wzrostu korzeni był większy niż w przypadku stopnia kiełkowania nasion z wyłączeniem wyników oceny dla ekstraktu z gruntu nasypowego 1. Ekstrakt z gruntu nasypowego 1 charakteryzował się wysokim efektem toksycznym bez względu na przyjęte kryterium oceny (stopień kiełkowania nasion czy też inhibicja wzrostu korzeni rzeżuchy).



Rys. 2. Kiełkowanie nasion rzęzuchy ekspozowanej na ekstrakt pochodzący z gruntów nasypowych; próbki: a) nr 1, b) nr 2, c) nr 3, d) nr 4 i e) kontrola

Fig. 2. Germination of cress seeds exposed to the extract derived from made grounds; samples: a) No. 1, b) No. 2, c) No. 3, d) No. 4 and e) control



Rys. 3. Inhibicja wzrostu korzeni rzeżuchy ekspozowanej na ekstrakt pochodzący z gruntów nasypowych
 Fig. 3. Inhibition of root growth of cress exposed to the extract derived from made grounds

W pracy [7] badano przydatność wybranych technik remediacji terenów zdegradowanych działalnością przemysłu cynkowo-ołowianego. Rozpatrzono rekultywację biologiczną polegającą na dodawaniu dodatków organicznych do odpadu popłuczkowego z przerobu rud Zn-Pb w celu uzyskania optymalnych warunków wegetacji roślin. Przydatność zaproponowanych dodatków oceniano za pomocą testu z użyciem rzeżuchy. Analizowano zarówno wrażliwość wzrostu korzeni, jak i wielkość przyrostu świeżej biomasy rzeżuchy. Również w tym przypadku uzyskano zróżnicowane wartości efektu toksycznego, w zależności od tego, czy badany był wzrost korzenia czy też wielkość przyrostu świeżej biomasy rzeżuchy.

Uzyskane wyniki testu *Lepidium* dla badanych w pracy gruntów nasypowych porównano z wcześniejszymi analizami własnymi przeprowadzonymi z użyciem testu Microtox®, wykorzystującego bakterie bioluminescencyjne *Aliivibrio fischeri* [4]. Efekt toksyczny w przypadku bakterii wykazywały ekstrakty wodne z gruntów nasypowych 2, 3 i 4, przy czym była to głównie niska toksyczność. Z kolei ekstrakt pochodzący z gruntu nasypowego 1 był dla bakterii nietoksyczny. Określono również, że efekt toksyczności był związany z obecnością w próbkach cynku (tab. 1). Dla przypomnienia, w przypadku badania zarówno stopnia kiełkowania nasion, jak i inhibicji wzrostu korzeni rzeżuchy powyższy ekstrakt charakteryzował się wysoką toksycznością. Potwierdza to, że efekt toksyczny gruntów nasypowych związany jest również z rodzajem organizmu testowego oraz jego czułością na poszczególne zanieczyszczenia znajdujące się w analizowanej próbce, w tym wybrane metale ciężkie.

Wnioski

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski z pracy:

- Zarówno stopień kiełkowania nasion, jak i inhibicja wzrostu korzeni rzeżuchy zależały od rodzaju analizowanego gruntu nasypowego. Na obserwowane zależności wpływ miało zanieczyszczenie próbki przez metale ciężkie, w tym głównie ołów.
- Wykazano różną wrażliwość nasion i korzeni rzeżuchy na badane próbki ekstraktów z gruntów nasypowych.
- Określony w pracy efekt toksyczny ekstraktów pochodzących z gruntów nasypowych wobec nasion i korzeni rzeżuchy różnił się od obserwowanego w przypadku bakterii bioluminescencyjnych *Aliivibrio fischeri* (określono na podstawie wcześniejszych badań przedstawionych w [4]), co wynika z wpływu poszczególnych zanieczyszczeń znajdujących się w analizowanej próbce na stosowane organizmy testowe.

Literatura

- [1] Scudiero E, Skaggs TH, Corwin DL. Ecol Indic. 2016;70(1):276-284. DOI: 10.1016/j.ecolind.2016.06.015.
- [2] Dragowski A. Geologija, 2008;50(Supplement P):62-67. DOI: 10.2478/v10056-008-0026-1.
- [3] Taghipour M, Jalali M. J Hazard Mater. 2015;297:127-133. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.04.067.
- [4] Dudziak M, Kopańska D. ACEE. 2015;8(3),93-97. <http://acee-journal.pl/1,7,36,Issues.html>.
- [5] Oomen AG, Hack A, Minekus M, Zeijdner E, Cornelis C, Schoeters G, et al. Environ Sci Technol. 2002;36(15):3326-3334. DOI: 10.1021/es010204v.
- [6] Freeman GB, Johnson JD, Liao SC, Feder PI, Davis AO, Ruby MV, et al. Toxicology. 1994;91(2):151-163. DOI: 10.1016/0300-483X(94)90141-4.
- [7] Janecka B, Sobik-Szołtysek J. Inż Ochr Środ. 2009;12(4),281-294. <https://is.pcz.pl/static/pdf//2009/zeszyt%20nr%204/T%20%2012%20nr%204%20%20Janecka.pdf>.
- [8] Ricco G, Tomei MC, Ramadori R, Laera G. Water Res. 2004;38(8):2103-2110. DOI: 10.1016/j.watres.2004.01.020.
- [9] Antonopoulou M, Hela D, Konstantinou I. Sci Total Environ. 2016;545-546(3):476-485. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.12.088.
- [10] Umar M, Roddick F, Fan L. Water Res. 2016;88(1):12-19. DOI: 10.1016/j.watres.2015.09.047.

PHYTOTOXICOLOGICAL ASSESSMENT OF SELECTED MADE GROUNDS

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

² Environmental Research and Expertise Company "SEPO" sp. z o.o. [Ltd.], Knurów

Abstract: The study evaluated the phytotoxicity of selected made grounds characterized by exceeded standards for the presence of heavy metals, which originated from the Silesian Voivodeship. Both the degree of germination and root growth inhibition of cress (*Lepidium sativum*) were tested. The assessment was carried out by an indirect method using the liquid phase obtained after aqueous extraction of the studied solid samples. It was found that both the degree of germination and root growth inhibition of cress depend on the type of the studied made grounds. Furthermore, the sensitivity of the seeds and roots of cress on the studied aqueous extracts of the made grounds was variable. The observed findings could have been affected by the contamination of the sample by heavy metals. The obtained results were compared with the outcomes of a previous study in which the bacterial bioassay with *Aliivibrio fischeri* (Microtox® test) was used for the comparative assessment of the effect of made grounds containing metallurgical slags on various indicator organisms.

Keywords: made grounds, phytotoxicity, heavy metals

Ewa FORTALSKA¹, Paweł ŚWISŁOWSKI² i Małgorzata RAJFUR¹

OCENA WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNYCH *Hottonia palustris* L.

ASSESSMENT OF SORPTION PROPERTIES OF *Hottonia palustris* L.

Abstrakt: Zbadano w warunkach laboratoryjnych kinetykę i równowagę procesu sorpcji wybranych metali ciężkich: Cu i Zn w roślinie wodnej - okrzężnicy bagienniej (*Hottonia palustris* L.). Wykazano, że stan równowagi w układzie roztwór soli metalu - okrzężnica bagienna zostaje osiągnięty po około 60 minutach. W warunkach prowadzenia eksperymentu około 36% jonów miedzi i około 49% jonów cynku sorbowanych jest z roztworów początkowych w pierwszych 10 minutach. Do opisu równowag wykorzystano model izotermi Langmuira. Stwierdzono, że *Hottonia palustris* L. sorbuje jony metali ciężkich proporcjonalnie do ich zawartości w roztworze, w którym została zanurzona. Na podstawie przeprowadzonych badań można przypuszczać, że *Hottonia palustris* L. w przyszłości może być wykorzystywana np. w fitoremediacji wód powierzchniowych oraz jako biomonitor ekosystemów wodnych.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, *Hottonia palustris* L., kinetyka i równowaga sorpcji, izoterma Langmuira

W badaniach monitoringowych ekosystemów wodnych rośliny, ze względu na dużą ich różnorodność oraz występowanie w bardzo zróżnicowanych warunkach środowiskowych, stają się coraz bardziej popularnymi biomonitorami [1-6].

Okrzężnica bagienna (*Hottonia palustris* L.) jest rośliną wodno-bagienną, należącą do rodziny pierwiosnkowatych. Znana jest na nizinach w całej Europie, szczególnie w Europie Środkowej i Wschodniej. W Polsce występuje pospolicie na terenach nizinnych. Nie jest chroniona ani zagrożona. Najczęściej występuje w wodach stojących lub wolno płynących. Porasta płytkie akweny - starorzecza, stawy, jak również niewielkie oczka wodne i śródpolne, zbiorniki okresowe oraz rowy i kanały. Związana jest z wodami eutroficznymi, zamulonymi lub torfiastymi o niskiej zawartości węglanów i wysokiej zawartości fosforanów. Roślina początkowo zakorzeniona, a w okresie kwitnienia (czerwiec-wrzesień) swobodnie pływająca. Kwitnąca roślina nie wykazuje podobieństwa do innych gatunków. W stadium wegetatywnym może być pomyłona z wywłócznikami, szczególnie z wywłócznikiem okółkowym (*Myriophyllum verticillatum*), którego pęd jest jednak delikatniejszy, a łatki liści cieńsze [7, 8].

Liczne wyniki badań wskazują na różnice w zdolnościach do akumulowania analitów przez różne gatunki roślin, które mogą wynikać m.in. z różnic w ich budowie fizjologicznej i morfologicznej oraz sposobu przygotowania próbek roślin do analiz [9-11].

Celem przeprowadzonych badań była ocena kinetyki oraz opis równowagi sorpcji wybranych metali ciężkich: Cu i Zn w okrzężnicy bagienniej (*Hottonia palustris* L.). Do opisu równowagi wykorzystano model izotermi Langmuira. Wskazanie zależności pomiędzy stężeniem analitu w *Hottonia palustris* L. i w roztworze, w którym ją zanurzono, w przyszłości może zostać wykorzystane do opracowania prostej metody fitoremediacji wód powierzchniowych.

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

² Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, Uniwersytet Opolski, ul. R. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole, tel. 77 401 67 00, fax 77 401 67 01

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'16, Zakopane, 5-8.10.2016

Metodyka

Do badań wykorzystano roślinę wodną okrzężnicę bagienną (*Hottonia palustris* L.) pobraną ze zbiornika Janów (woj. świętokrzyskie). Próbkę okrzężnicy bagiennej przeznaczone do analiz przepłukiwano wodą zdemineralizowaną (konduktywność $\kappa = 0,5 \mu\text{S/cm}$) i suszono w temp. 323 K (24 h). Tak przygotowane próbki były przechowywane w szczelnie zamkniętych pojemnikach polietylenowych.

Badanie kinetyki sorpcji

Próbki okrzężnicy o masie $0,500 \pm 0,001$ g s.m. umieszczano w perforowanym pojemniku o objętości ok. 15 cm^3 i wraz z nim zanurzano w roztworze soli wybranego metalu: Cu i Zn o objętości 200 cm^3 . Roztwór intensywnie mieszano, wykorzystując mieszadło magnetyczne. Okresowo, bezpośrednio z naczynia, w którym prowadzono doświadczenie, zaciągano roztwór w celu oznaczenia stężenia analitu (AAS). Proces prowadzono przez 60 minut.

W celu oceny wpływu sposobu przygotowania biomasy okrzężnicy (preparowania - kondycjonowania w wodzie zdemineralizowanej o konduktywności $\kappa = 0,5 \mu\text{S/cm}$) na jej właściwości sorpcyjne przeprowadzono badania kinetyki sorpcji miedzi w roślinie, którą przed eksperymentem zanurzano na 30 minut w wodzie zdemineralizowanej, oraz na takiej próbce, która wcześniej nie była kondycjonowana w wodzie zdemineralizowanej.

Podczas procesu sorpcji metali ciężkich na biomase okrzężnicy badano zmiany konduktywności i pH roztworu.

Badanie parametrów równowagi w układzie statycznym

Doświadczenie prowadzono analogicznie do badań kinetyki procesu. Zmieniano jedynie początkowe stężenia jonów metali: Cu^{2+} i Zn^{2+} w roztworze. Próbkę roztworu, w celu oznaczenia stężenia metali ciężkich, pobierano na początku i na końcu procesu sorpcji trwającego 60 minut.

Aparatura i odczynniki

Do oznaczania stężeń metali ciężkich wykorzystano absorpcyjny spektrometr atomowy iCE 3500 firmy Thermo Electron Corporation (USA). Do kalibrowania aparatu wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ). W tabeli 1 podano granice wykrywalności oraz granice oznaczalności metali ciężkich, charakteryzujące spektrometr iCE 3500 [12].

Tabela 1
Granice wykrywalności (IDL) oraz granice oznaczalności (IQL) charakteryzujące spektrometr iCE 3500 [mg/dm^3]

Table 1

The instrumental detection limits (IDL) and instrumental quantification limits (IQL)
for the spectrometer iCE 3500 [mg/dm^3]

Metal	IDL	IQL
Cu	0,0045	0,033
Zn	0,0033	0,010

Do badania konduktywności oraz pH poszczególnych roztworów, w których zanurzono okrężnicę bagienneą, zastosowano urządzenia firmy Elmetron Sp. J. z Zabrze: pH-metr CP551, konduktometr CC51, których bezwzględny błąd wskazań wynosił odpowiednio $\Delta pH = 0,02$ oraz $\Delta \kappa = 0,1 \mu S/cm$. Niepewność wskazań wykorzystywanej wagi laboratoryjnej wynosiła $\pm 0,001$ g.

Zapewnienie oraz kontrola jakości

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, Belgia.

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

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

Metal	BCR-414 <i>plankton</i>		AAS		Dev.**
	Stężenie	$\pm$ Niepewność	Średnia	$\pm SD^*$	
	[mg/kg s.m.]				[%]
Cu	29,5	1,3	28,4	1,6	-3,7
Zn	112	3	107	3	-4,5
Metal	BCR-482 <i>lichen</i>		AAS		Dev.**
	Stężenie	$\pm$ Niepewność	Średnia	$\pm SD^*$	
	[mg/kg s.m.]				[%]
Cu	7,03	0,19	6,63	0,17	-5,7
Zn	100,6	2,2	95,1	2,3	-5,5

* - odchylenie standardowe

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

Model izotermy Langmuira

Model izotermy Langmuira zakładający, że na powierzchni adsorbentu istnieje określona ilość centrów adsorpcji, z których każde zdolne jest do zaadsorbowania tylko jednej cząsteczki, opisany jest za pomocą równania [13]:

$$c_{(H,1)} = (c_{(H,max)} \cdot K \cdot c_{(r,1)}) \cdot (1 + K \cdot c_{(r,1)})^{-1} \quad (1)$$

gdzie: $c_{(H,1)}$ - stężenie metalu w *Hottonia palustris* L. w stanie równowagi [mg/g s.m.], $c_{(r,1)}$ - stężenie metalu w roztworze w stanie równowagi [mg/dm³], $c_{(H,max)}$ - pojemność sorpcyjna *Hottonia palustris* L. [mg/g s.m.], K - stała.

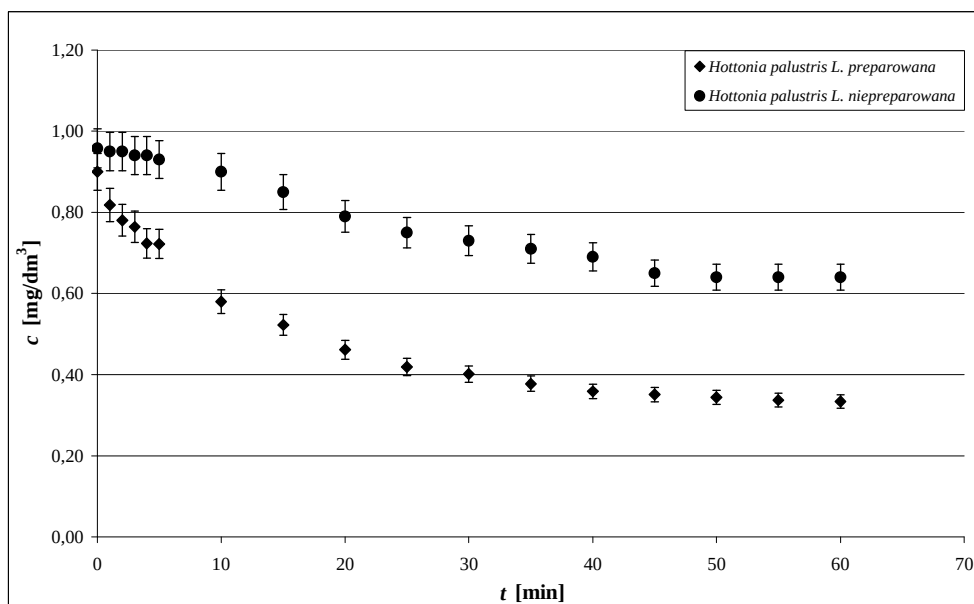
W celu prostego wyznaczenia wartości maksymalnej pojemności sorpcyjnej oraz stałej równowagi K równanie opisujące model izotermy Langmuira można przekształcić do postaci liniowej:

$$(c_{(H,1)})^{-1} = (c_{(H,max)} \cdot K \cdot c_{(r,1)})^{-1} + (c_{(H,max)})^{-1} \quad (2)$$

Wyniki i ich analiza

W celu oceny wpływu kondycjonowania rośliny w wodzie zdemineralizowanej na jej właściwości sorpcyjne wyniki badań prowadzonych z wykorzystaniem okrężnicy bagiennej

preparowanej porównano z wynikami badań prowadzonymi z wykorzystaniem rośliny niekondycjonowanej w wodzie zdemineralizowanej. Na rysunku 1 przedstawiono przebieg zmian stężenia miedzi w roztworach, w których zanurzano preparowane i niepreparowane próbki okrzężnicy bagiennej. Stężenia metali ciężkich w roztworach początkowych wynosiły $0,90 \text{ mg/dm}^3$.



Rys. 1. Przebieg zmian stężenia Cu^{2+} w roztworach, w których zanurzono preparowane i niepreparowane próbki *Hottonia palustris* L.

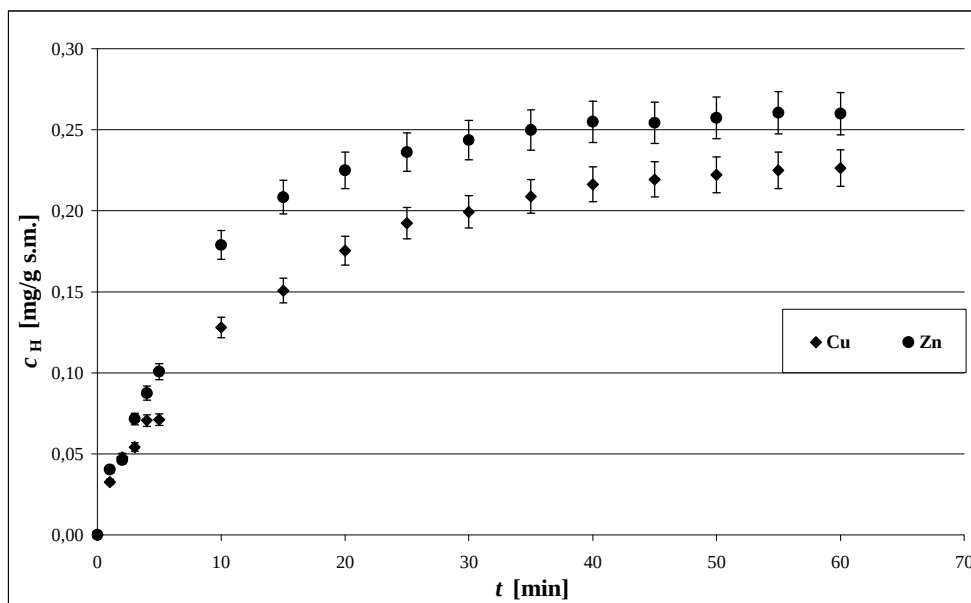
Fig. 1. The course of changes in the concentration of Cu^{2+} in the solutions, in which were dipped prepared and unprepared samples of *Hottonia palustris* L.

Analizując wyniki badań stwierdzono, że podczas 60-minutowego eksperymentu biomasa preparowanej rośliny zakumulowała około 63% jonów miedzi, znajdujących się w roztworze początkowym. Natomiast roślina niepreparowana zakumulowała tylko około 33% jonów Cu^{2+} w odniesieniu do stężenia początkowego.

Badania kinetyki sorpcji jonów metali ciężkich Cu^{2+} i Zn^{2+} prowadzono w warunkach statycznych (przy zmniejszającym się stężeniu analitu w roztworze) w celu oceny czasu potrzebnego do uzyskania stanu równowagi pomiędzy *Hottonia palustris* L. (roślina preparowana) a roztworem, w którym ją zanurzano. Na rysunku 2 przedstawiono zmiany stężeń miedzi i cynku w roślinie, którą zanurzano w roztworach soli metali.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że stan równowagi dynamicznej podczas sorpcji Cu i Zn w okrzężnicy bagiennej zostaje osiągnięty po około 60 minutach. W tym czasie w próbce roślin zakumulowało się około 63% jonów Cu^{2+} i 71% Zn^{2+} znajdujących się w roztworze początkowym. W pierwszych 10 minutach trwania procesu z roztworu do biomasy sorbowanych jest około 36% jonów miedzi i około 49% jonów cynku

w odniesieniu do ich stężenia zakumulowanego w roślinie w stanie równowagi (dla Cu - 0,23 mg/g s.m. i dla Zn - 0,26 mg/g s.m.). Dla porównania, stan równowagi dynamicznej podczas procesu sorpcji m.in. Cu, Zn i Pb w *Myriophyllum spicatum* i *Ceratophyllum demersum* zostaje osiągnięty po około 20 minutach [14].

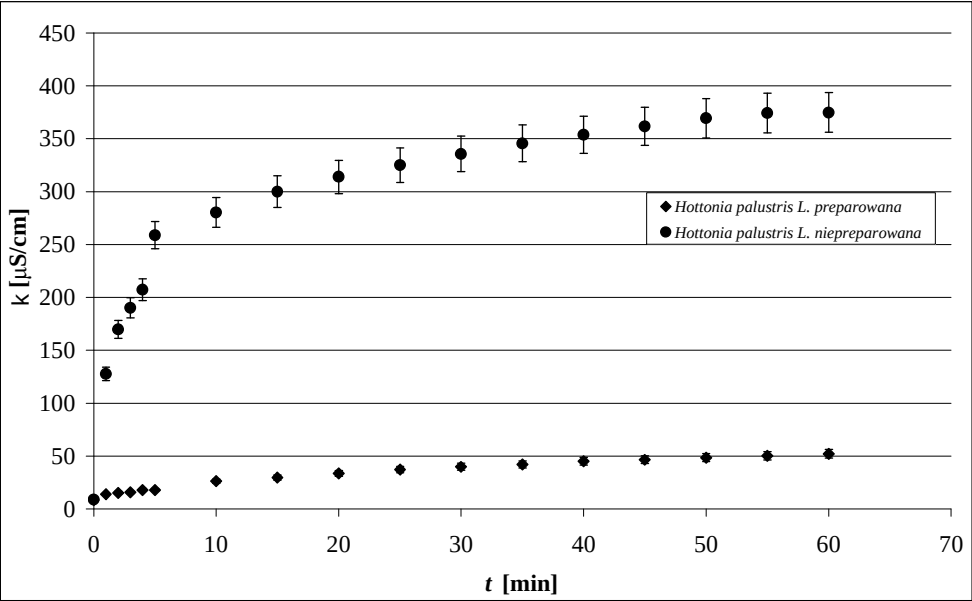


Rys. 2. Przebieg zmian stężenia Cu^{2+} i Zn^{2+} w *Hottonia palustris* L., którą wprowadzono do roztworów soli metali
 Fig. 2. The course of changes in the concentration of Cu^{2+} and Zn^{2+} in *Hottonia palustris* L., which was introduced to the metal salt solutions

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono kolejno zmiany pH i konduktywności roztworów podczas procesu sorpcji miedzi w okrzężnicy bagiennej.

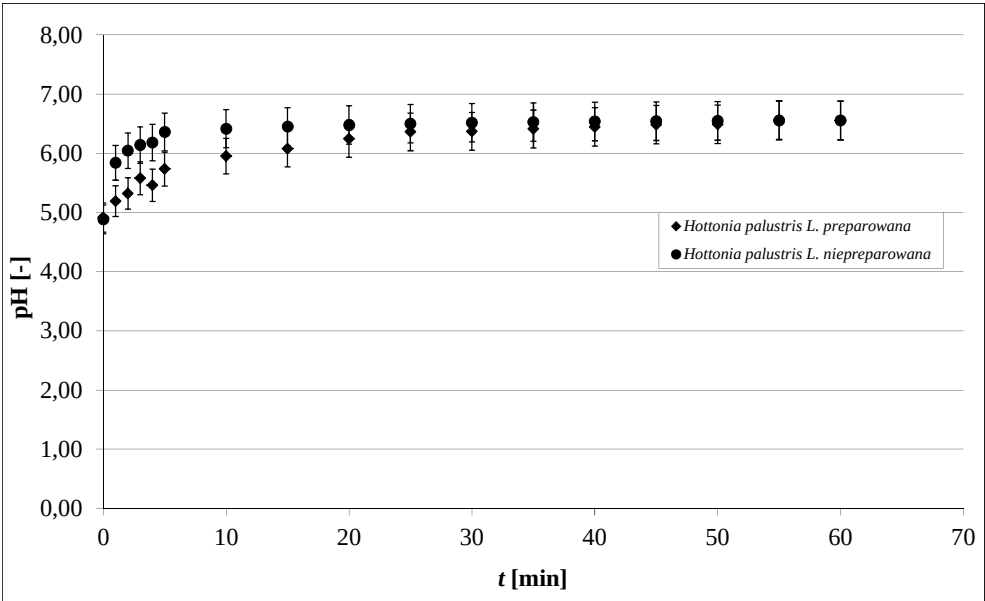
W czasie prowadzenia procesu sorpcji Cu (jak również Zn) w roślinie wodnej zaobserwowano wzrost konduktywności (rys. 3). Można przypuszczać, że jest on wynikiem postępujących w czasie nieodwracalnych zmian w strukturze błon komórkowych, co powoduje wyciekanie substancji jonowych z komórek roślin do roztworu. Efekt ten jest również potęgowany przez rozpuszczanie się soli naturalnie zakumulowanych na roślinach. Próbkę niepreparowaną po wprowadzeniu do roztworu soli metali powodowały większy wzrost konduktywności. Rozpuszczone w roztworze sole zakumulowane na roślinie ograniczają sorpcję metali ciężkich (rys. 1). Taki sam efekt stwierdzono podczas analizy wyników badań sorpcji jonów Cu^{2+} na biomase glonów *Spirogyra* sp. [15]. Z wykresu przedstawionego na rysunku 4 wynika, że procesowi sorpcji jonów Cu^{2+} (jak również Zn^{2+}) w okrzężnicy bagiennej towarzyszy sorpcja jonów H^+ .

Kolejnym etapem były badania równowag podczas procesu sorpcji jonów miedzi i cynku z roztworów ich soli.



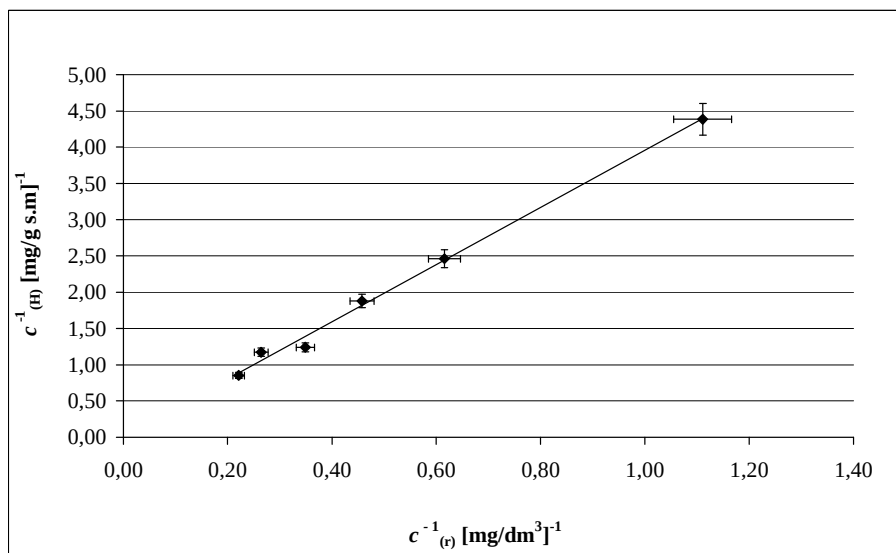
Rys. 3. Zmiany konduktywności roztworu podczas sorpcji Cu^{2+} w biomasie *Hottonia palustris* L.

Fig. 3. Changes in solution conductivity during sorption of Cu^{2+} in the *Hottonia palustris* L. biomass



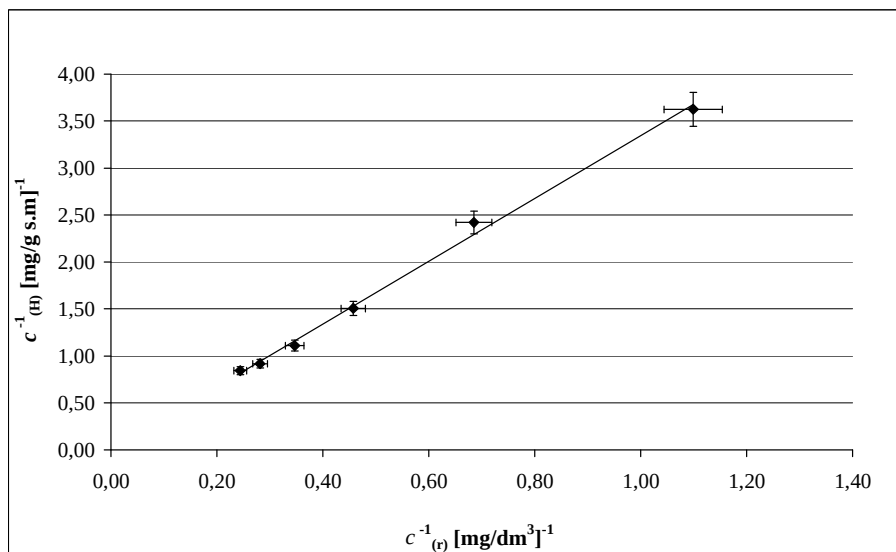
Rys. 4. Zmiany pH roztworu podczas sorpcji miedzi w biomasie *Hottonia palustris* L.

Fig. 4. Changes in solution pH during sorption of copper in the *Hottonia palustris* l. biomass



Rys. 5. Izoterma Langmuira opisująca równowagę sorpcji miedzi w układzie roztwór soli Cu - *Hottonia palustris* L.

Fig. 5. Langmuir isotherm describing the sorption equilibrium of copper in a copper salt solution - *Hottonia palustris* L. system



Rys. 6. Izoterma Langmuira opisująca równowagę sorpcji cynku w układzie roztwór soli Zn - *Hottonia palustris* L.

Fig. 6. Langmuir isotherm describing the sorption equilibrium of zinc in a zinc salt solution - *Hottonia palustris* L. system

Na podstawie wyników pomiarów stężeń metali ciężkich w roztworze $c_{(s)}$, przed (0) i po (1) procesie sorpcji wyznaczono stężenia metali $c_{(H)}$, przeliczone na 1 g s.m. (suchej masy rośliny). Aby zachować warunki eksperymentu (0,5 g s.m. rośliny wprowadzano do 200 cm³ roztworu soli metali), należy przyjąć, że sorpcja w 1 g s.m. roślin zachodzi z roztworu o objętości 400 cm³. Zmiana jednego z parametrów (masa próbki okrzężnicy bagiennej, objętość roztworu) ma wpływ na równowagę procesu.

Wyniki przeliczone zgodnie z modelem Langmuira (zależność (2)) przedstawiono na rysunkach 5 i 6.

Parametry funkcji $y = ax + b$ ($\pm SD_a$ - odchylenie standardowe parametru a , $\pm SD_b$ - odchylenie standardowe parametru b , R^2 - współczynnik determinacji, $c_{(H,max)}$ - wyznaczona z izotermy Langmuira pojemność sorpcyjna *Hottonia palustris* L.) przedstawione na rysunkach 5 i 6 zebrano w tabeli 3.

Tabela 3

Parametry funkcji $y = a \cdot x + b$

Table 3

Parameters of the $y = a \cdot x + b$ function

Analit	a	b	$\pm SD_a$	$\pm SD_b$	R^2	$c_{(H,max)}$
Cu	3,950	0,013	0,136	0,080	0,995	76,9
Zn	3,325	0,009	0,100	0,060	0,996	111

Wyniki w tabeli 3 wskazują, że wyznaczone z izotermy Langmuira niepewności współczynnika $b = (c_{(a,max)})^{-1}$, na podstawie którego można obliczyć pojemności sorpcyjne *Hottonia palustris* L., są sześciokrotnie większe w przypadku Cu i prawie siedmiokrotnie większe w przypadku Zn od wartości tego współczynnika. Dlatego też wyznaczone z izoterm Langmuira pojemności sorpcyjne $c_{(H,max)}$ mają jedynie charakter orientacyjny. Niepewność pomiarowa przy wyznaczaniu pojemności sorpcyjnej glonów *Spirogyra* sp. wynosiła nawet 10⁴% i była zależna od sposobu, w jaki prowadzono eksperyment [15]. Wartości współczynników kierunkowych izoterm Langmuira: $a = (c_{(H,max)} \cdot K)^{-1}$ dla miedzi i cynku wskazują, że Cu wykazuje większe powinowactwo do *Hottonia palustris* L. niż Zn.

Wyniki przedstawione na rysunkach 5 i 6 potwierdzają możliwość zastosowania *Hottonia palustris* L. do biomonitoringu wód powierzchniowych oraz ich fitoremediacji.

Podsumowanie i wnioski

Uzyskane wyniki wskazują, że *Hottonia palustris* L. jest dobrym sorbentem jonów Cu^{2+} i Zn^{2+} z roztworów wodnych. Dane literaturowe potwierdzają, że głównym mechanizmem procesu sorpcji tych analitów w roślinach wodnych jest wymiana jonowa. W ciągu 60 minut prowadzenia eksperymentu sorpcja miedzi w roślinach zachodzi w około 63%, natomiast cynku w około 71%.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że parametry sorpcji jonów metali ciężkich w *Hottonia palustris* L. uzależnione są od sposobu przygotowania próbek biomasy do analiz. Badania wskazują, że wskaźnikiem jakości preparowanych próbek okrzężnicy bagiennej mogą być zmiany konduktywności wody zdemineralizowanej, w której zanurzono próbki roślin.

Dotychczas nie w pełni rozpoznane zostały relacje pomiędzy biosorbentem a środowiskiem, co utrudnia walidację metodyk badawczych. Należy przypuszczać, że w warunkach naturalnych procesy sorpcji metali ciężkich mogą być spowalniane przez makroelementy zawarte w wodzie, dlatego wymagane jest przeprowadzenie szczegółowych badań dotyczących wpływu czynników abiotycznych na właściwości sorpcyjne *Hottonia palustris* L. Dokładne rozpoznanie parametrów sorpcji przyspieszy kolejne badania dotyczące zastosowania okrzynicy bagiennej jako biosorbentu w fitoremediacji wód i w procesach doczyszczania ścieków.

Literatura

- [1] Trojanowski J, Trojanowska C, Antonowicz J. Cumulation of Cu, Zn, Cd, and Mn in plants of Gardno Lake. E3S Web of Conferences. 2013;1:1-5. DOI: 10.1051/e3sconf/20130129010.
- [2] Robinson B, Nick Kimb N, Marchetti M, Monid C, Schroeter L, van den Dijssel C, et al. Arsenic hyperaccumulation by aquatic macrophytes in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. Environ Exp Bot. 2006;58:206-215 DOI: 10.1016/j.envexpbot.2005.08.004.
- [3] Stanković Ž, Pajević S, Vučković M, Stojanović S. Concentrations of trace metals in dominant aquatic plants of the Lake Provala (Vojvodina, Yugoslavia). Biol Plant. 2000;43(4):583-585. DOI: 10.1023/A:1002806822988.
- [4] Rahman MA, Hasegawa H. Aquatic arsenic: Phytoremediation using floating macrophytes. Chemosphere. 2011;83(5):633-646. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.02.045.
- [5] Ngayila N, Basly J-P, Lejeune A-H, Botineau M, Baudu M. Myriophyllum alterniflorum DC., biomonitor of metal pollution and water quality. Sorption/accumulation capacities and photosynthetic pigments composition changes after copper and cadmium exposure. Sci Total Environ. 2007;373:564-571. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.11.038.
- [6] Munteanu V, Munteanu G. Biomonitoring of mercury pollution: A case study from the Dniester River. Ecol Indic. 2007;7:489-496. DOI:10.1016/j.ecolind.2006.01.002.
- [7] Vermeersch S, Triest L. Distylic *Hottonia palustris* shows high reproductive success in small populations despite low genetic variability. Aquatic Botany. 2006;84:354-358. DOI:10.1016/j.aquabot.2006.01.004.
- [8] Szoszkiewicz K, Jusik S, Zgoła T. Klucz do oznaczania makrofitów dla potrzeb oceny stanu ekologicznego wód powierzchniowych. Warszawa: Inspekcja Ochrony Środowiska; 2010. http://www.gios.gov.pl/images/dokumenty/raporty/Klucz_makrofitow_nizsza_rozdzielczosc.pdf.
- [9] Lesage E, Mundia C, Rousseau DPL, Van de Moortel AMK, Du Laing G, Meers E, et al. Sorption of Co, Cu, Ni and Zn from industrial effluents by the submerged aquatic macrophyte *Myriophyllum spicatum* L. Ecol Eng. 2007;30:320-325. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2007.04.007.
- [10] Wang TC, Weissman JC, Ramesh G, Varadarajan R, Benemann JR. Parameters for removal of toxic heavy metals by water milfoil (*Myriophyllum spicatum*). Bull Environ Contamin Toxicol. 1996;57(5):779-786. <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs001289900257?LI=true#page-1>.
- [11] Keskinan O, Goksu MZL, Yuceer A, Basibuyuk M, Forster CF. Heavy metal adsorption characteristics of plant (*Myriophyllum spicatum*). Process Biochem. 2003;39:179-183. DOI: 10.1016/S0032-9592(03)00045-1.
- [12] Instrukcja obsługi aparatu AAS ice 3000 firmy Thermo Scientific. Warszawa: Spectro-Lab; 2013.
- [13] Saeed A, Iqbal M, Akhtar MW. Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). J Hazard Mater B. 2005;117:65-73. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.09.008.
- [14] Keskinan O, Goksu MZL, Yuceer A, Basibuyuk M. Comparison of the adsorption capabilities of *Myriophyllum spicatum* and *Ceratophyllum demersum* for zinc, copper and lead. Eng Life Sci. 2007;7(2):192-196. DOI: 10.1002/elsc.200620177.
- [15] Rajfur M. Algae - heavy metals biosorbent. Ecol Chem Eng S. 2013;20(1):23-40. DOI: 10.2478/eces-2013-0002.

ASSESSMENT OF SORPTION PROPERTIES OF *Hottonia palustris* L.¹ Chair of Biotechnology and Molecular Biology, University of Opole² Chair of Environmental Engineering, University of Opole

Abstract: In the laboratory conditions were studied the kinetics and sorption equilibrium of selected heavy metals: Cu and Zn in plant water - colon marsh (*Hottonia palustris* L.). It has been shown that the equilibrium state in the metal salt solution - marsh colon system is reached after about 60 minutes. Under the conditions of the experiment about 36% copper ions and about 49% zinc ions are sorbed from the initial solutions in the first 10 minutes. To describe the equilibriums was used the Langmuir isotherm model. It was found that *Hottonia palustris* L. sorbs heavy metal ions in proportion to their content in the solution in which it was submerged. Based on the study it can be assumed that *Hottonia palustris* L. may be used in the future *eg* in phytoremediation of surface waters and as biomonitoring of aquatic ecosystems.

Keywords: heavy metals, *Hottonia palustris* L., kinetics and sorption equilibrium, Langmuir isotherm

Krzysztof FRĄCZEK¹, Jacek GRZYB¹ i Maria J. CHMIEL¹

PRZESTRZENNE ZMIANY LICZBY BAKTERII WYSTĘPUJĄCYCH W GLEBIE W OTOCZENIU SKŁADOWISKA KOMUNALNEGO

SPATIAL CHANGES IN THE NUMBER OF SOIL BACTERIA IN THE VICINITY OF MUNICIPAL LANDFILL

Abstrakt: Badania terenowe dotyczące pracy przeprowadzono na obszarze i w otoczeniu składowiska odpadów komunalnych Barycz w Krakowie. Próbkę gleby do badań bakteriologicznych pobierano w każdej porze roku na 17 wytypowanych stanowiskach badawczych. Analizy mikrobiologiczne przeprowadzono metodą seryjnych rozcieńczeń. Obejmowały one określenie ogólnej liczby form wegetatywnych i przetrwałych bakterii. W przeprowadzonych badaniach wykazano duże zróżnicowanie liczby bakterii w glebach na obszarze składowiska odpadów komunalnych i w bezpośrednim jego otoczeniu. Zaobserwowano, że zmienność sezonowa jest ważnym czynnikiem wpływającym na liczbę bakterii występujących w badanych glebach. Badania potwierdziły również, że deponowane odpady i czynności wykonywane rutynowo w aktualnie użytkowanej części składowiska miały znaczący wpływ na obserwowaną liczbę badanych bakterii. Analiza bakteriologiczna wykazała, że w miarę oddalania się od czynnego sektora znacznie zwiększała się w środowisku glebowym ich liczba.

Słowa kluczowe: bakterie, gleba, składowisko odpadów komunalnych

Wprowadzenie

W ostatnich latach coraz częściej zwraca się uwagę na to, że składowiska odpadów komunalnych, w zależności od sposobu eksploatacji i rodzaju składowanych odpadów, mogą być źródłem licznych skażeń chemicznych i biologicznych otaczającego środowiska. Powodują także zmiany w użytkowaniu sąsiadujących z nimi gruntów i obniżają walory estetyczne krajobrazu [1-3]. W związku z tym eksploatacja takich obiektów wymaga dokonywania badań ich oddziaływania na różne elementy środowiska, jak wody, powietrze, gleby. Środowisko glebowe jako najbardziej aktywna i najwrażliwsza warstwa skorupy ziemskiej zajmuje szczególną pozycję w środowisku przyrodniczym i jest wskaźnikiem jego jakości [1, 4-6], dlatego też celem pracy było stwierdzenie, w jakim stopniu składowisko odpadów komunalnych wpływa na przestrzenne zmiany liczby bakterii występujących w glebie na obszarze i w bezpośrednim jego otoczeniu.

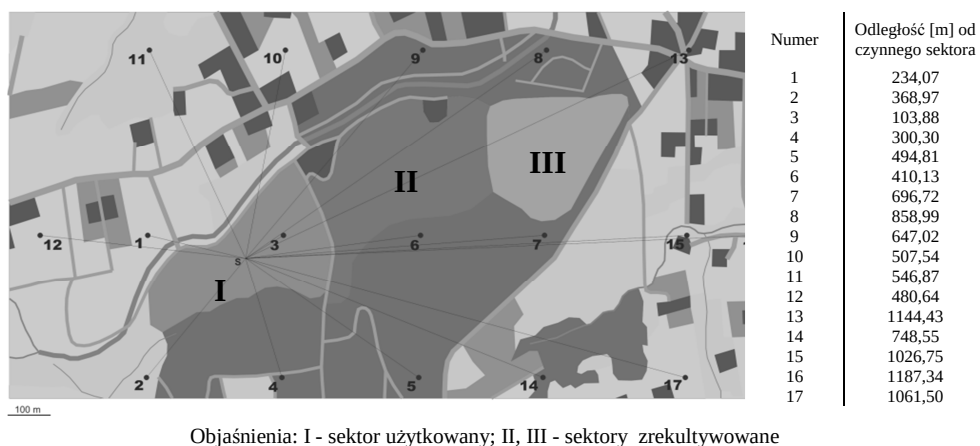
Material i metody

Badania dotyczące pracy przeprowadzono na składowisku odpadów komunalnych Barycz w Krakowie oraz w jego otoczeniu. Próbkę gleby do ilościowych badań mikrobiologicznych pobierano na 17 wytypowanych stanowiskach badawczych (3 na terenie składowiska, 14 poza jego obszarem) w cyklu sezonowym: wiosną, latem, jesienią, i zimą 2011/2012. Położenie wybranych stanowisk pomiarowych przedstawiono na rysunku 1.

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

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

Analizy mikrobiologiczne przeprowadzono metodą seryjnych rozcieńczeń w laboratorium Katedry Mikrobiologii Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie [7]. Obejmowały określenie ogólnej liczby form vegetatywnych i przetrwalnych bakterii mezofilnych. Po okresie inkubacji w odpowiednich warunkach hodowli (1 dzień (37°C)) przeprowadzano badania ilościowe (na podłożu agar odżywczy MPA). Wszystkie próbki były inkubowane w warunkach tlenowych. Liczbę jtk (jednostek tworzących kolonie) drobnoustrojów oznaczano metodą hodowlaną, przeliczając wynik oznaczenia na jeden gram suchej masy gleby ($\text{jtk} \cdot \text{g}^{-1}$ s.m. gleby). Do przedstawienia rozkładu przestrzennego średnich liczebności bakterii z lat 2011/2012 w układzie: wiosna, lato, jesień, zima, występujących w glebie na terenie i w otoczeniu składowiska, wykorzystano program Surfer w wersji 10.



Objaśnienia: I - sektor użytkowany; II, III - sektory zrekultywowane

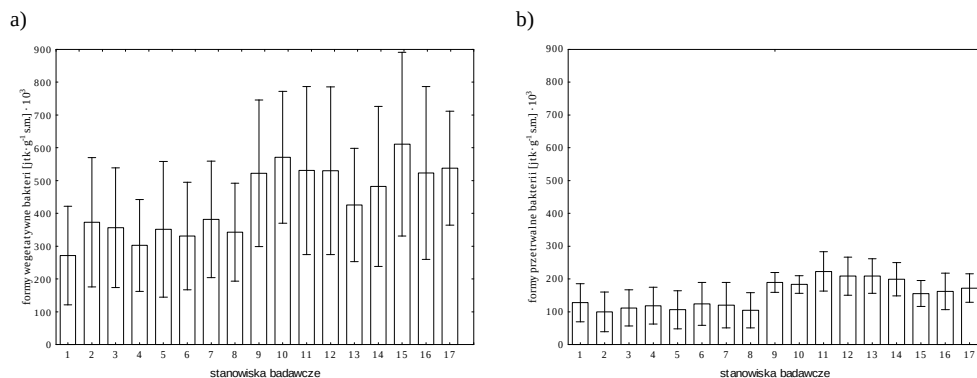
Rys. 1. Lokalizacja stanowisk badawczych na terenie składowiska odpadów komunalnych Barycz w Krakowie oraz w jego otoczeniu

Fig. 1. Location of sampling points at the municipal landfill Barycz in Krakow and its vicinity

Wyniki i dyskusja

Wyniki szczegółowej analizy (rys. 2) wykazały, że ogólna liczba bakterii w glebie na terenie i w otoczeniu składowiska odpadów komunalnych Barycz w Krakowie zmieniała się zarówno w zależności od terminów pobrania próbek gleby do analizy, jak i położenia poszczególnych stanowisk badawczych. Wykazano, że po przeliczeniu na 1 g suchej masy gleby na terenie i w okolicy badanego składowiska liczba bakterii form vegetatywnych zawierała się w przedziale od $3,3 \cdot 10^4$ do $1,1 \cdot 10^6$ jtk, natomiast form przetrwalnych od $7,0 \cdot 10^3$ do $3,2 \cdot 10^5$ jtk. Najwyższą ogólną liczbę form vegetatywnych bakterii odnotowano jesienią 2011 r. na stanowisku badawczym 11, zlokalizowanym w odległości ponad 500 m od miejsca deponowania odpadów, na wysokości użytkowanego sektora, poza terenem składowiska, w kierunku północno-zachodnim, natomiast form przetrwalnych latem 2011 r. na stanowisku 13, które znajdowało się w odległości ponad 1000 m od miejsca składowania odpadów, przed zrekultywowanymi sektorami, poza obrębem składowiska. Innych obserwacji dokonali Przybulewska i in. [2], którzy w przeprowadzonych tego typu

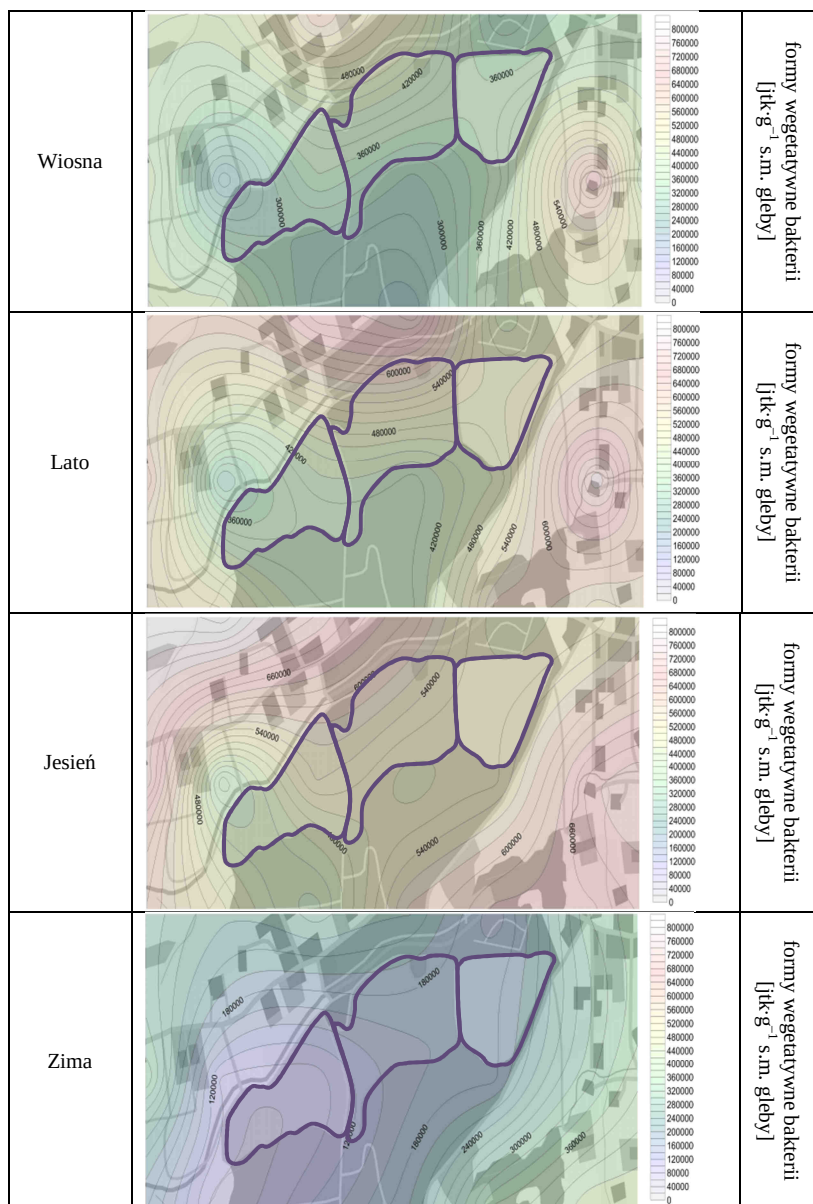
analizach wokół składowiska odpadów komunalnych w Łęczycy k. Stargardu Szczecińskiego wykazali, że liczebności bakterii w powierzchniowej warstwie gleby w otoczeniu składowiska były mniejsze (nawet o 80-90%) wraz ze wzrostem odległości od badanego obiektu. Wydaje się, że jest to zjawisko naturalne, które wynika z faktu, iż nawet najbardziej jednorodna gleba nie jest dla bakterii środowiskiem jednolitym. W glebie wraz z rozwojem tych mikroorganizmów zostają bowiem zużywane odpowiednie dla nich substancje odżywcze, a także gromadzą się produkty przemiany materii i zmienia się pH [8, 9]. Analiza danych wykazała, że średnia liczba form wegetatywnych bakterii pomiędzy badanymi stanowiskami wahała się w przedziale od $2,7 \cdot 10^5$ do $6,1 \cdot 10^5$ jtk·g⁻¹ s.m. gleby; liczba form wegetatywnych różniła się znacząco pomiędzy poszczególnymi punktami ($p > 0,05$). Najwyższą średnią liczebność tych drobnoustrojów stwierdzono na stanowisku badawczym 15, położonym przed sektorami, które poddane zostało rekultywacji, poza obszarem składowiska, w kierunku wschodnim, a najniższą na stanowisku 1, zlokalizowanym przed użytkowanym aktualnie sektorem, poza obrębem składowiska, w kierunku zachodnim (rys. 2).



Rys. 2. Liczba form wegetatywnych (a) i przetrwalnych bakterii (b) w badanych glebach na wyznaczonych stanowiskach pomiarowych (wartości średnie; odchylenie standardowe)

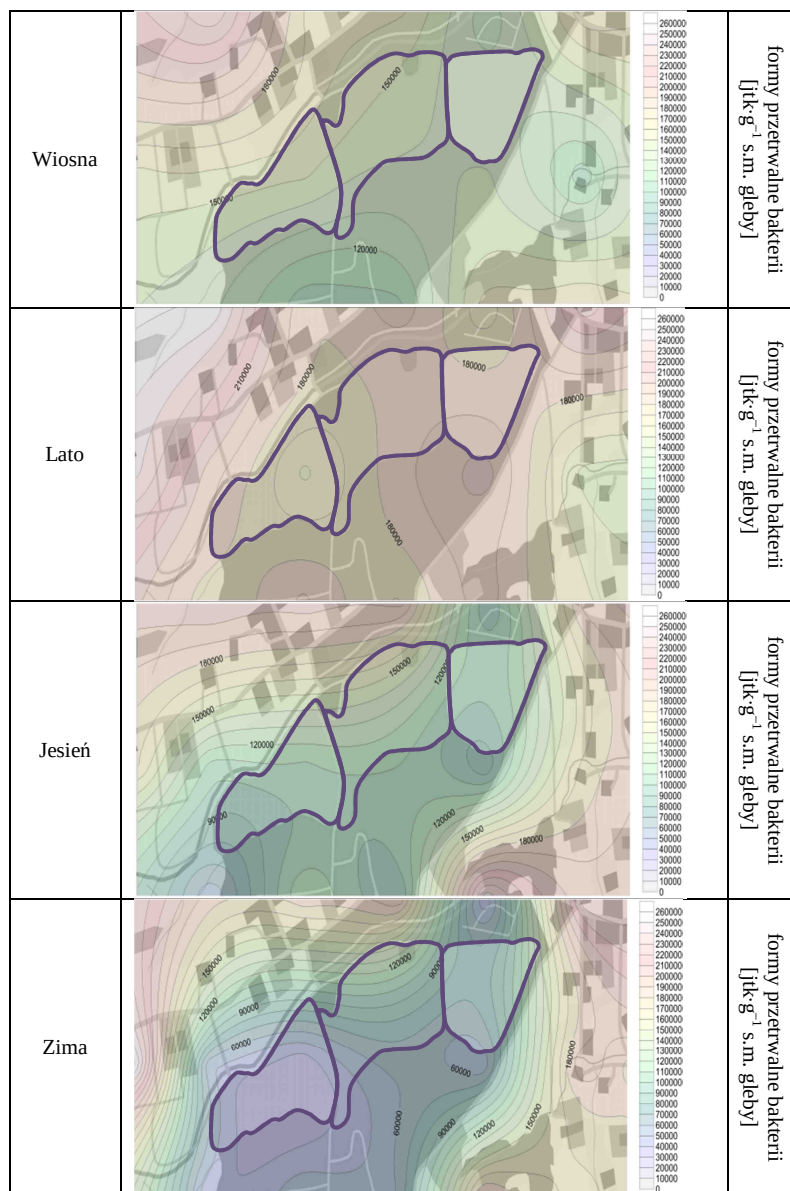
Fig. 2. The number of vegetative forms of bacteria (a) and endospores (b) in the soils depending on sampling point location (mean values; standard deviation)

Na podstawie wyników stwierdzono, że średnia liczba form wegetatywnych bakterii ulegała również zróżnicowaniu w zależności od pory roku. Wyniki przeprowadzonych porównań wykazały, że zarówno wiosną, jak i w okresie lata najwyższą średnią liczbę tych bakterii (odpowiednio $6,7 \cdot 10^5$ i $7,6 \cdot 10^5$ jtk·g⁻¹ s.m. gleby) stwierdzono na stanowisku 15, a najniższą (odpowiednio $2,0 \cdot 10^5$ i $2,7 \cdot 10^5$ jtk·g⁻¹ s.m. gleby) na stanowisku badawczym 1. W okresie jesieni najwyższą średnią liczbę poniższych bakterii ($8,3 \cdot 10^5$ jtk·g⁻¹ s.m. gleby) odnotowano na stanowisku badawczym 11, a najniższą ($3,7 \cdot 10^5$ jtk·g⁻¹ s.m. gleby) na stanowisku 1. Natomiast średnia liczba form wegetatywnych bakterii w zimie kształtowała się na poziomie od $7,4 \cdot 10^4$ jtk·g⁻¹ s.m. gleby na stanowisku 2, zlokalizowanym poniżej użytkowanego sektora, w kierunku południowo-zachodnim, do $4,3 \cdot 10^5$ jtk·g⁻¹ s.m. gleby na stanowisku 17, położonym ponad 1000 m od strefy czynnej, poza obrębem składowiska, w kierunku południowo-wschodnim.



Rys. 3. Rozkład przestrzenny liczebności form wegetatywnych bakterii występujących w glebie na terenie składowiska odpadów komunalnych Barycz w Krakowie oraz w jego otoczeniu w poszczególnych sezonach pomiarowych (wiosna, lato, jesień, zima); zakres 0-833 000; interwał 20 000 (uśredniona liczba jtk·g⁻¹ s.m. gleby z lat 2011/2012)

Fig. 3. The spatial distribution of the number of vegetative forms of bacteria present in the soils at the municipal landfill Barycz in Krakow and its vicinity depending on measurement season (spring, summer, autumn, winter); range 0-833,000; interval 20,000 (mean number cfu·g⁻¹ d.m. soils collected in 2011/2012)



Rys. 4. Rozkład przestrzenny liczebności form przetrwalnych bakterii występujących w glebie na terenie składowiska odpadów komunalnych Barycz w Krakowie oraz w jego otoczeniu w poszczególnych sezonach pomiarowych (wiosna, lato, jesień, zima); zakres 0-265 000; interwał 10 000 (uśredniona liczba jtk·g⁻¹ s.m. gleby z lat 2011/2012)

Fig. 4. The spatial distribution of the number of endospore forming bacteria present in the soils at the municipal landfill Barycz in Krakow and its vicinity depending on measurement season (spring, summer, autumn, winter); range 0-265,000; interval 10,000 (mean number cfu·g⁻¹ d.m. soils collected in 2011/2012)

Porównując średnią liczbę form przetrwalnych bakterii w glebach na badanych stanowiskach (rys. 2), zaobserwowano najwyższe różnice pomiędzy stanowiskiem 2 ($100 \text{ jtk} \cdot \text{g}^{-1}$ s.m. gleby) zlokalizowanym poniżej obrębu czynnego sektora a stanowiskiem 11 ($223 \text{ jtk} \cdot \text{g}^{-1}$ s.m. gleby) położonym już powyżej granicy składowiska.

Uzyskane wyniki wykazały, że średnia liczba form przetrwalnych bakterii wiosną wahała się od $1,0 \cdot 10^5$ do $2,3 \cdot 10^5 \text{ jtk} \cdot \text{g}^{-1}$ s.m. gleby, w okresie lata od $1,4 \cdot 10^5$ do $2,5 \cdot 10^5 \text{ jtk} \cdot \text{g}^{-1}$ s.m. gleby, jesienią od $5,2 \cdot 10^4$ do $2,4 \cdot 10^5 \text{ jtk} \cdot \text{g}^{-1}$ s.m. gleby, natomiast zimą od $3,1 \cdot 10^4$ do $2,6 \cdot 10^5 \text{ jtk} \cdot \text{g}^{-1}$ s.m. gleby.

Wykorzystując jako bazową warstwę mapę wektorową rejonu składowiska odpadów w Baryczy, wykonaną na bazie map analogowych, na rysunkach 3 i 4 przedstawiono rozkład przestrzenny występujących w glebie form wegetatywnych i przetrwalnych bakterii w układzie: wiosna, lato, jesień, zima (uśrednione dane z lat 2011/2012).

Przedstawione wyniki wykazują pewną zależność ich występowania w badanych glebach od warunków naturalnych w poszczególnych porach roku oraz miejsca pobrania próbek. Z uzyskanych danych wynika, że uśredniona liczba form wegetatywnych i przetrwalnych bakterii w badanych glebach jest wyraźnie wyższa w okresie jesienno-letnim niż zimowym i w miarę oddalania się od części aktualnie użytkowanej składowiska znacznie zwiększała się ich liczba. Należy podkreślić, że na liczbę występujących bakterii w glebie wpływ ma wiele czynników środowiskowych, a zwłaszcza ich rozwój zależy od jej właściwości fizycznych i chemicznych oraz zasobności w materię organiczną [8-10].

Podsumowanie i wnioski

Wyniki badań przeprowadzonych wykazały duże zróżnicowanie liczebności bakterii w glebach na obszarze i bezpośrednim otoczeniu składowiska odpadów komunalnych. Zaobserwowano, że zmienność sezonowa jest ważnym czynnikiem wpływającym na liczbę bakterii występujących w badanych glebach. Oznacza to, że, oceniając zmiany w mikroflorze gleby w otoczeniu składowiska odpadów komunalnych, należy opierać się na wynikach analiz gromadzonych w różnych porach roku. Badania potwierdziły również, że deponowane odpady i czynności wykonywane rutynowo w części aktualnie użytkowanej składowiska miały znaczący wpływ na obserwowaną liczbę badanych bakterii. Analiza bakteriologiczna wykazała, że w miarę oddalania się od czynnego sektora znacznie zwiększała się w środowisku glebowym ich liczba.

Podziękowania

Praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki N N304 308540.

Literatura

- [1] Nowak A, Niedźwiecki E, Friedrich S, Michalcewicz W, Wronkowska H. Badania zmian zachodzących we właściwościach chemicznych i mikroflorze powierzchniowych warstw gleby pod wpływem oddziaływania wysypiska odpadów komunalnych w Sierakowie. W: Barabasz W, redaktor. Drobnoustroje w środowisku. Kraków: Wydawnictwo AR; 1997: 505-525.
- [2] Przybulewska K, Nowak A, Głabowska D. Zmiany w mikroflorze gleby wokół składowiska odpadów komunalnych w Łęczycy k. Stargardu Szczecińskiego. Woda Środ Obsz Wiejskie. 2010;2(30):159-166. <http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-article-BATC-0004-0020>.

- [3] Frączek K, Grzyb J, Ropek D. Microbiological properties of soil in the area of the municipal waste dump for the Krakow agglomeration. *Ecol Chem Eng A*. 2014;21(3):291-301. DOI: 10.2428/ecea.2014.21(3)23.
- [4] Frączek K. Sezonowe zmiany wskaźników stanu sanitarnego gleby na terenie oraz w rejonie składowiska odpadów komunalnych aglomeracji krakowskiej. *Woda Środ Obsz Wiejskie*. 2010;2(30):49-60. <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-article-BATC-0004-0009>.
- [5] Schloter M, Dilly O, Muncha JC. Indicators for evaluating soil quality. *Agricul Ecosyst Environ*. 2003;98(1-3):255-262. DOI: 10.1016/S0167-8809(03)00085-9.
- [6] Hartmann M. Genetic characterization of soil bacterial communities in the DOK long-term agricultural field experiment: influences of management strategies and crops [PhD Thesis]. Zurich: Swiss Federal Institute of Technology Zurich; 2006. DOI: 10.3929/ethz-a-005335472.
- [7] Pepper IL, Gerba CG. *Environmental Microbiology. Lab Manual*. Amsterdam: Elsevier AP; 2004.
- [8] Natywa M, Selwet M, Maciejewski T. Wpływ wybranych czynników agrotechnicznych na liczebność i aktywność drobnoustrojów glebowych. *Fragm Agron*. 2014;31(2):56-63. [http://www.up.poznan.pl/pta/pdf/2014/FA%2031\(2\)%202014%20Natywa.pdf](http://www.up.poznan.pl/pta/pdf/2014/FA%2031(2)%202014%20Natywa.pdf)
- [9] Kieft TL. Size Matters: Dwarf cells in soil and subsurface terrestrial environments. In: Colwell RR, Grimes DJ, editors. *Nonculturable Microorganisms in the Environment*. Washington: ASM Press; 2000; 19-46. DOI: 10.1007/978-1-4757-0271-2_3.
- [10] Six J., Paustian K. Aggregate-associated soil organic matter as an ecosystem property and a measurement tool. *Soil Biol Biochem*. 2014;68:4-9. DOI:10.1016/j.soilbio.2013.06.014.

SPATIAL CHANGES IN THE NUMBER OF SOIL BACTERIA IN THE VICINITY OF MUNICIPAL LANDFILL

Department of Microbiology, University of Agriculture in Krakow

Abstract: Field studies related to the work were carried out in the area and the vicinity of municipal dump landfill Barycz in Krakow. Soil samples for bacteriological analysis were collected at every season of the year from 17 selected sampling points. Microbiological analyzes were carried out by serial dilutions method and included the determination of the total number of vegetative and endospore forms of bacteria. In this study has been demonstrated great differentiation of the bacteria number in the soils of the area and the close vicinity to the municipal landfill. It has been observed that the seasonal variability is an important factor in the number of bacteria present in the soils. The study also confirmed that the deposited waste and routinely performed actions in the part currently operated landfill had a significant impact on the observed number of the tested bacteria. Microbiological analysis showed that with the distance from active sector of dump the number of bacteria in soil significantly increased.

Keywords: bacteria, soil, municipal landfill

Jacek GRZYB¹ i Krzysztof FRĄCZEK¹

BAKTERIOLOGICZNE ZANIECZYSZCZENIE POWIETRZA W KORYTARZACH PRZEWIETRZAJĄCYCH KRAKOWA

BACTERIOLOGICAL POLLUTION OF ATMOSPHERIC AIR IN VENTILATING CORRIDORS IN KRAKOW

Abstrakt: Korytarze przewietrzające stanowią istotny element miast, dzięki którym powietrze może dopływać z zewnątrz i oczyszczać to w centrach z pyłu i drobnoustrojów. Celem pracy było porównanie stopnia bakteriologicznego zanieczyszczenia powietrza w korytarzach przewietrzających Kraków w zestawieniu z miejscami zlokalizowanymi wewnątrz aglomeracji, by móc ocenić funkcjonowanie kanałów przewietrzających Kraków i sprawdzić, czy faktycznie wpływają one na redukcję ilości zanieczyszczeń w powietrzu. W trakcie badań mierzono liczbę drobnoustrojów za pomocą aeroskopu MAS-100 (Merck) oraz zapylenie za pomocą pyłomierza DustTrak II - model 8530 (TSI Inc.). Badania wykonano na 18 stanowiskach badawczych - w 4 korytarzach przewietrzających oraz w centrum Krakowa. Stwierdzono, że pomimo barier architektonicznych (nowych budynków) występujących w korytarzach przewietrzających wciąż spełniają one swoją rolę.

Słowa kluczowe: zamieszczenie powietrza, bakterie, Kraków, korytarze wentylacyjne

Wprowadzenie

Korytarze wentylacyjne stanowią ważny element systemu urbanistycznego miast. Są one definiowane jako zielone części miast, którymi świeże powietrze może dopływać z przedmieść do centrów miast. Projektowane są z założeniem, by przepływ powietrza był w nich łatwiejszy i szybszy niż na gęsto zabudowanych obszarach. Mogą one pomóc także w zmniejszeniu efektu miejskiej wyspy ciepła [1].

Naturalnymi korytarzami przewietrzającymi miasto Kraków są doliny rzeczne, zlokalizowane głównie od strony zachodniej oraz północnej (na kierunkach najczęściej wiejących w Krakowie wiatrów). W związku z brakiem planów zagospodarowania przestrzennego w ciągu ostatnich 20 lat na ich przebiegu wybudowane zostały wysokie budynki ograniczające swobodne przemieszczanie się mas powietrza. Takie działania doprowadziły do tego, że obecnie w Krakowie powietrze pod względem ilości pyłu zawieszonego, jak również stężenia WWA (w tym benzo- α -pirenu) jest najbardziej zanieczyszczone spośród polskich miast, w 2014 roku stwierdzono przekroczenie dopuszczalnych norm zanieczyszczenia powietrza przez 155 dni w roku. Taki stan rzeczy jest efektem nie tylko miejscowej emisji zanieczyszczeń (głównie tzw. niska emisja), lecz wynika także z usytuowania miasta w inwersyjnej dolinie rzeki Wisły, zwartej zabudowy miejskiej oraz dużego natężenia ruchu samochodowego [2-4].

Jak wynika z raportu WIOŚ w Krakowie [4], w ciągu 5 lat (w latach 2009-2013) roczne stężenia pyłu zawieszonego - zarówno PM₁₀, jak i PM_{2,5} - przekraczały nie tylko górny próg oszacowania, ale także poziom dopuszczalny na wszystkich stanowiskach pomiarowych zlokalizowanych w Krakowie.

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

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

Bakterie nie występują w powietrzu samoistnie, lecz połączone są między innymi z drobinami pyłów i innych substancji, tworząc bioaerozol, w skład którego wchodzi również zarodniki grzybów oraz ich agregaty, fragmenty strzępek grzybów, wirusy, toksyny, białka i enzymy. Szacuje się, że 24% wszystkich cząsteczek w powietrzu stanowi bioaerozol. Stężenie bioaerozolu jest uzależnione od warunków meteorologicznych, transportu zanieczyszczeń na duże odległości, uwarunkowań geograficznych oraz swobodnego przemieszczania się strumieni powietrza nad danym terenem. Stężenie bioaerozolu podlega dziennym i sezonowym zmianom zależnym od czynników środowiskowych oraz aktywności ludzi [5-7].

Można się zatem spodziewać, że im większe zanieczyszczenie powietrza, tym większa występuje w nim liczba bakterii. Uważa się, że na zmniejszenie poziomu zanieczyszczeń w powietrzu, w tym ilości bakterii, wpływają wiejące wiatry.

Jak wynika z szeroko zakrojonych badań, zwiększone zanieczyszczenie powietrza wpływa niekorzystnie na układ oddechowy, wywołując astmę, reakcje alergiczne, nowotwory płuc, choroby nienowotworowe płuc, choroby układu krążenia oraz zwiększoną zapadalność na infekcje [8-10].

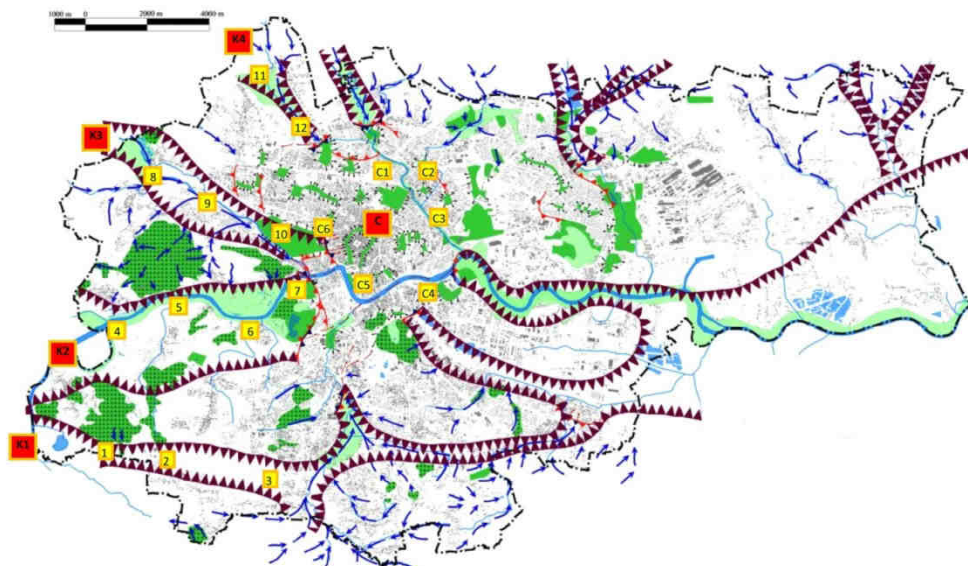
Cel pracy

Celem niniejszych badań było porównanie stopnia bakteriologicznego zanieczyszczenia powietrza w korytarzach przewietrzających Kraków w zestawieniu z miejscami zlokalizowanymi wewnątrz aglomeracji, by móc ocenić funkcjonowanie kanałów przewietrzających Kraków i sprawdzić, czy faktycznie wpływają one na redukcję ilości zanieczyszczeń w powietrzu.

Metodyka

Badania były wykonywane od marca do maja 2015 roku na 18 stanowiskach badawczych, w tym 12 z nich znajdowało się w 4 korytarzach przewietrzających oraz 6 w obrębie centrum Krakowa (rys. 1 oraz tab. 1).

Próbki powietrza były pobierane za pomocą 1-stopniowego impaktora MAS-100 (MERCK). Pobór próbek trwał 1-2 minuty w zależności od miejsca poboru próbki; przepływ powietrza przez impaktor wynosił 100 dm³ na minutę. Zastosowano podłoże agar sojowy (Trypticase Soy Agar, bioMerieux) z dodatkiem 5% krwi baraniej. Inkubację pobranych próbek prowadzono w następujący sposób: kolejno każda z szalek przebywała: 1 dzień w 37°C, następnie 3 dni w 22°C oraz 3 dni w 4°C w warunkach tlenowych. Jednocześnie prowadzono pomiary zapylenia oraz parametrów mikroklimatycznych w celu skorelowania wszystkich zmierzonych wartości. Pomiary zapylenia powietrza wykonywano dla frakcji pyłu - PM10 za pomocą pyłomierza DustTrak II model 8530 (TSI Inc.) działającego na zasadzie fotometrii laserowej (czas pomiaru 60 sekund). Do wykonywania pomiarów mikroklimatycznych (temperatury, siły wiatru oraz wilgotności względnej) używano przyrządu Kestrel 4000 (Nielsen-Kellerman).



Legenda: K1-K4 - korytarze przewietrzające, 1-12 - stanowiska w korytarzach przewietrzających,
C1-C6 - stanowiska w centrum Krakowa

Rys. 1. Rozmieszczenie stanowisk badawczych na terenie Krakowa

Fig. 1. Locations of research points in Kraków

Tabela 1

Lokalizacja stanowisk badawczych

Table 1

Research points locations

Lp.	Opis stanowiska badawczego	Współrzędne geograficzne stanowiska badawczego
I Korytarz - południowy (K1)		
K1-1	ul. M. Wróby - skrzyżowanie z ul. Tretówka	49°59'23,78"N, 19°51'40,62"E
K1-2	ul. S. Działowskiego - skrzyżowanie z ul. Spacerową	49°59'54,81"N, 19°52'46,40"E
K1-3	ul. K. Homolacsa - skrzyżowanie z ul. J. Gałęziowskiego	49°59'43,15"N, 19°54'39,87"E
II Korytarz - rzeki Wisły (K2)		
K2-4	ul. Kolna - dolny kraniec toru kajakarstwa górskiego	50°01'56,85"N, 19°49'42,96"E
K2-5	ul. Falista - nad ciekiem bez nazwy	50°02'15,50"N, 19°51'05,06"E
K2-6	ul. Tyniecka - przy skrzyżowaniu z ul. Widłakową	50°02'09,23"N, 19°53'07,21"E
K2-7	Przy Moście Zwierzynieckim od strony Dębnik	50°02'45,67"N, 19°54'23,45"E
III Korytarz - rzeki Rudawy (K3)		
K3-8	ul. Korzeniowskiego	50°03'42,47"N, 19°53'50,40"E
K3-9	ul. Zakliki z Mydlnik - nad rzeką Rudawą	50°04'41,73"N, 19°50'54,91"E
K3-10	Rzaska, ul. Podkamycz - nad rzeką Rudawą	50°05'21,98"N, 19°49'38,15"E
III Korytarz - rzeki Białuchy (K4)		
K4-11	Zielonki, ul. Bankowa	50°06'54,79"N, 19°55'14,69"E
K4-12	ul. Długopolska - nad rzeką Białuchą	50°06'25,70"N, 19°56'03,32"E
Centrum Krakowa (C)		
C1	Uniwersytet Rolniczy, Wydział Ogrodniczy, al. 29 Listopada 54	50°05'05,27"N, 19°57'03,66"E
C2	park Zaczarowanej Dorożki, ul. J. Kaczary	50°05'10,10"N, 19°58'02,86"E

Lp.	Opis stanowiska badawczego	Współrzędne geograficzne stanowiska badawczego
C3	ul. Mogilska 100	50°04'02,01"N, 19°58'23,10"E
C4	ul. Zabłocie 22	50°03'01,65"N, 19°57'59,40"E
C5	ul. Węglowa	50°02'55,17"N, 19°56'33,96"E
C6	Uniwersytet Rolniczy, Wydział Hodowli i Biologii Zwierząt al. A. Mickiewicza 24/28	50°03'45,64"N, 19°55'21,18"E

Wyniki i ich omówienie

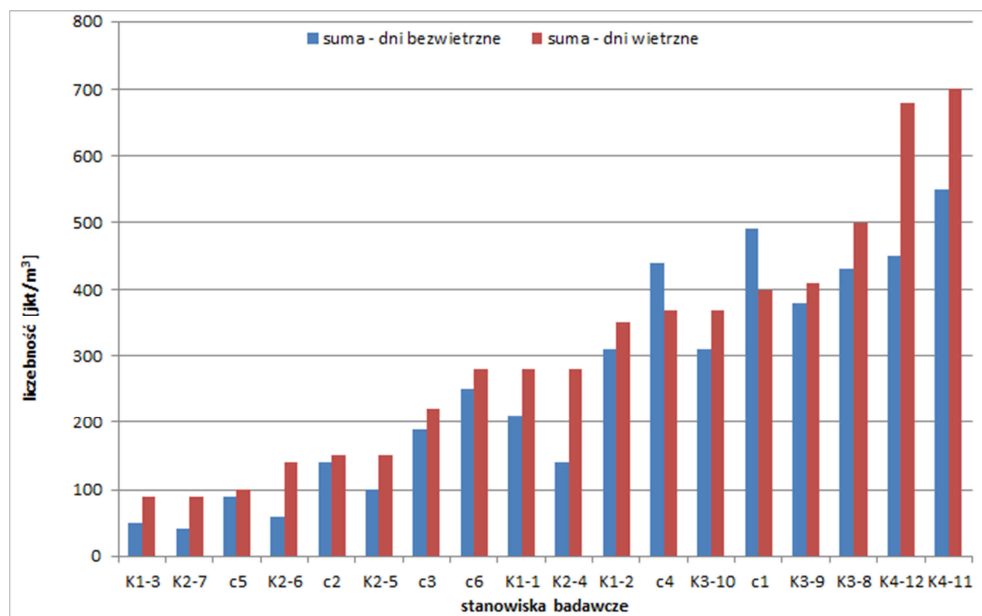
W wyniku przeprowadzonych od marca do maja 2015 roku badań stwierdzono, że liczebność bakterii występujących w powietrzu korytarzy przewietrzających mieściła się w przedziale od 10 do 510 jtk/m³ w dni bezwietrzne oraz 10 do 400 jtk/m³ w dni wietrzne, natomiast na stanowiskach badawczych zlokalizowanych w centrum Krakowa odpowiednio od 0 do 290 jtk/m³ oraz od 20 do 660 jtk/m³. W literaturze zarówno polskiej, jak i światowej brak jest publikacji dotyczących tematyki korytarzy przewietrzających w aspekcie bakteriologicznym, stąd też można odnieść uzyskane wyniki jedynie do badań prowadzonych w miastach. Lenart i Juraszek [11] uzyskały podczas badań wykonywanych w centrum Krakowa w okresie maj-lipiec w warunkach wietrznych niższe liczebności (10-190 jtk/m³) pomimo tego, iż stanowiska badawcze były zlokalizowane wzdłuż głównych dróg i na dużych skrzyżowaniach. Porównywalne jak uzyskane przez autorów niniejszej pracy ilości bakterii zarówno w centrum Bydgoszczy, jak w dzielnicy Fordon (na obrzeżach miasta) stwierdzili Małecka-Adamowicz i in. [12]. Donderski i in. [13] zauważyli, że na Starym Mieście w Toruniu ilość bakterii jest nawet kilkukrotnie wyższa niż w peryferyjnej dzielnicy Rubinkowo; szczególnie znaczące różnice zanotowali w sezonie zimowym, przy czym liczebności były porównywalne do niniejszych badań. Co ciekawe, znacznie wyższe stężenia bakterii zostały stwierdzone na terenie rekreacyjnym zlokalizowanym w lesie niedaleko Bydgoszczy - od 341 do 4104 jtk/m³ [14].

Zaobserwowano, że suma liczebności bakterii osobno dla dni wietrznych, a osobno dla bezwietrznych tylko na 2 stanowiskach badawczych zlokalizowanych w centrum miasta (C1 oraz C4) była wyższa w dni bezwietrzne; dla pozostałych stanowisk badawczych, zarówno w centrum, jak i we wszystkich korytarzach przewietrzających suma liczebności była wyższa dla dni z wiatrem (rys. 2). W 2 korytarzach przewietrzających - K3 (rzeki Rudawy) i K4 (rzeki Białuchy) liczebności bakterii były wyższe niezależnie od obecności lub braku wiatru. Z kolei w korytarzach K1 (południowym) oraz K2 (rzeki Wisły) liczebności bakterii były niższe lub porównywalne z tymi stwierdzonymi w centrum miasta. Na uwagę zasługuje wysoka korelacja pomiędzy liczebnościami w dni wietrzne i bezwietrzne (współczynnik korelacji - 0,92). Na rysunku 3 przedstawiono średnie liczebności bakterii uszeregowane od najmniejszych do największych z uwzględnieniem podziału na dni wietrzne i bezwietrzne. Wynika z niego, że miejscem o najmniejszej średniej ilości bakterii był korytarz K2 (rzeki Wisły) w dni bezwietrzne, a największej - K4 (rzeki Rudawy) w dni wietrzne. Można przypuszczać, że zwiększona ilość bakterii w dni wietrzne pochodzi ze środowiska przyrodniczego (np. elementów mikroflory epifitycznej) - drobnoustroje porywane są przez podmuchy wiatru z liści, gałęzi itp.

Harrison i in. [15] zaobserwowali, że liczebności bakterii na stanowiskach badawczych zlokalizowanych nad brzegiem morza nie są zależne od prędkości wiatru, z kolei w głębi

ładu stwierdzili zależność odwrotną niż uzyskana w niniejszych badaniach, tzn. ilość bakterii w powietrzu malała wraz ze wzrostem prędkości wiatru.

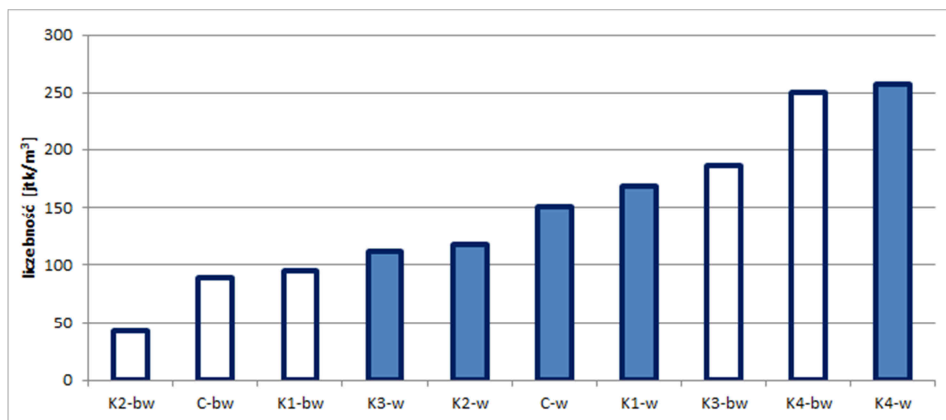
W dni wietrzne stężenie pyłu PM10 na większości stanowisk badawczych (15 z 18) było niższe niż w dni bezwietrzne - średnio o 19%. Stwierdzono istnienie korelacji (wynoszącej 0,74) dla stężeń pyłu na poszczególnych stanowiskach badawczych pomiędzy dniami wietrznymi i bezwietrznymi. Średnie stężenie pyłu na stanowiskach badawczych w korytarzach przewietrzających było niższe w stosunku do stanowisk zlokalizowanych w centrum miasta o 35,1% i wynosiło odpowiednio 0,135 mg/m³ w stosunku do 0,208 mg/m³ (rys. 4). Jak wynika z raportu WIOŚ w Krakowie dotyczącego pięcioletnich badań w Małopolsce [4], średnioroczne stężenia pyłu PM10 w Krakowie wahały się w latach 2009-2013 w przedziale 0,05-0,06 mg/m³. W stosunku do innych miast europejskich zapylenie powietrza PM10 w Krakowie było ponad 2-krotnie wyższe. Porównując średnioroczne zapylenie dla tej metropolii z danymi dotyczącymi miejsc zlokalizowanych przy ruchliwych arteriach w innych miastach europejskich, Kraków jest znacznie bardziej zanieczyszczony [16].



Legenda: Dane uszeregowane wg sumy liczebności w dni wietrzne; K1-1 - K4-12 stanowiska w korytarzach przewietrzających, C1-C6 - stanowiska w centrum Krakowa

Rys. 2. Sumaryczna liczba bakterii na badanych stanowiskach w korytarzach przewietrzających oraz w centrum Krakowa

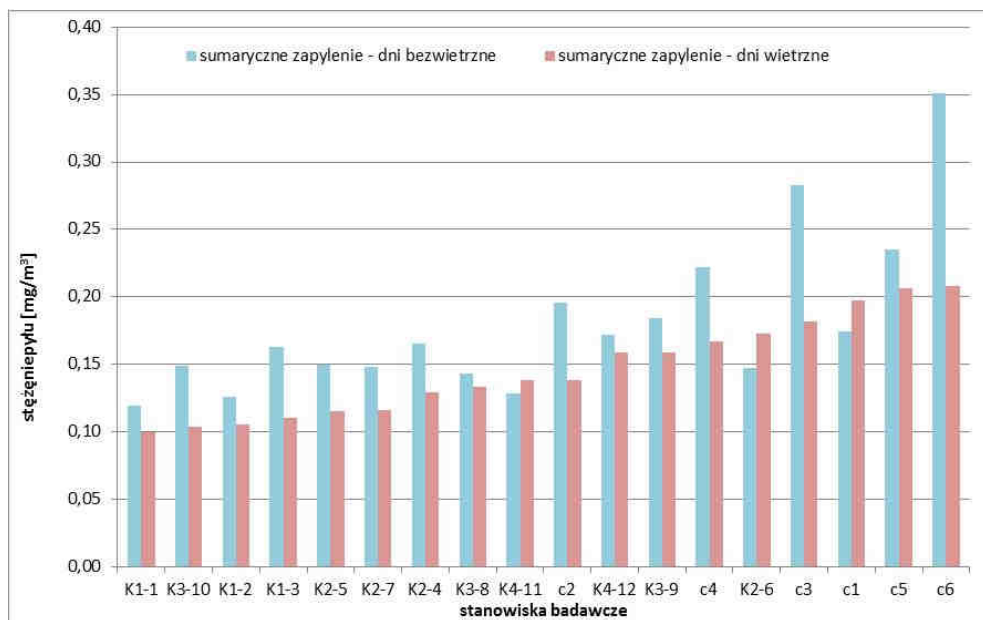
Fig. 2. The total number of bacteria on the research points in ventilating corridors and in the Krakow city center



Legenda: Dane uszeregowane wg średniej liczby bakterii; K1, K2, K3, K4 - korytarze przewietrzające, C - centrum Krakowa; bw - dzień bezwietrzny, w - dzień z wiejącym wiatrem

Rys. 3. Średnia liczba bakterii w korytarzach przewietrzających oraz w centrum Krakowa - z podziałem na dni wietrzne i bezwietrzne

Fig. 3. The average number of bacteria in ventilating corridors and in the Krakow city center - divided into windy days and days without wind



Legenda: Dane uszeregowane wg sumarycznego zapylenia w dni wietrzne; K1-1 - K4-12 stanowiska w korytarzach przewietrzających, C1-C6 - stanowiska w centrum Krakowa

Rys. 4. Sumaryczne zapylenie (PM10) na badanych stanowiskach w korytarzach przewietrzających oraz w centrum Krakowa

Fig. 4. The total dust (PM10) on the research points in ventilating corridors and in the Krakow city centre



Legenda: Dane uszeregowane wg średniego zapylenia w korytarzach przewietrzających; K1, K2, K3, K4 - korytarze przewietrzające, C - centrum Krakowa; bw - dzień bezwietrzny, w - dzień z większym wiatrem. Dopuszczalna wartość zapylenia - 0,05 mg/m³ [17]

Rys. 5. Średnie zapylenie (PM10) w korytarzach przewietrzających oraz w centrum Krakowa - z podziałem na dni wietrzne i bezwietrzne

Fig. 5. The average dust (PM10) in ventilating corridors and in the Krakow city center - divided into windy days and days without wind

Wnioski

1. W dni bezwietrzne liczba bakterii wzrasta (w porównaniu do centrum Krakowa) w korytarzach przewietrzających: Południowym, Rudawy i Białuchy, natomiast w dni wietrze w korytarzach: Południowym i Białuchy.
2. Wyższe liczebności bakterii odnotowano w dni wietrzne dla 2/3 stanowisk badawczych - w szczególności w centrum Krakowa (w 5 z 6 badanych stanowisk).
3. Wyższe stężenia pyłu PM10 w powietrzu stwierdzono w dni bezwietrzne na wszystkich stanowiskach.
4. Dopuszczalna wartość zapylenia dla pyłu PM10 (0,05 mg/m³) była przekroczona w 87% pomiarów.
5. Korytarze przewietrzające wpływają na zmniejszenie zapylenia powietrza w Krakowie, a jednocześnie większe wiatry powodują wzrost ilości bakterii w powietrzu.
6. Na podstawie dotychczas wykonanych badań można stwierdzić, że korytarze przewietrzające pomimo barier architektonicznych w nich występujących wciąż funkcjonują prawidłowo.

Literatura

- [1] Guan Y, Chen H, Zhou X. Study of urban ventilation corridor planning method based on a case study of Guiyang, China. ICUC9 - 9th Int Conf Urban Climate jointly with 12th Symp Urban Environ; 2015.
- [2] Harrison RM, Yin J. Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? Sci Total Environ. 2000;249:85-101. DOI: 10.1016/S0048-9697(99)00513-6.
- [3] Englert N. Fine particles and human health - a review of epidemiological studies. Toxicol Lett. 2004;149:235-242. DOI: 10.1016/j.toxlet.2003.12.035
- [4] Pająk B, Dębska B, Czamecka L, Machalska A. Pięcioletnia ocena jakości powietrza pod kątem jego zanieczyszczenia: SO₂, NO₂, NO_x, CO, benzenem, O₃, pyłem, PM10, pyłem PM2,5 oraz As, Cd, Ni, Pb

- i B(a)P w województwie małopolskim. WIOŚ; 2014. http://www.krakow.pios.gov.pl/publikacje/2014/5letnia_ocena_jakosci_powietrza_2013.pdf
- [5] Adhikari A, Reponen T, Grinshpun SA, Martuzevicius D, LeMasters G. Correlation of ambient inhalable bioaerosols with particulate matter and ozone: A two-year study. *Environ Pollut.* 2006;140:16-28. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.07.004.
 - [6] Alghamdi MA, Shamy M, Redal AM, Khoder M, Awad AH, Elserougy S. Microorganisms associated particulate matter: A preliminary study. *Sci Total Environ.* 2014;479-480:109-116. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.02.006.
 - [7] Chmiel MJ, Frączek K, Grzyb J. Problemy monitoring zanieczyszczeń mikrobiologicznych powietrza. *Woda Środowisko Obszary Wiejskie.* 2015;I-III,15,1(49):17-27.
 - [8] Abdel Hameeda AA, Khodera MI, Yuosraa S, Osmanb AM, Ghanemb S. Diurnal distribution of airborne bacteria and fungi in the atmosphere of Helwan area, Egypt. *Sci Total Environ.* 2009;407(24):6217-6222. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.08.028.
 - [9] Neupane B, Jerrett M, Burnett RT, Marrie T, Arain A, Loeb M. Long-term exposure to ambient air pollution and risk of hospitalization with community-acquired pneumonia in older adults. *Am J Respir Crit Care Med.* 2010;81(1):47-53. DOI: 10.1164/rccm.200901-0160OC.
 - [10] Penard-Morand C, Raherison C, Charpin D, Kopferschmitt C, Lavaud F, Caillaud D, et al. Long-term exposure to close-proximity air pollution and asthma and allergies in urban children. *Eur Respir J.* 2010;36:33-40. DOI: 10.1183/09031936.00116109.
 - [11] Lenart-Boroń A, Juraszek K. Assessment of microbiological quality of air in the selected sites situated by the main roads of Kraków. *Environ Med.* 2014;17(2):15-22. <http://psjd.icm.edu.pl/psjd/element/bwmeta1.element.psjd-20ebb7cf-b961-400b-a0da-513d241794b2>
 - [12] Małecka-Adamowicz M, Donderski W, Kubera Ł. Microbial air contamination in the center and in the Fordon district of Bydgoszcz. *Pol J Natur Sci.* 2015;30(3):259-273. http://www.uwm.edu.pl/polish-journal/sites/default/files/issues/articles/malecka_adamowicz_et_al_2015.pdf
 - [13] Donderski W, Walczak M, Pietrzak M. Microbiological contamination of air within the city of Toruń. *Pol J Environ Stud.* 2005;14(2):223-230. <http://www.pjoes.com/pdf/14.2/223-230.pdf>
 - [14] Małecka-Adamowicz M, Donderski W, Okoniewska A. Evaluation of microbial air quality in a forest recreation park. *Pol J Environ Stud.* 2010;19(1):107-113. <http://www.pjoes.com/pdf/19.1/107-113.pdf>
 - [15] Harrison RM, Jones AM, Biggins PDE, Pomeroy N, Cox CS, Kidd SP, et al. Climate factors influencing bacterial count in background air samples. *Int J Biomet.* 2005;49:167-178. DOI: 10.1007/s00484-004-0225-3.
 - [16] Querol X, Alastuey A, Ruiz CR, Artinano B, Hansson HC, Harrison RM, et al. Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities. *Atmos Environ.* 2004;38:6547-6555. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.08.037.
 - [17] Rozp Min Środ z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (DzU 2012.1031). <http://isap.sejm.gov.pl/>.

BACTERIOLOGICAL POLLUTION OF ATMOSPHERIC AIR IN VENTILATING CORRIDORS IN KRAKOW

Department of Microbiology, University of Agriculture in Krakow

Abstract: Ventilating corridors are an important element of the cities through which air can flow from the outside of the cities and clean air in their centers from dust and microorganisms. The aim of this study was to compare the degree of bacteriological pollution in the Kraków' ventilating corridors versus sites localized inside the city to be able to assess functioning of the ventilating corridors system in Kraków and check that if they affect on the reduction of the air pollution. The number of microorganisms was measured using impactor MAS-100 (Merck); dust - using the dust meter DustTrak II model 8530 (TSI Inc.). The study was performed on 18 research points - in 4 ventilating corridors and in the city center. It was found that in spite of architectural barriers (new buildings) occurring in the ventilating corridors still fulfill their role.

Keywords: air pollution, bacteria, Kraków, ventilating corridors

Gabriela KAMIŃSKA¹, Mariusz DUDZIAK¹, Jolanta BOHDZIEWICZ¹
i Edyta KUDLEK¹

OCENA SKUTECZNOŚCI USUWANIA WYBRANYCH SUBSTANCJI AKTYWNYCH BIOLOGICZNIE W PROCESIE NANOFILTRACJI

EFFECTIVENESS OF REMOVAL OF SELECTED BIOLOGICALLY ACTIVE MICROPOLLUTANTS IN NANOFILTRATION

Abstrakt: W pracy podjęto badania nad oceną skuteczności usuwania pięciu różnych związków należących do grupy substancji aktywnych biologicznie, tj. benzo(a)pirenu (BaP), antracenu (ANT), diklofenaku (DCL), pentachlorofenolu (PCP) i oktylofenolu (OP), w procesie nanofiltracji. Przedmiotem badań były modelowe roztwory tych substancji o stężeniu 500 µg/dm³, wykonane na bazie wody zdejonizowanej. Uzyskane wyniki badań porównano pod kątem skuteczności usuwania wybranych związków z syntetycznych i rzeczywistych odpływów z komunalnej oczyszczalni ścieków. Wykazano, że na skuteczność procesu nanofiltracji istotny wpływ ma rodzaj membrany nanofiltracyjnej, właściwości fizykochemiczne usuwanych związków, jak również rodzaj matrycy środowiskowej poddawanej oczyszczaniu. Najwyższą efektywność usuwania zaobserwowano dla benzopirenu w trakcie nanofiltracji wody zdejonizowanej. Współczynniki retencji wynosiły wówczas od 99,82 do 99,94%, co oznacza praktycznie jego całkowite usunięcie. Z kolei dla pozostałych związków z wyjątkiem oktylofenolu zaobserwowano odwrotną tendencję, wyższe współczynniki retencji uzyskano, gdy filtrowanym medium były ścieki syntetyczne lub rzeczywiste. Przeprowadzone badania udokumentowały złożony mechanizm separacji małocząsteczkowych mikrozanieczyszczeń organicznych w procesie nanofiltracji wynikający m.in. z oddziaływań międzycząsteczkowych, efektu sitowego, jak również adsorpcji.

Słowa kluczowe: substancje aktywne biologicznie, nanofiltracja

Wprowadzenie

Do grupy niebezpiecznych substancji aktywnych biologicznie należą m.in. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, farmaceutyki, pestycydy czy też inne substancje wykorzystywane w przemyśle, np. bisfenol A i oktylofenol. Ich niekorzystne oddziaływanie na organizmy żywe zostało wielokrotnie udokumentowane [1-5]. Wśród osobników narażonych na substancję toksyczną obok efektów letalnych obserwuje się również zaburzenia wzrostu i rozwoju czy też nieprawidłowości o charakterze hormonalnym [6-8].

Jednocześnie wiele z tych substancji zostało określonych przez Parlament Europejski w Ramowej Dyrektywie Wodnej jako szczególnie niebezpieczne i priorytetowe. Początkowo wyodrębniono 33 związki chemiczne, wśród których znajdowały się oktylofenol, pentachlorofenol, antracen i wiele innych [9]. Obecnie lista substancji priorytetowych lub priorytetowo niebezpiecznych została poszerzona o 12 nowych związków [10]. Ponadto, dla zapewnienia dobrego stanu chemicznego wód powierzchniowych dla niektórych tych substancji określono środowiskowe normy jakości,

¹ 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'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

które powinny być osiągnięte do końca 2021 r. dla pierwszych 33 substancji priorytetowych i do końca 2027 r. dla nowo zidentyfikowanych związków [11].

W tym świetle celowe jest prowadzenie badań nad udoskonalaniem tanich i efektywnych metod usuwania mikrozanieczyszczeń ze strumieni wodnych. Procesem gwarantującym efektywną separację małącząsteczkowych związków organicznych jest nanofiltracja (NF) [12, 13]. Dzięki zastosowaniu zwartych membran nanofiltracyjnych o rozmiarze porów w warstwie naskórkowej nieprzekraczającym zwykle 2 nm zatrzymywane są związki o masie molowej od 150 do 500 Da [14]. Ponadto powierzchnia membran nanofiltracyjnych jest dodatkowo obdarzona ładunkiem elektrycznym. Z tego też względu mechanizm rozdziału i transportu masy w NF jest złożony i wynika również z występowania w trakcie filtracji dodatkowych różnorodnych zjawisk i procesów. Mechanizm separacji może zatem opierać się na efekcie sita molekularnego charakterystycznego dla ultrafiltracji, jak również zjawisk rozpuszczania i dyfuzji występującego głównie w procesie odwróconej osmozy czy też oddziaływań elektrostatycznych oraz adsorpcji [14-16]. O tym, który z nich jest dominujący, decydują właściwości fizyczno-chemiczne membrany i separowanych zanieczyszczeń. W sposób bezpośredni określają one rodzaj i siłę oddziaływań pomiędzy powierzchnią membrany, a substancjami występującymi w strumieniu zasilającym układ membranowy [17].

Skuteczność nanofiltracji w usuwaniu mikrozanieczyszczeń organicznych została wielokrotnie wykazana w piśmiennictwie naukowym [18-20]. Najczęściej jednak badania prowadzono na określonej grupie mikrozanieczyszczeń o podobnych właściwościach fizyczno-chemicznych. Dlatego też w niniejszej pracy określono skuteczność procesu nanofiltracji w usuwaniu substancji aktywnych biologicznie pochodzących z różnych grup (WWA, pestycydy, EDCs). Rozpatrywano również wpływ rodzaju membrany nanofiltracyjnej i matrycy wodnej na efektywność ich usuwania.

Metodyka badań i zakres analiz

Przedmiotem badań były mikrozanieczyszczenia organiczne należące do grupy: (1) WWA - benzo(a)piren (BaP) i antracen (ANT), (2) farmaceutyków - diklofenak (DCL) oraz (3) pochodnych związków fenolowych - pentachlorofenol (PCP) i oktylofenol (OP). Roztwory podstawowe tych substancji o stężeniu 1 mg/cm³ przygotowano w metanolu (PCP, OP, DCL) lub acetonie (BaP i ANT). W tabeli 1 zestawiono niektóre właściwości fizyczno-chemiczne badanych związków.

Tabela 1
Właściwości fizyczno-chemiczne wybranych substancji aktywnych biologicznie [14, 21-24]

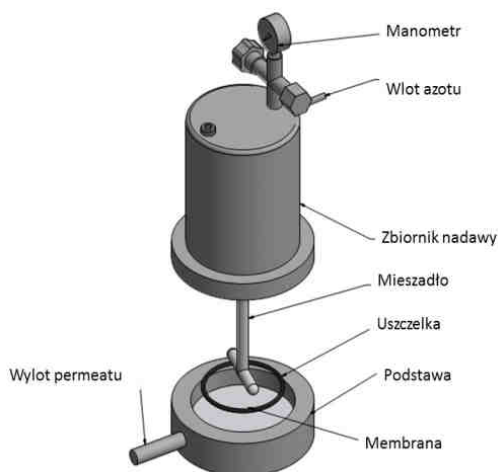
Table 1
Physic-chemical properties of selected biologically active substances [14, 21-24]

Związek	Masa molowa [g/mol]	log K _{ow}	Średnica Stokesa [nm]
Pentachlorofenol (PCP)	266,34	4,40	0,710
4-tert-oktylofenol (OP)	206,32	4,12	0,628
Diklofenak (DCL)	296,15	4,51	b.d.
Benzo(a)piren (BaP)	252,31	6,35	9,2
Antracen (ANT)	178,22	4,45	b.d.

b.d. - brak danych

Oczyszczaniu były poddawane roztwory modelowe mikrozanieczyszczeń sporządzone na bazie wody zdejonizowanej. Porównawczo stosowano również syntetyczne odpływy oraz rzeczywiste ścieki komunalne oczyszczone na stopniu mechaniczno-biologicznym Centralnej Oczyszczalni Ścieków w Gliwach. Przygotowanie syntetycznego odpływu obejmowało rozpuszczenie w wodzie wodociągowej substancji organicznych ($0,152 \text{ g/dm}^3$ bulionu; $0,226 \text{ g/dm}^3$ peptonu) i nieorganicznych: ($0,007 \text{ g/dm}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}$; $0,0075 \text{ g/dm}^3 \text{ NaCl}$; $0,002 \text{ g/dm}^3 \text{ CaCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $0,04 \text{ g/dm}^3 \text{ MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $0,016 \text{ g/dm}^3 \text{ K}_2\text{HPO}_4$; $0,04 \text{ g/dm}^3 \text{ KH}_2\text{PO}_4$), a następnie zaszczerpienie otrzymanego roztworu wodą powierzchniową ($1 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$), pochodzącą z wybranego stawu. Tak przygotowane ścieki syntetyczne były napowietrzane przed 5 dni w celu zapewnienia biodegradacji wielkocząsteczkowych substancji organicznych. Stężenie mikrozanieczyszczeń, niezależnie od rodzaju matrycy poddawanej oczyszczaniu, utrzymywano na stałym poziomie, tj. $500 \mu\text{g/dm}^3$, poprzez dodanie odpowiedniej objętości roztworów podstawowych poszczególnych związków.

Proces nanofiltracji prowadzono w stalowej celi (objętość 400 cm^3) zaopatrzonej w mieszało (rys. 1), w której umieszczano membrany o powierzchni aktywnej $0,00385 \text{ m}^2$. Siłą napędową procesów było ciśnienie transmembranowe równe 2 MPa wytwarzane w układzie poprzez inertny gaz dostarczany z butli.



Rys.1. Instalacja do prowadzenia filtracji membranowej w układzie dead-end

Fig. 1. Dead-end nanofiltration unit

Przed właściwym procesem nanofiltracji membrany zwilżano w wodzie zdejonizowanej przez 24 h, a następnie wpracowywano w celu wyznaczenia ich początkowych właściwości transportowych dla wody zdejonizowanej. W trakcie prowadzenia procesów mierzono objętość odbieranego permeatu, następnie z równania (1) obliczono objętościowy strumień permeatu, a z równania (2) stopień redukcji objętości. Intensywność zjawiska foulingu została opisana względnym objętościowym strumieniem permeatu obliczonym z zależności (3):

$$J_{v/(w)} = \frac{V_p}{S \cdot t} \quad (1)$$

$$VRF = \frac{V_p}{V_n} \cdot 100\% \quad (2)$$

$$\alpha_v = \frac{J_p}{J_w} \quad (3)$$

gdzie: $J_{v/(w)}$ - objętościowy strumień permeatu/wody zdejonizowanej [$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$], VRF - stopień redukcji objętości [%], α_v - względny objętościowy strumień permeatu [-], S - powierzchnia membrany [m^2], t - czas odbioru permeatu [s], V_p, V_n - objętość odpowiednio: permeatu i nadawy [m^3].

W badaniach stosowano 4 rodzaje komercyjnych membran nanofiltracyjnych, których charakterystykę przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Charakterystyka membran nanofiltracyjnych

Table 2

Characteristics of nanofiltration membranes

Symbol	DK	HL	NF-90	NF-270
Producent	GE	GE	Dow Filmtec	Dow Filmtec
Materiał ¹⁾	Membrana kompozytowa (warstwa naskórkowa - poliamid)			
Graniczna masa cząsteczkowa ¹⁾ [Da]	150-300	150-300	150	200
Stopień retencji NaCl ²⁾ [%]	63	44	47	87
Stopień retencji MgSO ₄ ²⁾ [%]	94	98	97	99
Kąt zwilżania ³⁾ [°]	37	25	63	17
Objętościowy strumień wody dejonizowanej ⁴⁾ , $J_v \cdot 10^6$ [$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]	16,47	42,42	47,03	33,28
Ciśnienie transmembranowe ²⁾ [MPa]	zalecane	2,7	2,0	b.d.
	maksymalne	4,0	4,0	b.d.

1) dane producenta, 2) wyznaczone eksperymentalnie dla roztworów NaCl i MgSO₄ o stężeniu 1 g/dm³ przy $\Delta P = 2$ MPa, 3) pomiary własne za pomocą goniometru; 4) wyznaczone eksperymentalnie przy $\Delta P = 2$ MPa

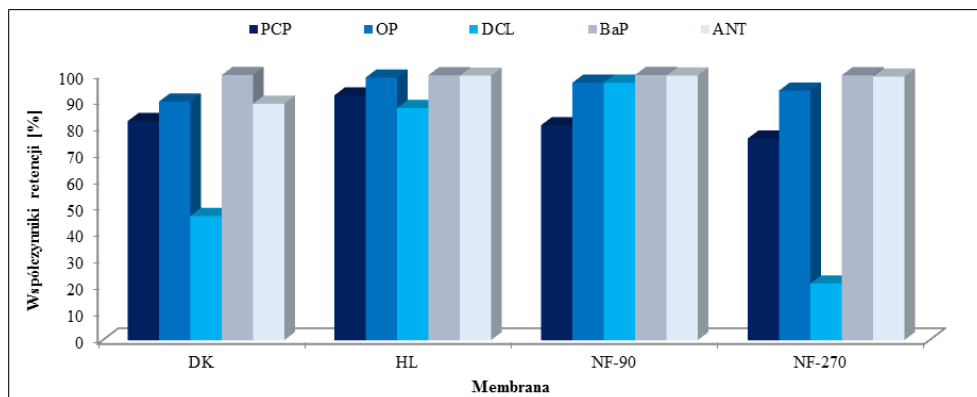
Procedura oznaczenia stężenia analitów w strumieniach procesowych obejmowała w pierwszym etapie ekstrakcję do fazy stałej (SPE) przy użyciu kolumnienek SupelcleanTM ENVITM-18 wypełnionych złożem oktaedecylosilanowym (C-18), a następnie analizę chromatograficzną przy pomocy wysokosprawnego chromatografu cieczowego z detekcją UV firmy Varian przy długościach fali równych: 220 nm dla PCP, DCL i OP oraz 254 nm dla ANT, 250 nm dla BaP.

Wyniki i dyskusja

Wpływ rodzaju membrany na efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń i wydajność nanofiltracji

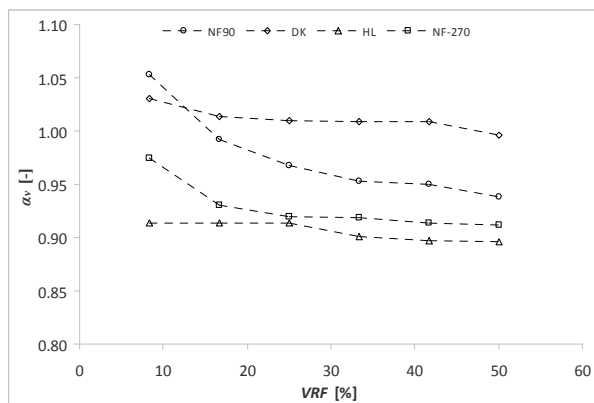
Wyniki badań opisujące skuteczność procesu nanofiltracji w usuwaniu mikrozanieczyszczeń z modelowego roztworu wody zdejonizowanej prezentuje rysunek 2. Współczynniki retencji uzyskane dla antracenu i benzo(a)pirenu wskazują na niemal całkowite ich usunięcie przy użyciu wszystkich membran. Efekt ten wynikał najprawdopodobniej z hydrofobowego charakteru WWA, opisanego wartością log K_{ow} . Dla

pozostałych związków obserwowano większy wpływ rodzaju membrany na skuteczność ich usuwania. Wartości współczynników retencji kształtowały się w zakresie od 75,9 do 92,3%; od 89,9 do 98,9% i od 21,4 do 96,9% odpowiednio dla pentachlorofenolu, oktylofenolu i diklofenaku. Najlepsze efekty oczyszczania uzyskano, stosując membrany HL i NF-90.



Rys. 2. Wpływ rodzaju membrany na współczynniki retencji mikrozanieczyszczeń (matryca: woda zdejonizowana)

Fig. 2. Impact of membrane on retention of micropollutants (matrix: deionized water)



Rys. 3. Zmiany względnego objętościowego strumienia permeatu α_v przy różnym stopniu redukcji objętości, VRF podczas nanofiltracji modelowego roztworu mikrozanieczyszczeń na bazie wody zdejonizowanej

Fig. 3. Variation of relative permeate flux α_v versus VRF during the filtration of micropollutants dissolved in deionized water

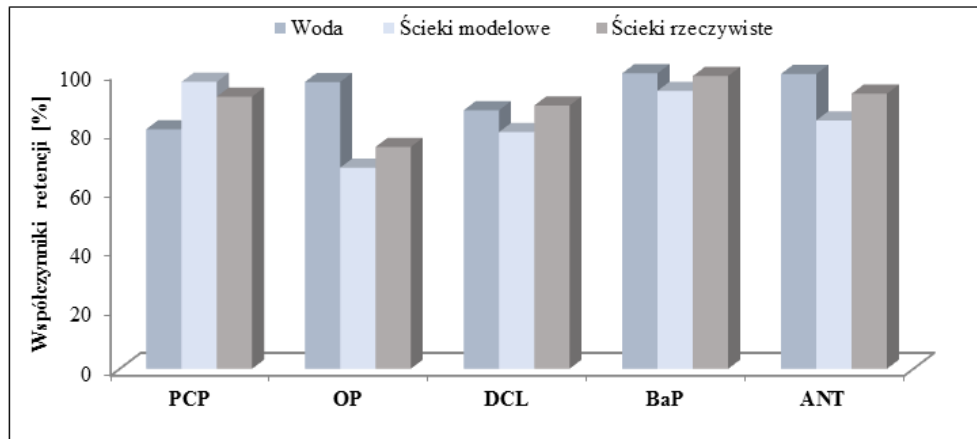
Zaobserwowane rozbieżności we właściwościach separacyjnych poszczególnych membran względem badanych związków wynikały prawdopodobnie z ich odmiennych właściwości hydrofobowo-hydrofilowych opisanych wartością kąta zwilżalności. Im jego wartość jest wyższa, tym bardziej hydrofobowa jest powierzchnia membrany

i zanieczyszczenia intensywniej osadzają się na jej powierzchni. W wielu pracach wykazano zależność pomiędzy hydrofobowością membrany a stopniem adsorpcji mikrozanieczyszczeń podczas nanofiltracji [14, 25, 26]. Dlatego też proces adsorpcji obecnie jest uważany za jeden z mechanizmów separacji w wysokociśnieniowych technikach membranowych [15, 17, 27]. Rozpatrując wpływ rodzaju membrany i jej właściwości na efektywność usuwania poszczególnych związków, można brać pod uwagę również wartość granicznej masy molowej (MWCO), w tym jednak przypadku wszystkie membrany charakteryzowała zbliżona wartość MWCO, zatem można przyjąć, że efekt sitowy wpływający na ich właściwości separacyjne był porównywalny.

Na rysunku 3 przedstawiono wpływ stopnia redukcji objętości (VRF) na względny objętościowy strumień permeatu podczas nanofiltracji modelowego roztworu wody zdejonizowanej dla badanych membran. Zaobserwowano niewielkie obniżanie się względnego objętościowego strumienia permeatu wraz ze wzrostem stopnia redukcji objętości. Wartości α_v były w zakresie od 0,89 do 1,05, co wskazuje, że filtracja wody zdejonizowanej zawierającej wzorce badanych mikrozanieczyszczeń nie powodowała znacznego foulingu membran nanofiltracyjnych.

Wpływ rodzaju matrycy na efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń i wydajność procesu nanofiltracji

Skuteczność usuwania mikrozanieczyszczeń w procesie nanofiltracji zależała również od rodzaju matrycy wodnej poddawanej oczyszczaniu (rys. 4).

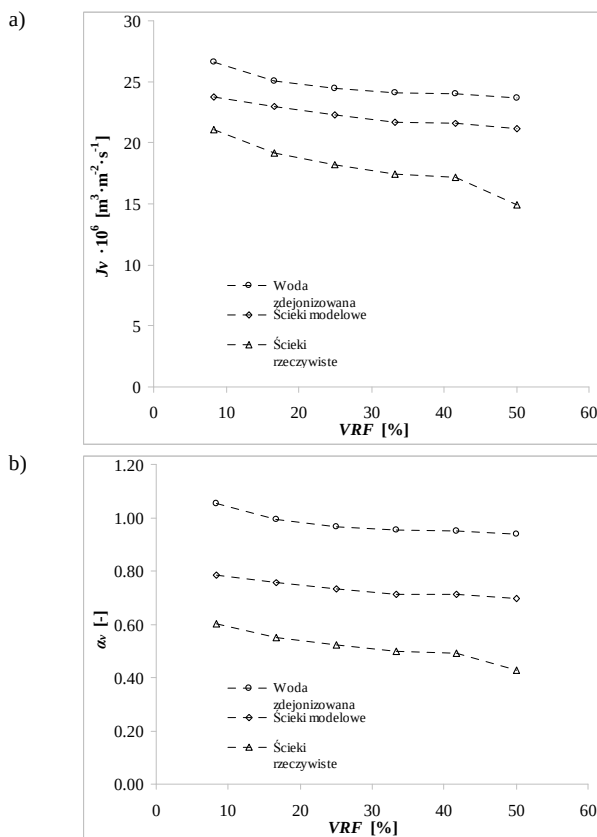


Rys. 4. Porównanie efektywności usuwania mikrozanieczyszczeń z wody zdejonizowanej, ścieków modelowych i rzeczywistych

Fig. 4. Comparison of effectiveness of micropollutants removal from deionized water, synthetic and real effluent

Współczynniki retencji PCP uzyskane dla ścieków modelowych i rzeczywistych były o około 12 i 17% wyższe niż dla wody zdejonizowanej. Odwrotną tendencję zaobserwowano dla OP, DCL, BaP i ANT. Efektywność usuwania tych mikrozanieczyszczeń była największa podczas filtracji wody zdejonizowanej, a najmniejsza

podczas filtracji ścieków modelowych. Pośrednie efekty separacyjne uzyskano podczas eliminacji mikrozanieczyszczeń ze ścieków modelowych. Otrzymane wyniki wskazują na złożony i zależny od wielu czynników mechanizm usuwania małocząsteczkowych związków organicznych w procesie nanofiltracji. W trakcie filtracji ścieków modelowych i rzeczywistych z substancji występujących w roztworze formuje się płatek filtracyjny, tzw. membrana wtórna, który może stanowić dodatkową warstwę separacyjną i poprawiać efekty oczyszczania. Efekt ten prawdopodobnie był przyczyną większego usunięcia pentachlorofenolu ze ścieków niż z roztworu wody zdejonizowanej. Zjawisko to nie wpływało na efekty separacyjne OP, DCL, BaP i ANT. W tym przypadku możliwe jest, że dominującym mechanizmem separacji tych mikrozanieczyszczeń była adsorpcja. Dla próbek ścieków adsorpcja mikrozanieczyszczeń była ograniczona z uwagi na obecność w nich innych substancji organicznych i nieorganicznych, które mogły preferencyjnie zajmować wolne miejsca aktywne na powierzchni membrany.



Rys. 5. Zmiany: a) objętościowego strumienia permeatu, $J_{v/(w)}$ i b) względnego objętościowego strumienia permeatu względem VRF

Fig. 5. Dependence of: a) volume permeate flux, $J_{v/(w)}$ and b) relative volume permeate flux versus VRF

Analizując wpływ rodzaju matrycy wodnej na wydajność procesu nanofiltracji, stwierdzono, że najmniejsze obniżenie objętościowego strumienia permeatu względem wzrastającego stopnia redukcji objętości (VRF) uzyskano w trakcie filtracji wody zdejonizowanej, a największe w przypadku ścieków rzeczywistych (rys. 5a). Już w początkowym etapie filtracji ścieków rzeczywistych strumień permeatu był o około 20% niższy w stosunku do wartości uzyskanej podczas filtracji wody zdejonizowanej. Wraz z wzrastającym w trakcie trwania procesu stopniem redukcji objętości strumień permeatu był coraz niższy. Można więc stwierdzić, że obecność innych substancji poza badanymi związkami w ściekach modelowych i rzeczywistych powodowała intensywniejszy fouling membrany NF-90. Potwierdzają to również wartości względnych objętościowych strumieni permeatu (rys. 5b), które przy intensywniejszym powlekanu powierzchni membrany warstwą zanieczyszczeń przyjmują znacznie mniejsze wartości.

Wnioski

Na podstawie rezultatów przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski z pracy:

- W procesie nanofiltracji wody zdejonizowanej współczynniki retencji mikrozanieczyszczeń kształtowały się w zakresie od 21,5 do 99,82%. Skuteczność usuwania badanych substancji aktywnych biologicznie zależała od rodzaju membrany nanofiltracyjnej. Najlepsze efekty uzyskano, stosując membrany o symbolach HL i NF-90.
- Spośród badanych substancji aktywnych biologicznie największą efektywność usuwania uzyskano dla antracenu i benzo(a)pirenu, a najmniejszą dla diklofenaku. Efekt ten mógł wynikać z bardziej hydrofobowego charakteru WWA.
- Porównując efektywność usuwania substancji aktywnych biologicznie z wody zdejonizowanej i ścieków stwierdzono, że współczynniki retencji wszystkich związków z wyjątkiem PCP były wyższe w trakcie filtracji wody zdejonizowanej niż ścieków.
- Wyniki potwierdzają, że mechanizm separacji w procesie nanofiltracji jest złożony i zależny zarówno od właściwości membrany i separowanych substancji, jak i od rodzaju oczyszczanego medium. Istotną rolę w separacji mikrozanieczyszczeń w procesie nanofiltracji odgrywało zjawisko ich adsorpcji na membranie oraz tworzenie na jej powierzchni placka filtracyjnego z innych zanieczyszczeń obecnych w ściekach.
- Badania wykazały również, że zanieczyszczenia zawarte w ściekach rzeczywistych i modelowych powodowały znaczny fouling membrany NF-90. Zaobserwowane obniżenie strumienia permeatu było w zakresie od 20% (początek filtracji) do 40% (koniec filtracji) w stosunku do wartości uzyskanych podczas nanofiltracji wody zdejonizowanej.

Podziękowania

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2013/11/B/ST8/04391. Współautorka Gabriela Kamińska uzyskała środki finansowe na przygotowanie rozprawy doktorskiej z Narodowego Centrum

Nauki w ramach finansowania stypendium doktorskiego na podstawie decyzji numer UMO-2014/12/T/ST8/00668.

Literatura

- [1] Bolong N, Ismail A, Salim M, Matsuura T. Desalination. 2009;239:229-246. DOI: 10.1016/j.desal.2008.03.020.
- [2] Soares A, Guieysse B, Jefferson B, Cartmell E, Lester J. Environ Int. 2009;34:1033-1049. DOI: 10.1016/j.envint.2008.01.004.
- [3] Schäfers C, Teigeler M, Wenzel A, Maack G, Fenske M, Segner H. J Toxicol Environ Health A. 2007;70(9):768-779. DOI: 10.1080/15287390701236470.
- [4] Wang X, Miao Y, Zhang Y, Cheng Li Y, Wu M, Yu G. Sci Total Environ. 2013;447:80-89. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.12.086.
- [5] Patrolecco L, Ademollo N, Capri S, Pagnotta R, Polesello S. Chemosphere 2010;81:1386-1392. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.09.027.
- [6] Mihaich E, Friederich U, Caspers N, Hall AT, Klecka G, Dimond S, et al. Ecotox Environ Safety. 2009;72:1392-1399. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2009.02.005.
- [7] Mariel A, Alejandra B, Silvia P. Environ Toxicol Pharm. 2014;38:634-642. DOI: 10.1016/j.etap.2014.08.014.
- [8] Kalinowski R, Załęska-Radziwiłł M. Inż Ochr Środ. 2005;8:179-188. https://is.pcz.pl/124/index/czasopismo_ochrona_i_inzynieria_srodowiska/22.html.
- [9] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej, zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy Rady 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG i 86/280/EWG oraz zmieniająca dyrektywę 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX%3A32008L0105>.
- [10] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. zmieniająca dyrektywę 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX%3A32013L0039>.
- [11] Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=celex%3A32000L0060>.
- [12] Hajibabania S, Verliefde A, McDonald J, Khdan S, Le-Clech P. J Membrane Sci. 2011;373:130-139. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.02.040.
- [13] Acero J, Benitez F, Teva F, Leal A. Chem Eng J. 2010;163:264-272. DOI: 10.1016/j.cej.2010.07.060.
- [14] Dudziak M. Separacja mikrozanieczyszczeń estrogenicznych wysokociśnieniowymi technikami membranowymi. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej; 2013.
- [15] Bellona C, Drewes JE, Xu P, Amy G. Water Res. 2004;38:2795-2809. DOI: 10.1016/j.watres.2004.03.034.
- [16] Semião A, Schäfer A. J Membrane Sci. 2013;431:244-256. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.11.080.
- [17] Schäfer A, Akanyeti I, Semião A. Adv Colloid Interface Sci. 2011;164:100-117. DOI: 10.1016/j.cis.2010.09.006.
- [18] Hajibabania S, Verliefde A, McDonald J, Khdan S, Le-Clech P. J Membrane Sci. 2011;373:130-139. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.02.040.
- [19] Acero J, Benitez F, Teva F, Leal A. Chem Eng J. 2010;163:264-272. DOI: 10.1016/j.cej.2010.07.060.
- [20] Radjenovic J, Petrovic M, Ventura F, Barcelo D. Water Res. 2008;42:3601-361. DOI: 10.1016/j.watres.2008.05.020.
- [21] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2336>.
- [22] Okey AB, Dubé AW, Vella LM. Cancer Res. 1984;44:1426-1432. <http://cancerres.aacrjournals.org/content/44/4/1426.full-text.pdf>.
- [23] Azzouz A, Ballesteros E. J Chromatogr A. 2014;1360:248-257. DOI: 10.1016/j.chroma.2014.07.059.
- [24] Zeng F, He Y, Lian Z, Xu J. Sci Total Environ. 2014;466-467:577-585. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.07.072.
- [25] McCallum EA, Hyung H, Anh Do T, Huang C, Kim J. J Membrane Sci. 2008;319:38-43. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.03.014.
- [26] Yoon Y, Westerhoff P, Snyder S, Wert E. J Membrane Sci. 2006; DOI: 10.1016/j.memsci.2005.06.045.

- [27] Mohammad AW, Teow YH, Ang WL, Chung YT, Oatley-Radecliffe DL, Hilal N. Desalination. 2015;356:226-254. DOI: 10.1016/j.desal.2014.10.043.

EFFECTIVENESS OF REMOVAL OF SELECTED BIOLOGICALLY ACTIVE MICROPOLLUTANTS IN NANOFILTRATION

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

Abstract: This study addressed the removal efficiency of five different compounds classified as biologically active compounds *ie* benzo(a)pyrene (BaP), anthracene (ANT), diclofenac (DCL), pentachlorophenol (PCP), octylphenol (OP) in nanofiltration. They were removed from deionized water solution of 500 µg/dm³ and comparatively from synthetic and municipal effluent. It was found that the efficiency of the nanofiltration depends significantly both on type of membrane and the environmental matrix and physic-chemical properties of the compounds present in the treated waste feed. The highest retention was observed for benzo(a)pyrene removed from deionized water. In this case, the retention of BaP varied from 99.82 do 99.94%. For other compounds (excluding octylphenol) we observed an inverse trend, higher retention degrees were obtained when the synthetic or real effluent were filtered. Studies documented a complex mechanism of separation of low molecular weight organic micropollutants in nanofiltration, which could be a result of intermolecular interactions, sieve effect and adsorption.

Keywords: nanofiltration, biologically active compounds

Ewelina KLEM-MARCINIAK¹, Tomasz OLSZEWSKI², Krystyna HOFFMANN¹
Marta HUCULAK-MĄCZKA¹ i Dariusz POPŁAWSKI¹

ZASTOSOWANIE REAKCJI MANNICHA DO OTRZYMANIA CHELATÓW NAWOZOWYCH

MANNICH REACTION APPLICATION TO OBTAIN THE FERTILIZER CHELATES

Abstrakt: Wzrost liczby ludności spowodował intensyfikację rolnictwa, co doprowadziło do zubożenia gleb w makro- i mikroelementy. Mikroskładniki pobierane są przez rośliny w niewielkich ilościach, jednak stanowią czynnik determinujący wielkość i jakość plonowania. Pełnią funkcję biochemiczne, a ich zastąpienie przez inne pierwiastki jest niemożliwe. Przemysł nawozów mikroelementowych istnieje stosunkowo od niedawna. W produkcji nawozów istotne jest, by zapewnić efektywność stosowanych preparatów oraz zminimalizować niekorzystny wpływ na środowisko. Coraz częściej mikroelementy aplikowane są w postaci chelatów, które cechują się dużą trwałością. Związki należące do grupy aminopolikarboksylowych są wykorzystywane w produkcji płynnych nawozów mikroelementowych. Nadal najczęściej stosowaną substancją jest sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA). Doniesienia literaturowe świadczą o słabej biodegradacji tego związku. Nieustannie poszukuje się nowych związków, których rozkład nie będzie negatywnie wpływał na środowisko. Istotne jest także, by substancja chelatująca stabilizowała mikroelement w szerokim zakresie pH. Celem badań była próba otrzymania związków aminopolikarboksylowych z wykorzystaniem reakcji Mannicha. Jej zaletami są: jednoetapowość reakcji oraz dostępność substratów. Synteza ta posiada duży potencjał aplikacyjny.

Słowa kluczowe: chelaty, mikroelementy, nawozy płynne, reakcja Mannicha

Wprowadzenie

Wzrost liczby ludności spowodował intensyfikację rolnictwa, co doprowadziło do zmniejszenia stężenia składników odżywczych w glebie. Prawidłowy rozwój roślin jest uwarunkowany obecnością w glebie zarówno makro-, jak i mikroelementów. Część składników odżywczych, zwłaszcza w glebach zasadowych, znajduje się w formie nieprzyswajalnej przez rośliny. Konieczne stało się uzupełnianie niedoborów składników pokarmowych. Mikroskładniki pobierane są przez rośliny w niewielkiej ilości, jednak stanowią czynnik determinujący wielkość i jakość plonowania. Pełnią one funkcje biochemiczne, a ich zastąpienie przez inny pierwiastek nie jest możliwe. Do grupy mikroelementów zalicza się 30 pierwiastków. Preparaty nawozowe produkowane są na bazie sześciu pierwiastków biorących bezpośredni udział w procesach metabolicznych: miedź, cynk, żelazo, mangan, bor oraz molibden. Produkowane są także nawozy zawierające związki tytanu, chloru, kobaltu oraz niklu [1, 2].

W celu zapewnienia wysokiej efektywności przyswajania składników odżywczych i zminimalizowania niekorzystnego wpływu na środowisko nawozy muszą

¹ Zakład Technologii i Procesów Chemicznych, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 20 65, fax 71 328 04 25, email: ewelina.klem@pwr.edu.pl

² Zakład Chemii Organicznej, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 24 27

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

charakteryzować się zróżnicowanym składem chemicznym, odpowiednimi właściwościami fizykochemicznymi, a także dostosowaniem do różnorodnych technik aplikacji [1, 2].

Mikronawozy produkowane są w postaci:

- nawozów stałych z dodatkiem soli mikroelementowych,
- nawozów płynnych z dodatkiem soli mikroelementowych,
- szkliw mikronawozowych (fryty),
- nawozów specjalnych,
- chelatów mikronawozowych [1].

Stosowanie chelatów nawozowych powoduje zwiększenie przyswajalności mikroelementów. Działają szybciej i skuteczniej, nawet w warunkach ograniczonej wilgotności. Nawozy te są 2-5 razy efektywniejsze niż sole siarczanowe. Struktura tego typu kompleksów ułatwia ich przemieszczanie się w roślinie. Wysoki stopień przyswajalności składników pokarmowych pozwala zmniejszyć dawkowanie nawozów, co minimalizuje niekorzystny wpływ na środowisko. Stosowanie chelatów umożliwia aplikację kilku mikroskładników jednocześnie, przez co mogą być stosowane interwencyjnie, jak również podczas całego cyklu wegetacji [3].

W produkcji nawozowych chelatów mikroelementowych najczęściej stosuje się związki należące do grupy aminopolikarboksylowych (APCAs). Związki te są zdolne do tworzenia rozpuszczalnych w wodzie, trwałych chemicznie i termicznie kompleksów z jonami metali. W krajach Unii Europejskiej w zakresie stosowania nawozów obowiązuje Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 roku, w którym zostały określone substancje chelatujące naturalne oraz syntetyczne, które są dopuszczone do stosowania [4].

Tabela 1

Substancje chelatujące stosowane do celów nawozowych [4]

Table 1

Fertilizers chelating agents [4]

Lp.	Kwasy lub ich sole sodowe, potasowe bądź amonowe	Skrót	Wzór sumaryczny
1	kwas etylenodiaminotetraoctowy	EDTA	$C_{10}H_{16}O_8N_2$
2	kwas 2-hydroksyetylenodiaminotrioctowy	HEEDTA	$C_{10}H_{18}O_7N_2$
3	kwas dietylenotriaminopentaoctowy	DTPA	$C_{14}H_{25}O_{10}N_5$
4	kwas [o,o]: etylenodiamino-di [(orto-hydroksyfenylo)octowy]	[o,o] EDDHA	$C_{18}H_{20}O_6N_2$
5	kwas [o,p]: etylenodiamino-N-[(orto-hydroksyfenylo)octowy]-N'-[(para-hydroksyfenylo)octowy]	[o,p] EDDHA	$C_{18}H_{20}O_6N_2$
6	kwas [o,o]: etylenodiamino-N,N'-di[(orto-hydroksymetylofenylo)octowy]	[o,o]EDDHMA	$C_{20}H_{24}O_6N_2$
7	kwas [o,p]: etylenodiamino-N-[(orto-hydroksymetylofenylo)octowy]-N'-[(para-hydroksymetylofenylo)octowy]	[o,p]EDDHMA	$C_{20}H_{24}O_6N_2$
8	kwas etylenodiamino-N,N'-di [(5-karboksy-2-hydroksyfenylo)octowy]	EDDCHA	$C_{20}H_{20}O_{10}N_2$
9	kwas etylenodiamino-N,N'-di [(2-hydroksy-5-sulfofenylo)octowy] oraz produkty jego kondensacji	EDDHSA	$C_{18}H_{20}O_{12}N_2S_2^{+}$ $n^*(C_{12}H_{14}O_8N_2S)$
10	kwas iminodibursztynowy	IDHA	$C_8H_{11}O_8N$
11	kwas N,N'-di (2-hydroksybenzylo)-etylenodiamino-N,N'-dioctowy	HBED	$C_{20}H_{24}N_2O_6$

Kwas etylenodiaminotetraoctowy lub jego sól należy do najczęściej stosowanych czynników kompleksujących dostępnych na rynku. Znajduje on zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, np. przy produkcji detergentów, w przemyśle tekstylnym,

papierniczym oraz nawozowym. Kwas etylenodiaminotetraoctowy ma sześć miejsc wiążących (4 atomy tlenu i 2 atomy azotu). Produkowany i stosowany jest w postaci soli disodowej ze względu na lepszą rozpuszczalność. EDTA stabilizuje mikroelementy w zakresie pH 1-8. EDTA uznaje się za cząsteczkę biologicznie trwałą, praktycznie nieulegającą biodegradacji. Związek ten może pozostawać w glebie nawet 15 lat. Wysokie stężenie EDTA w glebie może powodować remobilizację metali ciężkich z osadów dennych i rzecznych, zwiększając prawdopodobieństwo ich występowania w łańcuchu pokarmowym [5].

Nadal poszukuje się nowych substancji chelatujących, które będą charakteryzowały się wysokim stopniem skompleksowania oraz odpowiednim czasem biodegradacji, który powinien być zbliżony do czasu pobrania mikroelementu przez roślinę.

W ostatnich latach Komisja Europejska zakwalifikowała jako chelator nawozowy dwa związki, a mianowicie EDDHA i EDDHSA [6].

EDDHA

Kwas etylenodiamino-*N,N'*-di[*orto*-hydroksyfenylo]octowy] ze względu na dobre właściwości kompleksujące oraz wysoką stabilność jest uważany za jeden z najlepszych dostępny na rynku nawozowym. Stabilizuje mikroelement w szerokim zakresie pH 4-9. W wyniku syntezy EDDHA otrzymuje się mieszaninę racemiczną składającą się z izomerów: (*o,o*) EDDHA, *mezo* (*o,o*) EDDHA, cztery konfiguracje izomeru (*o,p*) EDDHA oraz resztę, czyli izomer (*p,p*) EDDHA. Największą trwałością oraz najlepszymi właściwościami z punktu widzenia interakcji z glebą cechuje się izomer *o,o*- EDDHA. Izomer *o, p*- EDDHA oraz *mezo* posiada mniejszą wartość stałej trwałości, przez co stosowanie tego chelatu jako komponent nawozów mikroelementowych jest mniej efektywne. Adsorpcja racemicznej formy *o,o*-EDDHA zachodzi głównie na poziomie materiału organicznego, formy *mezo* na poziomie wodorotlenków żelaza, natomiast *o,p*-EDDHA minerałów ilastych [7-10].

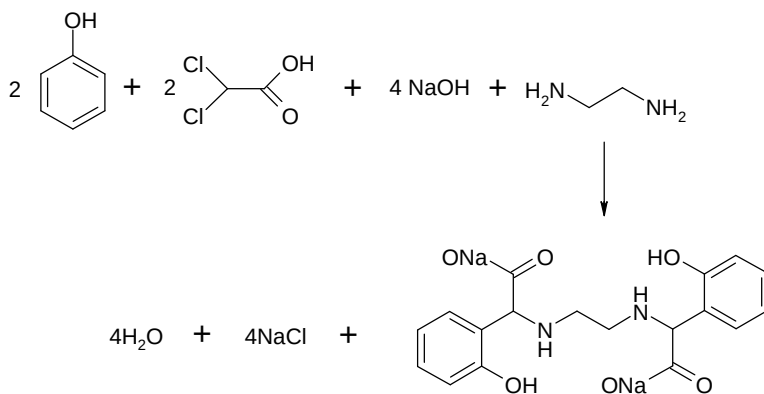
EDDHSA

Kwas etylenodiamino-*N,N'*-di[2-hydroksy-5-sulfofenylo]octowy] po raz pierwszy zsyntezowano w 2010 roku. EDDHSA stabilizuje kation w szerokim zakresie pH od 4-12. Dawki stosowane w celu osiągnięcia rezultatów porównywalnych z użyciem FeEDDHA były w przybliżeniu 1,4 razy niższe. Cząsteczka FeEDDHSA posiada bardzo wysoki ładunek ujemny (−3) w porównaniu do FeEDDHA, który posiada ładunek (+3). Konieczne są dalsze badania nad szczegółami przebiegu procesu sorpcji, który może odbywać się nie tylko przez oddziaływanie elektrostatyczne. Obecność grupy sulfonowej wpływa na wzrost kwasowości związku, co z pewnością przyczynia do większej jego skuteczności na glebach wapiennych. Nie występuje zjawisko izomerii ze względu na zablokowaną pozycję *para*. Rozpuszczalność chelatora jest prawie 4-krotnie wyższa niż w przypadku EDDHA [11].

Oba związki produkowane są przez firmy azjatyckie. Nabywcami takich związków są firmy z całego świata, w tym również polskie. Opracowanie nowej, alternatywnej metody syntezy obu związków byłoby korzystne dla krajowej gospodarki.

Kolejno przeprowadzono ekstrakcję eterem dietylowym w celu usunięcia nadmiaru fenolu. Fazę wodną zakwaszono i trzykrotnie przeprowadzono ekstrakcję 30 cm³ octanem

etylu. Warstwę organiczną pozostawiono w lodówce. Brązowy osad odsączono i poddano analizie.

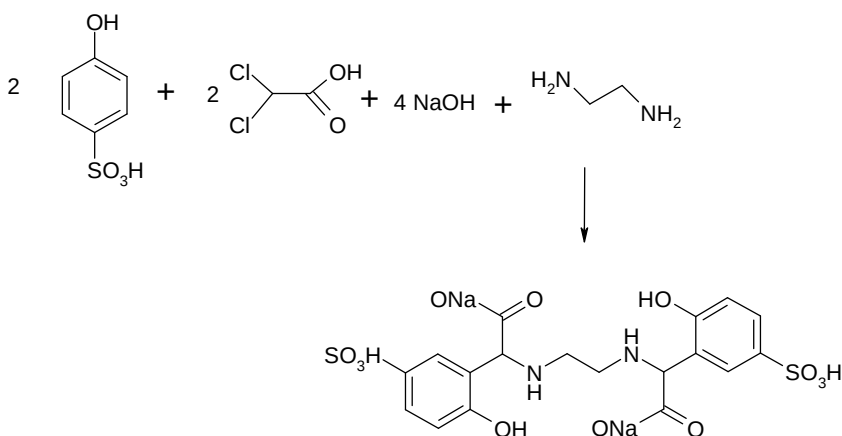


Rys. 2. Równanie reakcji otrzymywania EDDHA (reakcja Mannicha)

Fig. 2. Synthetic route for EDDHA (Mannich reaction)

EDDHSA

W kolbie umieszczono 0,05 mola kwasu dichlorooctowego oraz hydroksybenzosulfonowego w niewielkim nadmiarze 1:1,1. Dodawano wodny roztwór wodorotlenku sodu do osiągnięcia pH równego 8,5. Reakcję prowadzono w łaźni lodowej, energicznie mieszając. Następnie dodano 0,008 mola roztworu etylenodiaminy i mieszaninę grzewano przez 24 godziny w temperaturze ok. 90°C w refluksie.



Rys. 3. Równanie reakcji otrzymywania EDDHSA (reakcja Mannicha)

Fig. 3. Synthetic route for EDDHSA (Mannich reaction)

Następnie roztwór zakwaszono i przeprowadzono trzykrotną ekstrakcję 30 cm³ octanem etylu. Kolejną warstwę organiczną pozostawiono w lodówce. Osad odsączono i poddano analizie.

Struktury obu związków zostały potwierdzone klasycznymi metodami analiz (ESI-MS, ¹H NMR, ¹³C NMR).

Omówienie wyników badań

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano obie substancje chelatujące. Chelator EDDHA otrzymano z wydajnością 45%, a chelator EDDHSA z wydajnością 36%.

W przypadku EDDHA konieczne jest zastosowanie 20-krotnego nadmiaru fenolu w celu zwiększenia stereoselektywności syntezy, co dodatkowo zwiększa koszty produkcji. W końcowym etapie konieczna jest ekstrakcja eterem dietylowym w celu usunięcia nadmiaru fitotoksycznego fenolu z układu.

EDDHSA nie występuje w postaci izomerów, pozycja *para* zablokowana jest przez grupę sulfonową. Zastosowano niewielki nadmiar kwasu hydroksybenzosulfonowego w stosunku do kwasu dichlorooctowego (1,1:1). Usunięcie substratu nie jest konieczne. Na widmie MS obserwuje się pik pochodzący od nieprzereagowanego substratu. Synteza ta wymaga kolejnych prób, zmiany temperatury, w jakiej prowadzona była reakcja, czasu oraz nadmiarów zastosowanych reagentów.

Wnioski

Celem pracy było przeprowadzenie wstępnych prób otrzymania chelatorów wykorzystywanych w przemyśle nawozowym. Chelaty FeEDDHA oraz FeEDDHSA ze względu na stabilizację mikroelementów w szerokim zakresie pH znajdują coraz szersze zastosowanie w rolnictwie. Związki te produkowane są jedynie na rynku azjatyckim, dlatego tak ważne jest opracowanie metody syntezy, która pozwoliłaby uzyskać czysty konkurencyjny produkt.

Przeprowadzone syntezy pozwoliły otrzymać obie substancje chelatujące. Wydajność obu reakcji jest niska. Reakcja ta wymaga przeprowadzenia kolejnych prób, w których zostaną zmienione parametry reakcji.

Literatura

- [1] Hoffmann J, Hoffmann K. Nawozy mikroelementowe. *Przem Chem.* 2006;8-9:827-830.
- [2] Fagria NK, Filho MP, Moreira A, Guimaraes CM. Foliar fertilization of crop plants. *J Plant Nutr.* 2009;32(6):1044-1064. DOI: 10.1080/01904160902872826.
- [3] Shuman LM. Micronutrient fertilizers. *J Crop Prod.* 1997;1(2):165-195. DOI: 10.1300/J144v01n02_07.
- [4] Regulation (EC) No 2003/2003 of the European Parliament and of the Council of 13 October 2003 relating to fertilisers. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:304:0001:0194:en:PDF> (data dostępu 4.07.2016).
- [5] Oviedo C, Rodriguez J. EDTA: The chelating agent under environmental scrutiny, *Quim Nova.* 2003;6:901-905. DOI: 10.1590/S0100-40422003000600020.
- [6] Commission Regulation (EC) No 2076/2004 of 3 December 2004 adapting for the first time Annex I of Regulation (EC) No 2003/2003 of the European Parliament and of the Council relating to fertilisers (EDDHSA and triple superphosphate). <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32004R2076&from=PL>, data dostępu 4.07.2016.

- [7] Hernandez-Apaolaza L, Lucena JJ. Influence of irradiation time and solution concentration on the photo chemical degradation of EDDHA/Fe³⁺: effect of its photodecomposition products on soybean growth. *J Sci Food Agric.* 2011;91(11):2024-2030. DOI:10.1002/jsfa.4414.
- [8] Molassiotis AN, Dimassi K, Therios I, Diamantidis G. Fe-EDDHA promotes rooting of rootstock GF-677. *Biologia Plantarum.* 2003;47:141-144. DOI: 10.1023/A:1027309705022.
- [9] Schankeveld WDC, Reichwein AM. The behavior of EDDHA isomers in soils as influenced by soil properties. *Plant Soil.* 2007;290:85-102. DOI: 10.1007/s11104-006-9135-y.
- [10] Hernandez-Apaolaza L, Garcia-Marco S, Nadal P, Lucna J, Sierra M, Gomez-Gallego M, et al. Structure and fertilizer properties of byproducts formed in the synthesis of EDDHA. *J Agric Food Chem.* 2006;54:4355-4363. DOI: 10.1021/jf0605749.
- [11] Pierre De R, Evrard A, Weckman A. Patent WO 2004050583 A1, 2004.
- [12] Dexter M. Cranston RI. Patent US 2824128, 1958.

MANNICH REACTION APPLICATION TO OBTAIN THE FERTILIZER CHELATES

Department of Technology and Chemical Processes and Department of Organic Chemistry
Chemistry Faculty, Wrocław University of Science and Technology

Abstract: The population growth caused an increase in agriculture, which led to the impoverishment of the soil in macro- and microelements. Micronutrients are assimilated by plants in small amounts, however, are a factor in determining the size and quality of crops. They serve as biochemical, and their replacement by other elements is impossible. Micronutrient fertilizers industry has developed relatively recently. The production of fertilizers is essential to ensure the effectiveness of assimilated, and minimize the adverse impact on the environment. Increasingly, micronutrients are applied in the form of chelates, which are characterized by high stability. The compounds belonging to the group aminopolycarboxylic compounds are used in the production of micronutrients liquid fertilizer. Still most commonly used substance is the disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). Literature reports indicate poor biodegradability of this compound. Still looking for new compounds whose distribution does not have a negative impact on the environment. It is also important that the trace element chelator stabilized in a wide pH range. The aim of this study was to obtain aminopolycarboxylic compounds using Mannich reaction. One-step this reaction and the availability of substrates is a big advantage this reaction. This synthesis has a large application potential.

Keywords: chelate, micronutrients, liquid fertilizers, Mannich reaction

Dominika KOPAŃSKA¹ i Mariusz DUDZIAK²

WPLYW GRUNTÓW NASYPOWYCH O PRZEKROCZONYM STANDARDZIE METALI CIĘŻKICH NA WODY PODZIEMNE

THE EFFECT OF MADE GROUNDS WITH EXCEEDED STANDARDS FOR HEAVY METALS ON GROUND WATER

Abstrakt: Dokonano analizy wybranych terenów przemysłowych zawierających w stropowej strefie podłoża grunty nasypowe o przekroczonym standardzie jakości w zakresie wybranych metali ciężkich i jednocześnie posiadające płytko zalegające warstwy wodonośne. Określono wpływ metali ciężkich występujących w nasypie na wody podziemne obecne w warstwie gruntu rodzimego. Oceniono także zależność pomiędzy stopniem zanieczyszczenia gruntów nasypowych i ich wymywalnością oraz obecnością w wodach podziemnych. Analizowane próbki ziemi pochodziły z obszaru województwa śląskiego i zawierały w różnym procencie żuźle pohutnicze. Z tego względu skorelowano także wyniki pracy z charakterystyką żużli z hutnictwa cynku i ołowiu.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, nasyp, wody podziemne

Wprowadzenie

Teren województwa śląskiego z racji prowadzonej na przestrzeni kilku wieków działalności, gęstości zabudowy, a zatem potrzeb ukształtowania oraz niwelowania terenów inwestycyjnych, stanowi specyficzny obszar, w tym także pod względem profilu geologicznego. Chodzi tutaj o jego stropową warstwę, którą w znacznej mierze stanowią nasypy (grunty antropogeniczne), mogące występować jako ciągłe warstwy niwelujące pierwotną powierzchnię terenu. Przyrost ilości tych gruntów w skali kraju jest bardzo duży. Wskazują na to atlasy geologiczno-inżynierskie dla aglomeracji miejskich [1].

Z ponad 10-letniej obserwacji własnej autorów pracy prób i rdzeni wiertniczych (kilku- i kilkunastometrowych) pobieranych z terenów Śląska wynika pewna różnorodność nasypów, chociaż najczęściej odwierty geologiczne wykonywane na danym obszarze inwestycyjnym (przeważnie teren od jednego do kilku sąsiadujących ze sobą działek) wskazują na ten sam „materiał” nasypowy. Różnice w składzie gruntów nasypowych obserwuje się pomiędzy różnymi terenami inwestycyjnymi. Zatem znaczenie ma rys historyczny terenu objętego inwestycją i informacja o latach budowy lub rozbudowy danego terenu, ponieważ to najczęściej znajduje odzwierciedlenie w jednorodności nawiezonego podczas budowy gruntu w celu niwelacji (pochodzącego najczęściej z tego samego źródła podczas jednej budowy).

Poddawane badaniom geologicznym tereny przemysłowe czy też przemysłowo-usługowe bardzo rzadko wskazują na jednolity materiał nasypowy, tj. budowany tylko przez materiał skalny jednego rodzaju lub sam odpad poprzemysłowy. Najczęściej obserwuje się mieszaninę budowaną przez np. piasek gliniasty-żużel-gruz oraz

¹ Przedsiębiorstwo Badań i Ekspertyz Środowiska „SEPO” sp. z o.o., ul. Dworcowa 47, 44-190 Knurów, tel. 32 236 03 16, fax 32 335 21 51, email: d.kopanska@interia.eu

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’15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

głina piaszczysta-gruz-piasek średni. Oczywiście występują tereny, gdzie cały nasyp to wyłącznie piasek. Jednak w województwie śląskim sytuacja ta obserwowana jest bardzo rzadko. Przyczyna leży najczęściej w dwóch praktykowanych przed kilkudziesięciu laty zachowaniach, tj. potrzeby wywiezienia przemieszanego w sposób niekontrolowany materiału z robót ziemnych/wyburzeniowych/budowlanych danego terenu (najczęściej z pogłębiania pod fundamenty i wyburzeń starych obiektów z jednego terenu inwestycyjnego), który wywożony był na inny, „wolny” teren lub odwrotnie - potrzeba zapełnienia zagłębień terenu i jego wyrównania do żądanej rzędnej terenu, co wymagało nawiezienia znaczących ilości materiału, a ten z kolei przeważnie pozyskiwano z kilku źródeł, w tym hałd lub innych budów (np. z pierwszego z wymienionych przypadków).

Od czasu, kiedy przepisy z zakresu ochrony środowiska unormowały kwestię gospodarowania wszelkimi odpadami (którymi z definicji jest każda z substancji lub przedmiotów, których posiadacz pozbywa się, zamierza się pozbyć lub do których pozbycia się jest zobowiązany [2]), w tym także z hałd, rozbiórek itp., a każde przemieszczenie odpadów wymaga ewidencjonowania (karty ewidencji odpadów i karty przekazania odpadów [2]), proceder zwożenia na tereny materiałów przypadkowych o nieznanym źródle pochodzenia powinien nie mieć miejsca. Można więc zadać pytanie: o co tyle szumu, przecież potocznie zwana „ziemia” przeniesiona z jednego miejsca w inne nie powinna budzić kontrowersji. Kiedyś rzeczywiście tak było. Jednak wraz z wprowadzeniem w Polsce w 2002 r. standardów jakości gleby i ziemi odrębnie dla każdej grupy przeznaczenia gruntu [3] to poza określeniem wartości dopuszczalnych dodano, że gleba lub ziemia używane w pracach ziemnych powinny spełniać kryteria dopuszczalnych wartości stężeń określonych w standardach. Przed 2001 r. (nowe przepisy w ochronie środowiska), a wcześniej przed 1980 r. (pierwsze powojenne prawo związane z ochroną środowiska, tj. Ustawa o ochronie i kształtowaniu środowiska) polskie przepisy dotyczące warunków przemieszczania i wykorzystania gruntów pod względem jego zanieczyszczenia w Polsce były niejasne. Stąd w obserwowanych profilach geologicznych w warstwach nasypów (zawierających żużle) praktycznie we wszystkich badanych przypadkach dotyczących oceny zawartość metali wykrywa się przekroczenia ich stężeń, w tym głównie cynku, ołowiu, arsenu, baru i in. Ta informacja nie powinna być zaskoczeniem, ponieważ faktem jest częste wykorzystywanie żużli ze zdeponowanych na hałdach odpadów pohnutniczych (hutnictwo cynku i ołowiu) do niwelacji terenów przemysłowych w woj. śląskim.

Prowadzone obserwacje gruntów o przekroczonych standardach jakości ziemi w zakresie występowania metali ciężkich w nasypach zawierających żużle pohnutnicze dowodzą braku przekroczeń w warstwach zalegających pod nasypem, co świadczy o braku lub bardzo powolnej migracji tych zanieczyszczeń pomiędzy warstwami geologicznymi [4]. Wniosek ten opierał się dotąd na porównaniu analiz samego gruntu w zakresie oceny stężeń metali ciężkich w nasypie i w zalegającym pod nasypem gruncie rodzimym, a poparty był wiedzą wskazującą na zależność, że mobilność metali wzrasta wraz z obniżeniem odczynu gleby [5]. Zatem już teoretycznie można zakładać, że nasypy zawierające odpady po hutnictwie cynku i ołowiu (np. żużle), które posiadają w swojej strukturze minerały o właściwościach neutralizujących, nie będą zakwaszały środowiska, jak również powodowały jego zanieczyszczenie metalami ciężkimi [6, 7].

Celem niniejszej pracy było określenie zależności pomiędzy stężeniami metali ciężkich w wybranym profilu geologicznym w warstwie nasypu i w gruncie rodzimym a ich stężeniami w wodach podziemnych. Do oceny migracji metali ciężkich z nasypów zastosowano testy wymywalności.

Metodyka badań i zakres analiz

W ramach pracy rozpatrzono 4 różne profile geologiczne zawierające grunty nasypowe o przekroczonym standardzie w zakresie wybranych metali ciężkich, w których podczas odwiertu stwierdzono obecność żużli (nawet w minimalnym procencie udziałowym). Oceniane profile geologiczne charakteryzowały się jednocześnie obecnością wody gruntowej. Zakres przeprowadzonych analiz obejmował:

1. Badania gruntu nasypowego z obecnością frakcji żużli pohutniczego oraz gruntu rodzimego pobranych z tego samego odwiertu w zakresie występowania następujących metali ciężkich: arsen, bar, chrom, cyna, cynk, kadm, kobalt, miedź, molibden, nikiel, ołów i rtęć. Oznaczenie metali przeprowadzono, stosując metodę ekstrakcji wg normy PN-ISO 11466:2002 [8] oraz metodę optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES) wg normy PN-EN ISO 11885:2009 [9], a w przypadku rtęci zastosowano metodę zimnych par w absorpcyjnej spektrometrii atomowej (CV-AAS) wg normy PN-ISO 16772:2009 [10].
2. Analizy wyciągu wodnego z nasypu (testy wymywalności) pod kątem tylko tych metali ciężkich dla których przekroczenie standardów stwierdzono w gruncie. Testy wymywalności przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 12457-1:2006 lub PN-EN 12457-2:2006 [11, 12].
3. Analizy wody podziemnej pobranej z otworów badawczych (odwiertów), w których stwierdzono obecność żużli pohutniczych. Analizy obejmowały metale ciężkie w tym samym zakresie co wyszczególnione w pkt. 1. Stężenia metali oznaczono metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES) wg normy PN-EN ISO 11885:2009 [9], a rtęć metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej wg normy PN-EN 1483:2007 [13].

Powyższe analizy miały na celu ocenę stopnia migracji poszczególnych metali ciężkich z nasypu do gruntu rodzimego, jak również do wód podziemnych. Dodatkowo, w celu potwierdzenia przebiegu tego zjawiska wykonano testy wymywalności, w ramach których oceniono stężenia tylko tych metali, które wykazały przekroczenia standardów jakości ziemi w nasypach.

W tabelach 1 i 2 przedstawiono wartości dopuszczalne stężeń metali, do których porównywano wyniki analiz. W tabeli 1 zestawiono obowiązujące w Polsce standardy jakości ziemi dla poszczególnych próbek gruntów, które były podstawą oceny zarówno gruntów nasypowych, jak i rodzimych oraz żużli. Z kolei w tabeli 2 zestawiono obowiązujące wartości dopuszczalne w zakresie stężeń metali ciężkich określone w Rozporządzeniu 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 [14]. Ponieważ nie istnieją standardy określające dopuszczalne wartości dla metali ciężkich przedostających się z gruntu do wód podziemnych, z tego względu potencjalnym punktem odniesienia dla

oceny oddziaływania strumienia wodnego są wartości dopuszczalne określone dla ścieków wprowadzanych do wód lub do ziemi. Natomiast oceny jakości analizowanych wód podziemnych dokonano na podstawie obowiązujących przepisów, tj. Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych [15]. W przypadku tej pracy ograniczono się wyłącznie do wartości granicznych dotyczących wybranych metali ciężkich (tab. 2).

Tabela 1

Standardy gleby i ziemi w zakresie dopuszczalnych stężeń metali ciężkich [3]

Table 1

Soil and land standards in the range of the accepted concentrations of heavy metals [3]

Metal	Wartości dopuszczalne stężeń w glebie lub ziemi [mg/kg s.m.]								
	Grupa A ¹⁾	Grupa B ²⁾					Grupa C ³⁾		
		Głębokość [m p.p.t.]							
		0,0-0,3	0,3-15,0		>15,0		0,0-2,0	2,0-15,0	
			Wodoprzepuszczalność gruntów [m/s]						
			do	poniżej	do	poniżej	nie dotyczy	do	poniżej
			1 · 10 ⁻⁷		1 · 10 ⁻⁷			1 · 10 ⁻⁷	
Arsen	20	20	20	25	25	55	60	25	100
Bar	200	200	250	320	300	650	1000	300	3000
Chrom	50	150	150	190	150	380	500	150	800
Cyna	20	20	30	50	40	300	350	40	300
Cynk	100	300	350	300	300	720	1000	300	3000
Kadm	1	4	5	6	4	10	15	6	20
Kobalt	20	20	30	60	50	120	200	50	300
Miedź	30	150	100	100	100	200	600	200	1000
Molibden	10	10	10	40	30	210	250	30	200
Nikiel	35	100	50	100	70	210	300	70	500
Ołów	50	100	100	200	100	200	600	200	1000
Rtęć	0,5	2	3	5	4	10	30	4	50

¹⁾grupa A - nieruchomości gruntowe wchodzące w skład obszaru poddanego ochronie na podstawie przepisów ustawy Prawo wodne oraz obszary poddane ochronie na podstawie przepisów o ochronie przyrody;

²⁾grupa B - grunty zaliczone do użytków rolnych z wyłączeniem gruntów pod stawami i gruntów pod rowami, grunty leśne oraz zadrzewione i zakrzewione, nieużytki, a także grunty zabudowane i zurbanizowane z wyłączeniem terenów przemysłowych, użytków kopalnych oraz terenów komunikacyjnych;

³⁾grupa C - tereny przemysłowe, użytki kopalne i tereny komunikacyjne.

Z puli badanych przypadków w pierwszej kolejności oceniono rodzaj gruntu, w jakim wykryto przekroczenie, a następnie sprawdzono, czy przekroczenie występuje także w warstwie zalegającej pod gruntem o stwierdzonym przekroczeniu, biorąc pod uwagę budowę geologiczną tego gruntu. Porównanie to miało na celu sprawdzenie hipotezy autorów, czy nasypy o przekroczonych standardach metali ciężkich mających swoje źródło w żużlach pohnutniczych wchodzących w skład nasypów nie oddziałują negatywnie na środowisko (grunty rodzime). Do analizy wybrano jedynie te geologiczne otwory badawcze, w których stwierdzono obecność wody gruntowej, którą również poddano ocenie w kierunku potwierdzenia przypuszczenia o braku lub nikłej migracji metali ciężkich z nasypu. Było to konieczne, szczególnie w przypadkach, w których pod nasypem zalegały warstwy trudnoprzepuszczalne, co mogło powodować fałszywy wniosek o braku

wymywania metali z nasypu. Testy wymywalności (badania wyciągu wodnego z nasypu) miały potwierdzić właściwości nasypu.

Tabela 2

Najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń dla ścieków przemysłowych wprowadzanych do wód [14] oraz dla wód podziemnych w zależności od ich klasy [15]

Table 2

Limit values and quality objectives for discharges of industrial wastewater into waters [14] and ground waters depending on their quality class [15]

Metal	Najwyższa dopuszczalna wartość wskaźnika zanieczyszczenia [mg/dm ³]					
	Ścieki przemysłowe	Wody podziemne w klasach I-V				
		I	II	III	IV	V
Arsen	0,1	0,01	0,01	0,02	0,2	> 0,2
Bar	2,0	0,3	0,5	0,7	3	> 3
Chrom	0,5	0,01	0,05	0,05	0,1	> 0,1
Cyna	2,0	0,02	0,1	0,2	2	> 2
Cynk	2,0	0,05	0,5	1	2	> 2
Kadm	0,2	0,001	0,003	0,005	0,01	> 0,01
Kobalt	1,0	0,02	0,05	0,2	1	> 1
Miedź	0,5	0,01	0,05	0,2	0,5	> 0,5
Molibden	1,0	0,003	0,02	0,02	0,03	> 0,03
Nikiel	0,5	0,005	0,01	0,02	0,1	> 0,1
Ołów	0,5	0,01	0,025	0,1	0,1	> 0,1
Rtęć	0,03	0,001	0,001	0,001	0,005	> 0,005

Wyniki i dyskusja

W tabeli 3 przedstawiono zestawienie stężeń poszczególnych metali ciężkich w gruncie nasypowym i w znajdującym się poniżej gruncie rodzimym oraz w wyciągu wodnym pochodzącym z nasypu. Wszystkie grunty nasypowe były zakwalifikowane jako łatwoprzepuszczalne (wartość wodoprzepuszczalności poniżej $1 \cdot 10^{-7}$ m/s). Nasypy, w każdym z analizowanych przypadków, stanowiły mieszaninę żużla z gruzem i ziemią, piaskami czy gliną lub kamieni.

Analizy wykazały, że w przypadku wszystkich badanych profili geologicznych, dla których obserwowano przekroczenia standardów metali ciężkich w warstwie nasypowej zawierającej żużle, nie występują ich przekroczenia w warstwach bezpośrednio zalegającymi pod nimi bez względu na rodzaj tych utworów, tj. łatwo- (np. piaski) czy trudnoprzepuszczalne (gliny, łyły). Dowodzi to o ograniczonej migracji zanieczyszczeń nieorganicznych z warstwy nasypów do gruntu rodzimego. Stwierdzono także, że w przypadku gruntów nasypowych o przekroczonym standardzie odnośnie do cynku, zawsze podwyższony jest też ołów, a często także w odpowiedniej kolejności arsen, niekiedy miedź i inne metale nieżelazne, co potwierdziło zanotowane podczas odwiertów geologicznych pochodzenie materii budującej nasypy, tj. żużle z hutnictwa/odlewnictwa metali nieżelaznych. Zjawisko to opisano również we wcześniejszych pracach z tego zakresu [16].

Na podstawie przeprowadzonych testów wymywalności określono natomiast, że np. dla gruntu nasypowego nr 1 (tab. 3) pomimo znacznych przekroczeń standardów jakości ziemi w zakresie arsenu (o 1680%), cynku (o 45%), kadmu (o 264%) i ołowiu (o 4510%),

to stężenia tych metali w wyciągu wodnym pochodzącym z nasypu są niewielkie i nie wykazują przekroczeń w odniesieniu do najwyższe dopuszczalne wartości tych zanieczyszczeń podanych dla ścieków przemysłowych wprowadzanych do wód [14]. Jednak, porównując stężenia metali ciężkich w ekstraktach wodnych pochodzących z trzech różnych gruntów nasypowych (tab. 3), można zauważyć ich znaczne zróżnicowanie w zależności od rodzaju gruntu. Jednak nie wykazano wyraźnego wpływu na obserwowaną zależność początkowego stężenia metalu w gruncie nasypowym.

Tabela 3

Stężenie metali ciężkiej w nasypie i w gruncie rodzimym oraz w wyciągu wodnym z nasypu

Table 3

The concentration of heavy metals at the made ground, natural soil and water extract from the made ground

Metal	Seria próbek (z różnych odwiertów geologicznych)								
	1			2			3		
	Stężenie w nasypie [mg/kg s.m.]	Stężenie w gruncie rodzimym (głina) [mg/kg s.m.]	Wyciąg wodny z nasypu [mg/dm ³]	Stężenie w nasypie [mg/kg s.m.]	Stężenie w gruncie rodzimym (głina piaszczysta) [mg/kg s.m.]	Wyciąg wodny z nasypu [mg/dm ³]	Stężenie w nasypie [mg/kg s.m.]	Stężenie w gruncie rodzimym (głina piaszczysta przewarstwiona piaskiem średnim) [mg/kg s.m.]	Wyciąg wodny z nasypu [mg/dm ³]
Arsen	356	< 5,00	< 0,005	79	< 5,00	0,0391	97	< 5,00	< 0,005
Bar	115	21,8	n.a.	173	32	n.a.	239	17,2	n.a.
Chrom	8,05	3,52	n.a.	13,7	8,68	n.a.	11,8	5,02	n.a.
Cyna	3,16	3,60	n.a.	6,53	1,90	n.a.	8,6	< 1,00	n.a.
Cynk	508	16,5	0,0403	496	36,2	0,119	404	18,5	0,104
Kadm	18,2	< 0,300	< 0,003	3,86	< 0,300	n.a.	4,63	< 0,300	n.a.
Kobalt	2,25	3,79	n.a.	4,86	6,17	n.a.	3,76	3,19	n.a.
Miedź	28,4	7,85	n.a.	42	12,3	n.a.	35,1	5,71	n.a.
Molibden	< 1,00	< 1,00	n.a.	< 0,100	< 1,00	n.a.	< 1,00	< 1,00	n.a.
Nikiel	5,91	11,8	n.a.	13,6	19,1	n.a.	11,3	10,1	n.a.
Ołów	4610	9,9	0,0223	2370	36,1	0,0179	4670	10,5	0,262
Rtęć	< 0,100	< 0,100	n.a.	< 0,100	< 0,100	n.a.	< 0,100	< 0,100	n.a.

n.a. - nie analizowano.

Wartości przekraczające normy zostały pogrubione.

Aby mieć pełniejszy obraz skali oddziaływania nasypów o przekroczonym standardzie metali ciężkich na środowisko gruntowo-wodne, mając w zasadzie pewność co do źródła ich pochodzenia (w różnym procencie obserwowane żużle), przeanalizowano oznaczenia metali w żużlu i w wyciągu wodnym z tej próbki. Badany żużel pochodził z jednej z hałd pokutniczych (po hutnictwie cynku i ołowiu) zlokalizowanej w woj. śląskim. W tabeli 4 zamieszczono wyniki przeprowadzonych analiz. Stwierdzono, że pomimo bardzo wysokich zawartości cynku (przekroczenie zawartości o 1700% w porównaniu do standardów jakości gleby i ziemi dla grupy C - tabela 1), ołowiu (przekroczenie o 431%) i miedzi (przekroczenie o 313%), to składniki te są silnie związane w strukturze żużla i generalnie nie wykazują tendencji do wymywania. Wyjątek stanowi arsen. Stężenie tego zanieczyszczenia w ekstrakcie wodnym wynosiło 1,05 mg/dm³, co

stanowi przekroczenie rzędu 1050% w stosunku do wartości dopuszczalnej tego związku dla ścieków przemysłowych wprowadzanych do wód [14]. W samym żużlu zawartość arsenu była także wysoka na poziomie 2016 mg/kg s.m., co stanowiło przekroczenie rzędu 3260% w stosunku do wartości standardu jakości gleby i ziemi dla tego zanieczyszczenia [3]. Z tego względu wysunąć można wniosek, że stopień zawartości żużli w gruncie nasypowym oraz skład żużla będą również miały wpływ na zjawisko występowania wybranych metali ciężkich np. w wodach gruntowych czy też podziemnych.

Tabela 4

Stężenie metali ciężkiej w żużlu pohanitczym oraz w wyciągu wodnym z żużlu

Table 4

The concentration of heavy metals in the metallurgical slag and the water extract from slag

Metal	Stężenie w żużlu [mg/kg s.m.]	Wyciąg wodny z żużlu [mg/dm ³]
Arsen	2016	1,05
Bar	n.a.	0,10
Chrom	49,5	<0,003
Cyna	n.a.	n.a.
Cynk	18000	<0,005
Kadm	23,8	<0,0005
Kobalt	n.a.	n.a.
Miedź	2477	0,031
Molibden	n.a.	0,079
Nikiel	89,5	<0,004
Ołów	3188	<0,01
Rtęć	0,12	<0,0005

n.a. - nie analizowano.

Wartości dopuszczalne zostały przyjęte na podstawie wytycznych dla standardów gleby i ziemi z grupy C (tabela 1).

Wartości przekraczające normy zostały pogrubione.

Tabela 5

Stężenie metali ciężkiej w wodach podziemnych pobranych z obszaru dwóch różnych odwiertów geologicznych

Table 5

The concentration of heavy metals in ground water collected from two different geological boreholes

Metal	Woda podziemna (stężenie Zn/Pb w występującym na badanym obszarze gruncie nasypowym [mg/kg s.m.])	
	1 (508/4610)	2 (950/1820)
	Stężenie [mg/dm ³] (klasa jakości wód podziemnych wg [11])	
Arsen	< 0,005 (I)	< 0,005 (I)
Bar	0,0935 (I)	0,0409 (I)
Chrom	0,0214 (II)	< 0,008 (I)
Cyna	0,051 (II)	0,060 (II)
Cynk	0,205 (II)	0,0416 (II)
Kadm	< 0,003 (II)	< 0,003 (II)
Kobalt	0,0160 (I)	0,0254 (II)
Miedź	< 0,010 (I)	< 0,010 (I)
Molibden	< 0,010 (II)	< 0,010 (II)
Nikiel	0,0215 (III)	0,0132 (III)
Ołów	0,0587 (III)	< 0,010 (I)
Rtęć	< 0,00030 (I)	< 0,00030 (I)

Stężenie metali ciężkiej w wodach podziemnych pobranych z obszaru dwóch różnych gruntów nasypowych charakteryzujących się zróżnicowanym stężeniem cynku i ołowiu przedstawiono w tabeli 5. Stwierdzono, że wody podziemne pochodzące z obszarów, na których znajdują się grunty nasypowe zawierające podwyższone stężenia metali ciężkich, są I, II lub III klasy jakości, przy czym zależy to od stopnia przekroczenia standardów jakości gleby i ziemi w warstwie nasypu. Decydujące tu może być przede wszystkim stężenie ołowiu. W przypadku obszaru, na którym był zdeponowany grunt nasypowy o stężeniu tego metalu na poziomie 4610 mg/kg suchej masy, klasa jakości wody podziemnej była gorsza niż w przypadku obszaru z gruntem nasypowym, mniejszym stężeniu tego pierwiastka. Jednak potwierdzenie tej hipotezy wymaga dalszych badań, w ramach których rozpatrzone zostaną kolejne obszary z gruntami nasypowymi.

Wnioski

Analizy próbek pobranych z odwiertów o stwierdzonych w nasypie przekroczeniach standardów metali pozwalają stwierdzić, że:

- w przypadku gruntów nasypowych o przekroczonym standardzie odnośnie do cynku zawsze podwyższony jest też ołów, a często także w kolejności: arsen, niekiedy miedź i inne metale nieżelazne,
- mimo przekroczeń standardów metali ciężkich w warstwie nasypowej nie zaobserwowano przekroczeń w warstwach zalegających pod nasypem, niezależnie od stopnia ich wodoprzepuszczalności, co pozwala sugerować brak znacznej migracji metali z nasypu,
- wykonane testy wymywalności dla nasypów o przekroczonych standardach wybranych metali ciężkich potwierdziły ich obecność w wyciągu wodnym, ale w stężeniach znacznie poniżej wartości dopuszczalnych dla ścieków wprowadzanych do wód,
- żużle pchutnicze (pochodzące z przemysłu cynkowo-ołowiowego), pomimo zawartości cynku, ołowiu, miedzi oraz arsenu w stężeniach od kilkuset do kilku tysięcy procent przekraczających standardy jakości ziemi generalnie, nie wykazują znacznej tendencji do ich uwalniania do roztworów wodnych (obserwowano to głównie w przypadku cynku i ołowiu), wyjątek stanowił tu arsen,
- wody podziemne pochodzące z obszarów, na których znajdują się grunty nasypowe o przekroczonych standardach pod względem stężenia metali ciężkich są I, II lub III klasy jakości, przy czym zależy to od stopnia przekroczenia standardów jakości gleby i ziemi w warstwie nasypu.

Literatura

- [1] Drągowski A. Characteristics and classification of anthropogenic soils. *Przeg Geolog.* 2010;58: 868-872.
- [2] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach. DzU 2013, poz. 21 z późn. zmianami. <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20130000021>.
- [3] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. DzU 2002, poz. 1359. <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20021651359>.
- [4] Fijałkowski K, Kacprzak M, Grobelak A, Placek A. *Inż Ochr Środ.* 2012;15:81-92.
- [5] Wójcik R. *Geologia.* 2009;35:305-311.
- [6] Jonczy I, Huber M, Lata L. *Mineral Resour Manage.* 2014;30:161-174. DOI: 10.2478/gospo-2014-0008.

- [7] Kopańska D, Dudziak M. Występowanie metali ciężkich w wybranych gruntach nasypowych. *Proc ECOpole*. 2015;9(1):237-244. DOI: 10.2429/proc.2015.9(1)031.
- [8] PN-ISO 11466 - Jakość gleby - Ekstrakcja pierwiastków śladowych rozpuszczalnych w wodzie królewskiej. <http://sklep.pkn.pl/pn-iso-11466-2002p.html>.
- [9] PN-EN ISO 11885:2009 - Jakość wody - Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES). <http://sklep.pkn.pl/pn-en-iso-11885-2009e.html>.
- [10] PN-ISO 16772:2009 - Jakość gleby - Oznaczanie zawartości rtęci metodą spektrometrii atomowej techniką zimnych par lub metodą fluorescencyjnej spektrometrii atomowej techniką zimnych par w ekstraktach uzyskanych z gleby z zastosowaniem wody królewskiej. <http://sklep.pkn.pl/pn-iso-16772-2009p.html>.
- [11] PN-EN 12457-1:2006 - Charakteryzowanie odpadów - Wymywanie -- Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów -- Część 1: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 2 l/kg w przypadku materiałów o wysokiej zawartości fazy stałej i wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości). <http://sklep.pkn.pl/pn-en-12457-1-2006p.html>.
- [12] PN-EN 12457-2:2006 - Charakteryzowanie odpadów - Wymywanie - Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów - Część 2: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości). <http://sklep.pkn.pl/pn-en-12457-2-2006p.html>.
- [13] PN-EN 1483:2007 - Jakość wody - Oznaczanie rtęci -- Metoda z zastosowaniem atomowej spektrometrii absorpcyjnej. <http://sklep.pkn.pl/pn-en-1483-2007e.html>.
- [14] 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. DzU 2014, poz. 1800. <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20140001800>.
- [15] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w kryterium i sposobu oceny stanu wód podziemnych. DzU 2008, poz. 896. <http://dziennikustaw.gov.pl/du/2008/s/143/896>.
- [16] Kopańska D, Dudziak M. *Ecol Chem Eng A*. 2015;22(2):137-149. DOI: 10.2428/ecea.2015.22(2)11.

THE EFFECT OF MADE GROUNDS WITH EXCEEDED STANDARDS FOR HEAVY METALS ON GROUNDWATER

¹ Environmental Research and Expertise Company "SEPO" sp. z o.o. [Ltd.], Knurów

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

Abstract: This paper presents the analysis of selected industrial areas with made grounds in the superstratum and shallow aquifer systems. These made grounds were characterized by exceeded quality standards for the presence of heavy metals. The effect of heavy metals present in the made ground layer on the groundwater present in the native soil layer was assessed. In addition, the correlation of the made grounds contamination, leachability of metals and the presence of metals in groundwater were determined. The analysed soils originated from the Silesian Voivodeship and contained varying percentage of metallurgical slag. For this reason, the obtained results were correlated with the characteristics of lead-zinc metallurgical slags.

Keywords: heavy metals, made grounds, groundwater

Sabina KORDANA¹ i Daniel SŁYŚ¹

ANALIZA KRYTERIÓW WARUNKUJĄCYCH WYBÓR OPTIMALNEGO ROZWIĄZANIA SYSTEMU ZAGOSPODAROWANIA WÓD OPADOWYCH

ANALYSIS OF CRITERIA FOR SELECTING THE MOST FAVORABLE STORMWATER MANAGEMENT VARIANT

Abstrakt: Potrzeba sprawnego ujęcia i odprowadzenia wód opadowych powstających w obrębie zlewni miejskich jest jednym z głównych wyzwań, w obliczu których stawiane są kolejne pokolenia. Tymczasem decyzja o wyborze konkretnego rozwiązania systemu zagospodarowania wód deszczowych podejmowana jest obecnie intuicyjnie bądź w oparciu o jedno kryterium, jakim jest wysokość nakładów inwestycyjnych koniecznych do poniesienia na realizację przedsięwzięcia. Takie podejście prowadzi do powstawania szeregu niekorzystnych i długofalowych zjawisk związanych ze zmianą bilansu wodnego zlewni i pogorszeniem warunków życia ludności. Sprostanie stawianym wymaganiom wymaga rozpatrzenia i uwzględnienia w procesie projektowania infrastruktury odwodnieniowej wszystkich aspektów towarzyszących jej budowie i eksploatacji. Są to przede wszystkim czynniki ekonomiczne, eksploatacyjne, estetyczne, hydrauliczne, lokalizacyjne, społeczne, środowiskowe oraz techniczne. Kryteria warunkujące wybór optymalnego rozwiązania systemu zagospodarowania wód deszczowych należy analizować na wielu płaszczyznach, przy uwzględnieniu zarówno czynników policzalnych, jak i tych, których opis w sposób kwantyfikowalny nie jest możliwy. Celem artykułu jest zdefiniowanie oraz zbadanie atrybutów procesu decyzyjnego związanego z wyborem wariantu projektowego systemu odwodnieniowego. W pracy wskazano także narzędzie, którego wykorzystanie umożliwi obiektywne porównanie analizowanych wariantów w świetle przedstawionych kryteriów przy pomocy jednego modelu obliczeniowego. Aplikacja opisanego algorytmu postępowania w proces zarządzania wodami opadowymi pozwoli podejmować racjonalne decyzje inwestycyjne, które zaakceptowane zostaną przez społeczność lokalną.

Słowa kluczowe: analiza wielokryterialna, AHP, wody opadowe, wspomaganie decyzji

Wprowadzenie

Nieodłącznym elementem towarzyszącym rozwojowi gospodarczemu poszczególnych krajów świata, w tym także i Polski, jest postępująca urbanizacja. Proces ten, pomimo niewątpliwych zalet związanych z rozwojem technologicznym oraz wzrostem poziomu życia kolejnych pokoleń, jest jednak jedną z kluczowych determinant degradacji środowiska przyrodniczego oraz przyczynia się do powstawania szeregu problemów, które można rozpatrywać między innymi w aspekcie zarządzania wodami opadowymi. Będący następstwem ekspansji miast przyrost powierzchni terenów utwardzonych stał się bowiem w ostatnich latach źródłem zaburzenia naturalnego obiegu wody w przyrodzie, wzrostu zagrożenia powodziowego i szeregu powiązanych z tym strat społecznych.

Problemy te dodatkowo pogłębia brak kompleksowego podejścia do kwestii projektowania systemów odwodnieniowych. Decyzja o wyborze konkretnego rozwiązania systemu podejmowana jest obecnie intuicyjnie bądź w oparciu o wysokość nakładów inwestycyjnych koniecznych do poniesienia na realizację przedsięwzięcia, bez

¹ Katedra Infrastruktury i Ekorozwoju, Wydział Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury, Politechnika Rzeszowska, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, tel. 17 74 32 409, 17 86 51 784, email: sk@prz.edu.pl, daniels@prz.edu.pl

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

zidentyfikowania potencjalnych skutków i konsekwencji podjętych działań w perspektywie kolejnych lat eksploatacji infrastruktury odwodnieniowej. Z punktu widzenia sprawnego jej funkcjonowania oraz komfortu użytkowników konieczne jest jednak uwzględnienie wszystkich czynników towarzyszących budowie i eksploatacji systemu zagospodarowania wód deszczowych powstających w obrębie zlewni miejskich. Takie postępowanie pozwoli ograniczyć stopień implementacji tradycyjnego modelu gospodarki wodami opadowymi, którego stosowanie skutkuje brakiem możliwości opóźnienia odpływu i zatrzymania wód opadowych w obrębie zlewni, czego negatywne skutki zaobserwować można nie tylko na odwadnianym terenie, ale także w odbiorniku ścieków deszczowych [1-3].

Odpowiedzią na potrzebę poszukiwania rozwiązań alternatywnych, umożliwiających zredukowanie niekorzystnego oddziaływania wód opadowych na środowisko naturalne i społeczność lokalną, jest budowa obiektów przeznaczonych do okresowej retencji i infiltracji wód opadowych do gruntu [4-9] oraz systemów gospodarczego wykorzystania tego cennego surowca, jakim niewątpliwie jest woda deszczowa [10-12]. Zrównoważone systemy zagospodarowania wód opadowych mogą znaleźć zastosowanie zarówno w przypadku infrastruktury istniejącej, jak i nowo budowanej, jednakże możliwości aplikacji poszczególnych urządzeń są ograniczone, a efektywność działania uzależniona od szeregu czynników [13-15]. Powoduje to konieczność wyznaczenia i przeanalizowania wszystkich kryteriów mogących wpłynąć na zasadność zastosowania dostępnych rozwiązań systemu odwodnieniowego oraz wyboru narzędzia, którego wykorzystanie umożliwi ich obiektywne porównanie w świetle tych kryteriów.

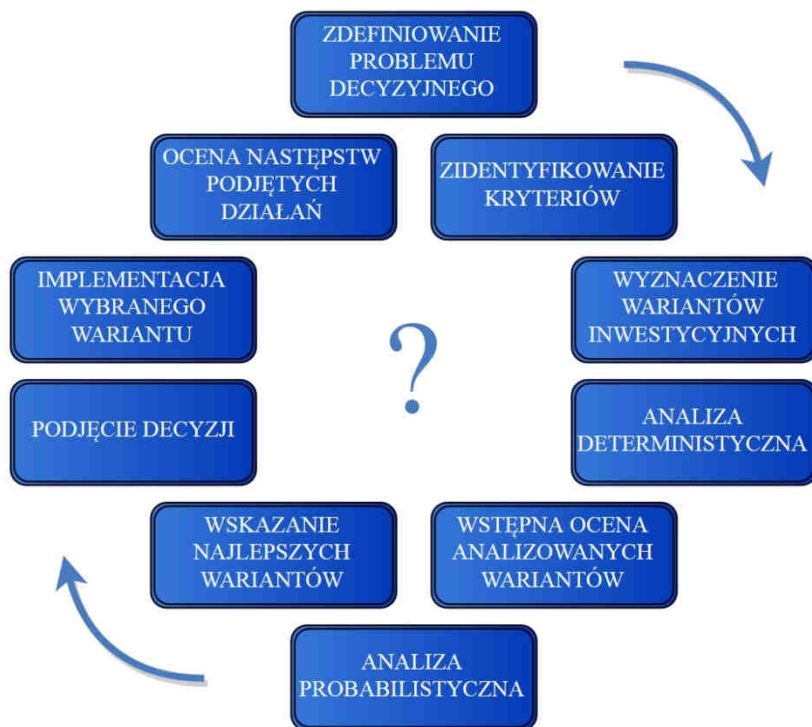
W niektórych częściach świata podjęto już próby implementacji metod analizy wielokryterialnej w proces zarządzania wodami opadowymi, jednakże dotyczy to przede wszystkim obszarów dotkniętych deficytem wody oraz krajów, w których prowadzona jest intensywna polityka proekologiczna. W pierwszym przypadku można przyjąć, iż zainteresowanie możliwością wykorzystania tych metod zostało wymuszone sytuacją wynikającą z konieczności poszukiwania uzasadnionych technicznie i ekonomicznie alternatywnych źródeł wody. Prowadzone w Indiach [16, 17] czy krajach afrykańskich, takich jak RPA [18] i Nigeria [19], badania skupiają się głównie na systemach gospodarczego wykorzystania wód opadowych, a analizie poddawane są zarówno poszczególne rozwiązania tych systemów, jak i ich potencjalne lokalizacje. Innym przykładem zastosowania analizy wielokryterialnej w gospodarce wodami opadowymi jest ich aplikacja w proces zarządzania istniejącą infrastrukturą odwodnieniową. Takie rozwiązanie znalazło zastosowanie w Algierii [20], gdzie w badaniach uwzględniono nie tylko aspekty związane bezpośrednio z systemem zagospodarowania wód deszczowych, ale jako kryteria warunkujące wysoką jakość funkcjonowania systemu uznano także takie czynniki, jak radzenie sobie ze skargami od użytkowników czy politykę personalną w przedsiębiorstwie nadzorującym infrastrukturę odwodnieniową.

Odrębne zagadnienie naukowe stanowi wielopłaszczyznowe, kompleksowe podejście do problemu wyboru najlepszego rozwiązania systemu przeznaczonego do zagospodarowania wód opadowych powstających w obrębie zlewni miejskich. Badania wstępne w tym zakresie zrealizowano przede wszystkim na przykładzie zlewni zlokalizowanej w mieście Blacksburg, w stanie Virginia (USA), w ramach grantu Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska [21]. Próbę zastosowania analizy wielokryterialnej w procesie planowania infrastruktury odwodnieniowej podjęto też

w takich krajach, jak Chiny [22] czy Francja [23], jednakże we wszystkich tych przypadkach możliwość implementacji otrzymanych wyników badań jest ograniczona lokalizacyjnie do konkretnej zlewni, co powoduje, że nie mogą one zostać wykorzystane w warunkach polskich. Wynika to przede wszystkim z odmienności klimatu, rozbieżności w obowiązujących regulacjach prawnych, jak również zróżnicowania priorytetów. Przedstawione przykłady dowodzą jednak, iż wykorzystanie analizy wielokryterialnej w dziedzinie zarządzania wodami opadowymi jest w pełni uzasadnione, co budzi potrzebę ich implementacji także w Polsce.

Wspomaganie podejmowania decyzji inwestycyjnych

Wsparciem dla podejmowania racjonalnych decyzji inwestycyjnych, które będą uwzględniać nie tylko poszczególne etapy realizacji przedsięwzięcia, ale także jego eksploatacji, są zaawansowane techniki wspomagania decyzji. Ich wykorzystanie umożliwi systemowe i interdyscyplinarne podejście do kwestii projektowania systemów odwodnieniowych w zlewniach zurbanizowanych oraz pozwoli uwzględnić wszystkie kryteria warunkujące wybór najlepszego rozwiązania systemu zagospodarowania wód deszczowych za pomocą jednego modelu obliczeniowego.

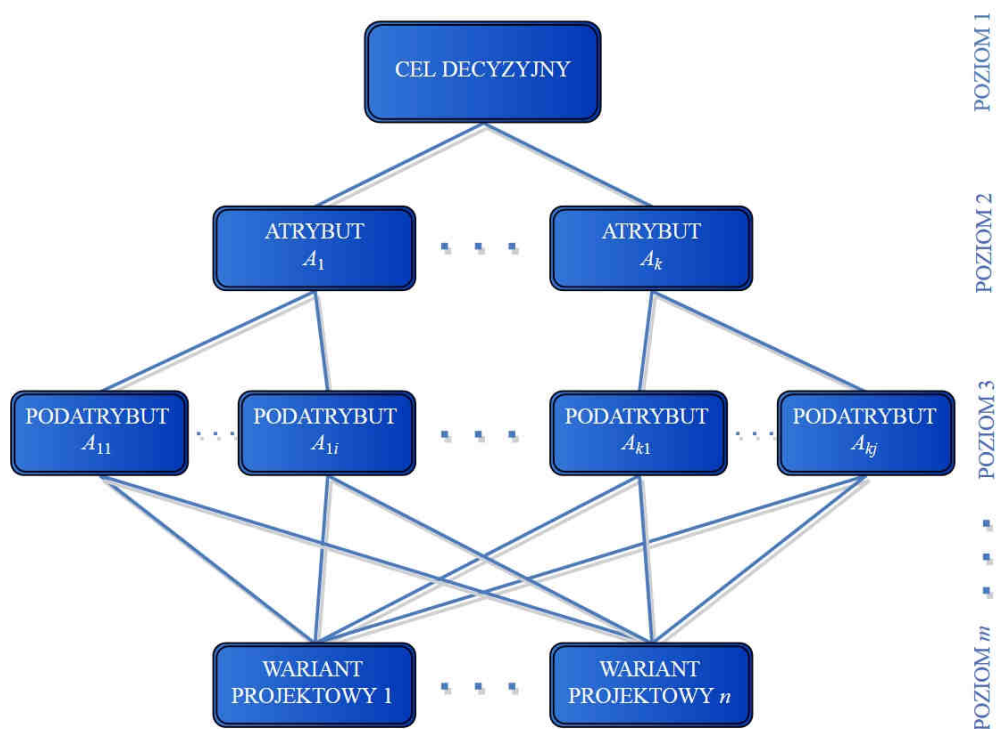


Rys. 1. Ogólny algorytm podejmowania decyzji inwestycyjnych

Fig. 1. The algorithm for making investment decisions

Zaawansowane techniki wspomagania podejmowania wielokryterialnych decyzji inwestycyjnych dzielą się na wielocelowe i wieloatrybutowe [24]. W tym pierwszym przypadku decyzja podejmowana jest w oparciu o zbiór celów, które decydent chce osiągnąć, oraz zbiór ograniczeń im towarzyszących, a liczba potencjalnych opcji decyzyjnych jest nieskończona. Inne podejście należy zastosować w sytuacji, gdy analizie poddawane są problemy wieloatrybutowe, do których zaliczyć można także wybór systemu zagospodarowania wód deszczowych. Rozpatrywane opcje decyzyjne są tu jasno zdefiniowane i ich liczba jest ograniczona, a decyzja podejmowana jest na podstawie zbioru kryteriów, których cechą charakterystyczną jest brak konieczności opisu w sposób kwantyfikowalny.

Na rysunku 1 przedstawiono ogólny algorytm podejmowania decyzji inwestycyjnych, który dostosowano do specyfiki zadań inżynierskich.



Rys. 2. Struktura hierarchii w metodzie AHP (na podstawie [26])

Fig. 2. The structure of AHP hierarchy (based on [26])

Pierwszym etapem omawianego procesu jest określenie perspektywy, z punktu widzenia której analizowany problem decyzyjny ma być rozpatrywany, oraz jasne i precyzyjne zdefiniowanie samego problemu, a dzięki temu także celu analizy. Cel ten determinuje zakres kolejnych etapów, których założeniem jest zidentyfikowanie wszystkich kryteriów warunkujących wybór optymalnego rozwiązania problemu oraz potencjalnych

opcji decyzyjnych, czyli rozpatrywanych wariantów projektowych. Na ich podstawie przeprowadzana jest analiza deterministyczna zasadności zastosowania poszczególnych rozwiązań. W analizie tej mogą znaleźć zastosowanie opinie ekspertów czy modele kosztów cyklu życia rozważanych wariantów inwestycyjnych. Realizacja tego etapu procesu decyzyjnego pozwala na wstępną ocenę analizowanych wariantów, jednakże przed podjęciem finalnej decyzji konieczne jest zbadanie wrażliwości otrzymanych wyników na zmiany poszczególnych ocen, do czego wykorzystywana jest analiza probabilistyczna. Po jej wykonaniu możliwe jest wskazanie opcji decyzyjnych, których implementacja pozwoli w największym stopniu zbalansować korzyści związane z realizacją przedsięwzięcia i potencjalne straty, oraz podjęcie ostatecznej decyzji. Konsekwencją wdrożenia wybranego wariantu inwestycyjnego jest z kolei ocena następstw podjętych działań oraz ewentualne rozwiązywanie kolejnych problemów decyzyjnych.

Narzędziem, którego wykorzystanie pozwoli podejmować racjonalne decyzje inwestycyjne dotyczące wyboru systemu zagospodarowania wód deszczowych, jest metoda struktury hierarchicznej problemu AHP.

Istota metody AHP, której twórcą jest Thomas L. Saaty z Uniwersytetu w Pittsburgu, opiera się na uporządkowaniu poszczególnych elementów procesu decyzyjnego w postaci hierarchii, co przedstawiono na rysunku 2. Poziom 1 hierarchii stanowi cel, który decydent chce osiągnąć. Kolejne poziomy tworzone są przez kryteria decyzyjne, nazywane często atrybutami, natomiast najniższy poziom w hierarchii zajmują opcje decyzyjne [25]. Saaty i Shih [26] wskazują dodatkowo na potrzebę uwzględnienia uczestników procesu decyzyjnego na przynajmniej jednym z poziomów hierarchii.

Fundamentalna skala porównań Saaty'ego (na podstawie [27])

Tabela 1

The Saaty's fundamental scale for paired comparisons (based on [27])

Table 1

Skala ważności	Definicja	Wyjaśnienie
1	Równoważność	Porównywane elementy są równoważne
3	Umiarkowana preferencja	Pierwszy z porównywanych elementów jest umiarkowanie preferowany względem drugiego
5	Silna preferencja	Pierwszy z porównywanych elementów jest mocno preferowany względem drugiego
7	Bardzo silna preferencja	Pierwszy z porównywanych elementów jest bardzo mocno preferowany względem drugiego
9	Bezwzględna preferencja	Pierwszy z porównywanych elementów jest bezwzględnie preferowany względem drugiego
2,4,6,8	-	Występowanie preferencji pośrednich między opisanymi powyżej
1/1-1/9	-	Preferencje odwrotne do opisanych powyżej

W metodzie AHP wszystkie elementy hierarchii występujące na danym poziomie (z wyjątkiem poziomu 1) porównywane są parami względem kolejnych elementów poziomu bezpośrednio wyższego. Na podstawie otrzymanych porównań tworzone są macierze kwadratowe, których wymiar odpowiada liczbie elementów na danym poziomie. Porównywanie elementów niemożliwych do opisanego w sposób kwantyfikowalny jest tu wykonalne dzięki wykorzystaniu dziesięciostopniowej skali porównań T.L. Saaty'ego (tab. 1). Jest to skala liczbowa, której zastosowanie pozwala odpowiedzieć na pytanie, ile

razy jeden element jest bardziej preferowany od drugiego w świetle przyjętego kryterium [27].

Na podstawie uzyskanych danych obliczane są priorytety lokalne, a w dalszej kolejności priorytety globalne, co pozwala wybrać opcję optymalną.

Kryteria warunkujące wybór optymalnego rozwiązania problemu

Zgodnie z opisaną procedurą podejmowania decyzji, jednym z początkowych jej etapów jest zdefiniowanie czynników warunkujących wybór optymalnego rozwiązania problemu. W realizowanych dotychczas przedsięwzięciach inwestycyjnych głównym i często jedynym kryterium decydującym o wyborze konkretnego wariantu projektowego było kryterium ekonomiczne. W prowadzonych badaniach uwzględniono dodatkowo czynniki eksploatacyjne, estetyczne, hydrauliczne, lokalizacyjne, społeczne, środowiskowe i techniczne, w obrębie których wyznaczono dodatkowe podkryteria. Opracowaną strukturę problemu decyzyjnego przedstawiono w tabeli 2.

Ponadto, zgodnie z zaleceniami twórcy metody AHP [26], wskazane jest uwzględnienie w analizie preferencji różnych uczestników procesu decyzyjnego. W przypadku wyboru sposobu zagospodarowania wód deszczowych powstających w obrębie zlewni miejskich mogą to być potencjalni decydenci, przykładowo przedstawiciele samorządu i przedsiębiorstwa wodociągowo-kanalizacyjnego, projektanci czy indywidualni użytkownicy. Celowe jest także rozpatrzenie priorytetów osób mogących odczuć skutki realizacji przyjętej alternatywy decyzyjnej. W tym drugim przypadku szczególnie istotna jest opinia mieszkańców oraz eksploataatorów systemu odwodnieniowego, jednakże niekiedy może się okazać konieczne uwzględnienie również stanowiska turystów czy ekologów.

Tabela 2

Kryteria warunkujące wybór optymalnego rozwiązania systemu zagospodarowania wód deszczowych

Table 2

The criteria for selecting the most favorable stormwater management variant

Atrybuty procesu decyzyjnego	Podatrybuty procesu decyzyjnego (cele szczegółowe)
A ₁ : Ekonomiczne	A ₁₁ : Zapewnienie źródła finansowania
	A ₁₂ : Zminimalizowanie opłat ponoszonych za odprowadzanie wód opadowych
	A ₁₃ : Zredukowanie kosztów cyklu życia systemu odwodnieniowego
A ₂ : Eksploatacyjne	A ₂₁ : Ograniczenie ryzyka awarii systemu odwodnieniowego
	A ₂₂ : Zapewnienie bezpieczeństwa eksploatacji systemu odwodnieniowego
	A ₂₃ : Zminimalizowanie częstości zabiegów konserwacyjnych
A ₃ : Estetyczne	A ₃₁ : Dostosowanie do obowiązującego planu zagospodarowania terenu
	A ₃₂ : Stworzenie komponentu małej architektury
	A ₃₃ : Wpasowanie w aktualne ukształtowanie terenu
A ₄ : Hydrauliczne	A ₄₁ : Dostosowanie do istniejącej infrastruktury odwodnieniowej
	A ₄₂ : Odciążenie istniejących przewodów kanalizacyjnych i umożliwienie nowych połączeń
	A ₄₃ : Odciążenie obiektów zlokalizowanych na sieci kanalizacyjnej
	A ₄₄ : Umożliwienie kontroli i opóźnienia odpływu wód opadowych ze zlewni do odbiornika
	A ₄₅ : Zredukowanie ilości wód opadowych odprowadzanych do odbiornika

Atrybuty procesu decyzyjnego	Podatrybuty procesu decyzyjnego (cele szczegółowe)
A ₅ : Lokalizacyjne	A ₅₁ : Dopasowanie systemu odwodnieniowego do charakterystyki odwadnianej powierzchni
	A ₅₂ : Dopasowanie systemu odwodnieniowego do położenia zwierciadła wód gruntowych
	A ₅₃ : Dopasowanie systemu odwodnieniowego do wielkości powierzchni dostępnej pod zabudowę
	A ₅₄ : Dopasowanie systemu odwodnieniowego do wielkości odwadnianej powierzchni
	A ₅₅ : Dopasowanie systemu odwodnieniowego do współczynnika filtracji gruntu
A ₆ : Społeczne	A ₆₁ : Dostosowanie systemu odwodnieniowego do obowiązujących regulacji prawnych
	A ₆₂ : Dostosowanie systemu odwodnieniowego do stylu życia mieszkańców
	A ₆₃ : Poprawa świadomości ekologicznej społeczności lokalnej
	A ₆₄ : Umożliwienie gospodarczego wykorzystania wód opadowych w celu podlewania zieleni
	A ₆₅ : Umożliwienie gospodarczego wykorzystania wód opadowych w celu spłukiwania toalet
	A ₆₆ : Zapewnienie bezpieczeństwa mieszkańców
A ₇ : Środowiskowe	A ₆₇ : Zredukowanie strat społecznych wynikłych z nieprawidłowej gospodarki wodami opadowymi
	A ₇₁ : Ochrona odbiornika ścieków deszczowych
	A ₇₂ : Podczyszczenie wód opadowych
	A ₇₃ : Polepszenie stanu zieleni miejskiej
	A ₇₄ : Poprawa różnorodności biologicznej na terenie miast
	A ₇₅ : Stworzenie atrakcyjnego mikroklimatu
A ₈ : Techniczne	A ₇₆ : Zwiększenie zasobów wód podziemnych
	A ₈₁ : Ułatwienie wykonania projektu systemu odwodnieniowego
	A ₈₂ : Uproszczenie budowy systemu odwodnieniowego

Z uwagi na dużą złożoność rozpatrywanego problemu decyzyjnego oraz znaczną liczbę potencjalnych jego rozwiązań zasadne jest uwzględnienie w procesie planowania infrastruktury odwodnieniowej tylko tych opcji decyzyjnych, których zastosowanie w danych warunkach jest technicznie uzasadnione. Takie podejście do kwestii projektowania systemów zagospodarowania wód deszczowych pozwoli ograniczyć liczbę wymaganych porównań parami poszczególnych elementów hierarchii oraz znacznie skróci czas analizy. Wstępna selekcja wariantów projektowych może przykładowo zostać dokonana w oparciu o kryterium lokalizacyjne, to jest charakterystykę gruntowo-wodną oraz powierzchnię terenu, w którym ma się znajdować urządzenie odwadniające, jak również sposób zagospodarowania i wielkość zlewni. Wynika to z faktu, iż każde ze stosowanych w gospodarce wodno-ściekowej urządzeń posiada swoją unikatową charakterystykę oraz ograniczenia do stosowania.

Warto również podkreślić, iż opracowana struktura problemu decyzyjnego związanego z wyborem systemu odwodnieniowego jest elastyczna i ma uniwersalny charakter. W zależności od sytuacji poszczególne podatrybuty analizowanego problemu decyzyjnego można podzielić, wyodrębniając w ten sposób kolejny poziom tego problemu bądź też całkowicie je pominąć.

Podsumowanie i wnioski

Potrzeba ujęcia i sprawnego odprowadzenia wód opadowych spływających z powierzchni zlewni zurbanizowanych jest jednym z głównych wyzwań XXI wieku.

Wielu spośród problemów, na które napotykają obecnie eksploataotorzy systemów zagospodarowania wód deszczowych oraz osoby zamieszkujące odwadniane tereny, można jednak uniknąć, uwzględniając na etapie projektowania tego typu systemów wszystkie aspekty towarzyszące ich budowie i eksploatacji. Takie podejście do kwestii wyboru strategii zarządzania wodami opadowymi pozwoli ograniczyć negatywne oddziaływanie wód deszczowych na środowisko naturalne oraz społeczność lokalną. Dodatkowo, dzięki popularyzacji gospodarczego wykorzystania wód deszczowych przyczyni się także do racjonalizacji zużycia wody przeznaczonej do spożycia.

Narzędziem, którego wykorzystanie umożliwi obiektywne porównanie rozpatrywanych wariantów inwestycyjnych w świetle przedstawionych w artykule atrybutów procesu decyzyjnego, jest metoda analizy hierarchicznej problemu. Jej zastosowanie pozwoli uwzględnić w jednym modelu obliczeniowym zarówno czynniki wymierne, takie jak koszty cyklu życia poszczególnych rozwiązań systemu odwodnieniowego czy ich charakterystykę hydrauliczną, jak i te kryteria, których opis w sposób ilościowy nie jest wykonalny. Metoda AHP daje także możliwość włączenia w strukturę problemu decyzyjnego potencjalnych decydentów oraz grup ludzi, na które realizacja przedsięwzięcia wywrze największy wpływ, co pozwala w stosunkowo łatwy sposób uwzględnić preferencje różnych uczestników procesu decyzyjnego.

Aplikacja opracowanej struktury problemu decyzyjnego w proces zarządzania wodami opadowymi będzie krokiem w kierunku zrównoważonej gospodarki miejskiej oraz ułatwi projektowanie systemów odwodnieniowych w zgodzie z naturą, obowiązującymi regulacjami prawnymi i przekonaniami użytkowników.

Literatura

- [1] Hlavínek P. Stormwater management in urbanised areas. In: Hlavínek P, Bonacci O, Marsalek J, Mahrikova I, editors. *Dangerous Pollutants (Xenobiotics) in Urban Water Cycle*. Nato Science for Peace and Security Series C - Environmental Security. Dordrecht: Springer; 2008. DOI: 10.1007/978-1-4020-6795-2_5.
- [2] Llopart-Mascaró A, Farreny R, Gabarrell X, Rieradevall J, Gil A, Martínez M, et al. *Urban Water J*. 2015;12:219-228. DOI: 10.1080/1573062X.2013.868499.
- [3] Ociepa E, Kisiel A, Lach J. *Proc ECOpole*. 2009;3:115-120.
- [4] Barszcz M. *Pol J Environ Stud*. 2015;24:57-65. DOI: 10.15244/pjoes/29197.
- [5] Licznar P. *Ochr Środ*. 2013;35:27-32.
- [6] Pochwat K, Dziopak J. *Zesz Nauk Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo Inż Środ*. 2012;59(2/I):91-107.
- [7] Słyś D, Dziopak J. *Pol J Environ Stud*. 2011;20:743-753.
- [8] Słyś D, Stec A, Czarniecki D. Technical and aesthetic aspects in designing of open rainwater tanks. In: Kubík J, Hlavínek P, editors. *Městské Vody/Urban Water 2014*. Brno: Ardec s.r.o.; 2014.
- [9] Starzec M, Dziopak J, Alexeev MI. *Water and Ecology*. 2015;1:41-50.
- [10] Angrill S, Farreny R, Gasol CM, Gabarrell X, Viñolas B, Josa A, et al. *Int J Life Cycle Assess*. 2012;17:25-42. DOI: 10.1007/s11367-011-0330-6.
- [11] Słyś D, Stec A. *Ecol Chem Eng S*. 2014;21:623-635. DOI: 10.1515/eces-2014-0045.
- [12] Zelenáková M, Markovič G, Kaposztásová D, Vranayová Z. *Procedia Eng*. 2014;89:1515-1521. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.11.442.
- [13] Chen CF, Sheng MY, Chang CL, Kang SF, Lin JY. *Water*. 2014;6:3575-3589. DOI: 10.3390/w6123575.
- [14] Sakson G, Zawilski M, Badowska E, Brzezińska A. *JCEEA*. 2014;61(3/I):253-264. DOI: 10.7862/rb.2014.60.
- [15] Słyś D. *Zrównoważone systemy odwodnienia miast*. Wrocław: Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne; 2013.
- [16] Jha MK, Chowdary VM, Kulkarni Y, Mal BC. *Resour, Conserv Recycl*. 2014;83:96-111. DOI: 10.1016/j.resconrec.2013.12.003.

- [17] Kadam AK, Kale SS, Pande NN, Pawar NJ, Sankhua RN. *Water Resour Manage.* 2012;26:2537-2554. DOI: 10.1007/s11269-012-0031-3.
- [18] Mwenge Kahinda J, Taigbenu AE, Sejamoholo BBP, Lillie ESB, Boroto RJ. *Phys Chem Earth.* 2009;34:767-775. DOI: 10.1016/j.pce.2009.06.011.
- [19] Lade O, Oloke D. *Environ Eng Res.* 2013;18:91-94. DOI: 10.4491/eer.2013.18.2.091.
- [20] Benzerra A, Cherrared M, Chocat B, Cherqui F, Zekiouk T. *J Environ Manage.* 2012;101:46-53. DOI: 10.1016/j.envman.2012.01.027.
- [21] Young KD, Younos T, Dymond RL, Kibler DF, Lee DH. *J Contemp Water Res Educ.* 2010;146:50-63. DOI: 10.1111/j.1936-704X.2010.00391.x.
- [22] Jia H, Yao H, Tang Y, Yu SL, Zhen JX, Lu Y. *Environ Monit Assess.* 2013;185:7915-7933. DOI: 10.1007/s10661-013-3144-0.
- [23] Martin C, Rupert Y, Legret M. *Eur J Oper Res.* 2007;18:338-349. DOI: 10.1016/j.ejor.2006.06.019.
- [24] Fang L, Li HC. *RAIRO-Oper Res.* 2015;49:753-772. DOI: 10.1051/ro/2015003.
- [25] Prusak A, Stefanów P. *AHP - analityczny proces hierarchiczny. Budowa i analiza modeli decyzyjnych krok po kroku.* Warszawa: Wydawnictwo C.H. Beck; 2014.
- [26] Saaty TL, Shih HS. *Eur J Oper Res.* 2009;199:867-872. DOI: 10.1016/j.ejor.2009.01.064.
- [27] Saaty T. *J Syst Sci Syst Eng.* 2004;13:1-35.

ANALYSIS OF CRITERIA FOR SELECTING THE MOST FAVORABLE STORMWATER MANAGEMENT VARIANT

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

Abstract: The need for efficient stormwater collection and discharge to the receiver is one of the major challenges faced by successive generations. However, the decision to choose a particular stormwater management solution is currently made intuitively or based on the single criterion, that is, the capital expenditures incurred on the realization of the project. Such an approach leads to a number of unfavorable and long-term occurrences connected with the change of catchment water balance and the deterioration of living conditions. In order to meet the particular requirements of local communities it is necessary to consider all the aspects associated with the construction and operation of drainage systems. These are primarily the following groups of features: aesthetic, economic, environmental, hydraulic, locational, operating, social and technical ones. The criteria which determine the choice of the best management practices for stormwater management should be analyzed on many levels, including both the measurable factors and the non-quantifiable ones. The aim of the paper is to define and examine all the criteria related to the drainage systems. The article also suggests a method to objectively compare analyzed investment variants under adopted criteria. The application of the described procedure in the process of designing sustainable stormwater management systems could contribute to rational investment decision making.

Keywords: multi-criteria analysis, AHP, stormwater, decision support

Magdalena KRĘCIDŁO¹ i Teresa KRZYŚKO-ŁUPICKA¹

WRAŻLIWOŚĆ IZOLATÓW *Trichoderma viride* ZE STREFY PRODUKCJI ZAKŁADU SPOŻYWCZEGO NA DIVOSAN FORTE

THE SENSITIVITY OF *Trichoderma viride* ISOLATES WITH PRODUCTION SURFACE AREA ON DIVOSAN FORTE

Abstrakt: Zanieczyszczenia mikrobiologiczne mogą stanowić zagrożenie podczas wytwarzania żywności, dlatego istotne jest stosowanie odpowiednich środków dezynfekcyjnych pozwalających zredukować możliwość kontaminacji produktu gotowego mikrobiotą towarzyszącą procesowi produkcji. Celem badań była ocena wpływu preparatu Divosan Forte (DF) na szczepy *Trichoderma viride*, wyizolowane ze strefy produkcyjnej jednego z zakładów produkcji spożywczej. Materiał badawczy stanowiły szczepy *T. viride* 21 i *T. viride* 56 wyizolowane metodą selekcyjną z powierzchni technologicznej zakładu produkującego żywność. Stosowany do dezynfekcji linii technologicznej Divosan Forte (DF) testowano w przeliczeniu na czysty kwas nadoctowy w stężeniach objętościowych 0,15; 0,30 i 0,60% (v/v). Aktywność fungistatyczną preparatu DF na testowane szczepy przeprowadzono metodą zatrufania podłoża. Wyniki przedstawiono jako przyrost grzybni badanych szczepów. Preparat DF niezależnie od zastosowanego stężenia, w porównaniu do kontroli, stymulował wzrost badanych szczepów *T. viride*. Po 4 dobach odnotowano większy o blisko 50% liniowy wzrost grzybni *T. viride* 56 w porównaniu do kontroli. Wolniejszy, ale wyższy o 30%, w porównaniu do kontroli, był także rozwój szczepu *T. viride* 21.

Słowa kluczowe: przemysł spożywczy, *Trichoderma viride*, kwas nadoctowy, Divosan Forte

Wstęp

Zanieczyszczenia mikrobiologiczne mogące wystąpić podczas procesu produkcji stanowią jeden z istotniejszych problemów branży spożywczej. Wstępne badania wykazują, że w tym specyficznym środowisku występuje zróżnicowana mikrobiota [1].

Jednym z głównych zagrożeń na poszczególnych etapach produkcji są grzyby strzępkowe, gdyż mogą one doprowadzić do pogorszenia jakości produktu gotowego. Ryzyko kontaminacji grzybami związane jest w głównej mierze z łatwością rozprzestrzeniania się ich w środowisku oraz wytwarzaniem mykotoksyn. Dlatego w trosce o wysoką jakość i bezpieczeństwo żywności oraz zapobieganie stratom ekonomicznym należy dobrać odpowiednią technikę dezynfekcji oraz preparaty dezynfekcyjne pozwalające zredukować zanieczyszczenia strefy produkcyjnej i gotowego produktu [1-3]. Na wybór preparatu do mycia i dezynfekcji linii technologicznej oraz hali produkcyjnej wpływają: branża, specyfika i technologia produkcji [4]. Przy doborze preparatów dezynfekcyjnych należy więc zwrócić uwagę na ich spektrum działania i stężenie, skład konsorcjum mikroorganizmów oraz warunki fizykochemiczne w trakcie prowadzenia sanacji. Każde obniżenie efektywności działania preparatu dezynfekcyjnego może sprzyjać rozwojowi mikroorganizmów opornych, dominujących w strefie produkcyjnej, co w konsekwencji powoduje pogorszenie jakości produktu finalnego i zagrożenie zdrowia konsumentów [5]. Preparaty na bazie kwasu nadoctowego dedykowane są dezynfekcji w obiegu zamkniętym

¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, email: teresak@uni.opole.pl

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

CIP przede wszystkim dla takich branż, jak: produkcja napojów i soków owocowych, mleczarstwo i browarnictwo [6].

W branży produkcji soków i napojów owocowych najczęściej występują zanieczyszczenia drożdżami, a w mleczarskiej najistotniejsze są zanieczyszczenia bakteriami kałowymi z rodziny Enterobacteriaceae i rodzaju *Enterococcus* [7, 8]. Zanieczyszczenia grzybami strzępkowymi w tych branżach występują okazjonalnie i najczęściej pochodzą z powietrza, powierzchni produkcyjnych lub opakowań jednostkowych [9]. Dotychczas w zakładach przemysłu spożywczego stwierdzono dominację grzybów należących do rodzajów: *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Trichoderma*, *Cladosporium* [1]. Mogą one powodować nie tylko zmiany makroskopowe tzw. pleśnienie powierzchni, surowców i produktów, ale także produkować mykotoksyny. Znanych jest około 400 mykotoksyn, ale największe zagrożenie dla człowieka stanowią: alfatoksyny, ochratoksyny, trichoteceny, fumonizyny oraz zearalenon [10, 11]. Głównymi producentami aflatoksyn jest *Aspergillus flavus*, a ochratoksyn zarówno *Aspergillus*, jak i *Penicillium*. Natomiast trichoteceny, fumonizyny i zearalenon wytwarzają grzyby rodzaju *Fusarium* [11]. Związki te wykazują działanie toksyczne oraz właściwości kancerogenne, mutagenne, teratogenne i estrogenne [12, 13].

Grzyby rodzaju *Trichoderma* występują powszechnie w bioaerozolu zarówno w budynkach mieszkalnych, jak i powietrzu atmosferycznym. Zazwyczaj nie stwarzają one zagrożenia dla człowieka, a wręcz są szeroko wykorzystywane biotechnologicznie w procesach scukrzania celulozy i biologicznej ochrony roślin. *T. viride* są niepowtarzalnym źródłem wtórnych metabolitów, obecnie wyizolowano już 373 substancje o znaczeniu medycznym lub agrotechnicznym [14, 15]. Metabolity te mogą być wykorzystywane jako substancje przeciwnowotworowe i antymikrobiologiczne (fungistatyczne i przeciwwirusowe) [16]. Szczepy *T. viride* ze względu na rozbudowany kompleks enzymatyczny mogą przetrwać w niesprzyjających warunkach środowiskowych [14]. W kwaśnym środowisku nie tylko dobrze się rozwijają, ale także wykazują wysoką sprawność enzymatyczną. Jeżeli jednak szczepy *T. viride* zdominują środowisko, mogą okazać się niebezpieczne. Są odpowiedzialne m.in. za deteriorację materiałów budowlanych, a także materiałów opakowaniowych. Badania prowadzone w Skandynawii wykazały, że są one gatunkiem dominującym w wodzie pitnej [17, 18], a Vesper [19] wskazuje je jako czynnik nasilający występowanie astmy u dzieci [17, 19]. Sugeruje to, że grzyby te nabyły oporności na stosowane preparaty dezynfekcyjne albo wykazują zdolności do biodegradacji substancji czynnych preparatów, co w konsekwencji prowadzi do obniżenia skuteczności dezynfekcji.

W warunkach przemysłowych stosowane są głównie preparaty dezynfekcyjne na bazie sody lub kwasów nieorganicznych, ale coraz powszechniej wykorzystuje się mniej obciążające środowisko preparaty na bazie kwasu nadoctowego. Preparaty te można mieszać z kwaśnymi środkami myjącymi, co pozwala na wykonanie mycia i dezynfekcji w jednym zabiegu. Poza tym nie stwarzają one szczególnego zagrożenia dla środowiska, gdyż tworzą sole kwasu octowego nieobciążające ścieków. Komercyjne preparaty dezynfekcyjne na bazie kwasu nadoctowego przeważnie zawierają kwas octowy, perhydrol i kwas nadoctowy w stosunku 1:1:1 [6]. W branży mleczarskiej oraz produkcji napojów i soków stosowane są głównie preparaty dezynfekcyjne na bazie kwasu nadoctowego

np. Divosan Forte (DF), w stężeniu objętościowym (v/v) 0,1% zalecanym przez producenta [20].

Celem badań była ocena wpływu preparatu Divosan Forte (DF) na szczepy *Trichoderma viride* wyizolowane ze strefy produkcyjnej jednego z zakładów produkcji spożywczej.

Materialy i metody

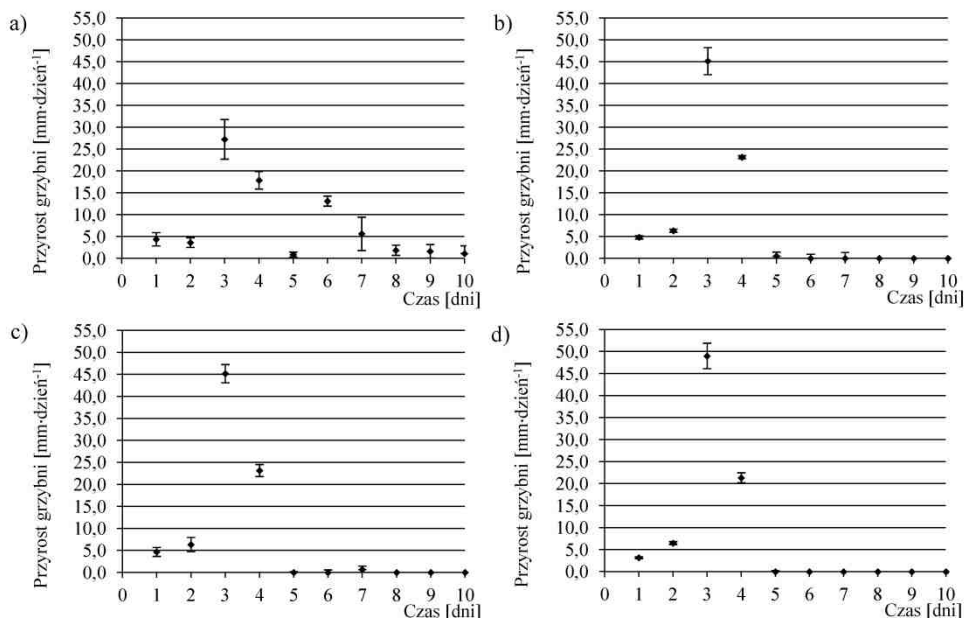
Materiał badawczy stanowiły dwa szczepy *T. viride* 21 i *T. viride* 56 wyizolowane ze strefy produkcyjnej zakładu przemysłu spożywczego metodą wymazów w podłożu selekcyjnym zawierającym DF w ilości odpowiadającej 0,1% (v/v) stężeniu kwasu nadoctowego. Wpływ preparatu DF na rozwój dwóch izolatów *T. viride* oceniano metodą zatruwania podłoża [21, 22]. Wykorzystano inokulum w formie krążków pożywki przerośniętych grzybnią o średnicy 10 mm. Inokulum otrzymano, prowadząc hodowlę testowanych szczepów *T. viride* metodą zalewową w syntetycznej pożywce Czapek Dox Agar (CYA). Uplynnione podłoże CYA inokulowano wystandaryzowaną zawiesiną zarodników o gęstości $1 \cdot 10^7$ jtk $\cdot$ cm $^{-3}$ i inkubowano w temperaturze 25°C przez 10 dni, a następnie wycinano krążki i nanoszono je centralnie na pożywkę zawierającą badany preparat dezynfekcyjny.

Aktywność preparatu dezynfekcyjnego w stężeniu odpowiadającemu procentowej zawartości kwasu nadoctowego - 0,15, 0,30 i 0,60% (v/v) oceniano w stosunku do kontroli negatywnej, którą stanowiła jałowa woda destylowana. Układy badawcze inkubowano w temperaturze 25°C. Średnicę grzybni mierzono w milimetrach, codziennie przez 10 dni. Wyniki przedstawiono jako przyrost grzybni w czasie trwania doświadczenia [mm $\cdot$ dobę $^{-1}$]. Doświadczenie prowadzono aż do całkowitego pokrycia podłoża CYA (kontroli) przez grzybnię.

Wyniki i dyskusja

W przemyśle spożywczym istotne jest utrzymanie stanu sanitarnego zakładu na najwyższym poziomie. Ważny jest dobór preparatów dezynfekcyjnych o szerokim spektrum działania i nieobciążających środowiska. Wymagana jest jednak kontrola gatunków nabywających oporność na te dezynfektanty.

Preparat dezynfekcyjny DF niezależnie od zastosowanego stężenia w odniesieniu do izolatów *T. viride* 21 i 54 nie wykazywał działania biobójczego. Wzrost linearny grzybni każdego szczepu był wyższy w podłożu zmodyfikowanym dodatkiem preparatu w porównaniu do kontroli (podłoże wolne od DF). Oznacza to, że kwas nadoctowy w stężeniach od 0,15 do 0,6% powodował stymulację rozwoju grzybni badanych izolatów. Wyraźne przyspieszenie wzrostu grzybni obserwowano pomiędzy drugim a czwartym dniem trwania doświadczenia. Szczep *T. viride* 21 w trzecim dniu doświadczenia wykazał największy przyrost grzybni, a szybkość jego wzrostu była wyższa o 45% niż w podłożu bez preparatu. W konsekwencji w czwartym dniu trwania doświadczenia podłoże z preparatem DF całkowicie zostało pokryte grzybnią, tj. o 6 dni wcześniej niż w przypadku podłoża niemodyfikowanego (rys. 1).



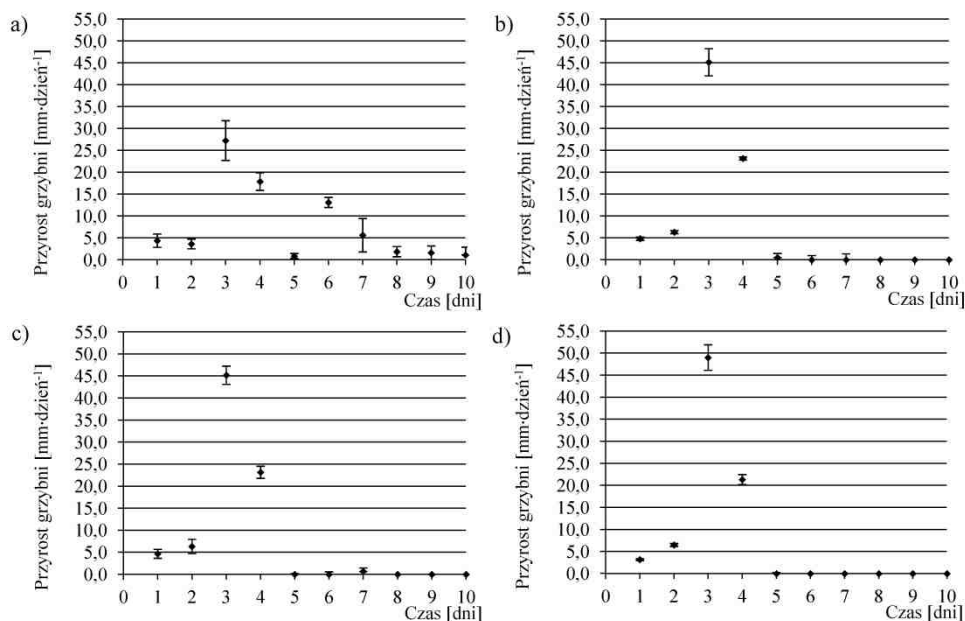
Rys. 1. Dobowy przyrost grzybni szczepu *Trichoderma viride* 21 w trakcie 10-dniowego okresu badawczego [mm·doba⁻¹ ± odchylenie standardowe]: a) próba kontrolna, b) DF w stężeniu 0,15%, c) DF w stężeniu 0,30%, d) DF w stężeniu 0,60%

Fig. 1. Daily increase of mycelium of *Tichoderma viride* 21 in duration of 10 days research period [mm·day⁻¹ ± standard devotion]: a) control sample, b) DF in concentration of 0.15%, c) DF in concentration of 0.30%, d) DF in concentration of 0.60%

Również w przypadku szczepu *T. viride* 56 w układach zawierających preparat dezynfekcyjny, niezależnie od jego stężenia, stwierdzono szybszy przyrost grzybni w porównaniu do kontroli. Stymulujące działanie preparatu DF na przyrost średnicy grzybni obserwowano od 3 do 7 dnia inkubacji, a następnie tempo rozwoju było podobne jak w kontroli. Największy przyrost grzybni odnotowano pomiędzy drugim a czwartym dniem doświadczenia. Natomiast najwyższą różnicę w szybkości jej przyrostu - pomiędzy szczepami rozwijającymi się na podłożu z dezynfektantem a kontrolnym odnotowano w czwartym dniu doświadczenia i wynosiła ona 35%. Szczep ten cechował się wolniejszym wzrostem w porównaniu do izolatu *T. viride* 21, gdyż całkowite pokrycie podłoża grzybnią zaobserwowano dopiero w 8 dniu doświadczenia (podobnie jak w przypadku podłoża kontrolnego) (rys. 2).

Uzyskane wyniki badań wykazały oporność szczepów *Trichoderma* na preparat dezynfekcyjny na bazie kwasu nadoctowego - Divosan Forte. Potwierdzeniem są doniesienia na temat ograniczonej skuteczności preparatów dezynfekcyjnych na bazie kwasu nadoctowego nie tylko w stosunku do grzybów strzępkowych. Badania przeprowadzone w magazynach żywnościowych wykazały, że 75% testowanych szczepów było całkowicie opornych na preparat zawierający kwas nadoctowy [22]. Odnotowano również oporność bakterii na tego typu preparaty, np. izolatów *Bacillus subtilis*

i *Micrococcus luteus* pochodzących z urządzeń dezynfekcyjnych [23] oraz biofilmów bakteryjnych obecnych na stali nierdzewnej [24].



Rys. 2. Dobowy przyrost grzybnii szczepu *Trichoderma viride* 56 w trakcie 10-dniowego okresu badawczego [$\text{mm} \cdot \text{doba}^{-1} \pm$ odchylenie standardowe]: a) próba kontrolna, b) DF w stężeniu 0,15%, c) DF w stężeniu 0,30%, d) DF w stężeniu 0,60%

Fig. 2. Daily increase of mycelium of *Tichoderma viride* 56 in duration of 10 days research period [$\text{mm} \cdot \text{day}^{-1} \pm$ standard devotion]: a) control sample, b) DF in concentration of 0.15%, c) DF in concentration of 0.30%, d) DF in concentration of 0.60%

Do tej pory jednak preparaty utleniające stanowiły jeden z najskuteczniejszych sposobów redukcji zanieczyszczeń mykologicznych [23]. Stwierdzona oporności szczepów rodzaju *Trichoderma* na preparaty zawierające kwas nadctowy może być spowodowana przez dwa różne mechanizmy. Po pierwsze szczepy *T. viride* mogą wykazywać zdolność do włączania składników preparatów dezynfekcyjnych do szlaków metabolicznych. Dowiedziono, że szczep *T. reesei* jest w stanie metabolizować kwas octowy obecny w podłożu, a dodatkowa obecność furfuralu zwiększa poziom wydzielania celulazy [25, 26].

Drugim typem mechanizmu jest wytworzenie systemu obrony przed substancjami wchodzącymi w skład preparatu. Chamberg i in. [27] opisali u izolatów z rodzaju *Trichoderma* dysmutazę nadtlenkową Cu/Zn-SOO i Mn-SOO. Obecność tych złożonych kompleksów białkowych warunkuje oporność na stres oksydacyjny wywołany wolnymi rodnikami, cyjankiem sodu i potasu oraz pozwala na rozwój w obecności stężonego H_2O_2 [27]. Oporności na stres oksydacyjny u *T. viride* może być też związana z wydzielaniem glutatjonu i tioredukcy [28].

Zdolność do metabolizowania lub unieczynnienia niektórych składników preparatów dezynfekcyjnych stanowi poważne zagrożenie dla skuteczności mycia i dezynfekcji. Produkowane przez oporną mikrobiotę enzymy, takie jak dysmutaza nadtlenkowa czy katalaza, mogą powodować redukcję rodników tlenowych oraz obniżać skuteczność preparatu nawet w stosunku do mikroorganizmów niewykazujących oporności na wysoki stres oksydacyjny [29].

Szeroki zakres uzdolnień enzymatycznych oraz zdolność do wzrostu i prowadzenia przemian metabolicznych w $\text{pH} < 2$ sprawiają, że grzyby rodzaju *Trichoderma* mogą być użyteczne w wielu procesach technologicznych [30]. Jednak te same cechy biochemiczne mogą powodować ich rozwój w warunkach nieprzyjrzalnych innymi mikroorganizmom, jak np. hale produkcyjne w przemyśle spożywczym, a stosowanie kwaśnych preparatów dezynfekcyjnych może dodatkowo stymulować ich rozwój.

Pomimo że do tej pory poznano bardzo mało toksyn wytwarzanych przez szczepy *T. viride*, ich dominacja w środowisku produkcji oraz niewrażliwość na środki dezynfekcyjne może stanowić zagrożenie dla strefy produkcyjnej. Wytworzone produkty o zmienionym smaku, zapachu czy innych właściwościach świadczących o rozwoju i aktywności mikroorganizmów nie nadają się do sprzedaży i generują straty firmy. Dodatkowo nadmierne stężenie zarodników jednego gatunku w powietrzu może stanowić potencjalne zagrożenie dla zdrowia pracowników.

Pomimo szerokiego stosowania preparatów dezynfekcyjnych na bazie kwasu nadctowego w przemyśle spożywczym należy liczyć się z ograniczoną ich skutecznością, zwłaszcza w stosunku do grzybów strzępkowych.

Podsumowanie i wnioski

Zastosowany dezynfektant nie ograniczał rozwoju izolatów *T. viride* 56 i 21. Nie uzyskano efektu biobójczego nawet przy użyciu stężeń wyższych niż zalecane przez producenta preparatu. Co więcej, obecność w podłożu preparatu DF stymulowała wzrost testowanych izolatów. Izolowane z powierzchni produkcyjnych metodą selekcyjną szczepy zarówno bakterii, jak i grzybów odporne na preparaty dezynfekcyjne mogą stanowić istotny wskaźnik skuteczności działania preparatu dezynfekcyjnego i jakości produktu finalnego w zakładach przemysłu spożywczego. Wprowadzenie tego typu wskaźników wydaje się być zasadne, zwłaszcza że pojawienie się mikrobioty odpornej może spowodować dominację jednej grupy mikroorganizmów, co jest zjawiskiem niepożądanym.

Literatura

- [1] Koszałkowska M, Kręcidło Ł, Krzyśko-Łupicka T. Microbiological analysis of bioareosol in food industry. Proc ECOpole. 2014;8(1):43-47. DOI: 10.2429/proc.2014.8(1)005.
- [2] Larsena MH, Dalmassob M, Ingmera H, Langsrudc S, Malakauskasd M, Madere A, et al. Persistence of foodborne pathogens and their control in primary and secondary food production chains. Food Control. 2014;44:92-109. DOI: 10.1016/j.foodcont.2014.03.039.
- [3] Bonetta S, Mosso S, Sampò S, Carraro E. Assessment of microbiological indoor air quality in an Italian office building equipped with an HVAC system. Environ Monit Assess. 2010;161:473-483. DOI: 10.1007/s10661-009-0761-8.
- [4] Olesiak P, Stępnia L. Skuteczność wybranych związków dezynfekcyjnych wobec przetrwalników *Bacillus*. Inż Ochr Środ. 2012;15(1):41-45. https://is.pcz.pl/static/pdf/2012/zeszyt1/2012_1_4-OLESIAK.pdf.

- [5] Chapman JS, Characterizing bacterial resistance to preservatives and disinfectants. *Int Biodet Biodeg.* 1998;4:241-245. DOI: 10.1016/S0964-8305(98)00025-0.
- [6] Pakulska D, Czerniak S. Kwas nadoctowy. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *Podst Met Oceny Środ Przycz.* 2014;1(79):25-54.
- [7] Stratford M. Food and beverage spoilage yeasts. In: Querol A, Fleet G. editors. *Yeast in Food and Beverages*. Berlin Heidelberg: Springer. 2006;335-381.
- [8] Raats D, Offek M, Minz D, Halpern M. Molecular analysis of bacterial communities in raw cow milk and the impact of refrigeration on its structure and dynamics. *Food Microbiol.* 2011;28(3):465-471. DOI: 10.1016/j.fm.2010.10.009.
- [9] Nussinovitch A, Rosen B. Influence of oxygen concentration and temperature on cloud-destroying molds in aseptically filled citrus juices. *LWT-Food Sci Technol.* 2014;55(2):674-679. DOI: 10.1016/j.lwt.2013.10.003.
- [10] Wagacha JM, Muthomi JW. Mycotoxin problem in Africa: Current status, implications to food safety and health and possible management strategies. *Int J Food Microbiol.* 2008;124:1-12. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2008.01.008.
- [11] Tchana AN, Moundipa PF, Tchouanguep FM. Aflatoxin contamination in food and body fluids in relation to malnutrition and cancer status in Cameroon. *Int J Environ Res Public Health.* 2010;7:178-188. DOI: 10.3390/ijerph7010178.
- [12] Perkowski J, Chełkowski J, Goliński P. Occurrence of mycotoxins in cereals, plants, foods and feeds in Poland. In: Logrieco A, Visconti A. editors. *An Overview on Toxigenic Fungi and Mycotoxins in Europe*. Dordrecht: Springer Science+Business Media. 2004;161-172. DOI: 10.1007/978-1-4020-2646-1_11.
- [13] Ibáñez-Vea M, González-Peñas E, Lizaraga E, López de Cerain A. Co-occurrence of aflatoxins, ochratoxin A and zearalenone in barley from a northern region of Spain. *Food Chem.* 2012;132:35-42. DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.10.023.
- [14] Jiang X, Geng A, He N, Li Q. New isolate of *Trichoderma viride* strain for enhanced cellulolytic enzyme complex production. *J Biosci Bioeng.* 2011;111:121-127. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2010.09.004.
- [15] Crutcher FK, Parich A, Schuhmacher R, Mukherjee PK, Zeilinger S, Kenerley CM. A putative terpene cyclase, vir4, is responsible for the biosynthesis of volatile terpene compounds in the biocontrol fungus *Trichoderma virens*. *Fungal Genet Biol.* 2013;56:67-77. DOI: 10.1016/j.fgb.2013.05.003.
- [16] Saravanakumar K, Vivek R, Sithranga Boopath N, Yaqian L, Kathiresan K, Chen J. Anticancer potential of bioactive 16-methylheptadecanoic acid methyl ester derived from marine *Trichoderma*. *J Appl Biomed.* 2015;13:199-212. DOI: 10.1016/j.jab.2015.04.001.
- [17] Hageskal G, Lima N, Skaar I. The study of fungi in drinking water. *Mycol Res.* 2009;113:165-172. DOI: 10.1016/j.mycres.2008.10.002.
- [18] Hageskal G, Knutsen AK, Gaustad P, de Hoog GS, Skaar I. Diversity and significance of mold species in Norwegian drinking water. *Appl Environ Microbiol.* 2006;72:7586-7593. DOI: 10.1128/AEM.01628-06.
- [19] Vesper SJ, McKinstry C, Yang C, Haugland RA, Kercsmar CM, Yike I, et al. Specific molds associated with asthma in water-damaged homes. *J Occup Environ Med.* 2006;48:852-858. PMID: 16902378.
- [20] http://www.pesan.pl/karty/CHEMIA%20MYJACA/Divosan_Forte_leaflet_pol.pdf (dostęp w dniu 20.05.2016).
- [21] Kumar R, Dubey NK, Tiwari OP, Tripathi YB, Sinha KK. Evaluation of some essential oils as botanical fungitoxicants for the protection of stored food commodities from fungal infestation. *J Sci Food Agric.* 2007;87:1737-1742. DOI: 10.1002/jsfa.2906.
- [22] Kręcidło Ł, Krzyśko-Łupicka T. Sensitivity of molds isolated from warehouses of food production facility on selected essential oils. *Inż Ekol.* 2015;43:100-108. DOI: 10.12912/23920629/58910.
- [23] Książczyk M, Krzyżewska E, Futoma-Kołoch B, Bugła-Płońska G. Oddziaływanie związków dezynfekcyjnych na komórki bakteryjne w kontekście bezpieczeństwa higieny i zdrowia publicznego. *Postępy Hig Med Dośw.* 2015;69:1042-1055. www.phmd.pl/fulltxt.php?ICID=1170051.
- [24] Królasik J, Żakowska Z, Krępska M, Klimek L. Resistance of bacterial biofilms formed on stainless steel surface to disinfecting agent. *Pol J Microbiol.* 2010;59(4):281-287. <http://www.pjm.microbiology.pl/archive/vol5942010281.pdf>.
- [25] Jourdir E, Poughon L, Larroche Ch, Chaabane FB. Comprehensive study and modeling of acetic acid effect on *Trichoderma reesei* growth. *Ind Biotechnol.* 2013;9(3):132-138. DOI: 10.1089/ind.2013.0002.
- [26] Szengyel Z, Zacchi G. Effect of acetic acid and furfural on cellulase production of *Trichoderma reesei* RUT C30. *Appl Biochem Biotechnol.* 2000;89(1):31-42. DOI: 10.1016/j.biortech.2004.08.007802.

- [27] Chambergro FS, Valencia EY, Ferreira-Júnior JR, Camilo CM, Campana PT. Conformational stability of recombinant manganese superoxide dismutase from the filamentous fungus *Trichoderma reesei*. *Int J Biol Macromol.* 2012;50:19-24. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2011.09.015.
- [28] Wang G, Wang H, Xiong X, Chen S, Zhang D, Mitochondria thioredoxin's backup role in oxidative stress resistance in *Trichoderma reesei*. *Microbiol Res.* 2015;171: 32-38. DOI: 10.1016/j.micres.2015.01.005.
- [29] Ezzi MI, Lynch J. M. Biodegradation of cyanide by *Trichoderma* spp. and *Fusarium* spp. *Enzyme Microb Technol.* 2005;36:849-854. DOI: 10.1016/j.enzmictec.2004.03.030.
- [30] Onilude AA, Adebayo-Tayo BC, Odeniyi AO, Banjo D, Garuba EO. Comparative mycelial and spore yield by *Trichoderma viride* in batch and fed-batch cultures. *Ann Microbiol.* 2013;63:547-553. DOI: 10.1007/s13213-012-0502-z.

THE SENSITIVITY OF *Trichoderma viride* ISOLATES WITH PRODUCTION SURFACE OF FOOD AREA ON DIVOSAN FORTE

Chair of Biotechnology and Molecular Biology, University of Opole

Abstract: Microbiological contamination may constitute a risk during food production. Therefore is highly important to apply appropriate disinfectant that reduces the possibility of contamination of the finished product by microorganisms associated with production process. The aim of this study was the assessment of influence of Divosan Forte disinfectant on resistant strains of *Trichoderma viride* isolated from production area of food facility. Microbial materials were two strains of *Trichoderma viride* collected from production surfaces in the food facility by selection method. Divosan Forte (DF) was the solution of peracetic acid, acetic acid and hydrogen peroxide which was applied to clean the production line. The activity of the disinfectant at volume concentrations [v/v] of 0.15, 0.30 and 0.60 percentages was evaluated with respect to the negative control (sterile distilled water). The antifungal activity of that preparation was tested by medium poisoning method. The result were shown as increase of growth [$\text{mm} \cdot \text{day}^{-1}$]. Disinfecting independently of the concentrations used, compared to the control, stimulated the growth of mycelium of the test strains. On the 4th day of the study reported a faster mycelial growth of *T. viride* 56 isolate by nearly 50% in comparison to control. Slower but 30% higher than control was growth of *T. viride* 21.

Keywords: food industry, *Trichoderma viride*, peracetic acid, Divosan Forte

Teresa KRZYŚKO-ŁUPICKA¹ i Katarzyna BŁASZCZYK¹

OCENA ŚCIEKÓW BROWARNIANYCH W WYBRANYCH PUNKTACH LINII TECHNOLOGICZNEJ

THE ASSESSMENT OF BREWERY WASTEWATER FROM CHOSEN POINTS OF THE PRODUCTION LINE

Abstrakt: Źródłem ścieków browarnianych są: warzelnia, fermentownia, leżakownia, rozlewnia oraz miejsce mycia opakowań. W zależności od etapu produkcyjnego ścieki te cechują zróżnicowane parametry mikrobiologiczne i fizykochemiczne. Ze względu na dużą zawartość substancji organicznych mogą one stanowić pożywkę dla różnych grup mikroorganizmów. Celem badań była ocena mikrobiologiczna ścieków browarnianych w trzech różnych punktach linii technologicznej ze szczególnym uwzględnieniem obecności mikroorganizmów potencjalnie chorobotwórczych. Materiał badawczy stanowiły ścieki pobrane z komór zbierających ścieki 1 i 2 oraz kolektora przy wylocie do rzeki. Badania mikrobiologiczne obejmowały oznaczenia ogólnej liczby mikroorganizmów mezofilnych, psychrofilnych, proteolitycznych, drożdży i grzybów strzępkowych, bakterii grupy coli (metodą fermentacyjną próbówkową) oraz mikroorganizmów potencjalnie chorobotwórczych. Oznaczenia fizykochemiczne wykonano z uśrednionych 24-godzinnych ścieków surowych i obejmowały oznaczenia: pH, BZT₅, ChZT, utlenialności zawiesiny ogólnej, form azotu, fosforu ogólnego, chlorków i siarczanów. Najwyższy stopień zanieczyszczenia mikrobiologicznego cechował komorę 1, odbierającą ścieki z warzelni, fermentowni, leżakowni i bytowo-gospodarcze, oraz kolektor wylotowy ścieków. Wysoka liczba mikroorganizmów mezofilnych i psychrofilnych wskazuje na dużą ilość łatwo przyswajalnej materii organicznej. Natomiast 10-krotnie wyższa liczebność bakterii mezofilnych spowodowana była podwyższoną temperaturą ścieków. Wysokie pH (9,85) sprzyjało procesom proteolizy, co potwierdza wysoka liczba mikroorganizmów proteolitycznych ($4,2 \cdot 10^5$ jtk·cm⁻¹). Wysoki udział azotu amonowego w azocie ogólnym wskazuje na zahamowanie procesów nityfikacji. Obecność w ściekach bakterii potencjalnie chorobotwórczych z rodziny Enterobacteriaceae i rodzajów *Pseudomonas*, *Staphylococcus*, *Streptococcus*, jak również wysokie miano coli wskazują, że surowe ścieki stwarzają zagrożenie zarówno dla pracowników, jak i środowiska.

Słowa kluczowe: ścieki browarniane, ocena mikrobiologiczna, analiza fizykochemiczna

Wstęp

Prawie 58% ścieków powstających w produkcji napojów jest wytwarzanych w browarnictwie. Jednostkowe zużycie wody w browarze wynosi 400-1000 dm³ na 0,1 m³ piwa, a ilość wytworzonych ścieków jest równa ilości zużytej wody pomniejszonej o wodę zawartą w produkcie i straty (odparowanie, woda w odpadach). W trakcie produkcji na 0,1 m³ wyprodukowanego piwa powstaje ok. 23 kg odpadów oraz 220-870 dm³ ścieków [1, 2].

Surowe ścieki z browarów charakteryzują się wysokim stężeniem zanieczyszczeń organicznych (3-5 razy większym niż typowe ścieki komunalne) i zmiennym odczynem, dlatego oczyszczalnie ścieków należą do najtrudniejszych instalacji technologicznych w browarach.

Źródłami ścieków browarnianych są: warzelnia, fermentownia, leżakownia, rozlewnia oraz myjnia opakowań. Ogólne obciążenie ścieków wynosi 1,35 kg BZT₅·0,1 m⁻³ piwa, a zdecydowanie największy ładunek zanieczyszczeń (0,68 kg BZT₅·0,1 m⁻³ piwa) pochodzi

¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6a, 45-035 Opole, tel. 77 401 60 57, email: teresak@uni.opole.pl

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

z fermentowni i leżakowni [2-4]. Właściwymi ściekami poprodukcyjnymi są stężone ścieki powstające przy otrzymywaniu brzezki w postaci odcieków z wysłodzin oraz tzw. stężone ścieki płuczkowe - po płukaniu i odciskaniu wytwarzanych w czasie fermentacji drożdży. Dodatkowo wytwarzane są duże ilości wód z płukania i mycia kadzi, biofermentorów, zbiorników, butelek, kegow, urządzeń, pomieszczeń produkcyjnych i magazynów oraz wody pochodzącej z kondensatów urządzeń chłodniczych (czasami słabo zaolejone) i okresowo popłuczyny z wymienników jonowych [1, 3, 5]. Największy ładunek zanieczyszczeń stanowią zanieczyszczenia stałe, takie jak: drożdże, osady z brzezki, ziemie filtracyjne oraz ekstrakt zawarty w brzezce i piwie, które jako odcieki trafiają do kanalizacji. Oprócz zanieczyszczeń organicznych ścieki te zawierają również roztwory środków myjąco-dezynfekujących, w szczególności wpływających na obniżenie lub podwyższenie odczynu (kwasy i ług sodowy), związki azotu i fosforu (kwas azotowy i fosforowy) [2].

W zależności od etapu produkcyjnego ścieki cechują zróżnicowane parametry mikrobiologiczne i fizykochemiczne. W celu uśrednienia obciążenia ścieków oraz ich neutralizacji (np. ścieki z butelkowni są silnie alkaliczne - pH ok. 11) zbierane są one w zbiornikach wyposażonych w urządzenia pomiarowe, rejestrujące i regulujące. W ściekach browarnianych ChZT wynosi $1000-4000 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$, BZT₅ $70-1500 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$, zawiesina ogólna $206-1387 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH 4,0-7,0, temperatura $13-29^\circ\text{C}$ [6].

Ze względu na dużą zawartość substancji organicznych są one dobrym środowiskiem rozwoju różnych grup mikroorganizmów, w tym potencjalnie chorobotwórczych. Źródłem tych ostatnich mogą być przede wszystkim ścieki bytowo-gospodarcze [7-10]. Celem badań była ocena mikrobiologiczna ścieków browarnianych w trzech różnych punktach linii technologicznej ze szczególnym uwzględnieniem obecności mikroorganizmów potencjalnie chorobotwórczych.

Materialy i metody

Materiał badawczy stanowiły ścieki pochodzące z browaru na terenie Opolszczyzny. Próbkę ścieków pobrano w trzech różnych punktach linii technologicznej:

1. komory odbierającej ścieki z warzelni, fermentowni, leżakowni i bytowo-gospodarcze,
2. komory odbierającej ścieki z rozlewni,
3. z kolektora wylotowego ścieków.

Ocenę składu ilościowo-jakościowego bakterii mezofilnych, psychrofilnych i proteolitycznych, drożdży, grzybów strzępkowych oraz mikroorganizmów potencjalnie chorobotwórczych przeprowadzono metodą hodowlaną (dziesięciokrotnych rozcieńczeń Kocha) na pożywkach:

- Agar odżywczy - bakterie mezofilne i psychrofilne
- Frazia - bakterie proteolityczne
- Sabouraud - grzyby strzępkowe i drożdże
- Hektoen, SS, Endo - bakterie rodziny Enterobacteriaceae
- Parker - *Staphylococcus* ssp.
- King B - Pseudomonaceae
- STV - *Enterococcus* ssp.

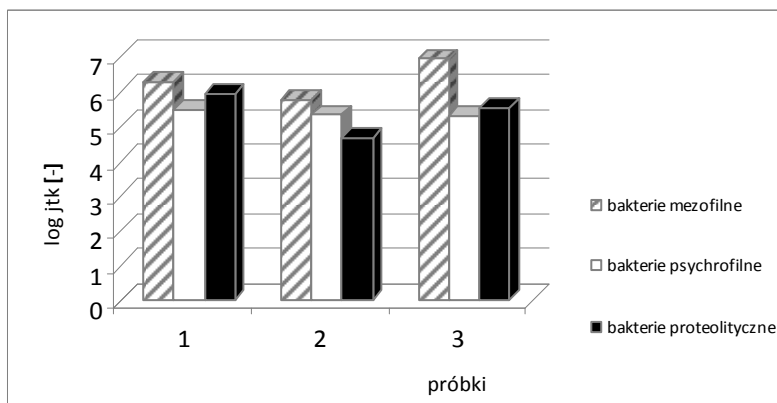
Hodowle bakterii mezofilnych oraz potencjalnie chorobotwórczych inkubowano 24-48 godzin w temperaturze 35°C, a bakterii psychrofilnych 48-72 godzin w temperaturze 20°C. Natomiast drożdże inkubowano w temperaturze 30°C przez 48 godzin, a grzyby strzępkowe 7 dób w temperaturze 25°C. Po inkubacji liczono wyrosłe kolonie, a wynik podano jako $\lg \text{ jtk} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Oznaczenie miana coli wykonano metodą fermentacyjną dwuprobówkową w płynnym podłożu Ejkmanna. Próby inkubowano 24 godziny w temperaturze 37°C, a następnie wykonywano testy potwierdzające na podłożu Endo (PN-C-04615-05:1975). Najbardziej prawdopodobną liczbę bakterii (NLP) $\cdot 100 \text{ cm}^{-3}$ wyznaczono według normy PN-ISO 7251:2006.

Analiza fizykochemiczna została wykonana z uśrednionych 24-godzinnych ścieków surowych i obejmowała oznaczenia pH, temperatury, zawartości różnych form azotu i fosforu ogólnego, zawiesiny ogólnej, BZT₅ i ChZT w próbkach homogenizowanych i sączonych.

Analiza wyników

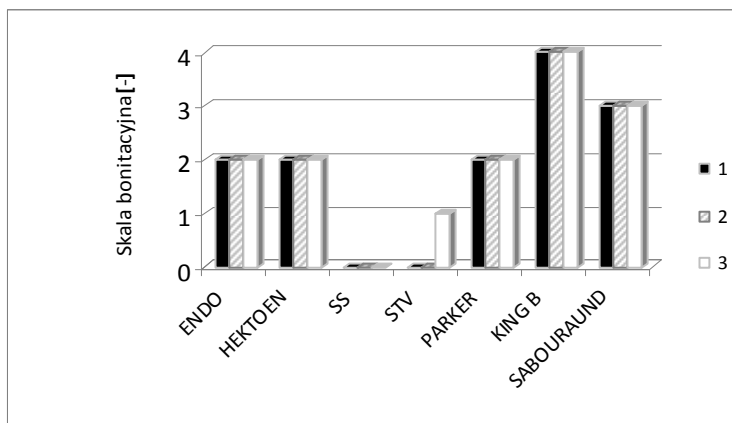
Miejsce poboru próbki wpływało w znaczny sposób na skład ilościowo-jakościowy mikroorganizmów obecnych w ściekach. We wszystkich badanych próbkach stwierdzono wysoką liczebność bakterii mezo- i psychrofilnych oraz proteolitycznych, co wskazuje na obecność w ściekach dużej ilości łatwo przyswajalnej materii organicznej. Natomiast 10-krotnie (w próbkach 1 i 2) i 20-krotnie (w próbce 3) większa liczebność bakterii mezofilnych świadczy o podwyższonej temperaturze ścieków (rys. 1). Z kolei wysoka liczba mikroorganizmów proteolitycznych (średnio $4,2 \cdot 10^5 \text{ jtk} \cdot \text{cm}^{-1}$) wskazuje na, sprzyjającą proteolizie, alkaliczność ścieków.



Rys. 1. Ogólna liczba bakterii mezofilnych, psychrofilnych i proteolitycznych w ściekach z: warzelni, fermentowni, leżakowni i bytowo-gospodarczych (1), rozlewni (2), kolektora wylotowego ścieków (3)

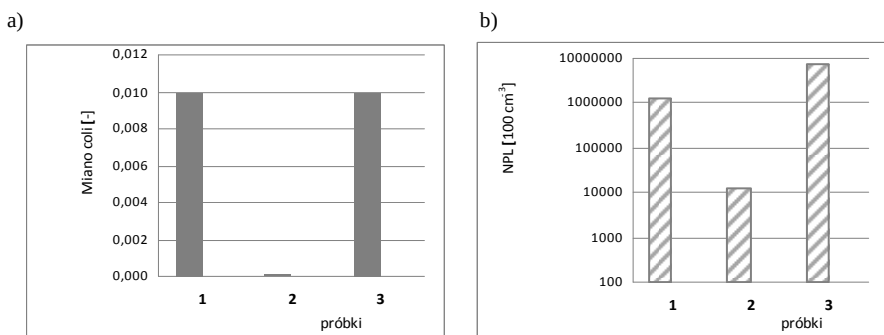
Fig. 1. The total number of mesophilic, psychrophilic and proteolytic bacteria in wastewater from: brewhouse, fermentation room, lagering room and utility room (1), bottlers (2), outlet manifold of wastewater (3)

W ściekach stwierdzono obecność bakterii potencjalnie chorobotwórczych z rodziny Enterobacteriaceae (z wyjątkiem rodzajów *Salmonella* i *Shigella*), Pseudomonaceae oraz rodzajów *Staphylococcus* i *Streptococcus* (rys. 2). We wszystkich badanych próbkach występowały drożdże, zaś nie stwierdzono obecności grzybów strzępkowych.



Rys. 2. Skład populacji bakterii potencjalnie chorobotwórczych i drożdży w: komorze ścieków z warzelni, fermentowni, leżakowni i bytowo-gospodarczych (1), komorze ścieków z rozlewni (2), kolektorze wylotowym ścieków (3). Skala bonitacyjna: 0 - brak wzrostu, 1 - pojedyncze kolonie, 2 - słaby wzrost, 3 - intensywny wzrost, 4 - kolonie niepoliczalne

Fig. 2. The population composition of potentially pathogenic bacteria and yeast in the wastewater chamber from the brewhouse, fermentation room, lagering room and utility room (1), chamber of sewage from the bottling plant (2); outlet manifold of wastewater (3). The grading scale: 0 - no growth, 1 - single colonies, 2 - weak growth, 3 - intensive growth, 4 - colonies uncountable



Rys. 3. Miano coli (a) i NPL (b) w badanych ściekach z: warzelni, fermentowni, leżakowni i bytowo-gospodarczych (1), rozlewni (2), kolektora wylotowego ścieków (3)

Fig. 3. The total count of coliforms (a) and NPL (b) in the examined wastewater from: brewhouse, fermentation room, lagering room and utility room (1), bottling plant (2), outlet manifold of wastewater (3)

Także w próbkach ścieków z komory 1 i kolektora spływu ścieków (3) najbardziej prawdopodobna liczba bakterii (NPL) była znacznie wyższa niż w próbce

z komory 2, także miano coli wskazuje na silne zanieczyszczenie kałowe ścieków z komór 1 i 3 (rys. 3).

Wielu autorów także wykazało, że największy ładunek zanieczyszczeń pochodzi z fermentowni i leżakowni [2-4].

Uzyskane wyniki badań mikrobiologicznych potwierdzają parametry fizykochemiczne badanych ścieków browarnianych przedstawione w tabeli 1. Wskazują one, że wartości temperatury, pH, ChZT, BZT₅ i zawiesiny ogólnej były wyższe od podawanych w literaturze [6, 10, 11], a spowodowane są najprawdopodobniej obecnością w ściekach odpadów poprodukcyjnych (cukrów, rozpuszczalnej skrobi i etanolu). Z kolei stosunek ChZT/BZT₅ wynosi 1,71 i mieści się w granicach przyjętych dla tego rodzaju ścieków (1,5-1,8) [3] i wskazuje na podatność na biodegradację i szybki rozwój mikroflory. Ścieki te wyróżnia niska zawartość związków fosforowych i azotowych. Wysoki udział azotu amonowego w azocie ogólnym wskazuje na zahamowanie procesów nityfikacji. Natomiast brak występowania grzybów w tych ściekach jest spowodowany ich alkaliznością.

Analiza fizykochemiczna ścieków browarnianych

Tabela 1

Physicochemical analysis of brewery wastewater

Table 1

	Rodzaj próbki	Wartość	Jednostka miary
Temperatura	surowa	23	[°C]
pH	surowa	9,85	[-]
BZT₅	homogenizowana	3800	[mg O ₂ ·dm ⁻³]
	sączona	2750	[mg O ₂ ·dm ⁻³]
ChZT	homogenizowana	6500	[mg O ₂ ·dm ⁻³]
	sączona	5050	[mg O ₂ ·dm ⁻³]
Zawiesina ogólna	surowa	1491	[mg·dm ⁻³]
Azot amonowy	surowa	2,8	[mg N _{NH4} ·dm ⁻³]
Azot azotanowy	surowa	0,97	[mg N _{NO3} ·dm ⁻³]
Azot azotynowy	surowa	0,94	[mg N _{NO2} ·dm ⁻³]
Azot ogólny Kjeldhala	homogenizowana	13,2	[mg N·dm ⁻³]
	sączona	5,6	[mg N·dm ⁻³]
Azot ogólny	homogenizowana	15,1	[mg N·dm ⁻³]
	sączona	7,6	[g N·dm ⁻³]
Fosfor ogólny	homogenizowana	38	[g P·dm ⁻³]
	sączona	20,8	[g P·dm ⁻³]
Chlorki	surowa	190	[mg·dm ⁻³]
Siarczany	surowa	58	[mg·dm ⁻³]

Wnioski

Badane ścieki browarniane, niezależnie od miejsca powstawania w ciągu technologicznym, są bogate w związki organiczne i pierwiastki biogenne, a ich alkalizność i podwyższona temperatura stymulują rozwój zarówno bakterii saprofitycznych, jak i potencjalnie chorobotwórczych. Występująca niejednorodność mikrobiologiczna ścieków związana jest z procesami technologicznymi, w których powstają. Najwyższy stopień zanieczyszczeń mikrobiologicznych cechował komorę odbierającą ścieki z warzelni, fermentowni, leżakowni i ścieki bytowo-gospodarcze oraz kolektor wylotowy ścieków. Obecność bakterii potencjalnie chorobotwórczych z rodziny Enterobacteriaceae i rodzajów

Pseudomonas, *Staphylococcus*, *Streptococcus*, jak również wysokie miano coli wskazują, że surowe ścieki stwarzają zagrożenie dla pracowników i środowiska. Znalezienie właściwego rozwiązania oczyszczania ścieków dla konkretnego zakładu jest zadaniem kompleksowym, wymagającym opracowania i realizacji wieloletniej strategii gospodarki ściekowej.

Literatura

- [1] Steinhoff-Wrześniewska A, Strzelczyk M, Czyżyk F. Gospodarka materiałowo-odpadowa w przemyśle piwowarskim. *Nauka Przyr Technol.* 2011;5(4):47-53. https://www.researchgate.net/publication/272488180_GOSPODARKA_MATERIALOWO-ODPADOWA_W_PRZEMYSLU_PIWOWARSKIM MATERIAL_AND_WASTE_MANAGEMENT_IN_BREWING_INDUSTRY.
- [2] Związek Pracodawców Przemysłu Piwowarskiego w Polsce „Browary Polskie”. Najlepsze dostępne techniki (BAT) wytyczne dla przemysłu piwowarskiego. Wskazówki do wydawania pozwoleń zintegrowanych w Polsce. Ministerstwo Środowiska, 2005. http://www.ekoportal.gov.pl/fileadmin/Ekoportal/Pozwolenia_zintegrowane/poradniki_brnzowe/10._Najlepsze_Dostepne_Techniki_BAT_wytyczne_dla_przemyslu_piwowarskiego_-_opracowanie_z_inicjatywy_Zwiazku_Przemyslu_Piwowarskiego_w_Polsce_-_Browary_Polskie.pdf.
- [3] Lewis MJ, Young TW. *Piwowarstwo*. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2001.
- [4] Strzelczyk M, Steinhoff-Wrześniewska A. Indicators of water absorbability and quantity of wastewater formed in selected branches of food industry. *Pol J Chem Technol.* 2010;12(4):6-10. DOI: 10.2478/v10026-010-0040-z.
- [5] Adrjanowicz E, Janczar M, Pietkiewicz J. Charakterystyki i kierunki zagospodarowania odpadów w słodowniach. *Przemysł Ferment Owoc-Warzywny.* 2000;44(10):20-21.
- [6] Janczukowicz W, Mielcarek A, Rodziejewicz J, Ostrowska K, Jóźwiak T, Kłodowska I, et al. Charakterystyka jakościowa ścieków powstających w browarach i słodowniach. *Rocz Ochr Środ.* 2013;1(15):729-748. http://ros.edu.pl/images/roczniki/2013/pp_2013_049.pdf.
- [7] Długosz J, Gawdzik J. Ocena skuteczności funkcjonowania oczyszczalni ścieków w Barczy (woj. świętokrzyskie). *Proc ECOpole.* 2013;7(1):311-317. DOI: 10.2429/proc.2013.7(1)042.
- [8] Błaszczyk K, Krzyśko-Łupicka T. Microbial diversity of sewage sludge. *Proc ECOpole.* 2013;7(2):461-466. DOI: 10.2429/proc.2013.7(2)059.
- [9] Błaszczyk K, Krzyśko-Łupicka T. Microbiological and physico-chemical composition of sewage sludge derived from the food industry. *Chem Didact Ecol Metrol.* 2013;18(1-2):89-95. DOI: 10.2478/cdem-2013-0021.
- [10] Bartiewicz B, Umiejewska K. *Ścieki przemysłowe*. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2010.
- [11] Sikora J, Żabnicka K. Ilość wytworzonego biogazu podczas fermentacji beztlenowej w zależności od wysokości CHZT w ściekach surowych wybranego browaru. *Infrastrukt Ekol Terenów Wiejskich.* 2015;1(1):153-161. DOI: 10.14597/infraeco.2015.1.1.013.

THE ASSESSMENT OF BREWERY WASTEWATER FROM CHOSEN POINTS OF THE PRODUCTION LINE

Chair of Biotechnology and Molecular Biology, University of Opole

Abstract: The sources of brewery wastewater are: brewhouse, fermentation room, lagering room, bottling plant and packaging washing place. Depending on the stage of the production the sewage are characterized by varying microbiological and physico-chemical parameters. Due to the high content of organic matter it may provide a medium for different microorganisms groups. The aim of the study was to evaluate the microbiological content of brewery wastewater at three different points of the production line, with particular emphasis on the presence of potentially pathogenic microorganisms. The research material was collected from the chambers with sewage 1 and 2 and from the collector at the outlet into the river. Microbiological testing included the designation of the total number of mesophilic, psychrophilic, proteolytic microorganisms, yeast and filamentous fungi, coliforms using the fermentation tubes method and potentially pathogenic microorganisms. Physical and chemical designations were

made of 24-hour average raw sewage and included: pH, BOD₅, COD, oxidisability of total suspended solids, forms of nitrogen, total phosphorus, chloride and sulphates. The highest level of microbial contamination was found in chamber 1, receiving wastewater from the brewhouse, fermentation room, lagering room, utility room and the outlet collector. The high number of mesophilic and psychrophilic microorganisms indicates a large amount of easily digestible organic matter. However, the 10-times higher number of mesophilic bacteria was caused by the increased temperature of wastewater. High pH (9.85) favored the process of proteolysis, which is confirmed by the high number of proteolytic microorganisms ($4.2 \cdot 10^5$ cfu·cm⁻¹). The high contribution of ammonium nitrogen in the nitrogen generally indicates the inhibition of nitrification. The presence in the wastewater potentially pathogenic bacteria of the *Enterobacteriaceae* family and the genera *Pseudomonas*, *Staphylococcus*, *Streptococcus*, as well as high coliform count show, that raw sewage pose a threat to both workers and the environment.

Keywords: brewery wastewater, microbiological assessment, physicochemical analysis

Ewa ŁOBOS-MOYSA¹ i Mariusz DUDZIAK¹

WYSTĘPOWANIE KWASÓW TŁUSZCZOWYCH I STEROLI W ŚRODOWISKU NATURALNYM

THE OCCURRENCE OF FATTY ACIDS AND STEROLS IN THE NATURAL ENVIRONMENT

Abstrakt: Postęp w rozwoju technik analitycznych umożliwia obecnie oznaczanie bardzo dużej liczby zanieczyszczeń organicznych występujących w środowisku naturalnym. Część tych zanieczyszczeń jest pochodzenia naturalnego. Aktualnie badania ukierunkowane są głównie na zanieczyszczenia specyficzne, których obecność jest wynikiem antropogenicznego oddziaływania na środowisko naturalne. W celu oceny występowania specyficznych zanieczyszczeń i mikrozanieczyszczeń w środowisku naturalnym, tj. wybranych kwasów tłuszczowych nienasyconych - oleinowego i linolowego oraz kwasu nasyconego - palmitynowego, a także steroli - stigmasterolu i β -sitosterolu oraz betuliny, opracowano techniki ich wydzielania i ich chromatograficznej analizy. Analizę jakościowo-ilościową zarówno kwasów tłuszczowych, jak i steroli wykonywano przy użyciu chromatografu GC/ion trap/MS (model Saturn 2100 T firmy Varian) wyposażonego w kolumnę chromatograficzną VF-5ms (Varian). Do wydzielania związków zastosowano różne techniki ekstrakcji. W przedstawionych w pracy badaniach prowadzono monitoring występowania zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych Górnego Śląska (Wójtowianka (Doa), Potok Rokitnicki, rzeka Bytomka, rzeka Kłodnica i Kanał Gliwicki) w okresie od stycznia do czerwca 2015 roku.

Słowa kluczowe: środowisko naturalne, monitoring, kwas oleinowy, kwas linolowy, kwas palmitynowy, stigmasterol, β -sitosterol, betulina

Wstęp

Techniki analityczne umożliwiają oznaczanie bardzo dużej liczby zanieczyszczeń i mikrozanieczyszczeń organicznych występujących w środowisku naturalnym, a będących wynikiem zarówno naturalnego, jaki i antropogenicznego oddziaływania. Obecnie badania ukierunkowane są głównie na zanieczyszczenia specyficzne pochodzenia antropogenicznego takie jak: farmaceutyki [1-5] oraz substancje tzw. chemii gospodarczej, włączając środki kosmetyczne [1, 3-6]. Oprócz tych zanieczyszczeń, najczęściej w wodach powierzchniowych i osadach dennych oznaczane są związki z następujących grup: pestycydy [1-5, 7], plastyfikatory [5] oraz WWA [1, 3, 7]. Zanieczyszczenia te przedostają się do środowiska zarówno w wyniku gospodarczej działalności człowieka (z przemysłu i rolnictwa), jak i bytowej, np. wraz ze ściekami oczyszczonymi i nieoczyszczonymi [1, 2, 6].

Pomimo że zanieczyszczenia te występują w niewielkich stężeniach (rzędu ng/dm^3), to są one zagrożeniem dla środowiska i zdrowia człowieka. Ich obecność w środowisku naturalnym świadczy o jego degradacji np. poprzez zjawisko odprowadzania ścieków nieoczyszczonych wynikające z braku kanalizacji [6]. Innym źródłem tych zanieczyszczeń mogą być procesy zachodzące bezpośrednio w samym środowisku, tj. naturalna biodegradacja [4].

¹ 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: ewa.lobos-moysa@polsl.pl, mariusz.dudziak@polsl.pl

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

W celu oceny występowania w wodach powierzchniowych Górnego Śląska specyficznych zanieczyszczeń i mikrozanieczyszczeń, tj. wybranych kwasów tłuszczowych nienasyconych - oleinowego i linolowego, kwasu nasyconego - palmitynowego, a także steroli - stigmasterolu, β -sitosterolu oraz betuliny opracowano techniki ich wydzielania z wody oraz analizy z użyciem chromatografu GC / *ion trap* / MS.

Metodyka badań

Charakterystyka punktów poboru wód powierzchniowych

Na podstawie badań dotyczących oceny zanieczyszczenia związkami organicznymi wód powierzchniowych Górnego Śląska przeprowadzonych za pomocą wskaźników ogólnych, tj. BZT₅ i ChZT, do badań nad występowaniem mikrozanieczyszczeń organicznych wybrano: 2 potoki, 2 rzeki oraz sztuczny kanał. Punkty poboru badanych wód powierzchniowych znajdowały się na terenie dwóch gmin - Gliwice i Zabrze, ale źródła niektórych wód znajdują się poza tym obszarem. Próby pobierano w 6 stałych punktach: Wójtowianka (potok Doa) (1 punkt poboru N50°16'45" E18°39'0"), Potok Rokitnicki (1 punkt poboru N50°21'54" E18°48'8"), rzeka Bytomka (1 punkt poboru N50°18'32" E18°46'41"), rzeka Kłodnica (2 punkty poboru: rzeka Kłodnica N50°18'37" E18°39'0", jaz na rzece Kłodnicy N50°33'13" E18°62'47") oraz Kanał Gliwicki (1 punkt poboru N50°20'25" E18°37'12"). Potok Doa poprzez Ostropkę stanowi dopływ Kłodnicy. Podobnie takim dopływem jest Potok Rokitnicki poprzez rzekę Bytomkę. Kłodnica z kolei zasila wody Kanału Gliwickiego.

Analiza chromatograficzna

Ze względu na charakter zanieczyszczeń próby pobierano do butek szklanych z ciemnego szkła. Pobory odbywały się dwa razy w miesiącu od stycznia do czerwca w godzinach porannych w ciągu jednego dnia. Próby były przechowywane w temperaturze 4°C, a badane zanieczyszczenia oznaczane były w dniu ich poboru.

Do oceny występowania specyficznych zanieczyszczeń i mikrozanieczyszczeń w środowisku naturalnym wybrano długołańcuchowe kwasy tłuszczowe nienasycone: oleinowy (C₁₇H₃₃COOH) i linolowy (C₁₇H₃₁COOH), jeden nasycony: palmitynowy (C₁₅H₃₁COOH) oraz sterole: stigmasterol (C₂₉H₄₈O), β -sitosterol (C₂₉H₅₀O) i betulinę (C₃₀H₅₀O₂). Analizę wykonywano z użyciem chromatografu GC / *ion trap* / MS (model Saturn 2100 T firmy Varian) wyposażonego w kapilarną kolumnę chromatograficzną VF-5ms o wymiarach 30 m × 0,25 mm i grubości fazy stacjonarnej 0,25 μ m (Varian). Po kalibracji urządzenia przy użyciu wzorców (Sigma-Aldrich) prowadzono analizy jakościowo-ilościowe przygotowanych ekstraktów.

Metodyka wydzielania i rozdzielu chromatograficznego zależała od badanej grupy zanieczyszczeń, z tego względu została przedstawiona w osobnych podrozdziałach pracy.

Metodyka wydzielania i oznaczania kwasów tłuszczowych

Długołańcuchowe kwasy tłuszczowe oznaczano metodą własną jako wolne kwasy tłuszczowe (WKT) [8]. Opracowana metodyka umożliwia oznaczanie tych związków zarówno w wodzie czystej, silnie zanieczyszczonej, jak i w ściekach. Próby po zakwaszeniu

do pH = 1 upochadniano do estrów metylowych roztworem metanolu w obecności BF₃ jako katalizatora reakcji (Sigma-Aldrich), następnie ekstrahowano chlorkiem metylenu (Avantor Performance Materials Poland S.A.) i po osuszeniu ekstraktu poddawano go analizie GC-MS. Temperaturę pieca chromatograficznego podczas analizy programowano w zakresie od 80 do 250°C. Analizę ilościową prowadzono, rejestrując jony w zakresie od 40 do 300 m/z.

Metodyka wydzielenia i oznaczania steroli

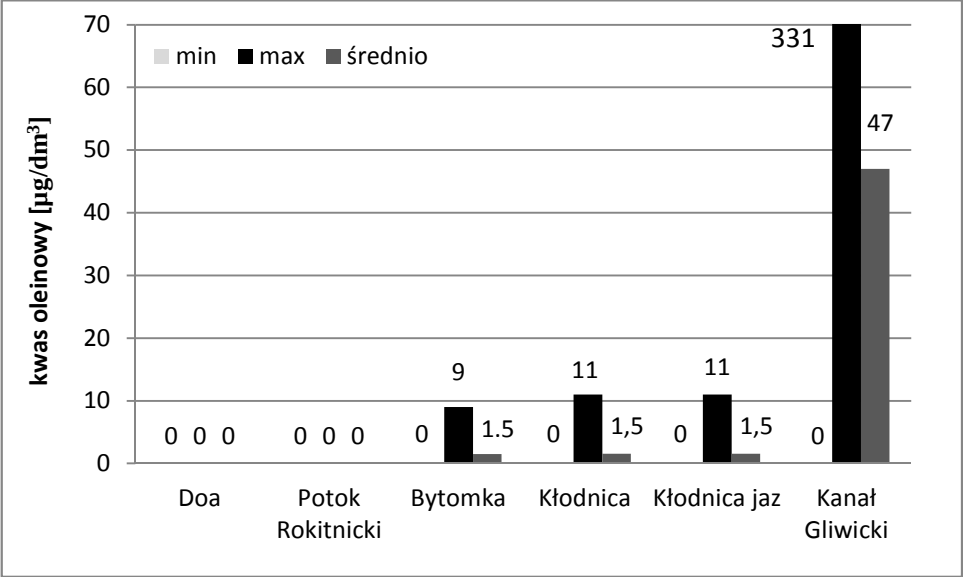
Wydzielanie steroli z matrycy wodnej przeprowadzano na drodze ekstrakcji do fazy stałej z wykorzystaniem kolumnienek LC-18 SPE (Supelco) o objętości złoża 6 i 3 cm³ (masa fazy 0,5 g). Złoże kolumnienki przed ekstrakcją kondycjonowano n-heksanem i metanolem, a następnie przepłukano wodą zdejonizowaną. Wydzielone związki eluowano przy użyciu acetonu, a po odparowaniu rozpuszczalnika do sucha w lekkim strumieniu azotu poddawano upochodnieniu. Do upochodnienia analitów do postaci eterów trimetylosililowych (TMS) zastosowano trójskładnikową mieszaninę reakcyjną zawierającą *N*-(metyl-*N*-trimetylosilil) trifluoroacetamid (MSTFA) - jodotrimetylosilan (TMIS) - ditiocyrol (DTE) w proporcjach 1000:4:2 (v/v/w) firmy Sigma-Aldrich. Analizę ilościową prowadzono na podstawie metody monitorowania wybranych jonów SIM (*Selected Ion Monitoring*), tj. dla stigmasterolu 83, 129, 255, 395 i 485 m/z, dla β -sitosterolu 129, 255, 358, 397 i 487 m/z oraz dla betuliny 129, 187, 203, 394, 497 m/z.

Wyniki i ich omówienie

Występowanie wolnych kwasów tłuszczowych w środowisku

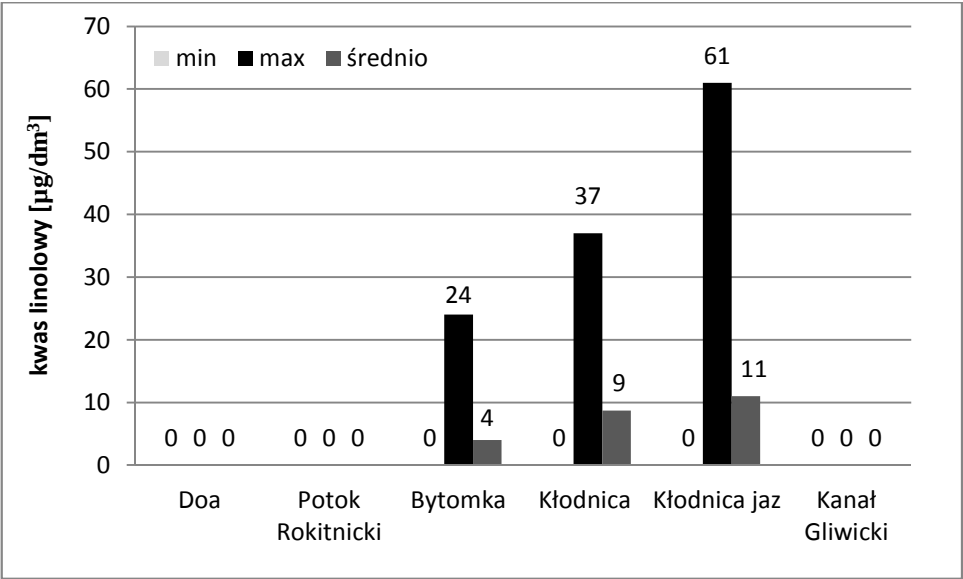
Stężenia WKT jako wartości minimalne, maksymalne i średnie z badanego okresu pokazano na rysunkach 1-3. Badane wody powierzchniowe charakteryzowały się różnym stopniem czystości, który oceniono na podstawie wartości wskaźników BZT₅ i ChZT przedstawionych we wcześniejszych pracach z tego zakresu [9], a także na podstawie innych, zanieczyszczeń wg danych literaturowych [10-12]. W wodach powierzchniowych, które charakteryzowały się wysoką czystością, tj. Doa i Potok Rokitnicki (wartości BZT₅ odpowiednio < 5 mg O₂/dm³ i < 10 mg O₂/dm³ oraz wartości ChZT średnio 33 i 45 mgO₂/dm³), nie stwierdzono występowania kwasów oleinowego i linolowego [9]. Natomiast w wodach silnie zanieczyszczonych (wartość BZT₅ < 40 mg O₂/dm³ i ChZT < 174 mg O₂/dm³) w wyniku działalności antropogenicznej (rzeka Bytomka, rzeka Kłodnica, rzeka Kłodnica - jaz) kwas oleinowy pojawiał się w okresie od początku kwietnia do początku maja, a kwas linolowy od końca lutego do początku maja. W trzech podanych punktach oznaczono zawartości kwasu oleinowego w zakresie od 0 do 11 µg/dm³, średnio 1,5 µg/dm³, a kwasu linolowego w zakresie od 0 do 61 µg/dm³, średnio od 4 do 11 µg/dm³, (rys. 1 i 2). Przy czym większe stężenia tego kwasu oznaczano w obu punktach Kłodnicy niż w Bytomce. W Kanale Gliwickim w kwietniu stwierdzono jednorazowo występowanie największego, spośród badanych prób, stężenia kwasu oleinowego, tj. 331 µg/dm³.

Kwas palmitynowy oznaczono w próbkach wszystkich wód powierzchniowych w okresie od początku kwietnia do początku maja, tj. w potoku Doa, Potoku Rokitnickim, rzece Bytomce i Kanale Gliwickim, a w okresie od końca lutego do początku maja w obu punktach rzeki Kłodnicy (rys. 3).



Rys. 1. Zawartość kwasu oleinowego w wodach powierzchniowych

Fig. 1. Oleic acid concentration in surface water



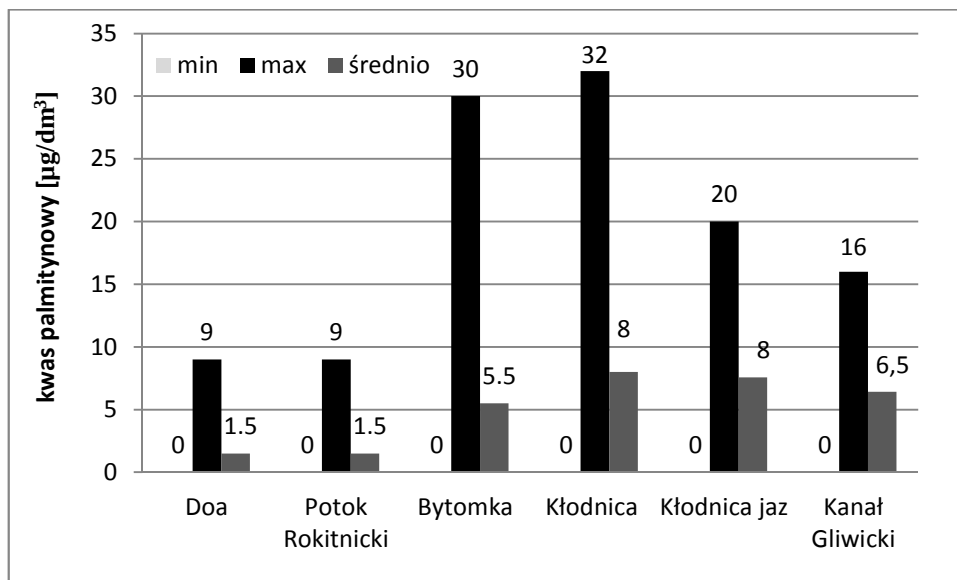
Rys. 2. Zawartość kwasu linolowego w wodach powierzchniowych

Fig. 2. Linoleic acid concentration in surface water

Stężenie jego było większe niż w przypadku kwasu oleinowego, a mniejsze niż kwasu linolowego. W wodach relatywnie czystych, tj. Doa i Potok Rokitnicki, stężenia kwasu palmitynowego wynosiły od 0 do 9 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, średnio 1,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Nieco więcej tego związku oznaczono w Kanale Gliwickim, tj. od 0 do 16 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, średnio 6,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Najwięcej tego kwasu występowało w rzekach Bytomce i Kłodnicy, tj. od 0 do 32 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, średnio od 5,5 do 8 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

W przypadku wszystkich badanych wód powierzchniowych stwierdzono podobną tendencję do występowania WKT, a mianowicie sezonowość. Najczęściej i w największych ilościach WKT występowały od początku kwietnia do początku maja. Poza tym okresem, w styczniu i lutym, stwierdzono występowanie tylko kwasów: linolowego i palmitynowego, ale tylko w pojedynczych przypadkach. W czerwcu nie oznaczono kwasów w żadnej próbce wody.

Podobną sezonową zależność dla innych grup mikrozanieczyszczeń (pestycydy, farmaceutyki i WWA) zauważono dla głównej rzeki Chin - Jangcy [1]. Autorzy tłumaczyli to nadmierną chemizacją rolnictwa w okresie letnim, transportem zanieczyszczeń z atmosfery do gleby oraz okresowym pogorszeniem pracy oczyszczalni ścieków związanym z wysokim obciążeniem hydraulicznym urządzeń.



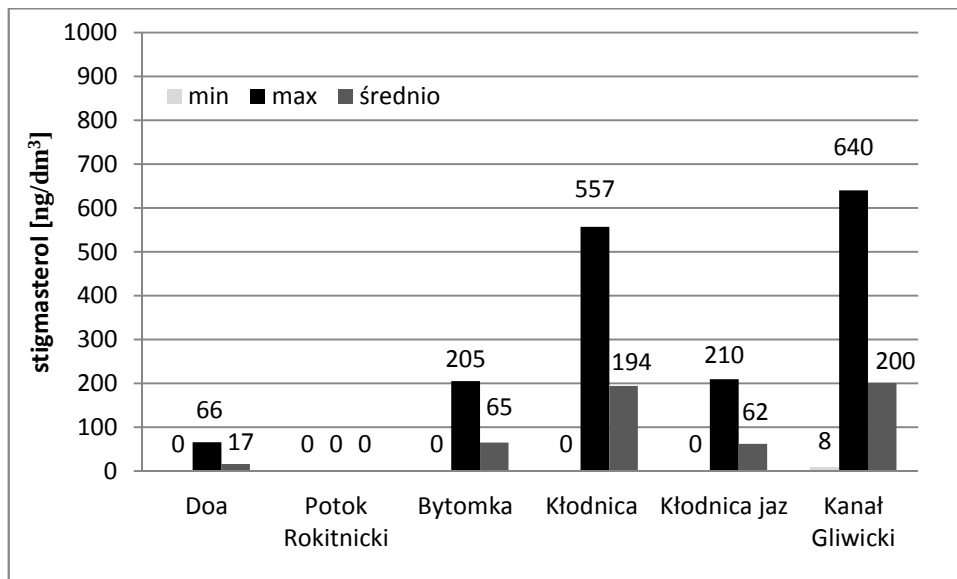
Rys. 3. Zawartość kwasu palmitynowego w wodach powierzchniowych

Fig. 3. Palmitic acid concentration in surface water

Występowanie steroli w środowisku

Sterole, takie jak koprostanol, cholestanol i cholesterol, występują w wyższych stężeniach niż związki badane w pracy. Wymienione związki uważane są za zanieczyszczenia środowiska pochodzące z nieoczyszczonych ścieków miejskich, gdyż

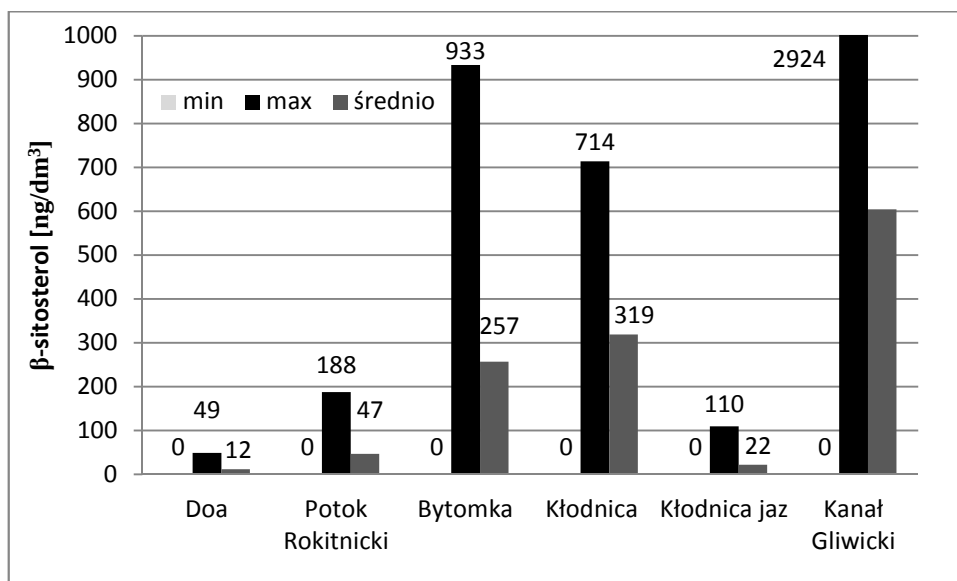
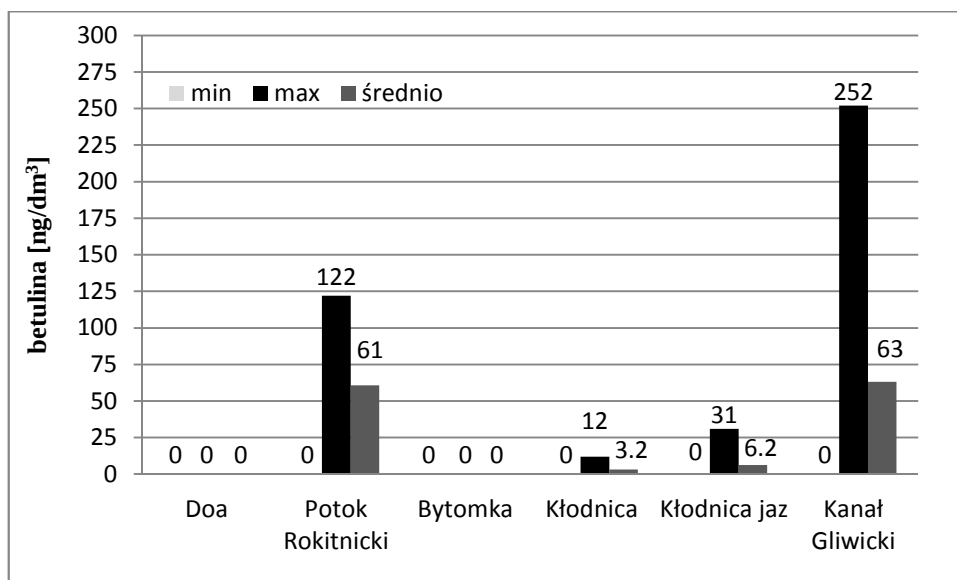
występują one w o wiele większych stężeniach w osadach dennych pobranych w miastach niż z terenów podmiejskich czy też wiejskich [6]. Jednak takimi wskaźnikami mogą też być stigmasterol i β -sitosterol, których występowanie może świadczyć o fekalnym pochodzeniu zanieczyszczeń [3] lub które razem z koprostanolem i cholesterolem mogą być pomocne w monitorowaniu wpływu nawożenia organicznego na jakość wód powierzchniowych [13].



Rys. 4. Zawartość stigmasterolu w wodach powierzchniowych

Fig. 4. Concentration of stigmasterol in surface water

W przeciwieństwie do WKT sterole występowały we wszystkich badanych wodach powierzchniowych, ale w stężeniu o wiele niższym, tj. na poziomie ng/dm^3 (rys. 4-6). Podobnie jak i w przypadku WKT, największe stężenia i najczęstsze ich występowanie stwierdzono w zanieczyszczonych antropogenicznie wodach powierzchniowych rzeki Bytomki, rzeki Kłodnicy i Kanału Gliwickiego (co określono na podstawie oceny wartości wskaźników BZT₅ i ChZT przedstawionych w [9]). Stigmasterol i β -sitosterol występował w stężeniach odpowiednio 0-205 ng/dm^3 i 0-933 ng/dm^3 (Bytomka), 0-557 ng/dm^3 i 0-714 ng/dm^3 (Kłodnica) oraz 8-640 ng/dm^3 i 0-2924 ng/dm^3 (Kanał Gliwicki). Wyjątek stanowił jeden z punktów poboru Kłodnicy, tj. jaz, w którym to próby pobierano w pobliżu brzegu, przed spiętrzeniem na jazie. Stężenia badanych steroli w tym punkcie wynosiły 0-210 ng/dm^3 (Stigmasterol) oraz 0-110 ng/dm^3 (β -sitosterol) (rys. 4 i 5). Niższe stężenia steroli można tłumaczyć tym, że stigmasterol i β -sitosterol charakteryzują się wysokim wskaźnikiem $\log K_{ow}$, odpowiednio 9,43 i 9,65, dlatego ich głównym mechanizmem usuwania są procesy adsorpcji i bioakumulacji. Zanieczyszczenia te występują również w osadach ściekowych [14]. W przypadku Kłodnicy taka adsorpcja mogła zajść na mule węglowym (drobnej frakcji węgla kamiennego), który dostał się do rzeki wraz z jej silnie antropogenicznie zanieczyszczonymi dopływami, np. Potokiem Bielszowski [15].

Rys. 5. Zawartość β -sitosterolu w wodach powierzchniowychFig. 5. Concentration of β -sitosterol in surface water

Rys. 6. Zawartość betuliny w wodach powierzchniowych

Fig. 6. Concentration of betulin in surface water

Z kolei występowanie steroli w próbach wody pobranych z czystych cieków wodnych przepływających w całości przez tereny rolnicze (potok Doa) lub tereny rolnicze i leśne (Potok Rokitnicki) może być związane z nawożeniem pól nawozem naturalnym pochodzenia zwierzęcego [13].

Betulina występowała najrzadziej i w najniższych stężeniach spośród oznaczanych steroli (rys. 6).

Wnioski

- Współczesne techniki analityczne umożliwiają oznaczanie bardzo dużej liczby zanieczyszczeń organicznych występujących w środowisku naturalnym, tym samym mikrozanieczyszczenia organiczne mogą stać się wskaźnikami antropogenicznymi jakości wód powierzchniowych.
- Podczas badań oznaczano dwie grupy związków organicznych, tj. wolne kwasy tłuszczowe (kwasy: oleinowy, linolowy i palmitynowy) oraz sterole (stigmasterol, β -sitosterol i betulinę), które mogą dostawać się do środowiska wraz ze ściekami nieoczyszczonymi, jak również oczyszczonymi.
- Występowanie oraz zawartość WKT w wodach powierzchniowych było bezpośrednio związane z czystością tych wód określoną na podstawie wskaźników ogólnych: BZT₅ i ChZT. Najczęściej i w największych stężeniach WKT występowały w rzekach, które przepływają przez centra miast, tj. w: Bytomie i Kłodnicy oraz w Kanale Gliwickim. Natomiast w wodach powierzchniowych, które charakteryzowały się wysoką czystością, tj. Doa i Potok Rokitnicki, kwasy oleinowy i linolowy nie wystąpiły ani razu. Drugim zaobserwowanym zjawiskiem dla tych zanieczyszczeń była sezonowość występowania.
- Sterole oznaczono we wszystkich badanych wodach powierzchniowych, najczęstsze ich występowanie i największe stężenia stwierdzono w zanieczyszczonych antropogenicznie wodach powierzchniowych rzeki Bytomki, rzeki Kłodnicy i Kanału Gliwickiego.

Literatura

- [1] Qi W, Müller B, Pernet-Coudrier B, Singer H, Liu H, Qu J, et al. *Sci Total Environ.* 2014;472:789-799. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.11.019.
- [2] Moschet Ch, Vermeirssen ELM, Singer H, Stamm Ch, Hollender J. *Water Res.* 2015;71:306-317. DOI: 10.1016/j.watres.2014.12.043.
- [3] Kong L, Kadokami K, Wang S, Duong HT, Chau HTC. *Chemosphere.* 2015;122:125-130. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.11.025.
- [4] Kuzmanović M, Ginebreda A, Petrović M, Barceló D. *Sci Total Environ.* 2015;503-503: 289-299. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.06.056.
- [5] Schwarzbauer J, Heim S. *Water Res.* 2005;39:4735-4748. DOI: 10.1016/j.watres.2005.09.029.
- [6] Duong HT, Kadokami K, Pan S, Matsuura N, Nguyen TQ. *Chemosphere.* 2014;107:462-472. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.01.064.
- [7] Bu Q, Luo Q, Wang D, Rao K, Wang Z, Yu G. *Chemosphere.* 2015;138:519-525. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.07.013.
- [8] Łobos-Moysa E, Dudziak M. *Inż Ochr Środ.* 2011;14:275-280. https://is.pcz.pl/static/pdf/2011/zeszyt3/2011_3_08-ŁobosDudzak.pdf.
- [9] Łobos-Moysa E. *Ecol Chem Eng A.* 2013;20:271-278. DOI: 10.2428/ecea.2013.20(02)027.

- [10] Barbusiński K, Nocoń W. *Ochr Środ.* 2011;33:13-17. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2011/1-2011/Barbusinski_1-2011.pdf.
- [11] Nocoń W. *Inż Ochr Środ.* 2009;12:65-76. <https://is.pcz.pl/static/pdf//2009/zeszy%20nr%201/T%2012%20nr%201%20Nocoń.pdf>.
- [12] Rzętała M, Jaguś A, Rzętała M. *Rocz Ochr Środ.* 2013;15:2510-2525.
- [13] Jardé E, Gruau G, Mansuy-Huault L. *Appl Geochem.* 2007;22:1814-1824. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2007.03.037.
- [14] Harrison EZ, Oakes SR, Hysell M, Hay A. *Sci Total Environ.* 2006;367: 481-497. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.04.002.
- [15] Działoszyńska-Warzkiewicz M, Moraczewska-Majkut K, Szymura E, Nocoń W. *Ochr Środ.* 2015;37:51-54. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2015/2-2015/Dzialoszyńska_2-2015.pdf.

THE APPEARANCE OF FATTY ACIDS AND STEROLS IN THE NATURAL ENVIRONMENT

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

Abstract: Nowadays, advances in the analytical techniques allow the determination of hundreds of organic pollutants present in the environment. Some of organic pollutants are of natural origin. Although the current study are mainly aimed at specific pollution, the presence of which is the result of anthropogenic impacts on the environment. In order to assess the appearance of specific pollutants and micropollutants in the environment *ie* the selected unsaturated fatty acids: oleic, linoleic, saturated acid: palmitic and sterols: stigmasterol, β -sitosterol and betulin, the techniques for their isolation and analysis have been developed. Quality and quantity analysis of fatty acids and sterols was carried out using GC/ion trap/MS chromatographic system (model Saturn 2100 T, Varian) equipped with a chromatography column VF-5ms (Varian). Various extraction techniques have been used for isolation of the pollutants. In this study the monitoring of level of contamination in surface water of Upper Silesia (Wójtowianka (Doa) Stream, Rokitnica Stream, Bytomka River, Klodnica River and Gliwice Channel) was conducted in the period from January to June in the 2015.

Keywords: environment, monitoring, oleic acid, linoleic acid, palmitic acid, stigmasterol, β -sitosterol, botulin

Dorota MODZELEWSKA¹, Agnieszka DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA¹
i Zbigniew ZIEMBIK¹

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH KEFIRÓW

STUDIES OF KEFIR RHEOLOGICAL PROPERTIES

Abstrakt: Celem pracy było oszacowanie możliwości wykorzystania metod reologicznych do oceny właściwości płynnych produktów spożywczych. Opisano najczęściej spotykane rodzaje cieczy rzeczywistych oraz metody badawcze służące do ich identyfikacji. Rozważania teoretyczne uzupełniono prezentacją wyników badań polegających na prześledzeniu zmian właściwości reologicznych kefiru podczas przechowywania. Badania przeprowadzono na jednym rodzaju komercyjnie dostępnego kefiru. Badania właściwości reologicznych przeprowadzono z wykorzystaniem wiskozymetru rotacyjnego DV2T RV firmy Brookfield typu stożek-płytką, wyposażonego we wrzeciono pomiarowe CPA-42Z. Dokonanie analizy wyników badań pozwoliło na zakwalifikowanie badanego materiału do jednej z reologicznych grup płynów oraz ocenę zmiany jego cech reologicznych po otwarciu, podczas 8-dniowego okresu przechowywania w warunkach chłodniczych. Stwierdzono, że badany kefir należy do nienewtonowskich płynów rozrzedzanych ścinaniem, pozbawionych granicy płynięcia (pseudoplastycznych) i wykazujących zjawisko tiksotropii. Właściwości reologiczne otwartego produktu mlecznego zmieniają się wraz z czasem przechowywania.

Słowa kluczowe: właściwości reologiczne, płyn nienewtonowski, kefir, wiskozymetr rotacyjny

Wprowadzenie

Właściwości reologiczne środków spożywczych są z wielu powodów coraz częściej badane przez ich producentów. Ze względu na łatwość ich opisu ilościowego i jakościowego pośredniczą one w szacowaniu wartości trudno mierzalnych cech, które zazwyczaj w znacznym stopniu warunkują jakość i koszt produkcji artykułów spożywczych i decydują o ich atrakcyjności dla konsumenta. Parametry reologiczne dostarczają informacji na temat budowy wewnętrznej materiału, dlatego ich znajomość stanowi podstawę projektowania i kontroli produktów żywnościowych. W przemyśle mleczarskim cechą tą często bywa tekstura warunkowana ilością i rodzajem dodawanych substancji strukturotwórczych w postaci gum spożywczych lub emulgatorów. Pomiar reologiczny pozwala ustalić optymalny udział tych dodatków w półprodukcie, gwarantując uzyskanie pożądanej tekstury, oraz stanowią element bieżącej kontroli jakości na poszczególnych etapach produkcji. Właściwości reologiczne produktów są także niezmiennie istotne w obliczeniach procesowych, towarzyszących tworzeniu projektów instalacji produkcyjnej i doboru urządzeń przetwórczych. Ze względu na zmienność współczynnika lepkości dynamicznej większości cieczy w warunkach podwyższonej temperatury oraz prędkości przepływu ma to szczególne znaczenie przy obliczeniach związanych z wymianą ciepła i przepływem przez zmienne przekroje. Producenci pomp i wymienników ciepła potrzebują profili temperaturowych zmian lepkości transportowanego medium, żeby odpowiednio dobrać moc urządzeń oraz ich konfigurację w celu zapobiegnięcia niedrożności instalacji [1, 2].

¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6a, 45-035 Opole, tel. 77 401 60 46, email: d.modzelewska92@gmail.com, agna@uni.opole.pl, ziembik@uni.opole.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'16, Zakopane, 5-8.10.2016

Celem pracy była ocena możliwości wykorzystania metod reologicznych do oceny właściwości płynnych produktów spożywczych. Opisano najczęściej spotykane reologiczne rodzaje cieczy rzeczywistych oraz metody badawcze służących do ich identyfikacji. Rozważania teoretyczne uzupełniono badaniem polegającym na prześledzeniu zmian cech reologicznych kefiru podczas przechowywania w warunkach chłodniczych.

Podstawowe pojęcia reologiczne

Reologia stanowi dział mechaniki ośrodków ciągłych obejmujący badanie odpowiedzi substancji rzeczywistych na przyłożone do nich naprężenia zewnętrzne. Reologia opisuje zjawiska występujące w szerokim zakresie pośrednim między stanem stałym i płynnym. Zajmuje się ona zarówno nieodwracalnym przepływem, jak i odkształceniami mogącymi prowadzić do nieodwracalnej zmiany wzajemnego położenia elementów danej substancji. Jednym z podstawowych pojęć reologicznych jest lepkość, zdefiniowana naprężeniem i szybkością odkształcenia [3, 4].

Naprężenie τ związane jest z działaniem siły zewnętrznej F na ciało o polu powierzchni S . W reologii rozważa się naprężenia ścinające, w którym siła ta działa stycznie do powierzchni ciała [4, 5]:

$$\tau = \frac{F}{S} \text{ [Pa]} \quad (1)$$

Odształcenie to zmiana wzajemnego położenia elementów ciała pod wpływem naprężenia. Wyróżnia się trzy podstawowe rodzaje odkształceń: sprężyste, plastyczne (lepkie) oraz przepływ. W pierwszym przypadku ciało odkształca się pod wpływem działającej siły, a po jej ustaniu powraca do stanu przed odkształceniem. Odształcenie plastyczne charakteryzuje się tym, że po ustaniu siły powodującej odkształcenie ciało nie powraca do stanu przed odkształceniem, natomiast część energii zużytej na odkształcenie ulega rozproszeniu. Z kolei przepływ to nieodwracalne odkształcenie wzrastające w sposób ciągły wraz z upływem czasu. Istnieją także odkształcenia pośrednie pomiędzy sprężystym i plastycznym, które wykazują lepkosprężyste ciała stałe oraz sprężystolepkie płyny.

W reologii najważniejszym typem odkształcenia jest proste ścinanie. Pod wpływem siły F , przyłożonej stycznie do górnej ścianki prostopadłościanu, jest ona przemieszczana o odległość l . Zakładając, że dolna ścianka jest nieruchoma, odkształcenie γ stanowi gradient przesunięcia w kierunku prostopadłym do kierunku odkształcenia [3, 6, 7]:

$$\gamma = \frac{dl}{dy} \quad (2)$$

Szybkość zmian odkształcenia w czasie nazywana jest szybkością ścinania lub szybkością odkształcenia $\dot{\gamma}$. Jest ona pochodną po czasie t odkształcenia γ wywołanego przez naprężenie działające na dany element. Jednostką szybkości ścinania jest odwrotność sekundy lub liczba obrotów na minutę.

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \left[\frac{\text{obr.}}{\text{min.}} \right] \quad (3)$$

Biorąc pod uwagę definicję prędkości:

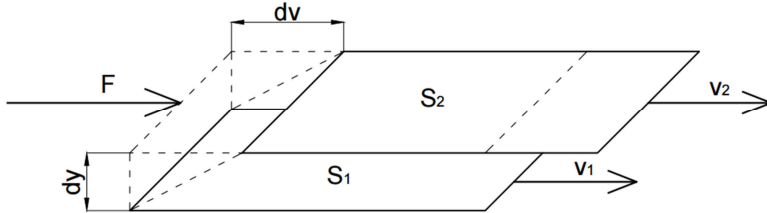
$$v = \frac{l}{t} \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right] \quad (4)$$

szybkość ścinania uznać można za gradient prędkości v w kierunku prostopadłym do kierunku odkształcenia [4].

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad (5)$$

Lepkość to właściwość płynów charakteryzująca ich tarcie wewnętrzne. Jest to opór, jaki pojawia się na skutek ruchu jednej części ośrodka względem innej części tego samego ośrodka. Zjawisko to występuje przy laminarnym przepływie cieczy rzeczywistej w przewodzie. W tym przypadku lokalna prędkość liniowa nie jest stała w całym przekroju poprzecznym przewodu. Elementy cieczy przemieszczające się wzdłuż osi rury mają największą prędkość i maleje ona dla kolejnych warstw wraz ze zmniejszaniem się odległości od ścianki przewodu, bezpośrednio przy której osiąga ona wartość zero [7, 8].

Newton zdefiniował lepkość, rozważając model pokazany na rysunku 1. Przedstawia on dwie równoległe, płaskie warstwy cieczy o powierzchni S , oddalone od siebie o odległość dy i poruszające się w tym samym kierunku z różnymi prędkościami v [1].



Rys. 1. Model prostego ścinania cieczy

Fig. 1. Fluid simple shear model

Różnica prędkości dv pomiędzy sąsiadującymi warstwami cieczy oddalonymi od siebie o odległość dy powoduje, że wzdłuż przekroju poprzecznego strumienia występuje gradient prędkości w kierunku prostopadłym do przepływu płynu. Wskazuje to na występowanie pomiędzy sąsiednimi warstwami sił oporu działających stycznie do powierzchni rozgraniczającej warstwy, o zwrocie przeciwnym do ruchu cieczy. Jest to skutek działania sił lepkości, które opisać można za pomocą równania Newtona:

$$F = \eta \cdot \frac{dv}{dy} \cdot S \quad (6)$$

gdzie η jest współczynnikiem lepkości dynamicznej.

Działanie sił lepkości stycznie do powierzchni warstwy powoduje powstawanie w cieczy naprężenia stycznego odpowiadającego opisanemu wcześniej zjawisku prostego ścinania. Zatem powyższe równanie można zapisać, wykorzystując definicję naprężenia τ oraz szybkości ścinania $\dot{\gamma}$, otrzymując reologiczną postać równania Newtona:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \text{ [Pa]} \quad (7)$$

Korzystając z tego równania, można zdefiniować współczynnik lepkości dynamicznej:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \text{ [Pa} \cdot \text{s]} \quad (8)$$

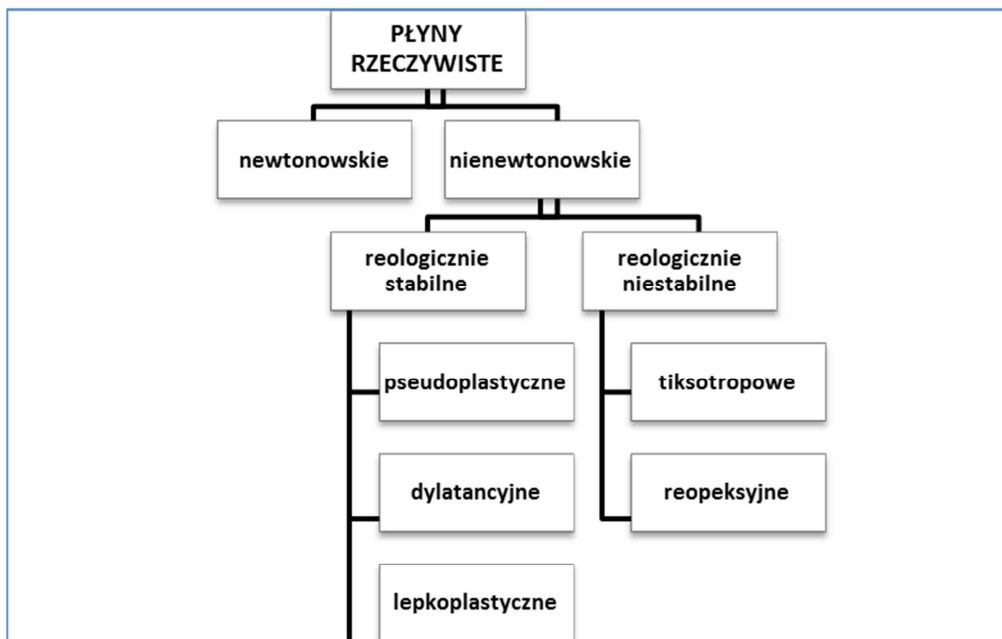
który jest jednym z najważniejszych parametrów reologicznych płynów. Wartości tego współczynnika są różne i zależą przede wszystkim od rodzaju płynu, jego temperatury

i ciśnienia. Dla cieczy współczynnik lepkości dynamicznej maleje wraz ze wzrostem temperatury i rośnie przy bardzo dużych ciśnieniach [1, 5].

Klasyfikacja płynów rzeczywistych

W toku wieloletnich badań reologicznych nad płynami stwierdzono, że większość z nich nie wykazuje cech płynu doskonałego. Przeważająca liczba płynów nie spełnia prawa Newtona, wykazując odstępstwa od niego w różnych kierunkach. Istnieją płyny, których lepkość nie jest stała w czasie, zmienia się wraz ze wzrostem szybkości ścinania, oraz wykazujące częściowy powrót sprężysty po usunięciu naprężenia stycznego powodującego odkształcenie. Dodatkową komplikacją jest brak ostrych granic pomiędzy poszczególnymi grupami płynów, co wynika z faktu, że każde ciało rzeczywiste ma wszystkie możliwe właściwości reologiczne i przejawia je w różnym stopniu, zależnie od warunków, w jakich się znajduje.

Cechy reologiczne płynów newtonowskich opisuje się tylko wartością współczynnika lepkości dynamicznej, do określenia którego wystarcza jeden pomiar wykonany za pomocą wiskozymetru. W przypadku płynów nienewtonowskich niezbędna jest cała seria pomiarów w odpowiednich przedziałach czasowych i przy rozmaitych szybkościach ścinania przy zastosowaniu reometru [1, 5, 6]. Na rysunku 2 pokazano relacje pomiędzy różnymi reologicznymi rodzajami płynów rzeczywistych.



Rys. 2. Ogólna klasyfikacja płynów rzeczywistych

Fig. 2. General classification of real fluids

Płyny newtonowskie

Ciecze, których współczynnik lepkości dynamicznej w danej temperaturze i przy stałym ciśnieniu nie zależy od szybkości ścinania $\eta = \text{const.}$, nazywane są płynami newtonowskimi. Spełniają one równanie Newtona, a więc powstające w nich naprężenia styczne zależą tylko od wartości szybkości ścinania (9). Ich krzywa płynięcia stanowi linię prostą przechodzącą przez początek układu współrzędnych, której nachylenie równe jest współczynnikowi lepkości dynamicznej. Płyny te nie wykazują efektów pamięci. Należą do nich woda i niektóre oleje silnikowe [1, 4, 7].

Płyny nienewtonowskie

Ciecze, których współczynnik lepkości dynamicznej w stałych warunkach temperatury i ciśnienia zależy od szybkości ścinania, to płyny nienewtonowskie. W ich przypadku współczynnik lepkości dynamicznej nazywa się lepkością pozorną. Płyny te nie spełniają równania Newtona, bo występujące w nich naprężenia styczne zależą zarówno od wartości szybkości ścinania, jak i lepkości pozornej:

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} \quad (9)$$

Ponadto należą do nich również płyny, których właściwości reologiczne są zmienne w czasie (reologicznie niestabilne). Do ich opisu stosuje się równanie (12) (lepkość pozorną zastępuje się parametrem strukturalnym) oraz dodatkowe przedstawiające szybkość zmian parametru strukturalnego κ w funkcji szybkości ścinania i wartości tego parametru:

$$\frac{d\kappa}{dt} = f(\dot{\gamma}, \kappa) \quad (10)$$

Krzywe płynięcia cieczy nienewtonowskich mają nieliniową postać i/lub nie przechodzą przez początek układu współrzędnych [5, 6].

Płyny reologicznie stabilne

Do nienewtonowskich reostabilnych płynów należy znaczna ilość cieczy. Analizując podstawowe typy krzywych płynięcia (rys. 3), można je podzielić na dwie duże grupy: przechodzące przez początek układu współrzędnych i przecinające oś y w punkcie o wartości większej niż 0. Pierwsza grupa obejmuje płyny nieposiadające granicy płynięcia, zwane płynami Stokesa, do której należą ciecze dylatacyjne i pseudoplastyczne. Z definicji zalicza się do nich również płyn newtonowski. Druga kategoria zawiera ciecze posiadające granicę płynięcia τ_0 . Jest to graniczne naprężenie styczne, poniżej którego substancja zachowuje się jak ciało sprężyste, a po przekroczeniu którego zaczyna płynąć. Należą do nich liniowe i nieliniowe płyny lepkoplastyczne [3, 7, 9].

Płyny pseudoplastyczne nie posiadają granicy płynięcia i są rozrzedzane ścinaniem, co oznacza, że ich lepkość pozorna maleje wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Jest to widoczne na krzywej płynięcia w postaci jej wklęsłości. Za przyczynę rozrzedzania ścinaniem przyjmuje się wymuszenie przez siłę ścinającą orientacji wcześniej chaotycznie rozmieszczonych cząstek w kierunku przepływu, co powoduje zmniejszenie oporów tarcia i przejawia się jako spadek lepkości pozornej. Do nienewtonowskich płynów pseudoplastycznych należą farby, emulsje i dyspersje, między innymi: stopy i roztwory polimerów, środki spożywcze i kosmetyczne, leki oraz lakiery, kleje i piany. Najczęściej

stosowanym matematycznym modelem reologicznym do opisu krzywej płynięcia tych cieczy jest model potęgowy Ostwalda-de Waele:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (11)$$

gdzie: K - współczynnik konsystencji, n - wykładnik płynięcia, $n < 1$ [6, 9].

Płyny dylatacyjne również nie posiadają granicy płynięcia i w przeciwieństwie do płynów pseudoplastycznych są zagęszczane ścinaniem, a więc ich lepkość pozorna rośnie wraz ze wzrostem szybkości ścinania, co obrazuje wypukła krzywa płynięcia. Uważa się, że zjawisko zagęszczania ścinaniem (dylatacji) spowodowane jest wzrostem tarcia międzycząsteczkowego na skutek zmniejszenia ilości cieczy między drobinami w efekcie wzrostu objętości układu w konsekwencji zwiększenia szybkości ścinania. Nienewtonowskie płyny dylatacyjne to przede wszystkim gęste zawiesiny, takie jak glina, niektóre składniki cukierków, wodna zawiesina skrobi kukurydzianej oraz mieszanina piasku i wody. Krzywą płynięcia tych cieczy opisuje się również modelem potęgowym (13), przy czym w tym przypadku parametr reologiczny $n > 1$ [3].

Płyny lepkoplastyczne łączą właściwości reologiczne lepkich płynów i sprężystych ciał stałych, co objawia się w obecności granicy płynięcia τ_0 . Występowanie granicy płynięcia tłumaczy się ścisłym przyleganiem do siebie cząstek stałych zawieszonych w cieczy. Na to zjawisko nakładać się może efekt rozrzedzania lub zagęszczania ścinaniem, co powoduje wygięcie krzywej płynięcia. Do nienewtonowskich płynów lepkoplastycznych należą zawiesiny i emulsje o dużej zawartości fazy rozproszonej, takie jak: żele, smary, farby, masy ceramiczne, tynki oraz niektóre leki, kosmetyki i środki spożywcze. Płyny lepkoplastyczne opisywane są najczęściej za pomocą modelu reologicznego Herschela-Bulkleya:

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (12)$$

stanowiącego uzupełnienie modelu Ostwalda-de Waele o granicę płynięcia [1, 7, 9].

Szczególnym przypadkiem tego rodzaju płynów jest płyn Bingham. Jest to liniowy płyn lepkoplastyczny niewykazujący efektów rozrzedzania i zagęszczania ścinaniem. Wykazuje on podobieństwo do płynu newtonowskiego, gdyż jego współczynnik lepkości dynamicznej zależy jedynie od szybkości ścinania. Odróżnia go od tego płynu występowanie granicy płynięcia. Przykładami płynów Bingham są: farby olejne, pasta do zębów i tusz do drukarek. Ich krzywa płynięcia opisana jest modelem reologicznym Bingham:

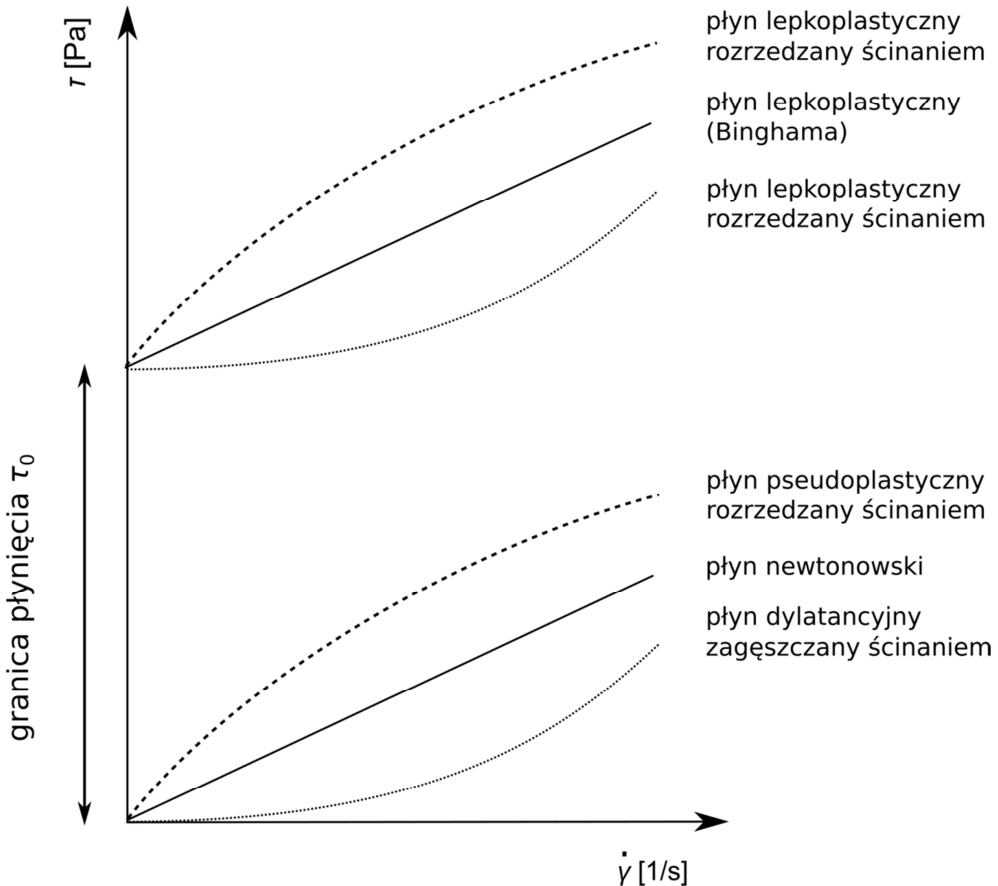
$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (13)$$

będącym kombinacją równania Newtona i modelu Herschela-Bulkleya [3, 6].

Istnieje wiele innych modeli matematycznych opisujących krzywe płynięcia cieczy nienewtonowskich, jednak te przedstawione powyżej są jednocześnie proste i dostatecznie dokładne, co umożliwia ich wykorzystanie w zastosowaniach technicznych [3, 6].

Wykreślenie krzywej płynięcia jest pierwszym krokiem analizy właściwości reologicznych cieczy. Stanowi ona wykres zależności powstających w cieczy naprężeń ścinających od szybkości ścinania próbki. Przykładowe przebiegi krzywych płynięcia przedstawiono na rysunku 3. Analizując kształt wykresu, można zakwalifikować próbkę do cieczy rozrzedzanych, zagęszczanych ścinaniem lub wykazujących prostą proporcjonalność

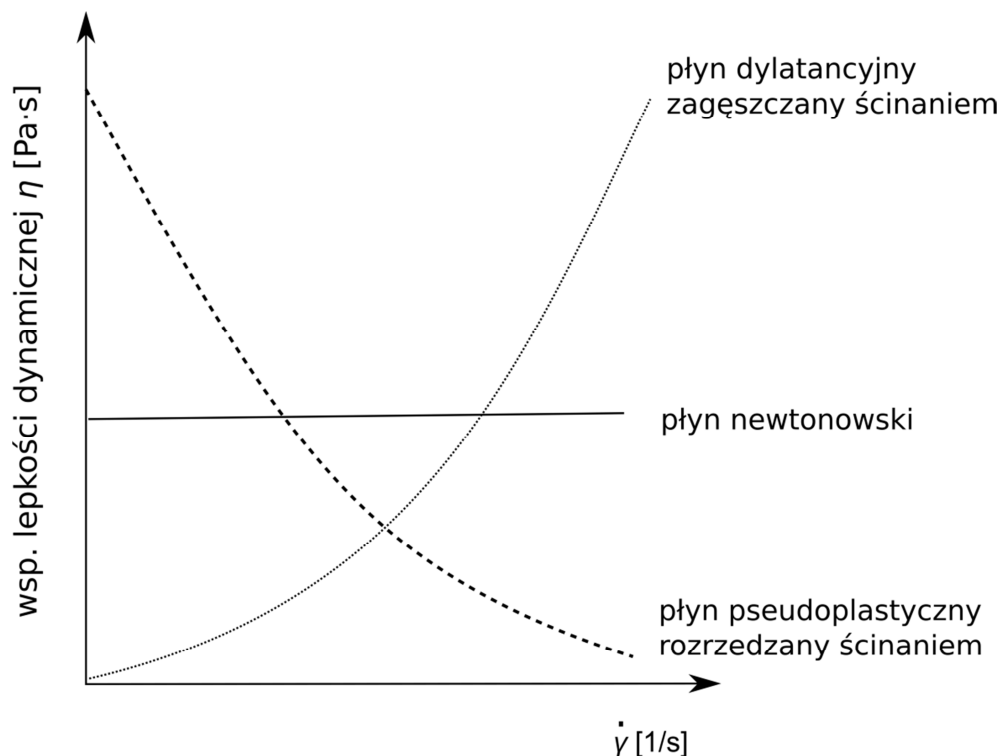
między naprężeniem i szybkością ścinania, natomiast znając punkt przecięcia wykresu z osią rzędną, wykazuje się brak lub występowanie granicy płynięcia [1, 4].



Rys. 3. Krzywe płynięcia cieczy newtonowskiej i płynów reostabilnych

Fig. 3. The flow curves of Newtonian fluid and rheologically stable fluids

Drugim wykresem uzupełniającym, częściowo pokazanym na rysunku 3, jest krzywa lepkości obrazująca zależność lepkości pozornej od szybkości ścinania, której przykłady przedstawiono na rysunku 4. Na wykresie tym nie można określić, czy badana ciecz posiada granicę płynięcia. Pozwala on jednak łatwiej niż w przypadku pierwszego typu wykresu stwierdzić, czy ciecz jest rozrzedzana albo zagęszczana ścinaniem [1, 6].



Rys. 4. Krzywe lepkości płynów Stokesa

Fig. 4. The viscosity curves of Stokes fluids

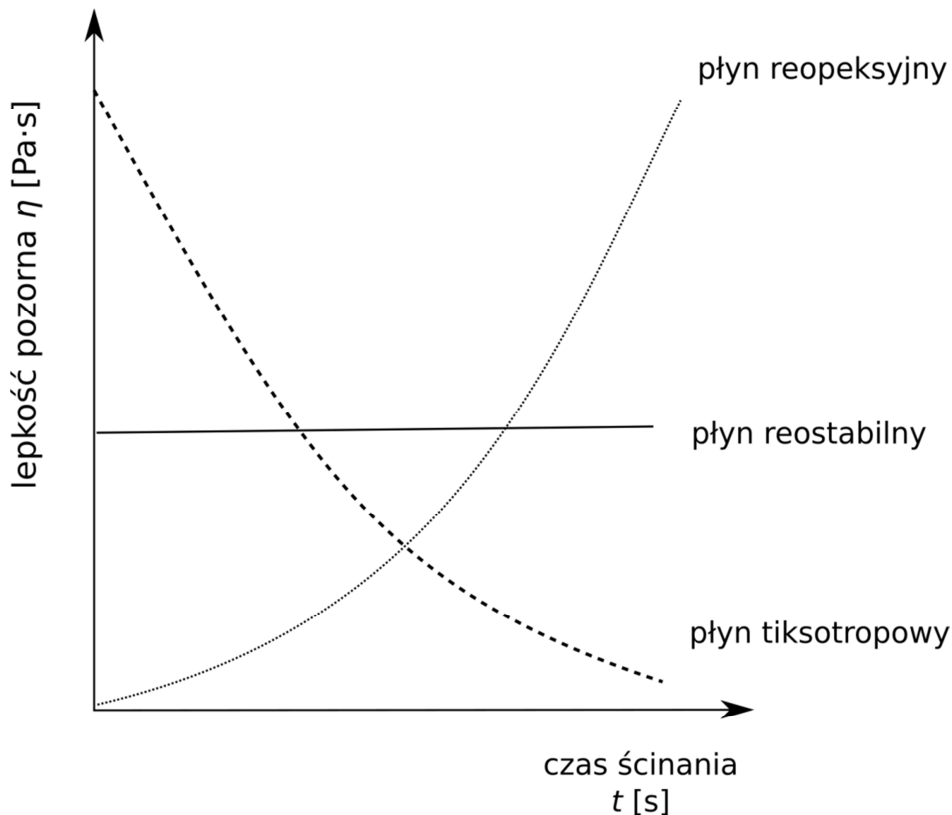
Płyny reologicznie niestabilne

Do nienewtonowskich reologicznie niestabilnych płynów zalicza się substancje, których lepkość pozorna uzależniona jest jednocześnie od szybkości ścinania i czasu trwania ścinania. Takie zachowanie płynu wynika z opóźnionego przystosowania się struktury płynu do warunków przepływu. Wzrost lub spadek lepkości pozornej przy stałej szybkości ścinania jest skutkiem odpowiednio budowania lub niszczenia struktury wewnętrznej płynu. Jest to kolejny efekt reologiczny, który może towarzyszyć występowaniu granicy płynięcia i/lub rozrzedzaniu i zagęszczaniu ścinaniem. Do cieczy reologicznie niestabilnych zalicza się płyny tiksotropowe i reopeksyjne [1, 10, 11].

Płyny tiksotropowe to nienewtonowskie ciecze, których lepkość pozorna maleje w czasie ścinania ze stałą szybkością, aż do osiągnięcia stałej wartości równowagowej. Charakteryzują się one zdolnością do odbudowy pierwotnej struktury wewnętrznej po ustaniu ścinania, co może potrwać od kilku sekund do kilku dni. Mechanizm tiksotropii bazuje na rozrywaniu i odbudowywaniu słabych wiązań fizycznych utrzymujących strukturę wewnętrzną. W stanie spoczynku płyn ma wyjściową strukturę przestrzenną składającą się z agregatów połączonych wiązaniami fizycznymi. W wyniku ścinania wiązania te sukcesywnie się rozrywają, a dalszy wzrost szybkości ścinania powoduje

rozpad agregatów na cząsteczki. Na skutek zderzeń wywołanych ruchami Browna cząsteczki ponownie łączą się w agregaty, aż do ustalenia się stanu równowagi, określającego nową strukturę wewnętrzną płynu. Właściwości tiksotropowe wykazują stężone zawiesiny, emulsje, takie jak smar, tusz do drukarek i farby, oraz substancje biologiczne, na przykład kleiki skrobiowe [3, 11-13].

Płyny reopeksyjne wykazują zdolność przeciwną do substancji tiksotropowych, a więc ich lepkość pozorna rośnie odwracalnie wraz z czasem ścinania z stałą szybkością o niewielkiej wartości. Zjawisko antytiksotropii wiąże się z budowaniem struktury wewnętrznej cieczy na skutek agregacji cząstek wywołanej przepływem. Przy dużej wartości szybkości ścinania struktura wewnętrzna ulega zniszczeniu, a lepkość pozorna osiąga stałą wartość. Płyny reopeksyjne są bardzo rzadko spotykane i słabo zbadane. Właściwość ta dotyczy pojedynczych rodzajów stężonych zawiesin w wąskim zakresie szybkości ścinania [11-14].



Rys. 5. Krzywe zmian lepkości pozornej w czasie dla płynów reologicznie niestabilnych

Fig. 5. The curves of apparent viscosity changes in time of rheologically unstable fluids

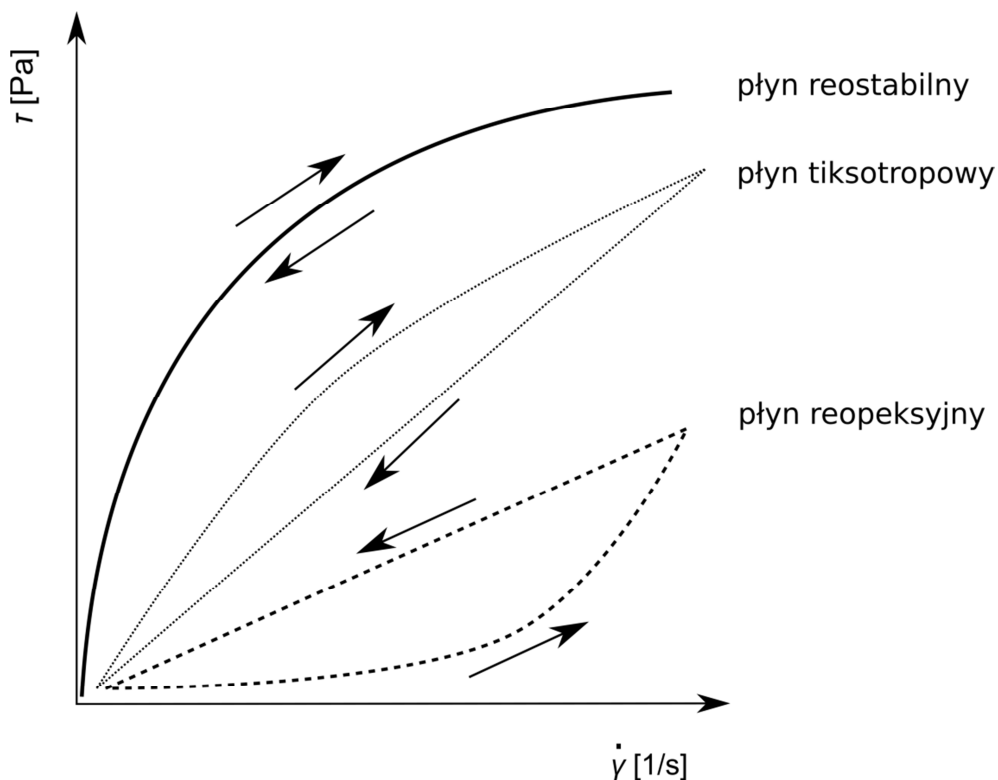
Ze względu na wysoki poziom skomplikowania opisu matematycznego krzywych płynięcia substancji reologicznie niestabilnych do ich charakteryzowania stosuje się testy doświadczalne, takie jak: test pętli histerezy, test wrażliwości czasowej oraz metodę skoków ścinania [3, 11-13].

Stabilność reologiczną cieczy lub jej brak określa się najprościej na podstawie testu wrażliwości czasowej polegającego na pomiarach lepkości przy stałej szybkości ścinania. Tworząc wykres lepkości pozornej w funkcji czasu, ocenić można wrażliwość danego materiału na ścinanie ze stałą prędkością, a więc wykazać charakter tiksotropowy, reopeksyjny albo reologiczną stabilność próbki. Przykładowe przebiegi tych krzywych przedstawiono na rysunku 5 [1, 13].

Wrażliwość czasową cieczy przedstawić można, posługując się empirycznym modelem Weltmana:

$$\tau = A + B \cdot \ln(t) \quad (14)$$

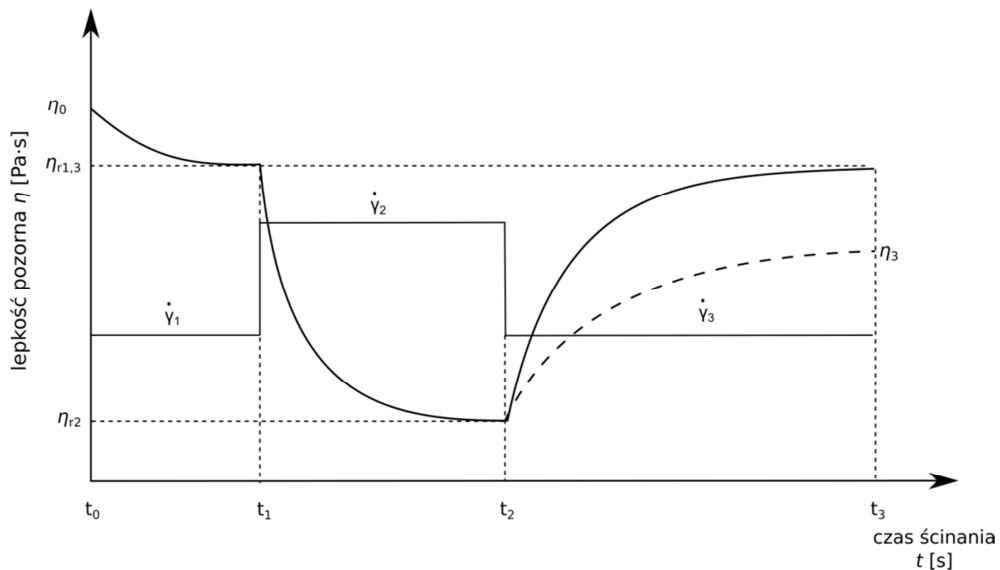
w którym A i B to stałe charakteryzujące materiał reologicznie niestabilny [1, 13].



Rys. 6. Pętle histerezy płynów reologicznie niestabilnych i krzywa płynu reostabilnego

Fig. 6. Hysteresis loops of rheologically unstable fluid and the a curve of rheologically stable fluid

Klasyczną metodą oceny właściwości tiksotropowych lub reopeksyjnych płynu jest przeprowadzenie testu pętli histerezy. Technika ta polega na pomiarze naprężenia ścinającego próbki w warunkach rosnącej wartości szybkości ścinania, aż do osiągnięcia wartości maksymalnej, a następnie przy malejącej wartości szybkości ścinania. Jeżeli krzywa „w górę” pokrywa się z krzywą „w dół”, to badany płyn jest reologicznie stabilny. Gdy krzywa „w górę” leży nad krzywą „w dół”, wskazuje to na tiksotropię, natomiast w przeciwnym układzie mamy do czynienia z reopeksją (rys. 6). Porównanie krzywej płynięcia, wykreślonej przy wzrastającej szybkości ścinania, z krzywą przy malejącej szybkości ścinania umożliwia określenie zakresu niszczenia lub budowy struktury wewnętrznej cieczy. Jego miarą jest pole powierzchni ograniczone krzywymi, które ma wymiar energii odniesionej do jednostki objętości próbki. Jest to wielkość porównawcza, gdyż obszar ten zależy od szybkości pomiaru i przyrządu pomiarowego [4, 9, 13, 15].



Rys. 7. Zmiany lepkości pozornej i szybkości ścinania cieczy w metodzie skoków ścinania

Fig. 7. Changes in apparent viscosity and shear rate of fluid in the method of shear rate jumps

Bardziej rozbudowanym testem, służącym do oceny właściwości tiksotropowych płynów, jest metoda trzech skoków ścinania. Składa się ona z trzech etapów, z których każdy polega na pomiarach lepkości pozornej płynu w funkcji czasu w warunkach stałej szybkości ścinania (rys. 7). Każdy etap powinien trwać na tyle długo, aby lepkość pozorna osiągnęła stałą wartość równowagową. W pierwszym i trzecim etapie stosuje się taką samą szybkość ścinania, mniejszą niż w etapie drugim. Ideą tego doświadczenia jest zniszczenie struktury wewnętrznej cieczy w dwóch pierwszych etapach, a następnie jej odbudowa w ostatnim etapie, dzięki czemu wyznaczyć można kilka wielkości stosowanych do opisu właściwości tiksotropowych cieczy:

- różnica lepkości - różnica między lepkością pozorną na początku drugiego etapu w czasie t_1 i lepkością równowagową pod koniec tego etapu w czasie t_2 ,
- czas całkowitej lub częściowej odbudowy struktury - przedział czasu od t_2 do t_3 , jeżeli w momencie t_3 ciecz osiąga lepkość pozorną η_{r3} równą η_{r1} albo czas osiągnięcia np. 80% lepkości η_{r1} , jeżeli osiągnięcie 100% η_{r1} trwa bardzo długo,
- stopień odbudowy struktury - procentowy przyrost lepkości cieczy w przedziale czasu od t_2 do t_3 względem η_{r1} , jeżeli η_{r3} nie jest osiągnięta w czasie pomiaru [3, 6, 13].

Materialy i metody

Badania przeprowadzono na jednym rodzaju komercyjnie dostępnego kefiru produkowanego przez OSM Krasnystaw. Pakowany jest on do zakręcanych, plastikowych butelek, zawierających 500 g produktu. Na etykiecie widnieje zalecana temperatura przechowywana w zakresie od +1 do +8°C, a na boku butelki znajduje się data ważności produktu, natomiast brak jest informacji, w jakim okresie czasu od otwarcia produktu powinno się go spożyć. Do każdego pomiaru reologicznego stosowano nową próbkę o objętości 1 cm³ pobieraną z tej samej butelki, która otwarta została 13 dni przed końcem terminu przydatności do spożycia i przez cały okres badania przechowywana była w warunkach chłodniczych.

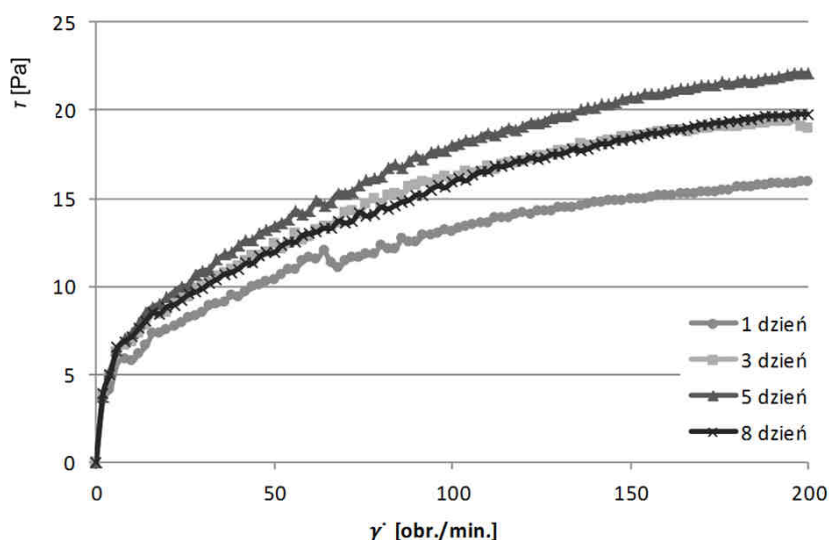
Badania właściwości reologicznych kefiru przeprowadzono z wykorzystaniem wiskozymetru rotacyjnego DV2T RV firmy Brookfield typu stożek-płytkę, wyposażonego we wrzeciono pomiarowe CPA-42Z. Reometr ten posiada zakres prędkości 0,1-200 obr/min, który w połączeniu z podanym wrzecionem pozwala na zmierzenie lepkości w przedziale 3,2-64000 mPa·s przy najniższej prędkości obrotowej. Zestaw ten osiąga szybkość ścinania równą 3,84-krotności prędkości obrotowej i niepewność pomiarową równą ilorazowi 64,0 mPa·s i prędkości wyrażonej w obr/min. Wyposażony jest on w sondę temperaturową, umożliwiającą stałą kontrolę temperatury próbki. Poprzez oprogramowanie Rheocalc T współpracuje on z komputerem, co pozwala na programowanie pomiarów oraz obróbkę graficzną i analizę matematyczną otrzymanych wyników.

Obserwacje niezbędne do wykreślenia krzywych płynięcia i lepkości otrzymano przez pomiar naprężenia stycznego w cieczy ścinanej przez 10 sekund z jednakową szybkością ścinania, która wynosiła od 0 do 200 obr/min i zmieniała się co 2 obr/min. Otrzymana krzywa płynięcia aproksymowana była matematycznym modelem Ostwalda-de Waele (13). Z kolei wyniki potrzebne do wykreślenia krzywych wrażliwości czasowej otrzymywane były przez pomiar lepkości pozornej co 10 sekund cieczy ścinanej przez 20 minut z jednakową szybkością wynoszącą 50 obr/min. Otrzymana krzywa aproksymowana była do modelu Weltmana (16). Następnie wykonano test pętli histerezy przy zakresie szybkości ścinania 0-200 obr/min, z pomiarem lepkości pozornej i zmianą prędkości o 2 obr/min co 10 sekund. Pole powierzchni ograniczone pętlą obliczono, wykorzystując arkusz kalkulacyjny Excel, obliczając pole pod krzywą „w górę” i „w dół” metodą trapezów, a następnie odejmując je od siebie. Ostatnią metodę badawczą stanowił test trzech skoków ścinania, który wykonano, stosując w pierwszym etapie szybkość ścinania równą 1 obr/min przez 30 minut, w drugim 150 obr/min przez 30 minut, a w trzecim 1 obr/min przez 45 minut. We wszystkich etapach pomiar lepkości pozornej wykonywany był co 10 sekund.

Na podstawie otrzymanych wyników obliczono początkowe i równowagowe wartości lepkości pozornej dla poszczególnych etapów ścinania, które posłużyły do obliczenia różnicy lepkości, czasu 80% odbudowy struktury oraz stopnia odbudowy struktury po 45 minutach.

Wyniki i ich omówienie

Na rysunkach 8-12 przedstawiono zmiany parametrów reologicznych kefiru podczas 8-dniowego okresu przechowywania w warunkach chłodniczych.



Rys. 8. Zmiany krzywej płynięcia kefiru podczas 8-dniowego badania reologicznego

Fig. 8. Changes in the flow curve of kefir during the 8-day rheological study

Analizując kształt otrzymanych krzywych płynięcia kefiru (rys. 8), można stwierdzić, iż ciecz ta wykazuje właściwość rozrzedzania ścinaniem, którą zachowała przez wszystkie dni badania. Zerowa wartość naprężenia ścinającego dla pomiaru przy szybkości ścinania równej 0 obr/min dowiodła, że badany kefir wyjściowo nie posiadał granicy płynięcia i nie pojawiła się ona w ciągu tych 8 dni. Bazując na powyższych informacjach, badany kefir można zakwalifikować do nienewtonowskich płynów pseudoplastycznych. W celu ułatwienia analizy zmian krzywych płynięcia aproksymowano je do matematycznego modelu potęgowego odpowiedniego dla tego rodzaju cieczy. Jak widać w tabeli 1, poziom dopasowania modelu do danych doświadczalnych był bardzo wysoki, za każdym razem współczynnik korelacji był wyższy niż 0,994. Współczynnik konsystencji kefiru K wzrastał stopniowo każdego dnia, natomiast zmiany wykładnika płynięcia n wykazywały początkowo tendencję wzrostową, która została zaburzona ostatniego dnia, gdy jego wartość spadła. Obniżenie właściwości rozrzedzania ścinaniem w 8 dniu pomiarów może być spowodowane wcześniejszym osiągnięciem, na skutek starzeniowych zmian struktury kefiru, maksymalnego poziomu tej cechy (między 5 i 8 dniem) odpowiadającego

względemu nieuporządkowaniu struktury, po uzyskaniu której doszło do jej ponownego odtworzenia. Można więc uznać, iż model ten w sposób zadowalający opisuje przebieg zmian właściwości kefiru w czasie 8-dniowej próby przechowalniczej.

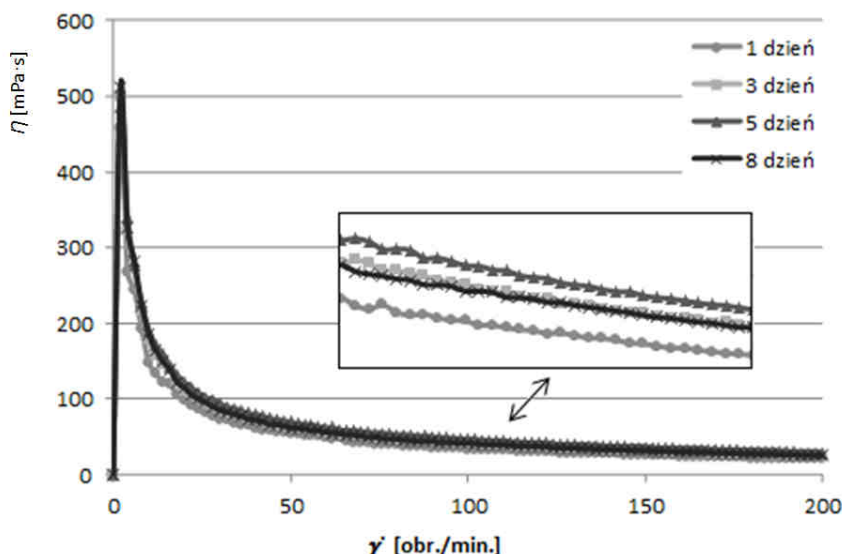
Tabela 1

Zmiana współczynników reologicznego modelu Ostwalda-de Waele w czasie 8-dniowych badań

Table 1

Changes in the coefficients of Ostwald-de Waele rheological model during the 8-day rheological study

Współczynniki modelu matematycznego	1 dzień	3 dzień	5 dzień	8 dzień
wsp. korelacji	0,994	0,995	0,997	0,996
K	2,811	3,039	3,046	3,076
n	0,333	0,358	0,381	0,355



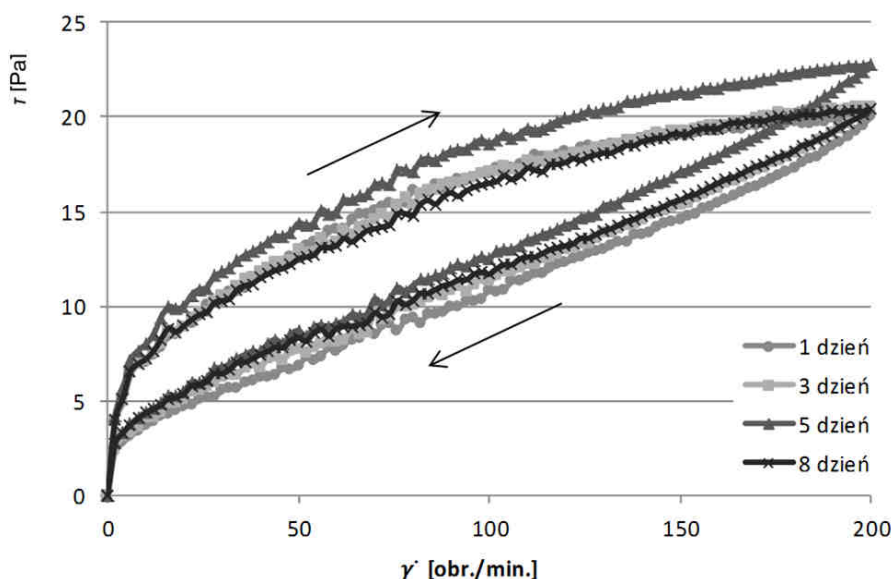
Rys. 9. Zmiany krzywej lepkości kefiru podczas 8-dniowego badania reologicznego

Fig. 9. Changes in the viscosity curve of kefir during the 8-day rheological study

Zmiany krzywych lepkości (rys. 9) wykazały wzrost lepkości pozornej z czasem przechowywania z wyjątkiem 8 dnia pomiarów, kiedy spadła ona do poziomu z 3 dnia. Zależność ta jest taka sama jak w przypadku wykładnika płynięcia krzywej płynięcia, dlatego krzywe lepkości nie będą szerzej omawiane.

Wystąpienie pętli histerezy (rys. 10), czyli niepokrywanie się krzywych płynięcia wykreślonych w teście pętli histerezy przy wzrastającej i malejącej szybkości ścinania, jest oznaką reologicznej niestabilności badanego kefiru. Położenie krzywej „w górę” nad krzywą „w dół” wskazuje na charakter tiksotropowy. Ponadto wklęsły kształt krzywej „w górę” potwierdza właściwość rozrzedzania ścinaniem, która została wykazana przy badaniu krzywej płynięcia. Analiza wyników testu pętli histerezy dostarczyła rezultatów

dotyczących zmian właściwości tiksotropowych kefiru w trakcie całego okresu badań. Przeprowadzone badania wykazały, że pole powierzchni histerezy krzywych płynięcia zmienia się niemonotonicznie w czasie przechowywania otwartego produktu w warunkach chłodniczych. Wprawdzie można zauważyć ogólną tendencję spadkową (tab. 2), ale wyłamuje się z niej wynik z 5 dnia, który jest większy od obu sąsiednich wyników. Biorąc pod uwagę samo położenie pętli histerezy, w przypadku 5 dnia jest ona przesunięta do góry względem pozostałych. Świadczyć to może o wystąpieniu tymczasowej zmiany właściwości tiksotropowych kefiru. Abstrahując od tego odstępstwa i odnosząc się do zasady, że im mniejsze pole powierzchni, tym mniejsze właściwości tiksotropowe badanego roztworu, można stwierdzić, iż wraz z czasem przechowywania kefiru maleje jego charakter tiksotropowy.



Rys. 10. Zmiany pętli histerezy kefiru podczas 8-dniowego badania reologicznego

Fig. 10. Changes of the kefir hysteresis loop during the 8-day rheological study

Mniej jednoznacznych wniosków dostarczyła analiza testu wrażliwości czasowej. Wykazała ona brak reologicznej stabilności kefiru, gdyż w całym okresie badań zauważyć można znaczne zmniejszenie lepkości w czasie, zwłaszcza w początkowym okresie ścinania (rys. 11). Te zmiany lepkości prowadzą wraz ze wzrostem czasu ścinania do uzyskania lepkości równowagowej, odmiennej dla każdego dnia pomiarowego. W celu ułatwienia porównania wyników uzyskanych w kolejnych dniach aproksymowano je do empirycznego modelu matematycznego Weltmana (14). Współczynniki korelacji pokazane w tabeli 3, wskazujące poziom dopasowania modelu do danych doświadczalnych, mieściły się w przedziale 0,852-0,947. Można zauważyć, iż współczynnik A wzrósł od 1 do 3 dnia, a następnie malał stopniowo do 8 dnia. Współczynnik B początkowo malał, a od 3 dnia zaczął rosnąć. Na podstawie przebiegu wykresów można stwierdzić, że między 5 a 8 dniem

zaszły jakieś zmiany struktury kefiru, które spowodowały obniżenie, wcześniej rosnącej, lepkości równowagowej. Ich przyczyną może być to samo zjawisko, które zostało opisane przy analizie zmian przebiegu krzywych płynięcia.

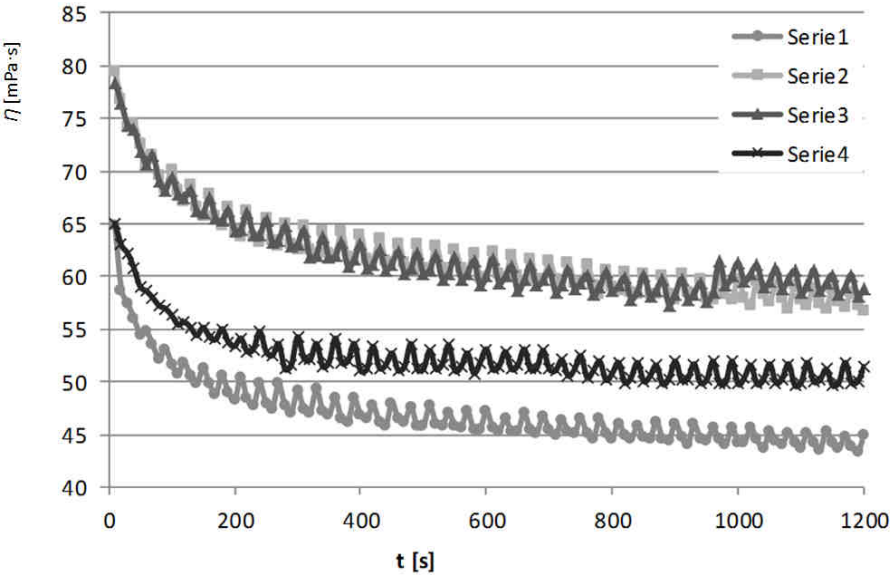
Tabela 2

Zmiana pola powierzchni ograniczonej pętlą histerezy w czasie 8-dniowych badań

Table 2

Changes of the surface area limited by the kefir hysteresis loop during the 8-day rheological study

	1 dzień	3 dzień	5 dzień	8 dzień
Pole powierzchni histerezy	947	822	917	710



Rys. 11. Zmiany wyników testu wrażliwości czasowej podczas 8 dni badania reologicznego

Fig. 11. Changes in the results of the kefir time sensitivity test during the 8-day rheological study

Tabela 3

Zmiana współczynników modelu Weltmana w czasie 8-dniowych badań

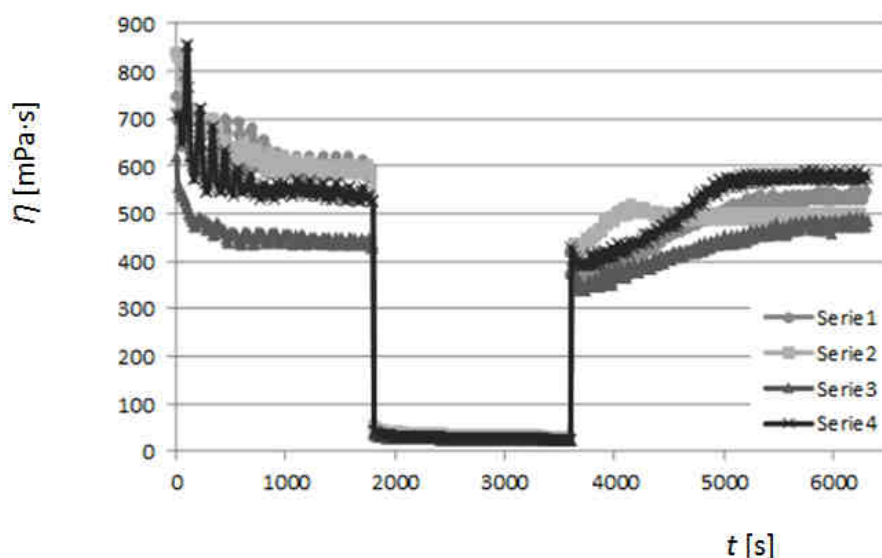
Table 3

Changes in the coefficients of Weltman rheological model during the 8-day rheological study

Współczynniki modelu matematycznego	1 dzień	3 dzień	5 dzień	8 dzień
wsp. korelacji	0,919	0,947	0,921	0,852
A	13,108	17,143	16,773	13,237
B	-0,665	-0,859	-0,796	-0,518

Wyniki metody 3 skoków ścinania są równie niejednoznaczne jak w przypadku testu wrażliwości czasowej. Wykazały one utrzymanie zdolności do przynajmniej częściowej odbudowy struktury wewnętrznej cieczy przez cały okres badań (rys. 12). Jak widać w tabeli 4, wraz z kolejnymi dniami czas potrzebny na odbudowę 80% struktury skracał się

z wyjątkiem ostatniego dnia, kiedy osiągnął wartość zbliżoną do wartości z 3 dnia. Przyczyną tego może być to samo zjawisko, które zostało opisane przy analizie zmian krzywych płynięcia. Jednocześnie w ciągu tych 8 dni rósł stopniowo stopień odbudowy struktury po 45 minutach, osiągając w 5 i 8 dniu wartość ponad 100%. Tendencji tej nie zachował wynik z 3 dnia, w którym stopień odbudowy spadł poniżej odnotowanego dla 1 dnia. Krzywa dla ostatniego etapu ścinania w 3 dniu znacznie odstaje kształtem od pozostałych, co może świadczyć o zajściu w próbce tymczasowych zmian niewynikających ze starzenia się produktu. Analizując z kolei różnicę lepkości na początku i końcu etapu drugiego widać, iż rosła ona w ciągu pierwszych dwóch dni pomiarowych, następnie między 3 a 5 dniem zmalała i zachowała tendencję wzrostową do końca.



Rys. 12. Zmiany wyników testu 3 skoki ścinania kefiru podczas 8-dniowego badania reologicznego

Fig. 12. Changes in test results of the kefir three shear rate jumps test during the 8-day rheological study

Zmiana wielkości opisujących właściwości tiksotropowe cieczy obliczonych z metody 3 skoków ścinania w czasie 8-dniowych badań

Tabela 4

Changing of the parameters describing liquid thixotropic properties calculated from the kefir three shear rate jumps test during the 8-day rheological study

Table 4

Parametr	1 dzień	3 dzień	5 dzień	8 dzień
różnica lepkości [mPa·s]	20,6	21,9	14,0	16,3
czas odbudowy 80% struktury [s]	1120	260	90	310
stopień odbudowy struktury po 45 minutach [%]	91	83	111	111

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzenie analizy wyników badań pozwoliło zakwalifikować badany materiał do jednej z reologicznych grup płynów oraz ocenić zmiany jego cech reologicznych po otwarciu, podczas 8-dniowego okresu przechowywania w warunkach chłodniczych.

Badany kefir należy do nienewtonowskich płynów rozrzedzanych ścinaniem pozbawionych granicy płynięcia (pseudoplastycznych) wykazujących zjawisko tiksotropii.

Właściwości reologiczne otwartego produktu mlecznego zmieniają się wraz z czasem przechowywania w warunkach chłodniczych. W przypadku krzywej płynięcia, testu pętli histerezy i metody 3 skoków ścinania wyniki wykazywały pewien trend zmian odzwierciedlający starzenie się produktu z wyjątkiem pojedynczych pomiarów. Najbardziej optymalną metodą, służącą do kontrolowania zmian cech reologicznych kefiru na skutek jego starzenia się, jest wykreślenie krzywej płynięcia, której przebieg z dużą dokładnością opisać można modelem potęgowym Ostwalda-de Waele. Im dłuższy czas przechowywania produktu po otwarciu, tym wyższa jest wartość współczynnika konsystencji tego modelu matematycznego. Test pętli histerezy oraz metoda trzech skoków ścinania mogą stanowić techniki uzupełniające w badaniach przechowalniczych, gdyż ich wykonanie wymaga większych nakładów pracy, a otrzymane wyniki są niejednoznaczne.

Z kolei test wrażliwości czasowej dostarczył wyników trudnych do jednoznacznej interpretacji. Nie ma praktycznie żadnej zależności pomiędzy wynikami tego testu a starzeniem się kefiru.

Najczęściej od ogólnej tendencji zmian parametrów odstawały wyniki z 8 dnia pomiarów, choć w niektórych przypadkach widać też anomalie między 3 a 5 dniem. Ze względu na zbyt małą ilość danych nie można ich jednoznacznie wytłumaczyć. Można jedynie przypuszczać, iż są to efekty zmian zachodzących w produkcie na skutek jego starzenia się, a ich rozbieżność wynika z odmiennego wpływu na właściwość rozrzedzania ścinaniem oraz tiksotropię.

Literatura

- [1] More solutions to sticky problems. http://www.brookfieldengineering.com/download/files/more_solutions.pdf - 05.12.2015.
- [2] Dajnowiec F. Reologia w przemyśle mleczarskim. Forum Mleczarskie Biznes. 2009;3(06):10-11. <http://www.forummleczarskie.pl/RAPORTY/078/reologia/>.
- [3] Viswanath DS, Ghosh T, Prasad DHL, Dutt NVK, Rani KY. Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment, and Data. Dordrecht: Springer Science & Business Media; 2007.
- [4] Dziubiński M, Kiljański T, Sęk J. Podstawy reologii i reometrii płynów. Łódź: Wyd Politechniki Łódzkiej; 2009.
- [5] Drabent R. Podstawy reologii. Olsztyn: Wyd Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego; 2003.
- [6] Dziubiński M, Kiljański T, Sęk J. Podstawy teoretyczne i metody pomiarowe reologii. Łódź: Wyd. Politechniki Łódzkiej; 2014.
- [7] Krztoń-Maziopa A. Instrukcja do ćwiczeń - Właściwości reologiczne materiałów. kchitp.ch.pw.edu.pl/upl/mbm_12.pdf - 27.02.2016.
- [8] Bourne MC. Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement. New York: Academic Press, Inc.; 1982.
- [9] Migas A. Reologia ceramicznych zawiesin tiksotropowych. [Rozprawa doktorska]. Kraków: Akademia Górniczo-Hutnicza; 2008. <http://winntbg.bg.agh.edu.pl/rozprawy/9954/full9954.pdf> - 27.03.2016.
- [10] Schramm G. Reologia, podstawy i zastosowania. Poznań: Ośr Wyd Nauk; 1998.
- [11] Instrukcja do ćwiczeń - Właściwości reologiczne cieczy nienewtonowskich. kip.po.opole.pl/files/C-2.pdf - 27.02.2016.

- [12] Sikora M, Adamczyk G, Krystyjan M. Tiksotropia miarą niestabilności ciekłych produktów żywnościowych. *Żywn Nauk Technol Jakość*. 2011;1(74):5-14; <http://docplayer.pl/12681473-Tiksotropia-miara-niestabilnosci-cieklych-produktow-zywnosciowych.html> - 27.02.2016.
- [13] Barnes HA. Thixotropy - a review. *J Non-Newtonian Fluid Mech*. 1997;70:1-33. DOI: 10.1016/S0377-0257(97)00004-9.
- [14] Adamczyk G, Sikora M, Krystyjan M. Metody pomiaru właściwości tiksotropowych produktów żywnościowych. *Żywn Nauk Technol Jakość*. 2012;3(82):19-34. http://wydawnictwo.pttz.org/wp-content/uploads/2015/02/02_Adamczyk1.pdf - 27.02.2016.
- [15] Mewis J, Wagner NJ. Thixotropy *Adv Colloid Interface Sci*. 2009;147-148;214-227. DOI: 10.1016/j.cis.2008.09.005.
- [16] Choi YH, Yoo B. Characterization of time-dependent flow properties of food suspensions. *Int J Food Sci Tech*. 2004;39:801-805. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2004.00830.x

STUDIES OF KEFIR RHEOLOGICAL PROPERTIES

Chair of Biotechnology and Molecular Biology, University of Opole

Abstract: The aim of the study was to assess the possibility of rheological methods application in liquid food products properties evaluation. The most common types of real liquids and methods of their identification were described. Additionally to the theoretical considerations the research results of changes in the rheological properties of kefir during storage were described. In tests a commercially available kefir type was used. Rheological properties investigations were carried out using a rotational viscometer DV2T RV from Brookfield, cone-plate, equipped with a measuring spindle CPA-42Z. Analysis of the test results allowed classification of the material to one of the rheological groups of fluids and assessment of changes in the rheological characteristics of the opening. It has been found that the kefir considered to be non-Newtonian shear thinning fluid, without yield point (pseudoplastic), and exhibiting a thixotropic effect. The results indicates changes in the rheological properties of the opened kefir while storage.

Keywords: rheological properties, Non-Newtonian fluid, kefir, rotational viscometer

Agnieszka OCIEPA-KUBICKA¹, Tomasz NITKIEWICZ¹ i Bartłomiej KARAMON²

EKOLOGICZNE DZIAŁANIE PRZEDSIĘBIORSTWA W OBSZARZE POZYSKIWANIA ENERGII Z BIOMASY

ECOLOGICAL ACTIONS OF COMPANY IN THE RANGE OF ENERGY GENERATION FROM BIOMASS

Abstrakt: Przedstawiono działania proekologiczne firmy Lesaffre, której priorytetem oprócz działalności produkcyjnej jest ciągła poprawa wpływu na środowisko naturalne. Zakład Lesaffre Polska w Wołczynie jest jednym z najbardziej nowoczesnych, opartym na innowacyjnych technologiach zakładem w Europie Centralnej. Świadectwo Przedsiębiorstwa Czystszej Produkcji świadczy o proekologicznym charakterze firmy, która w ostatnich 10 latach przeprowadziła szereg modernizacji zmniejszających oddziaływanie zakładu na środowisko. Oprócz licznie podejmowanych działań ekologicznych firma ta uprawia i wykorzystuje rośliny energetyczne na potrzebny pozyskania tzw. zielonej energii. Na terenie zakładu została wybudowana nowoczesna kotłownia parowa opalana biomasą. W artykule przedstawiono charakterystykę roślin energetycznych wykorzystywanych przez firmę, określono ilość i wartość energetyczną pozyskiwanej biomasy. Wskazano również zalety i wady wynikające z zastosowania biomasy roślin na cele energetyczne. Przedstawione działania proekologiczne firmy Lesaffre mogą stanowić pozytywny przykład dla innych firm. Podjęcie badań na powyższy temat jest umotywowane koniecznością zwiększenia udziału w naszym kraju energii odnawialnej w ogólnym bilansie energetycznym poprzez wykorzystanie biomasy roślin energetycznych. Należy nadmienić, że badane rośliny mają właściwości fitoremediacyjne szczególnie w przypadku zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi. Są to rośliny szybko rosnące, wieloletnie dające plony nawet do 25 Mg/ha, co kwalifikuje je do wykorzystania na potrzeby energetyki odnawialnej.

Słowa kluczowe: rośliny energetyczne, energia odnawialna, proekologiczne działania

Wstęp

Zdecydowaną większość energii uzyskuje się starymi metodami, tj. z ropy, węgla i gazu ziemnego, które razem wzięte pokrywają aż 86% zapotrzebowania ludzkości [1]. Problem w tym, że prawdopodobnie niedługo zaczną się kończyć te surowce energetyczne, dlatego też niezbędne jest korzystanie z odnawialnych źródeł energii. Polska pozyskuje obecnie kilka procent energii ze źródeł odnawialnych. Do 2020 r. musimy zwiększyć pozyskiwanie tzw. „zielonej energii” do 14%, niewywiązanie się z tych postanowień skutkować będzie wysokimi unijnymi karami nałożonymi na Polskę [2]. W polskich warunkach obiecujący jest rozwój energetyki opartej na biomasie. Obecnie obserwuje się wyraźny wzrost znaczenia tej branży, czego przykładem mogą być zwiększone nakłady na budowę i modernizację elektrociepłowni, gdzie powstają bloki na biomasę. Biomasa jest najstarszym i najpowszechniej wykorzystywanym źródłem energii, pod którą kryje się cała materia organiczna istniejąca na Ziemi, wraz z substancjami pochodzenia roślinnego i zwierzęcego ulegającymi biodegradacji [3-5]. Do celów energetycznych najczęściej obecnie wykorzystuje się drewno, odpady z przerobu

¹ Wydział Zarządzania, Politechnika Częstochowska, al. Armii Krajowej 19B, 42-200 Częstochowa, tel. 34 325 03 95, tel./fax 34 361 38 76, email: agnieszkaociepa22@wp.pl

² LESAFFRE POLSKA S.A. w Wołczynie, ul. Dworcowa 36, 46-250 Wołczyn

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'16, Zakopane, 5-8.10.2016

drzewnego, słomę, rośliny pochodzące z upraw energetycznych, produkty rolnicze [1]. Wykorzystywanie biomasy odpowiednio przetworzonej niesie za sobą wiele korzyści:

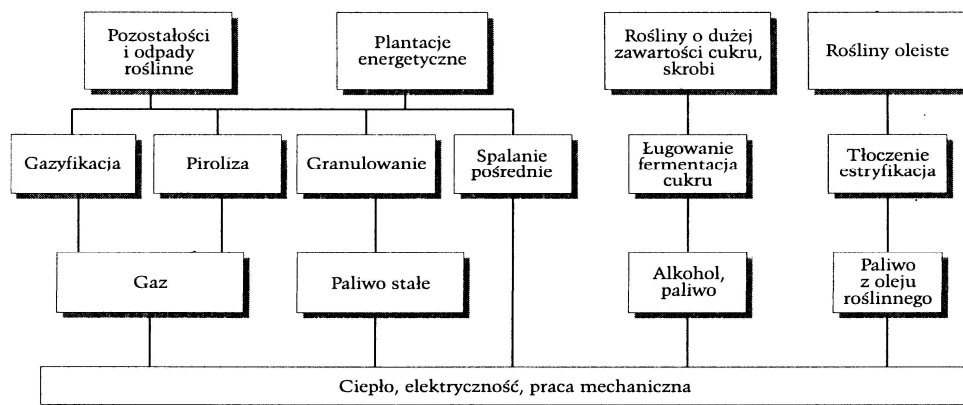
- ekologiczne (zmniejszenie emisji gazów i pyłów do atmosfery, ograniczenie zużycia paliw kopalnianych),
- gospodarcze (zwiększanie bezpieczeństwa energetycznego kraju),
- społeczne (szansa na rozszerzenie lokalnego rynku pracy).

Przykładem przedsiębiorstwa dostrzegającego liczne korzyści z wykorzystania biomasy jest Lesaffre Polska w Wołczynie, która uprawia i wykorzystuje rośliny energetyczne na potrzeby pozyskania tzw. zielonej energii. Na terenie zakładu została wybudowana kotłownia opalana pozyskaną z roślin energetycznych biomasą. Zakład Lesaffre Polska w Wołczynie jest jednym z najbardziej nowoczesnych, a tym samym najmniej energochłonnym, opartym na innowacyjnych technologiach zakładem w Europie Centralnej. Celem artykułu jest przedstawienie jako studium przypadku proekologicznego działania przedsiębiorstwa Lesaffre w zakresie pozyskania i wykorzystania na potrzeby zakładu tzw. zielonej energii.

Biomasa z roślin energetycznych jako źródło energii odnawialnej w Polsce

Według definicji Unii Europejskiej, biomasa oznacza podatne na rozkład biologiczny frakcje produktów, odpady i pozostałości przemysłu rolnego (z substancjami roślinnymi i zwierzęcymi), leśnictwa i pokrewnych branż łącznie z rybołówstwem i akwakulturą (uprawa roślin i zwierząt w wodzie), jak również podatne na rozkład biologiczny frakcje odpadów przemysłowych i miejskich. Prognoza Polityki energetycznej Polski do 2030 roku przewiduje, że w perspektywie kolejnych dwudziestu lat najważniejszą rolę wśród odnawialnych nośników energii będzie odgrywała biomasa stała. Porównując właściwości energetyczne węgla kamiennego i biomasy, stwierdza się, że podstawowy skład pierwiastkowy jest taki sam, natomiast różnice występują w składzie ilościowym. Biomasa drewna zawiera średnio około czterokrotnie więcej tlenu, dwukrotnie mniej węgla oraz znacznie mniej siarki i azotu w porównaniu z węglem. Główną zaletą biomasy jest zerowy bilans emisji dwutlenku węgla podczas procesu spalania. Zawiera ona mniejsze w porównaniu z węglem ilości popiołu i chloru. Niekorzystną natomiast cechą biomasy jest jej wysoka i zmienna (w zależności od jej rodzaju i okresu sezonowania czy zbioru) zawartość wilgoci, czego konsekwencją jest niska wartość opałowa [6]. Poza tym w porównaniu z węglem biomasa charakteryzuje się wyższą zawartością związków metali alkalicznych (zwłaszcza potasu), wapnia, fosforu, co może powodować korozję kotłów podczas jej bezpośredniego spalania. Kolejną różnicą jest znacznie niższa gęstość nasypowa biomasy, co wymaga większych powierzchni składowisk, a także podwyższa koszty transportu [7, 8]. Obecnie w wielu elektrowniach i elektrociepłowniach stosuje się współspalanie biomasy z węglem. Jest to aktualnie efektywny i atrakcyjny finansowo sposób wykorzystania biomasy do produkcji energii elektrycznej [9-11].

Istnieją liczne możliwości wykorzystania surowców roślinnych na cele energetyczne, jednak aby sprostać wymaganiom dotyczącym produkcji biomasy, niezbędne jest pozyskiwanie jej także z plantacji roślin energetycznych (rys. 1).



Rys. 1. Schemat możliwości wykorzystania surowców roślinnych na cele energetyczne [12]

Fig.1. Diagram of possible use of plant materials for energy purposes [12]

Rośliny energetyczne uprawiane w celach opałowych można podzielić na trzy grupy:

- rośliny trawiaste (mozga trzcinowa, miskantus) (rys. 2),
- rośliny zielne (ślazowiec, topinabur),
- rośliny drzewiaste (topola, wierzba).



Rys. 2. Plantacja miskanta olbrzymiego

Fig. 2. Plantation of *Gigant Miscanthus*

Aby biomasa z roślin przemysłowo-energetycznych mogła być wykorzystana, rośliny te muszą charakteryzować się m.in.: dużym przyrostem rocznym, wysoką procentową zawartością suchej masy, odpornością na szkodniki i warunki klimatyczne, wysoką wartością energetyczną [13, 14]. Po zbiorach rośliny energetyczne poddaje się obróbce (suszenie, mielenie i prasowanie), tworząc tzw. pelety (małe granulki o kształcie cylindrycznym) (rys. 3).



Rys. 3. Pelety

Fig. 3. Pellets

Podstawowymi czynnikami przyrodniczymi wpływającymi na wysokość plonów jest klimat i gleba. Rośliny energetyczne można uprawiać na różnych glebach (plantacje można zakładać na glebach dobrych, klasy III-IV, ale również na glebach klas V lub VI). W pierwszej kolejności jednak należy wykorzystać grunty marginalne, tj. grunty o niekorzystnych warunkach do zagospodarowania [15]. W Polsce dostępne grunty pod uprawę roślin energetycznych wyznaczono na rok 2020 według dwóch scenariuszy (S_1 i S_2). Dla scenariusza S_1 ilość potencjalnie dostępnych gruntów pod uprawy wynosi 4,1 mln ha, a dla S_2 - 3,2 mln ha.

Jak wynika z raportu regionalnego dla woj. opolskiego, gdzie zlokalizowana jest firma Lesaffre, województwo to posiada duży potencjał produkcji energii z biomasy - 62% powierzchni stanowią użytki rolne, a 27% powierzchni to obszary leśne. Prawie cały obszar regionu nadaje się pod uprawy energetyczne (szczególnie obszar powiatów: brzeskiego, nyskiego, kluczborskiego, oleskiego, strzeleckiego, kędzierzyńskiego i głubczyckiego) [16].

Historia Przedsiębiorstwa Lesaffre Polska S.A.

Historia przedsiębiorstwa produkującego drożdże sięga 1893 roku. W 2007 roku firma stała się spółką akcyjną i przyjęła nazwę Lesaffre Polska S.A. Francuska grupa Lesaffre to firma rodzinna założona we Francji w XIX wieku, funkcjonuje obecnie na rynkach w ponad 180 krajach na 5 kontynentach. Obecnie główna siedziba zakładu produkcyjnego mieści się w Wołczynie w woj. opolskim. Grupa posiada szeroką gamę produktów związanych z przemysłem fermentacyjnym: drożdże, zakwasy i pochodne, takie jak polepszacze do pieczywa. W ofercie firmy znajdują się również organiczne nawozy Vinassa, Potavin oraz ekstrakt potasowy, których uzyskanie związane jest z produkcją drożdży. Dzięki tym produktom oraz rolniczemu wykorzystaniu odpadów poprodukcyjnych Lesaffre Polska od samego początku realizuje program ochrony środowiska zgodny z zasadą zrównoważonego rozwoju. Firma po wdrożeniu projektu pt. „Zarządzanie

środowiskiem w małych i średnich przedsiębiorstwach. Praktyczne aspekty wdrażania systemów zarządzania środowiskiem” uzyskała Świadectwo Przedsiębiorstwa Czystszej Produkcji. Zostało ono nadane w 1999 roku i potwierdzone następnie w 2005 roku przez Stowarzyszenie Polski Ruch Czystszej Produkcji oraz Europejską Organizację Ekologiczną: Professional Development in Environmental Management and Cleaner Production in Industry. Zakład w ostatnich latach wybudował również nowoczesną oczyszczalnię ścieków. W zakresie gospodarki odpadami firma prowadzi działalność ukierunkowaną na redukcję wytwarzanych odpadów u źródła. Istotą zagospodarowania wytwarzanych odpadów jest ich odzysk lub recykling, w związku z tym zakład współpracuje ze specjalistycznymi firmami, które zapewniają minimalizację ilości gromadzonych odpadów. Uprawa roślin energetycznych i ich wykorzystanie na terenie przedsiębiorstwa jest kolejnym innowacyjnym, proekologicznym działaniem przedsiębiorstwa. Wykorzystując liczne tereny rolnicze w obszarze zakładu, firma założyła plantację roślin energetycznych (w pierwszych latach jej działalności jeszcze mało znanych i popularnych w Polsce). Dodatkowe działania ekologiczne związane z uprawą roślin energetycznych przez zakład, którego główną działalnością jest produkcja dodatków dla branży piekarniczej i cukierniczej, na pewno można uznać za innowacyjne i pionierskie [17].

Charakterystyka roślin energetycznych uprawianych i wykorzystywanych przez przedsiębiorstwo

Rośliny energetyczne to rośliny uzyskujące duże przyrosty biomasy w krótkim czasie oraz charakteryzujące się wysoką wartością opałową. Na terenie przedsiębiorstwa uprawia się m.in. takie rośliny energetyczne, jak: miskant olbrzymi (ok. 2 ha), wierzba energetyczna (ok. 20 ha), mózga trzcinowa (35 ha), proso różgowe (ok. 35 ha). Rośliny te charakteryzują się wysokim plonem uzyskiwanym z hektara, nawet do 15-20 Mg/ha (wierzba energetyczna, miskant olbrzymi), oraz stosunkowo wysoką wartością energetyczną (miskant olbrzymi, proso różgowe) - ok. 16-19 GJ/kg (tab. 1) [18].

Za jedną z niekwestionowanych zalet niektórych roślin energetycznych należy uznać koszty założenia plantacji. Spośród wymienionych roślin niskimi kosztami związanymi z założeniem plantacji charakteryzują się proso różgowe oraz mózga trzcinowa. Natomiast założenie plantacji miskanta olbrzymiego oraz wierzby energetycznej wiąże się z dużymi nakładami finansowymi. Należy również zwrócić uwagę na koszty ponoszone na ochronę przeciw szkodnikom i chorobom [18]. W przypadku wszystkich wymienionych roślin zabiegi te są konieczne dla uzyskania jak największych plonów. Gleby, na których uprawia się powyższe rośliny, należą do klasy bonitacyjnej od IIIB do V i zaliczają się na podstawie analizy składu granulometrycznego do gleb lekkich z udziałem gleb średnich i ciężkich. Należy podkreślić, że uprawiane rośliny charakteryzują się niskimi wymaganiami glebowymi, a warunki klimatyczne regionu pozwalają na prowadzenie tych upraw. Czynności agrotechniczne, związane z założeniem plantacji, jej utrzymaniem i zbiorem biomasy są w pełni zmechanizowane. Wyniki licznych badań wskazują, że rodzaj nawożenia wpływa na przyrost biomasy oraz na wartość opałową roślin. Do nawożenia upraw roślin energetycznych wykorzystuje się przede wszystkim ścięgno po produkcji drożdży oraz produkty organiczne z produkcji drożdży (tab. 2), co pozwala na

zagoszczarowanie substancji odpadowych oraz wpływa na uzyskiwanie wysokich plonów z hektara. W efekcie przynosi to korzyści finansowe dla przedsiębiorstwa [18].

Tabela 1

Charakterystyka wybranych roślin energetycznych

Table 1

Characteristics of selected energy plants

Roślina	Opis rośliny	Specjalne wymagania glebowe	Plon [Mg s.m./ha]	Wartość energetyczna [GJ/kg]
Wierzba energetyczna	Krzew osiągnący wysokość do 5 m i średnicę kilku centymetrów. Pochodzi z Euroazji	duża wilgotność gleby	15-20	6-9
Mozga trzcinowa	Jest gatunkiem rośliny wieloletniej. Dochodzi do wysokości 3 metrów i jest silnie ulistniona. Pochodzi z naszej strefy klimatycznej	brak	7- 10	13-15
Proso różgowe	Twarda trawa wieloletnia rosnąca w kępach. Może osiągnąć wysokość 1,3-2,2 m. Pochodzi z Ameryki Północnej	brak	7-9	15-17
Miskant olbrzymi	Trawa rosnąca w kępach osiągnąca wysokość 2,0-4,0 m. Średnica pędów waha się od 1 do 3 cm. Pochodzi z Wschodniej Azji.	brak	13-16	17-19

Źródło: Opracowanie na podstawie udostępnionych materiałów z firmy Lesaffre

Tabela 2

Produkty wytwarzane na stacji wyparnej

Table 2

Products produced in the station of the evaporator

Nazwa	Rodzaj	Typ	Produkcja [Mg/rok]
Vinassa - wywar melasowy	nawóz	organiczny	12 000
Potavin	nawóz	organiczny	55 000
Ekstrakt potasowy	nawóz	organiczno-mineralny	1800

Źródło: Opracowanie na podstawie udostępnionych materiałów z firmy Lesaffre

Na terenie zakładu w 2013 roku została wybudowana nowoczesna spalarnia na biomasę. Kocioł opalany jest mieszaniną:

- biomasy drzewnej (80-90%),
- biomasy rolnej (10-20%).

Biomasę drzewną stanowi zrębka drzewna leśna i potartaczna, natomiast biomasę rolną stanowi zrębka wierzby energetycznej oraz słoma z roślin energetycznych (miskant, proso różgowe, mozga trzcinowata, słoma kukurydzy). Spalarnia spełnia wymagania związane z ochroną środowiska. Oczyszczone (odpylone) spaliny odprowadzane są do atmosfery. Wartość emisji nie przekracza dopuszczalnych standardów emisyjnych i jest zgodna z wymaganiami pozwolenia nr ROŚ.6224.4.2011.EU na wprowadzanie gazów i pyłów do powietrza wydane go przez starostę kluczborskiego 6 lutego 2012 r. [18]. Biomasa charakteryzuje się stosunkowo małą gęstością surowca, utrudniającą jego transport, magazynowanie, dlatego też dzięki wybudowaniu na terenie zakładu kotłowni na biomasę można bezpośrednio z niej korzystać, unikając długiego transportu i składowania. Zaletami uprawy oraz wykorzystywania roślin energetycznych na terenie zakładu są nie

tylko względy ekonomiczne oraz poprawa wizerunku firmy w oczach klientów, dostawców, ale również działania te sprzyjają osiągnięciu celów założonych w polityce ekologicznej państwa w zakresie zmniejszania emisji zanieczyszczeń wpływających na zmiany klimatyczne.

Podsumowanie i wnioski

Lesaffre jest przykładem proekologicznych działań podjętych przez przedsiębiorstwo. Firma w ostatnich 10 latach poczyniła szereg modernizacji, które to miały ogromny wpływ na zmniejszenie oddziaływania zakładu na środowisko, jak również przyczyniły się do zwiększenia świadomości ekologicznej pracowników. Należy podkreślić, że wprowadzone eko innowacje przynoszą korzyści finansowe dla przedsiębiorstwa oraz przyczyniają się do budowania pozytywnego wizerunku zakładu. Oprócz licznie podejmowanych działań ekologicznych firma ta uprawia i wykorzystuje różne gatunki roślin energetycznych na potrzeby pozyskania tzw. zielonej energii. Działania firmy mogą stanowić przykład dobrze zaplanowanego, kompleksowego proekologicznego działania, poczynając od wykorzystania osadów ściekowych, odpadów powstałych po procesie produkcyjnym, a nadających się do nawożenia gleb, poprzez uprawę na nich roślin energetycznych. Dodatkowo na terenie zakładu została wybudowana nowoczesna kotłownia opalana biomasą, gdzie bezpośrednio wykorzystuje się uprawiane rośliny energetyczne, dzięki czemu cały cykl jest zamknięty. Podjęte działania wiążą się zarówno z ekologicznymi, jak i ekonomicznymi korzyściami płynącymi dla firmy.

Biorąc pod uwagę powyższe, można stwierdzić, że Lesaffre jest nowoczesną firmą zarządzaną strategicznie, rynkowo i innowacyjnie, a podejmowane inicjatywy proekologiczne mogą stanowić pozytywny przykład dla innych zakładów.

Podziękowania

Praca została sfinansowana w ramach BS/MN-625/301/2015/P.

Literatura

- [1] Rozbicki M, Gruzewska A. Rośliny energetyczne oraz możliwości wykorzystania ich upraw - artykuł przeglądowy. Zesz. Nauk Uniwersytetu Przyrodniczo-Humanistycznego w Siedlcach. Seria Rolnictwo. 2015;1(1):20-25. <http://www.zn.wp.uph.edu.pl/images/others/zn12015/a2.pdf>.
- [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 (Dz.Urz. L140, 05/06/2009 P. 0016-0062). <http://www.ure.gov.pl/pl/prawo/prawo-wspolnotowe/dyrektywy/4925,DzU-UE-L-0914016.html>.
- [3] Erisson K, Nilsson LJ. Assessment of the potential biomass a supply in Europe using a resources focused approach. Biomass Bioenergy. 2006;30:1-15. DOI: 10.1016/j.biombioe.2005.09.001.
- [4] Bernedes G, Hoogwijk M, Richard Van den Broek R. The contribution of biomass in the future global energy supply a review of 17 studies. Biomass Bioenergy. 2003;25:1-28. DOI: 10.1016/S0961-9534(02)00185-X.
- [5] Ociepa-Kubicka A. Rynek biomasy w Polsce - uwarunkowania rozwoju. W: Zelga-Szmidla A, Ociepa-Kubicka A, redaktorzy. Gospodarka przestrzenna - uwarunkowania społeczno-ekonomiczne zarządzania rozwojem regionalnym. Częstochowa: Wyd. Politechnika Częstochowska; 2014;7-16. [http://www.zim.pcz.czyst.pl/media/fck/Monografia\(17\).pdf](http://www.zim.pcz.czyst.pl/media/fck/Monografia(17).pdf).
- [6] Demirbas A. Combustion characteristics of different biomass fuel. Progress Energy Combust Sci. 2004;30(2):219-230. DOI: 10.1016/j.pecs.2003.10.004.

- [7] Jenkins BM, Baxter LL, Miles Jr TR, Miles TR. Combustion properties of biomass. *Fuel Process Technol.* 1998;54(1-3):17-46. DOI: 10.1016/S0378-3820(97)00059-3.
- [8] Flizikowski J, Topoliński T, Jasiński J, Wełnowski D. Inżynieria energomechaniczna biomasy. Cz. I: Współspalanie. *Inż. Ap. Chem.* 2013;52(1):06-08. http://inzynieria-aparatura-chemiczna.pl/pdf/2013/2013-1/InzApChem_2013_1_06-08.pdf.
- [9] Nussbaumer T. Combustion and co-combustion of biomass: fundamentals, technologies, and primary measures for emission reduction. *Energy Fuels.* 2003 - ACS Publications. 2003;17(6):1510/21-23. DOI: 10.1021/ef030031q.
- [10] Baxter L. Biomass-coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy. *Fuel.* 2005;84(10):1295-1302. DOI: 10.1016/j.fuel.2004.09.023.
- [11] Krzywański J, Rajczyk R, Bednarek M, Wesołowska M, Nowak W. Gas emissions from a large scale circulating fluidized bed boilers burning lignite and biomass. *Fuel Process Technol.* 2013;116:27-34. DOI:10.1016/j.fuproc.2013.04.021.
- [12] Gradziuk P. Alternatywne wykorzystanie gruntów rolnych - przegląd roślin energetycznych. *Czysta Energia.* 2002;10:24-25. <http://e-czytelnia.abrys.pl/czysta-energia/2002-10-37/energia-1793/alternatywne-wykorzystanie-gruntow-rolniczych-przeglad-roslin-energetycznych-1594>.
- [13] Dec B, Krupa J. Wykorzystanie odnawialnych źródeł energii w aspekcie ochrony środowiska. W: Krupa J, Soliński T, redaktorzy. *Ochrona środowiska w aspekcie zrównoważonego rozwoju społeczno-gospodarczego Pogórza Dynowskiego.* Dynów: Wyd. Związek Gmin Turystycznych Pogórza Dynowskiego; 2012;55-83. http://www.pogorzedynowskie.pl/data/referaty/VIIIIBS/ref_4_VIIIIBS.pdf.
- [14] Hellen MC, Keoleian GA, Volk TA. Life cycle assessment of a willow bioenergy cropping system. *Biomass Bioenergy.* 2003;25:12-14. DOI: 10.1016/S0961-9534(02)00190-3.
- [15] Ostrowski J. *Ekologiczne i gospodarcze aspekty marginalnych użytków zielonych.* Warszawa: Wyd. PTIE; 2010.
- [16] Plan Zagospodarowania Przestrzennego Województwa Opolskiego. Załącznik nr 1 do Uchwały nr XLVIII/505/2010 Sejmiku Województwa Opolskiego z dnia 28 września 2010 r.; 180. http://www.opole.uw.gov.pl/dzienniki_urzedowe/2010/dziennik132.pdf.
- [17] www.lesaffre.pl/firma/odpowiedzialnosc-spoleczna (dostęp: 1 kwietnia 2016).
- [18] Materiały udostępnione przez firmę Lessaffre. <http://www.lesaffre.pl/aktualnosci/centrum-pobierania>.

ECOLOGICAL ACTIONS OF COMPANY IN THE RANGE OF ENERGY GENERATION FROM BIOMASS

¹ Faculty of Management, Czestochowa University of Technology

² LESSAFFRE POLSKA S.A. in Wołczyn, Wołczyn

Abstract: The article presents the environmental activities of Lessaffre company, whose priority, in addition to production activity, is a continuous improvement of the environmental impact. The department of Lessaffre Poland in Wołczyn is one of the most modern plant in Central Europe. The Enterprise Cleaner Production certificate demonstrates ecological character of a company, which within the last 10 years, has made a number of modernization to reduce the facility's impact on the environment. In addition to many environmental activities that have been undertaken, the company has grown energy crops used for satisfying green energy needs. The company has also built a modern biomass-fired steam boiler. The following article shows the characteristics of energy crops used by the company, as well as the volume and value of biomass energy that is abstracted. The advantages and disadvantages of the usage of plant biomass for energy purpose have been pointed out. The environmental measures of the company Lessaffre can provide a positive example for the other companies. Undertaking the research on this particular subject has been motivated by the need to present the possible increase the participation of Polish industry in the renewable energy within the overall energy balance through the usage of biomass energy crops. It should be noted that the tested plants have phytoremediation properties, especially in case of soil pollution with heavy metals. These are fast-growing plants, perennial crops providing up to 25 Mg/ha which qualifies them to take advantage for the purpose of renewable energy.

Keywords: renewable energy, environmental activities, energy plants

Ewa OCIEPA¹, Maciej MROWIEC¹ i Iwona DESKA¹

STRATY WODY W SYSTEMACH DYSTRYBUCJI - PRZYCZYNY, OKREŚLANIE, DZIAŁANIA NA RZECZ OGRANICZANIA

WATER LOSS IN DISTRIBUTION SYSTEMS - CAUSES, DETERMINATION, ACTION TO REDUCE

Abstrakt: W artykule, na podstawie analizy badań krajowych i zagranicznych, przedstawiono różne sposoby określania strat wody. Przeanalizowano i wskazano możliwości ich stosowania. Obecnie zaleca się, aby stosowanie klasycznej metody obliczania wskaźnika procentowego strat uzupełniać o ujednoliconą metodykę proponowaną przez International Water Association (IWA). Podkreślono, że poważnym utrudnieniem w ocenie strat wody jest często ograniczona i niepewna ilość danych, którą dysponują zakłady, a są one niezbędne do obliczenia zalecanych wskaźników wskazujących na stan eksploatowanego systemu dystrybucji. Zaliczyć do nich należy częsty brak pomiarów ilości wody zużywanej na potrzeby własne wodociągu, trudności w szacowaniu nieuniknionych strat rzeczywistych oraz strat pozornych czy braki lub niedokładności inwentaryzacyjne sieci. Wskazano wielokierunkowe działania zakładów doprowadzające do ograniczenia strat. Podstawą działań jest przede wszystkim wdrożenie monitoringu przepływów i ciśnień w sieciach wodociągowych.

Słowa kluczowe: bilans wody, straty wody, monitoring sieci wodociągowych

Wstęp

Poznanie przyczyn wycieków wody, ich wysokości oraz ciągłe działanie na rzecz ich ograniczenia jest jednym z głównych celów zakładów wodociągowych. Straty wody są podstawą oceny działania sieci oraz instalacji i dlatego właściwe określenie ich wartości warunkuje prawidłową eksploatację systemu wodociągowego. W każdym, nawet bardzo poprawnie działającym systemie dystrybucji pewna ilość wody wtłoczonej jest tracona i zakłady nie uzyskują przychodów z jej sprzedaży. Poważnym problemem są jednak straty wody stanowiące wysoki procent wody wtłaczanej do sieci. Dlatego też bardzo ważne jest szybkie lokalizowanie i usuwanie wycieków w celu ograniczenia ich do minimalnego poziomu charakterystycznego dla danego systemu dystrybucji wody. Jest to konieczne w celu oszczędzania zasobów wody oraz pozwala na zmniejszenie kosztów jej dostawy [1-4]. Poważną rolę we wdrażaniu najlepszych praktyk z zakresu zrównoważonej gospodarki wodnej, w tym ograniczania strat wody, spełnia International Water Association (IWA) [5-7].

W artykule podano przyczyny awarii przewodów wodociągowych z uwzględnieniem błędów na etapie projektowania, wykonawstwa i eksploatacji. Przedstawiono zasady sporządzania bilansu oraz wskazano trudności w obliczeniu czy ustaleniu jego składników. Przeanalizowano możliwości i ograniczenia stosowania wskaźnika procentowego strat wody (PWS), infrastrukturalnego indeksu wycieków (IIW) i wskaźnika jednostkowych strat wody (RLB). Wskazano najistotniejsze działania prowadzące do ograniczania strat wody w systemach dystrybucji.

¹ Instytut Inżynierii Środowiska, Wydział Infrastruktury i Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, tel. 34 325 73 34 wew. 49, email: eociepa@is.pcz.czest.pl

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

Przyczyny uszkodzeń przewodów wodociągowych

Awarie przewodów wodociągowych mają w większości przypadków charakter losowy, a ustalenie przyczyn ich powstania jest często trudne ze względu na różnorodność czynników oddziałujących równocześnie na przewody. Błędne obliczenia hydrauliczne, nieprawidłowe wykonanie złączy czy niedbała konserwacja to tylko przykłady przyczyn późniejszych awarii elementów układów wodociągowych. Liczne badania wskazują, że najczęściej uszkodzenia sieci wodociągowych i związane z tym straty wody powstają w wyniku [1-5]:

- wad zamontowanych materiałów dot. rur, armatury, złączy,
 - nieprawidłowego wykonawstwa przewodów, np. niewłaściwe uszczelnienie połączeń kielichowych,
 - nadmiernego ciśnienia w sieci,
 - gwałtownych zmian ciśnienia (uderzenia hydrauliczne),
 - korozyjności wód gruntowych, a także wody płynącej wewnątrz przewodów,
 - przemarzania gruntu w otoczeniu przewodów wodociągowych,
 - nadmiernego obciążenia gruntu nad sieciami wodociagowymi, szczególnie dynamicznego, osiadania gruntu, ruchów tektonicznych itp.
 - prądów błądzących, na obszarach miast czy zakładów posiadających trakcję elektryczną,
 - wieloletniej eksploatacji i naturalnego zużycia materiałów wodociągowych.
- Według Siwoń i in. [8] o zaistnieniu i objętości wycieków decydują przede wszystkim:
- stan techniczny przewodów i armatury,
 - średnica, wiek i materiał przewodów,
 - gęstość przyłączy i przewodów wodociągowych,
 - ciśnienie wody i jego wahania dobowe,
 - warunki gruntowe.

Należy nadmienić, że straty wody powstają nie tylko w wyniku uszkodzenia, pęknięcia przewodów wodociągowych, wycieków na połączeniach oraz przez nieszczelności rur przesyłowych, ale również w wyniku przelewania się wody ze zbiorników magazynujących wodę lub ich nieszczelności.

Szczegółowa analiza wartości intensywności uszkodzeń sieci wodociągowych przedstawiona w licznych pracach wskazuje, że intensywność uszkodzeń przewodów zależy przede wszystkim od wysokości i wahań ciśnienia wody w sieciach, materiału i średnicy przewodów, czasu eksploatacji i okresu budowy przewodów [9, 10]. Za wysokie ciśnienie może doprowadzić do uszkodzeń złączy, pęknięć przewodów, awarii zasuw i hydrantów. Badania wskazują, że obniżenie ciśnienia w sieci o ok. 0,2 MPa obniżyło 2-krotnie pęknięcia sieci oraz prawie 1,5-krotnie uszkodzenia złączy. Prawdopodobnie tę zaobserwowano niezależnie od wieku i średnicy przewodów, np. obniżenie ciśnienia w sieci wodociągowej w zachodnich osiedlach Wrocławia o ok. 40% spowodowało zmniejszenie intensywności uszkodzeń o ok. 41% [11]. Inne wyniki wskazują, że natężenie wypływu wody przez otwór o określonej średnicy przy ciśnieniu 0,6 MPa jest o 70% wyższe niż przy ciśnieniu 0,2 MPa [6]. Analizując zaś wpływ materiału na awaryjność sieci, badania wskazują, że największą awaryjnością charakteryzują się przewody ze stali i żeliwa szarego, a najmniejszą z tworzyw sztucznych.

Bilans wody i wskaźniki charakteryzujące straty wody

Problem strat wody w systemach wodociągowych jest bardzo istotnym zagadnieniem, ponieważ wielkość strat wpływa na koszt dostarczanej wody i kondycję finansową zakładów wodociągowych, ma również znaczenie dla ochrony zasobów wodnych. Dlatego też zakłady wodociągowe muszą być zaangażowane w wykrywanie wycieków i ograniczanie strat.

Do podstawowych, najważniejszych działań zmierzających do ograniczenia strat wody należy zaliczyć ciągły monitoring strat wody i poprawne opracowanie bilansu wody oraz wyznaczenie pewnych wskaźników opisujących straty wody [6]. Na podstawie wyników bilansu zakłady podejmują decyzję o rozpoczęciu działań mających na celu poszukiwanie i likwidację wycieków wody [12].

Do sporządzenia dokładnego bilansu wody i określenia na jego podstawie całkowitych strat wody konieczne są prawidłowe pomiary:

- ilości wody wtłoczonej do sieci, która może być sumą wody pobranej z ujęć własnych zakładu, jak również wody zakupionej,
- ilości wody pobranej na potrzeby własne zakładu wodociągowego,
- ilości wody sprzedanej wszystkim odbiorcom.

Jedynie woda dostarczona odbiorcom i zafakturowana na podstawie wskazań wodomierzy lub w sposób ryczałtowy przynosi dochód przedsiębiorstwu. Wielkość strat wody w sieci wodociągowej wynika z różnicy pomiędzy wodą dostarczoną do sieci a wodą sprzedaną i zużytą na potrzeby własne wodociągu. Można to wyrazić wzorem:

$$V_{str} = V_{ds} - V_{ts} - V_{sp} \quad (1)$$

gdzie: V_{str} - objętość strat wody w systemie dystrybucji [m^3/rok], V_{ds} - objętość wody dostarczonej do sieci [m^3/rok], V_{ts} - objętość wody zużytej na tzw. potrzeby własne wodociągu, czyli: płukanie sieci, zbiorników, na potrzeby gospodarcze przedsiębiorstwa itp. [m^3/rok], V_{sp} - objętość wody dostarczonej odbiorcom i zafakturowanej [m^3/rok].

Od precyzji, z jaką wykonywane są pomiary poszczególnych składników bilansu, zależy jego dokładność. Mając na uwadze wyposażenie zakładów, dokładność urządzeń pomiarowych, jednocześnie wykonywania pomiarów, praktycznie każdy bilans jest obarczony pewnym błędem.

Należy podkreślić, że na straty całkowite wody składają się straty rzeczywiste i pozorne oraz woda zużywana na własne potrzeby systemu wodociągowo-kanalizacyjnego. Straty rzeczywiste spowodowane są wyciekami wody z sieci i instalacji, armatury, przelewami ze zbiorników wyrównawczych oraz kradzieżami wody. Rzeczywiste straty wody występują także w instalacjach wewnętrznych wskutek przecieków mniejszych od progu rozruchu wodomierzy. Są one efektem przede wszystkim złego stanu technicznego materiału przewodów, złączy i armatury.

Straty pozorne, w przeciwieństwie do rzeczywistych, nie stanowią faktycznych ubytków, a jedynie wpływają na wartość obliczeniowego wskaźnika strat, czyli na wynik liczbowy bilansu objętości wody dostarczonej do sieci i sprzedanej odbiorcom. Przyczyną pozornych strat są niedokładności i niejednoczesności pomiaru dostawy i zużycia wody. Teoretyczny błąd pomiaru powinien wynosić do 10% - w praktyce trudno określić błąd pomiaru przepływomierza. Według Siwoń i in. [8] straty pozorne mogą wynosić ok. 5% w zależności od instalacji i warunków pomiarowych. Wielkość tych strat można

zredukować przede wszystkim poprzez dokładną i systematyczną kontrolę i kalibrację urządzeń pomiarowych oraz likwidację rozliczania ryczałtowego za wodę [7, 13]. Ilość wody zużytej na potrzeby własne wodociągu jest na ogół trudna do dokładnego określenia i w związku z tym często jest określana szacunkowo, a przez część przedsiębiorstw celowo zawyżana dla zmniejszenia wskaźnika strat wody.

Podstawą oceny efektywności pracy wodociągu w zakresie strat wody jest prawidłowe zbilansowanie wody w systemie dystrybucji, ponieważ, jak podaje Hotłoś [11], badania niemieckie dowiodły, że przecieki wody z zewnętrznej sieci wodociągowej stanowią 80-100% rzeczywistych strat wody.

Stosuje się różne wskaźniki pozwalające na wyznaczenie prawidłowej i wiarygodnej oceny strat wody. Do najczęściej stosowanych należy procentowy wskaźnik strat wody (PWS). Wskaźnik ten pozwala na określenie udziału strat wody (V_{str}) w stosunku do objętości wody wtłoczonej ($V_{wtł}$) do sieci wodociągowej. Wyznaczany jest z zależności [7, 9]:

$$PWS = V_{str}/V_{wtł} \cdot 100 \quad (2)$$

Według Kwietniewskiego wskaźnik ten powinien być odniesiony do ilości wody sprzedanej i tym samym obliczany ze wzoru [14]:

$$PWS = V_{str}/V_{sp} \cdot 100 \quad (3)$$

Kwietniewski podkreśla, że nierzadko jeszcze można spotkać się z niewłaściwym określaniem strat wody, kiedy do tego celu wykorzystuje się ilość wody niesprzedanej, która jest różnicą pomiędzy ilością wody wtłoczonej do sieci a ilością wody sprzedanej. W takich przypadkach straty wody są tylko częścią wody niesprzedanej, natomiast drugą jej część stanowią potrzeby własne przedsiębiorstwa na obszarze jednostki osadniczej. Ten wskaźnik także jest wyrażany w procentach i określa się go wg formuły (1), w której znika człon V_{is} (objętość wody zużytej na potrzeby własne wodociągu), ponieważ potrzeby własne przedsiębiorstwa są wliczane do objętości wody niesprzedanej odbiorcom [14].

Obecnie uważa się, że procentowy wskaźnik strat wody jest jednak niemiernodajny do oceny strat wody, gdyż nie uwzględnia takich istotnych czynników, jak długość sieci, liczba przyłączy i ich długość oraz ciśnienie i obciążenie hydrauliczne sieci wodociągowej. Można go stosować jako pierwsze przybliżenie oceny strat wody, jak również do oceny zmienności strat wody w dłuższym okresie czasu w tym samym systemie dystrybucji [14, 15]. W badaniach strat wody coraz częściej zaleca się stosować kwantyfikację stref systemu dystrybucji wody w celu wyznaczenia wskaźników strat w różnych rejonach miasta, różniących się pod względem np. ciśnień panujących w sieci oraz materiału i wieku przewodów. Parametry te mają znaczący wpływ na ilości wody utraconej bezpowrotnie z sieci [11]. International Water Association (IWA) zaleca obliczanie strat wody metodami ujednoliconymi, np. proponuje stosowanie infrastrukturalnego indeksu wycieków (IIW) lub wskaźnika jednostkowych strat wody (RLB) [15-18].

Infrastrukturalny indeks wycieku (IIW) określa się ze wzoru:

$$IIW = V_{str}/V_n \quad (4)$$

gdzie V_n - nieuniknione straty wody [m^3/rok].

Objętość rocznych strat nieuniknionych oblicza się ze wzoru [16-18]:

$$V_n = [18 \cdot (M + R) + 25 \cdot PW + 0,8 \cdot LPW] \cdot 0,365 \cdot p \quad (5)$$

gdzie: M - długość sieci magistralnej [km], R - długość sieci rozdzielczej [km], PW - długość połączeń wodociągowych [km], LPW - liczba połączeń wodociągowych [-], p - średnie ciśnienie w rozpatrywanej pomiarowej strefie [mH_2O], $p = \text{ok. } 40 \text{ mH}_2\text{O}$, $0,365$ - przeliczeniowy współczynnik na rok i m^3 [-].

Wskaźnik IIW przedstawia krotność rzeczywistych strat w sieci wodociągowej do minimalnego poziomu wycieków, jaki może wystąpić w dobrze utrzymanym systemie wodociągowym [14]. Straty nieuniknione ze względów ekonomicznych są nieopłacalne do usunięcia, a wyciek nieunikniony zależny jest od długości, ciśnienia i awaryjności sieci oraz liczby odbiorców. Należy jednak podkreślić, że ustalenie objętości rocznych strat nieuniknionych dla części zakładów wodociągowych okazuje się trudne lub nawet niemożliwe z uwagi na brak dokładnych danych dotyczących długości sieci magistralnej, rozdzielczej, liczby przyłączy czy ciśnienia panującego w rozpatrywanej strefie pomiarowej.

Wskaźnik IIW pozwala na porównywanie różnych systemów dystrybucji wody. Umożliwia on sklasyfikowanie sieci wodociągowej pod względem stanu technicznego. Pozwala ona na indywidualną ocenę, czy straty w określonych warunkach eksploatacji i przy danym koszcie traconej wody są na poziomie do przyjęcia czy nadmiernym [7].

Poziom wskaźnika IIW określa stan sieci w następujący sposób [7]:

$IIW < 1,5$ - bardzo dobry

$1,5 < IIW < 2,0$ - dobry

$2,0 < IIW < 2,5$ - średni

$2,5 < IIW < 3,0$ - słaby

$3,0 < IIW < 3,5$ - bardzo słaby

$IIW > 3,5$ - zły.

Wskaźnik ten jest obecnie najbardziej skutecznym parametrem oceny efektywności dystrybucji wody, jednakże ma on swoje ograniczenia. Zaleca się bowiem jego stosowanie wtedy, gdy liczba przyłączy jest większa niż 5000, a ich gęstość przekracza 20 na km sieci wodociągowej oraz przy ciśnieniu w sieci co najmniej $0,25 \text{ MPa}$ [14].

Coraz częściej w literaturze podkreśla się, że analiza strat wody powinna być oparta na tak zwanym optymalnym poziomie strat wody w sieci. Zakłady wodociągowe muszą analizować, czy działania prowadzące do wysokiego ograniczania strat wody są opłacalne. Działania uzasadnione ekonomicznie są wówczas, gdy pieniężna wartość strat wody jest wyższa niż koszt ich usunięcia. Można mówić o osiągnięciu przez zakład wodociągowy optymalnego poziomu wycieków, jeśli dostawca wody dostarcza wodę po najmniejszych kosztach eksploatacyjnych i inwestycyjnych. Dlatego też określenie optymalnego poziomu wycieków często wymaga przeprowadzenia dość skomplikowanego bilansu ekonomicznego, który uwzględni koszty ujmowania, uzdatniania i dystrybucji wody oraz koszty aktywnej kontroli i usuwania wycieków, a także koszty zagospodarowania dodatkowych zasobów wody [6, 11]. Ponadto z uwagi na efekty zewnętrzne wycieków wody zaleca się, aby ich dopuszczalny poziom ustalono w kontekście szerszym niż ekonomika przedsiębiorstwa wodociągowego. Straty powinny uwzględniać koszty zasobowe i środowiskowe straconej wody oraz inne koszty powstałe w wyniku wycieków, jak np. osiadanie budynków lub zapadanie dróg, a nawet koszty ponoszone w wyniku korków ulicznych powstałych z powodu usuwania awarii wodociągowych.

Według standardów IWA do oceny strat wody zaleca się również stosowanie wskaźnika jednostkowych strat rzeczywistych RLB (real leakage balance) liczonego zgodnie z metodą przedstawioną poniżej [14]:

- gdy gęstość przyłączy jest mniejsza niż 20 na km sieci wodociągowej, RLB [$m^3/d \cdot km$] oblicza się ze wzoru:

$$RLB = V_{str} (M+R) \quad (6)$$

- gdy gęstość przyłączy przekracza 20 na km sieci wodociągowej, RLB [$m^3/d \cdot przyłącze$, $m^3/rok \cdot przyłącze$] oblicza się ze wzoru:

$$RLB = V_{str}/LWP \quad (7)$$

Należy nadmienić, że w przypadku części systemów dystrybucji wody wyznaczenie tego wskaźnika może sprawić problemy, gdyż konieczne jest dysponowanie dokładnymi danymi inwentaryzacyjnymi sieci.

Działania prowadzące do ograniczania strat wody w systemach dystrybucji

Pierwszym podstawowym działaniem prowadzącym do opracowania planu ograniczenia poziomu wycieków jest ustalenie poziomu i źródeł powstawania faktycznych strat w sieci. W tym celu niezbędna jest systematyczna, strategiczna działalność przedsiębiorstwa polegająca na ciągłym monitoringu strat wody, poprawnie prowadzonym bilansie wody, opracowaniu wskaźników opisujących straty wody. Analizę pracy każdego systemu wodociągowego należy prowadzić indywidualnie, a zadaniem zakładu wodociągowego jest na jej podstawie podejmowanie działań uzasadnionych pod względem technicznym i ekonomicznym. Do najistotniejszych działań należą:

- wdrażanie programów intensywnego poszukiwania przecieków,
- wymiana, renowacja zużytych przewodów wodociągowych,
- montaż odpowiedniej ilości i jakości wodomierzy,
- systematyczna kontrola ciśnień w sieci [19, 20].

W praktyce przedsiębiorstwa wodociągowe w zależności przede wszystkim od sytuacji finansowej przyjmują różne strategie ograniczenia strat wody. Sposoby te podzielić można na dwa typy - pasywne oraz aktywne. Pasywny sposób zarządzania stratami wody ogranicza się do usuwania zgłoszonych awarii, a zakład nie prowadzi polityki aktywnego, systematycznego wyszukiwania wycieków. Taki sposób strategii podejmują najczęściej przedsiębiorstwa, w których koszt produkcji wody jest stosunkowo niski, a koszt wykrywania wycieków wysoki. Podstawą aktywnego sposobu zarządzania jest ciągłe monitorowanie przepływów w sieci, a w efekcie obniżenie strat wody i zapewnienie ciągłości dostawy. Wprowadzenie monitoringu umożliwia często bardzo wysokie obniżenie strat wody. Do monitoringu sieci można zaliczyć trzy podstawowe zagadnienia: aktywną kontrolę wycieków (AKW), zarządzanie ciśnieniem w sieciach wodociągowych oraz szybkość napraw. Dane z monitoringu wskazują na stan techniczny i podstawowe parametry pracy sieci, pozwalają na obserwację i analizę strat wody w badanym obszarze oraz na kontrolowanie ciśnienia w sieci.

Cenne informacje na temat rzeczywistych strat wody eksploatacja otrzymuje na podstawie badań terenowych, m.in. przez pomiar i analizę przepływów oraz poboru wody w godzinach nocnych (1.00-4.00) w wydzielonych obszarach sieci wodociągowej.

Strefowanie sieci wodociągowej polega na wydzieleniu obszarów w celu uzyskania informacji o objętości wody wpływającej w określony obszar. W tym celu niezbędna jest zabudowa na stałe przepływomierzy lub wodomierzy z nadajnikami impulsów i rejestratorami elektronicznymi:

- we wszystkich miejscach podziału rejonów sieci - dla pomiarów ciągłych,
- tylko na jednym, wybranym kierunku zasilania rejonu - dla pomiarów nocnych.

Z punktu widzenia dystrybucji wody istotny jest pomiar objętości wody, która dopływa do określonych obszarów, i poprawny pomiar objętości pobieranej przez odbiorców w danym obszarze [12]. Ciągła kontrola przepływów w poszczególnych obszarach sieci wodociągowej pozwala na zlokalizowanie rejonów o podwyższonych stratach w celu szybkiej likwidacji strat oraz właściwego planowania koniecznych inwestycji i remontów.

Bardzo istotny jest czas pomiędzy zaistnieniem wycieku a jego wykryciem, tzw. czas wykrycia wycieku (CWW). Wpływa on bezpośrednio na całkowitą wielkość straty z pojedynczego wycieku, ponieważ jest ona iloczynem czasu od powstania do likwidacji wycieku i średniej wielkości wypływu. Najczęściej dzięki monitoringowi systemu duże uszkodzenia sieci charakteryzują się krótkim CWW, natomiast małe wycieki mogą być niewykryte przez lata. Szybkie usuwanie wycieków jest dla zakładów wodociągowych opłacalne i daje wymierne efekty ekonomiczne. Usunięcie wycieku każdego metra sześciennego wody to zysk szacunkowo ok. 1,0-1,5 kWh energii potrzebnej do wyprodukowania i transportu wody w systemie dystrybucji [11].

Znaczący wpływ na stopień awaryjności sieci wodociągowej mają warunki ciśnieniowe - nadmierna wartość ciśnienia w stosunku do wymaganego. Dlatego też podstawowym działaniem eksploatatora wodociągu jest kontrola i regulacja ciśnienia, polegająca na obniżeniu wysokości ciśnienia w sieci do minimalnej wartości zapewniającej zaspokojenie potrzeb odbiorców pod względem dostawy wody. Proces prowadzony jest zwykle w oparciu o model hydrauliczny sieci. W sieci wodociągowej wyznaczone są punkty charakterystyczne, które służą do określenia ciśnienia minimalnego i maksymalnego obliczonego w danej strefie pomiarowej.

Podsumowanie i wnioski

Przyczyny awarii przewodów wodociągowych mogą być efektem błędów na etapie projektowania, wykonawstwa, jak również eksploatacji. Najczęściej związane są ze zużywaniem materiałów, wadami materiałowymi, błędami montażowymi lub eksploatacyjnymi, a także, incydentalnie, efektem działania innych czynników, jak np. roboty prowadzone w sąsiedztwie sieci wodociągowych, nadmierne obciążenie komunikacyjne, ruchy sejsmiczne. Często trudno jest jednoznacznie ustalić przyczyny powstawania wycieków. W licznych przypadkach nakładają się one na siebie, jak np. niekorzystne warunki gruntowe i wysokie ciśnienie w sieci. Efektem uszkodzeń sieci wodociągowych są straty, które często stanowią bardzo wysoki procent wody wtłaczanej do sieci. Wystąpienie przecieków wpływa niekorzystnie na kondycję finansową zakładów eksploatujących systemy wodociągowe wodę, stwarza możliwość zanieczyszczenia wody oraz powoduje utratę ciągłości dostawy wody.

W związku z powyższym podstawowym działaniem każdego zakładu eksploatującego systemy dystrybucji wody jest systematyczne sporządzanie bilansu i obliczanie

wskaźników strat. Na podstawie analizy badań krajowych i zagranicznych można stwierdzić, że jednoznaczne określanie ilości wody traconej wody nie jest zagadnieniem prostym. Zaleca się, aby stosowanie klasycznej metody obliczania wskaźnika procentowego uzupełniać o ujednoliconą metodykę proponowaną przez IWA. Pozwala to na uzyskanie pełniejszych informacji o ilości wody traconej bezpowrotnie z sieci. Należy jednak nadmienić, że poważnym utrudnieniem w ocenie strat wody jest często ograniczona i niepewna ilość danych, którą dysponuje zakład, a która jest niezbędna do obliczenia zalecanych wskaźników wskazujących na istnienie wycieków. Zaliczyć do nich należy częsty brak pomiarów ilości wody zużywanej na potrzeby własne wodociągu, trudności w oszacowaniu strat nieuniknionych wynikające z niedokładności inwentaryzacyjnych sieci. Ponadto istotna jest dokładność i jednoczesność w pomiarze poszczególnych składników bilansu, gdyż od tego zależy jego dokładność.

W przypadku niekorzystnego wyniku bilansu zakład musi podjąć działania na rzecz ograniczania wycieków, które najczęściej powinny być prowadzone równocześnie jako organizacyjne, remontowe oraz inwestycyjne. Dla precyzyjnej lokalizacji, szczególnie małych wycieków, konieczne jest łączenie kilku metod i stosowanie różnych urządzeń. Bardzo ważne są pomiary i analiza wielkości ciśnienia oraz przepływu w sieciach. Priorytetem powinno być wyposażenie zakładów w urządzenia umożliwiające wykrywanie wycieków specjalistycznym sprzętem nasłuchowym, jak loggery, geofony, stetofony czy korelatory.

Obecnie uważa się, że większość zakładów wodociągowych, podejmując odpowiednie działania techniczne i organizacyjne, może stosunkowo łatwo obniżyć ilość traconej wody do kilkunastu procent. Potwierdzają to wyniki bilansu sporządzone dla wybranych wodociągów województwa śląskiego [15]. Działania mające na celu bardzo wysokie obniżanie strat są na ogół kosztowne i często nieuzasadnione ekonomicznie. Dlatego utrzymanie strat na poziomie 8-10% można uznać obecnie za zadowalające [20]. Zakłada się w perspektywie osiągnięcie poziomu strat w wysokości 5-6%.

Podziękowania

Pracę wykonano w ramach badań statutowych BS-PB/401/306/11.

Literatura

- [1] Mutikanga H, Sharma S, Vairavamoorthy K. Methods and tools for managing losses in water distribution systems. *J Water Resour Plann Manage.* 2013;139(2):166-174. DOI: 10.1061/(ASCE)WR.1943-5452.0000245.
- [2] Ferrari G, Savic D. Economic performance of DMAs in water distribution systems. *Procedia Eng.* 2015;119:189-195. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.08.874.
- [3] European Environment Agency. Towards efficient use of water resources in Europe. EEA Report 1.2012. DOI: 10.2800/95096.
- [4] Clarke M, Boden P, McDonald A. DEBTOR: debt evaluation, bench-marking and tracking - a water debt management tool to address UK water debt. *Water Environ J.* 2012;26:292-300. DOI: 10.1111/j.1747-6593.2011.00288.x.
- [5] Zambrano JA, Gil-Martinez M, Garcia-Sanz M, Irizar I. Benchmarking of control strategies for ATAD technology: a first approach to the automatic control of sludge treatment systems. *Water Sci Technol.* 2009;60(2):409-417. DOI: 10.2166/wst.2009.338.

- [6] Piechurski FG. Obliczanie i ocena strat wody oraz sposoby ich ograniczenia (2). MI. 2011;2(150):44-45. <http://www.instalator.pl/2011/03/obliczanie-i-ocena-strat-wody-oraz-sposoby-ich-ograniczenia-3-rehabilitacja>.
- [7] Studziński A, Pietrucha-Urbanik K, Kluz W. Analiza strat wody w sieci wodociągowej w Stalowej Woli. JCEEA. 2014;61(1/14):333-342. DOI: 10.7862/rb.2014.23.
- [8] Siwoń Z, Cieżak J, Cieżak W. Praktyczne aspekty badań strat wody w sieciach wodociągowych. Ochr Środ. 2004;4:25-30. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2004/Siwon_4-2004.pdf.
- [9] Hotłoś H. Analiza strat wody w systemach wodociągowych. Ochr Środ. 2003;1:17-24. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2003/Hotlos_1-2003.pdf.
- [10] Hotłoś H. Quantitative assessment of the influence of water pressure on the reliability of water-pipe networks in service. Environ Prot Eng. 2010;36(3):103-112. http://epe.pwr.wroc.pl/2010/hotlos_3-2010.pdf.
- [11] Hotłoś H. Ilościowa ocena wpływu wybranych czynników na parametry i koszty eksploatacji sieci wodociągowych. Monografia 49. Wrocław: Ofic Wyd Politechniki Wrocławskiej; 2007. <http://www.dbc.wroc.pl/Content/4273/Hotlos.pdf>.
- [12] Piechurski FG. Wykorzystanie monitoringu sieci wodociągowej do obniżenia poziomu strat wody. Napędy i Sterowanie. 2013;2:66-71. http://beta.nis.com.pl/userfiles/editor/nauka/22013_n/Piechurski_02-2013.pdf.
- [13] Kępa U, Stępiak L, Stańczyk-Mazanek E. Analiza zużycia wody i zmienność rozbiorów dla obszaru zasilania Kawie Góry na terenie miasta Częstochowy. Rocz Ochr Środ. 2013;15:2546-2562. http://ros.edu.pl/images/roczniki/2013/pp_2013_167.pdf.
- [14] Kwietniewski M. Zastosowanie wskaźników strat wody do oceny efektywności jej dystrybucji w systemach wodociągowych. Ochr Środ. 2013;35(4):9-16. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2013/4-2013/Kwietniewski_4-2013.pdf.
- [15] Ociepa E, Kędzia W. Analiza strat wody w wybranych wodociągach województwa śląskiego. Inż Ochr Środ. 2015;18(3):277-288. https://is.pcz.pl/static/pdf/2015/zeszyt3/2015_nr3_1-OciepaKedzia_p.pdf.
- [16] Rak J, Sypień Ł. Analiza strat wody w wodociągu miasta Jasła. JCEEA. 2013;60(3/13):5-18. DOI: 10.7862/rb.2013.33.
- [17] Rak J, Trojnar D. Analiza i ocena strat wody w wodociągu Łącuta. JCEEA. 2014;61(1/14):245-256. DOI: 10.7862/rb.2014.17.
- [18] Studziński A, Pietrucha-Urbanik K, Mędrala A. Analiza strat wody oraz awaryjności w wybranych systemach zaopatrzenia w wodę. JCEEA. 2014;61(4/14):193-201. DOI: 10.7862/rb.2014.137.
- [19] Piechurski FG. Sposoby zmniejszania strat wody (cz. 2). Ryn Instal. 2011;12:1-4. <http://www.ryninstalacyjny.pl/artukul/id3323,sposoby-zmniejszania-strat-wody-cz-2?print=1>.
- [20] Kwietniewski M. Awaryjność infrastruktury wodociągowej i kanalizacyjnej w Polsce w świetle badań eksploatacyjnych. Materiały XXV Konf Nauk-Techn. Awarie budowlane. Międzyzdroje, 24-27 maja 2011. 2011:127-140. http://www.awarie.zut.edu.pl/files/ab2011/referaty/T1_01-Referaty_plenarne/07-Kwietniewski_M_Awaryjnosc_infrastruktury_wodociagowej_i_kanalizacyjne_j_w_Polsce_w_swietle_badan_eksploatacyjnych.pdf.

WATER LOSS IN DISTRIBUTION SYSTEMS - CAUSES, DETERMINATION, ACTION TO REDUCE

Institute of Environmental Engineering, Faculty of Infrastructure and Environment
Czestochowa University of Technology

Abstract: In the article, on the base of national and international surveys analysis, various methods for water loss determination are described. Methods of their application were analyzed. Current, supplementation of the classical method of the loss percentage calculation with a standardized methodology, proposed by the International Water Association (IWA), is recommended. It was emphasized that a major difficulty in the water loss assessment is often limited and uncertain amount of data required to calculate the recommended rates of loss indicating the status of the distribution system operated. These include the frequent absence of water quantity consumed for own water supply, the difficulty in estimating the inevitable loss of real and apparent losses or deficiencies or inaccuracies in network inventory. Various activities leading to limit losses were indicated. The basis for actions is mainly the implementation of flows and pressures monitoring in water supply networks.

Keywords: water balance, water losses, monitoring of water supply

