

Izabela PIETKUN-GREBER¹, Adrian MOŚCICKI² i Maria SOZAŃSKA²

DEGRADACJA WODOROWA NIESTOPOWEJ STALI JAKOŚCIOWEJ DC01

HYDROGEN DEGRADATION UNALLOYED DC01 STEEL

Abstrakt: Celem prowadzonych badań była ocena podatności stali DC01 na niszczenie wodorowe. Badania odporności stali DC01 na niszczące działanie wodoru zrealizowano w oparciu o próbę statycznego rozciągania (*słow strain*) próbek w powietrzu oraz po polaryzacji katodowej. Wodorowanie stali zrealizowano w wodnym roztworze 0,1N kwasu siarkowego(VI) z dodatkiem 2 mg/dm³ tlenku arsenu(III) jako promotora wnikania wodoru przy gęstości prądu 10 i 20 mA/cm² w czasie od 3 do 24 godzin. Zawartość wodoru w stali przed oraz po procesie elektrolitycznego nawodorowania oznaczono przy użyciu analizatora LECO ONH836. Przedmiotem szczegółowej analizy były wyniki badań mechanicznych, natomiast ich uzupełnieniem ocena morfologii przełomów, w szczególności ocenie poddano zmiany charakteru pękania stali w obecności wodoru. Przełomy próbek po próbie rozciągania obserwowano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi S-3400N. Wykazano, że wraz ze zwiększaniem się stężenia wodoru w stali (ilość wodoru zależy od parametrów nawodorowania - czasu i gęstości prądu) znacznie obniżają się właściwości plastyczne (wydłużenie i przewężenie), a nieznacznie zmieniają się właściwości wytrzymałościowe (wytrzymałość na rozciąganie, granica plastyczności).

Słowa kluczowe: wodór, polaryzacja katodowa, niszczenie wodorowe, niestopowa stal jakościowa

Wstęp

Podczas kontaktu materiału konstrukcyjnego z wodorem występuje zjawisko niszczenia wodorowego. Awarie i uszkodzenia występujące w relatywnie niewielkich odstępach czasu spowodowane przez wodór generują ogromne straty w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w przemyśle chemicznym, petrochemicznym, stoczniowym energetyce jądrowej podczas wydobywania gazu, oraz w procesie przeróbki ropy naftowej. Wnikanie wodoru do materiału konstrukcyjnego zachodzi na etapie jego wytwarzania, a także podczas eksploatacji w środowisku korozyjnym. Proces niszczenia wodorowego stopów żelaza przyczynia się do pogorszenia ich właściwości mechanicznych, elektrochemicznych i magnetycznych, ale także właściwości użytkowych wykonanych z nich konstrukcji [1-3]. Degradacja właściwości mechanicznych stali pod wpływem wodoru objawia się przede wszystkim zmniejszeniem ich właściwości plastycznych, tj. przewężenia i wydłużenia [4-7]. Proces niszczenia wodorowego stali, będący przyczyną pogorszenia ich właściwości użytkowych, uzależniony jest od wielu czynników, m.in. składu chemicznego i mikrostruktury stali, panującego w niej stanu naprężenia i odkształcenia, rodzaju i czasu działania otaczającego środowiska [8-10]. W rzeczywistych warunkach niszczenie wodorowe jest procesem powolnym, dlatego wyniki prowadzonych badań laboratoryjnych stanowią cenne informacje o zachowaniu się danego materiału pod wpływem wodoru. Prowadzone badania niszczenia wodorowego (badania mechaniczne, testy korozyjne, ocena

¹ Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, Uniwersytet Opolski, ul. R. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole, tel. 77 401 66 97, email: ipietkun@uni.opole.pl

² Instytut Nauki o Materiałach, Politechnika Śląska, ul. Z. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice, tel. 32 603 43 72, 32 603 44 30, email: adrian.moscicki@polsl.pl, Maria.Sozanska@polsl.pl

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

mikrostruktury i przelomów, itp) różnych materiałów konstrukcyjnych w znacznym stopniu przyczyniają się do poprawy efektywności procesu ich doboru podczas projektowania.

Celem przeprowadzonych badań była ocena wpływu zawartości wodoru na zmianę właściwości mechanicznych niestopowej stali jakościowej DC01 oraz wykorzystanie tego procesu do określenia jej przydatności eksploatacyjnej w środowisku zawierającym wodór.

Badany materiał i metodyka badań

Do badań zastosowano stal z gatunku DC01 w formie blachy zimnowalcowanej o grubości 2,0 mm. Analizę składu chemicznego wykonano na spektrometrze optycznym. W tabeli 1 przedstawiono wymagania zawartości pierwiastków dla stali gatunku DC01 wg PN-EN 10152 [11] oraz średnie zawartości pierwiastków kontrolnej analizy chemicznej stali DC01 poddanej badaniom w tej pracy.

Tabela 1

Skład chemiczny badanej stali DC01 [% mas.]

Table 1

The chemical composition of the tested DC01 steel [wt. %]

Gatunek stali	Skład chemiczny [% mas.]								
	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Fe
PN-EN 10152	0,12	0,60	-	0,045	0,045	-	-	-	Bal.
Analiza kontrolna	0,04	0,29	0,02	0,009	0,004	0,05	0,02	0,03	Bal.

W celu oceny mikrostruktury stali DC01 przeprowadzono badania z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi S-3400N. Ocenę mikrostruktury materiału dokonano na zglądach metalograficznych, trawionych 3% Nitałem.

W celu oceny podatności badanej stali na niszczenie wodorowe zastosowano próbę statycznego rozciągania, stosując próbki o wymiarach $50 \times 12 \times 1,5$ zgodnie z PN-EN ISO 6892-1 [12]. Prędkość rozciągania próbek wynosiła $0,00003 \text{ s}^{-1}$. Próby przeprowadzono w powietrzu oraz po elektrolitycznym wodorowaniu. Proces elektrolitycznego wodorowania próbek przeprowadzono w wodnym roztworze 0,1N kwasu siarkowego(VI) z dodatkiem 2 mg/dm^3 tlenku arsenu(III) jako promotora wnikania wodoru. Wodny roztwór kwasu siarkowego wybrano ze względu na możliwość uzyskania wysokiego stopnia nawodorowania próbek. Stosowano gęstości prądu 10 i 20 mA/cm^2 w czasie od 3 do 24 godzin. Po zakończeniu procesu wodorowania próbki wyjmowano z naczynia do elektrolitycznego wodorowania, osuszano bibułą, a następnie umieszczano w maszynie wytrzymałościowej. Pomiar przeprowadzano w temperaturze 21-23°C. Dla wszystkich parametrów wykonano po 3 próby.

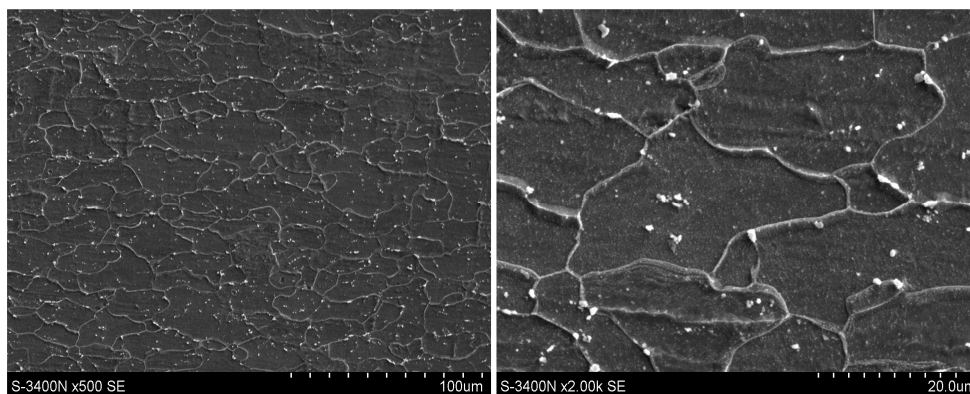
Ilość wodoru w badanej stali przed i po procesie katodowej polaryzacji oznaczano z użyciem analizatora LECO ONH836. Oznaczenie wodoru odbywało się z wykorzystaniem metody topienia w atmosferze gazu obojętnego. Pomiar zawartości wodoru w stali przeprowadzono na trzech próbkach w stanie dostawy oraz po nasyceniu ich wodorem. W celu ograniczenia ryzyka desorpcji wodoru ze stopu do czasu analizy jego stężenia w materiale próbki przetrzymywano w ciekłym azocie.

Celem badań fraktograficznych próbek po przeprowadzonej próbie statycznego rozciągania była ocena charakteru pęknięcia, w szczególności oceniany był wpływ wodoru

na zmianę charakteru pękania. Badania fraktograficzne wykonano na skaningowym mikroskopie elektronowym Hitachi S-3400N.

Wyniki badań i ich omówienie

Przeprowadzone badania metalograficzne wykazały, że mikrostruktura analizowanej stali DC01 składa się z ziarn ferrytu oraz węglików występujących zarówno na granicach ziarn ferrytu, jak i w ich wnętrzu (rys. 1).



Rys. 1. Mikrostruktura stali DC01

Fig. 1. Microstructure of the DC01 steel

Zawartość wodoru w badanej stali DC01

Tabela 2

The hydrogen content in the tested DC01 steel

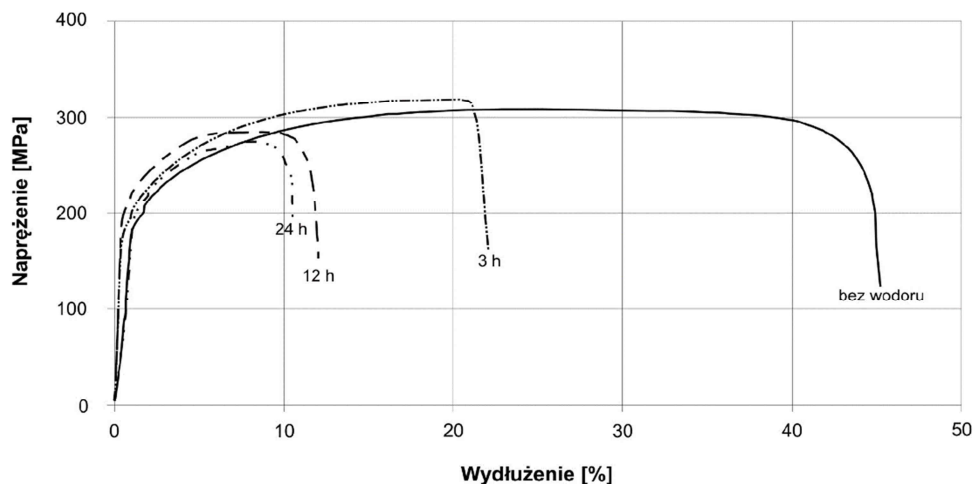
Table 2

Parametry wodorowania	Stężenie wodoru [ppm]	
	średnia	±SD*
bez nawodorowania	1,26	0,24
10 mA/cm ² przez 3 h	13,00	0,15
10 mA/cm ² przez 12 h	17,30	0,61
10 mA/cm ² przez 24 h	18,07	1,25
20 mA/cm ² przez 3 h	18,87	0,35
20 mA/cm ² przez 12 h	19,63	1,37
20 mA/cm ² przez 24 h	22,37	2,15

* - odchylenie standardowe

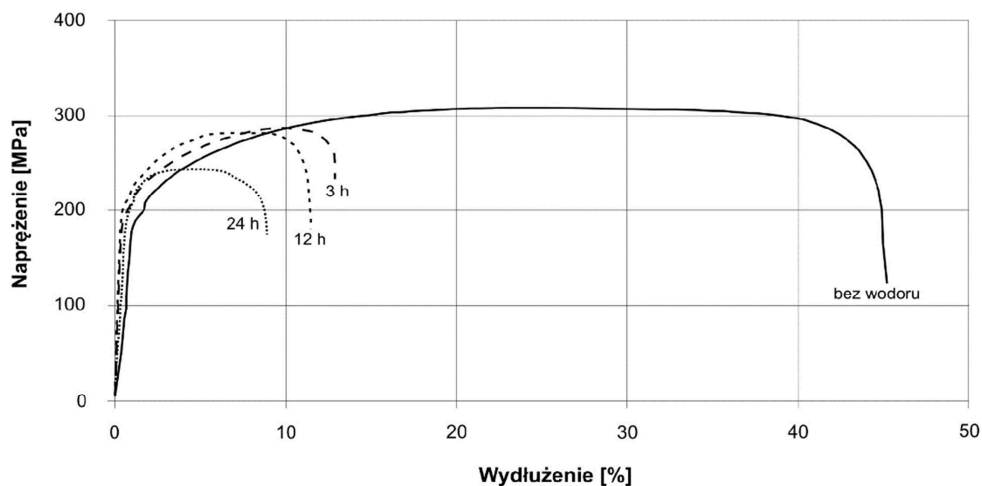
Wyznaczona zawartość wodoru w badanej stali w stanie dostawy niepoddanej katodowej polaryzacji wynosiła 1,26 ppm. Wraz ze wzrostem gęstości prądu katodowej polaryzacji oraz czasu jej trwania stężenie zasorbowanego wodoru ulegało zwiększeniu (tab. 2). Podczas polaryzacji katodowej trwającej 3 godziny przy gęstości prądu 10 i 20 mA/cm² stężenie wodoru uległo zwiększeniu odpowiednio do 13,00 i 18,87 ppm. Wydłużenie czasu katodowej polaryzacji do 12 godzin przy gęstości prądu 10 i 20 mA/cm² spowodowało zwiększenie ilości wodoru w stosunku do próbek nienawodorowanych

odpowiednio o 16,04 i 18,37 ppm. Najwyższą wartość stężenia wodoru, tj. 22,37 ppm, odnotowano w próbkach poddanych polaryzacji katodowej trwającej 24 godziny przy gęstości prądu 20 mA/cm^2 .



Rys. 2. Krzywe rozciągania stali DC01 przed i po nawodorowaniu. Gęstość prądu katodowej polaryzacji 10 mA/cm^2

Fig. 2. Load-elongation diagram for the DC01 steel before and after hydrogenation. Cathodic polarization current density 10 mA/cm^2



Rys. 3. Krzywe rozciągania stali DC01 przed i po nawodorowaniu. Gęstość prądu katodowej polaryzacji 20 mA/cm^2

Fig. 3. Load-elongation diagram for the DC01 steel before and after hydrogenation. Cathodic polarization current density 20 mA/cm^2

Do oceny wpływu wodoru na właściwości mechaniczne badanej stali DC01 przyjęto następujące parametry: wydłużenie ($A_{50\text{mm}}$), przewężenie (Z), wytrzymałość na rozciąganie (R_m) oraz umowną granicę plastyczności ($R_{p0,2}$). Krzywe rozciągania próbek stali DC01 przed i po nawodorowaniu przy różnych parametrach wodorowania zaprezentowano na rysunkach 2 i 3. Właściwości wytrzymałościowe i plastyczne określane w próbie statycznego rozciągania przedstawiono w tabeli 3.

Na podstawie uzyskanych wyników eksperymentalnych (tab. 3) wyznaczono stopień niszczenia wodorowego stali w oparciu o tzw. indeks kruchości wodorowej (*hydrogen embrittlement index HEI*) [13, 14]:

$$HEI = \left| \frac{X_H - X_{\text{pow}}}{X_{\text{pow}}} \right| \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: X_H - wartość przyjętego parametru w obecności wodoru, X_{pow} - wartość przyjętego parametru bez wodoru.

Tabela 3

Wartości średnie wyników próby rozciągania badanej stali DC01 przed i po nawodorowaniu

Table 3

Average values of tensile steel DC01 tested before and after hydrogenation

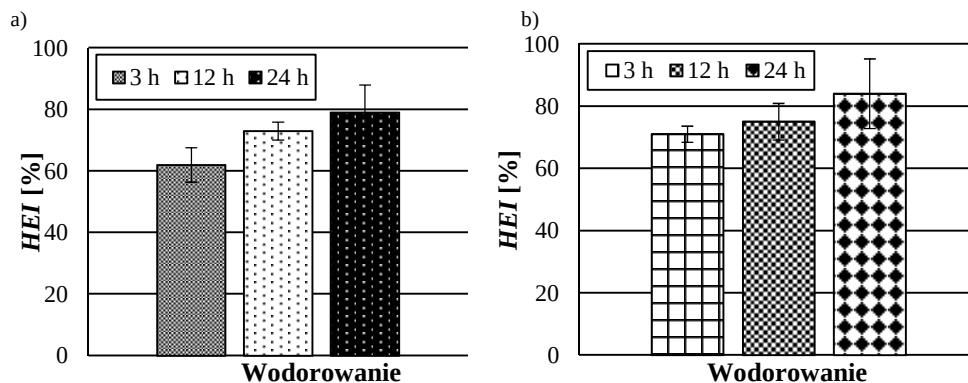
Parametry wodorowania	Właściwości mechaniczne							
	$R_{p0,2}$		R_m		$A_{50\text{ mm}}$		Z	
	średnia	±SD*	średnia	±SD	średnia	±SD	średnia	±SD
	[MPa]				[%]			
bez nawodorowania	194	4	309	5	45,5	2,8	72,1	2,8
10 mA/cm ² przez 3 h	185	5	320	6	22,3	3,1	27,4	2,5
10 mA/cm ² przez 12 h	201	2	282	3	12,2	1,5	19,6	1,2
10 mA/cm ² przez 24 h	209	3	272	5	10,5	1,2	15,3	2,4
20 mA/cm ² przez 3 h	193	4	288	6	12,8	1,9	21,2	2,1
20 mA/cm ² przez 12 h	204	3	280	4	11,6	1,4	17,8	1,5
20 mA/cm ² przez 24 h	200	4	242	7	8,6	1,5	11,2	1,6

*- odchylenie standardowe

Indeks kruchości wodorowej wyznaczono w oparciu o zmianę przewężenia procentowego na próbkach poddanych i niepoddanych elektrolitycznemu wodorowaniu (rys. 4).

Z analizy danych zawartych w tabeli 3 wynika, że ilość wodoru zaabsorbowanego przez stal DC01 podczas prowadzonej katodowej polaryzacji wpływa na zmianę jej właściwości mechanicznych, tj. wytrzymałościowych i plastycznych. Granica plastyczności ($R_{p0,2}$) badanej stali uległa nieznacznemu zwiększeniu pod wpływem zwiększonej zawartości wodoru w stali z poziomu 194 do 209 MPa w przypadku polaryzacji katodowej trwającej 24 godziny, przy gęstości prądu katodowego 10 mA/cm². Wytrzymałość na rozciąganie stali (R_m) uległa zmniejszeniu z 309 (bez oddziaływania wodoru) do 242 MPa przy zawartości wodoru 22,30 ppm (tab. 3). Analiza krzywych rozciągania (rys. 2 i 3) stali wykazała, iż po nawodorowaniu zmniejszyło się jej wydłużenie ($A_{50\text{mm}}$). Po 3-godzinnej polaryzacji katodowej, przy gęstości prądu 10 mA/cm² wydłużenie stali uległo około 2-krotnemu zmniejszeniu (z 45,5 do 22,3%), a ponad 4-krotnemu po wydłużeniu czasu

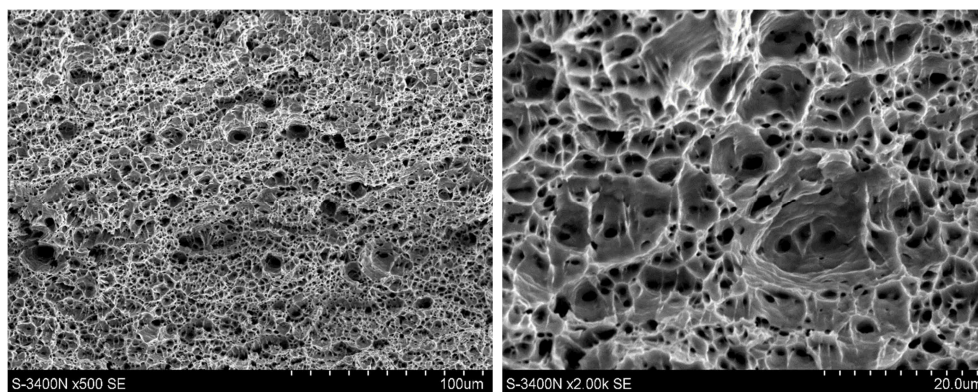
polaryzacji do 24 godzin. Przewężenie (Z) stali zmniejszyło się około 3-krotnie przy zawartości wodoru 17,30 ppm i 6,5-krotnie przy zawartości wodoru 22,30 ppm. Indeks kruchości wodorowej HEI zwiększał się wraz ze wzrostem gęstości prądu polaryzacji oraz czasu jej trwania (rys. 4) do wartości 84% odnotowanej dla próbki poddanej nawodowaniu przez 24 godziny przy gęstości prądu katodowej polaryzacji 20 mA/cm² (rys. 4b).



Rys. 4. Wartości indeksu kruchości wodorowej HEI stali DC01: a) 10 mA/cm², b) 20 mA/cm²

Fig. 4. Index values of hydrogen embrittlement HEI steel of DC01: a) 10 mA/cm², b) 20 mA/cm²

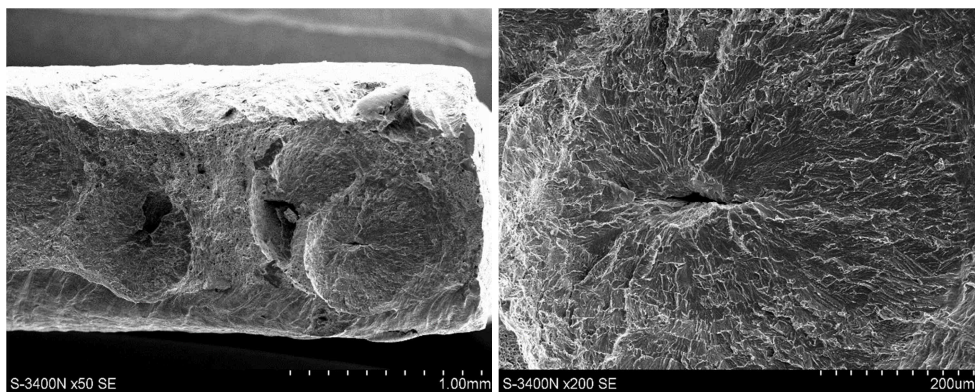
Przeprowadzone badania fraktograficzne ujawniły, iż przełomy próbek badanej stali DC01 niepoddane oddziaływaniu wodoru miały charakter ciągliwy (rys. 5). Pękanie występowało w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku maksymalnych naprężeń rozciągających z tworzeniem szyjki. Powierzchnia przełomów charakteryzowała się znacznymi nierównościami.



Rys. 5. Widok powierzchni przełomu próbki ze stali DC01 nienawodowanej i rozciąganej

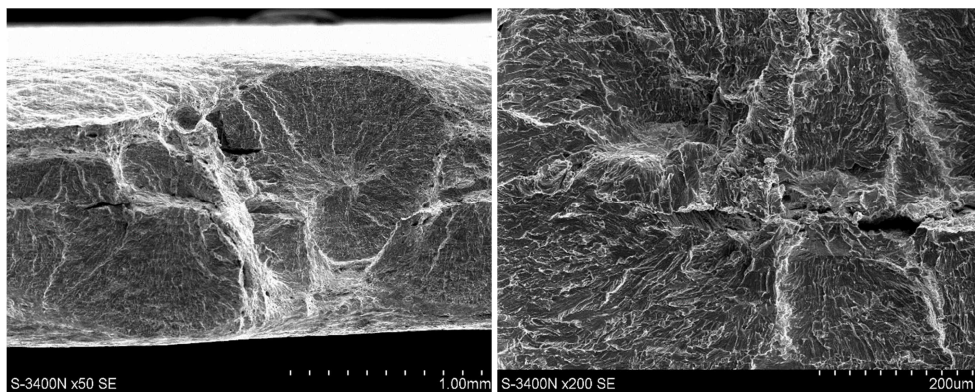
Fig. 5. View of the fracture surfaces of samples of steel DC01 unhydrogenated and stretched

Dla próbek stali nawodorowanych, a następnie poddanych próbie statycznego rozciągania zaobserwowano zmiany w morfologii przełomów. W próbkach po nawodorowaniu wystąpił spadek przewężenia oraz brak tworzenia szyjki w miejscu pęknięcia.



Rys. 6. Widok powierzchni przełomu próbki z „rybimi oczami” ze stali DC01 nawodorowanej i rozciąganej. Warunki katodowej polaryzacji: 10 mA/cm², czas 3 godziny

Fig. 6. View of the fracture surfaces of samples with “fishes eyes” of steel DC01 hydrogenated and stretched. Terms of cathodic polarization: 10 mA/cm², time 3 hours

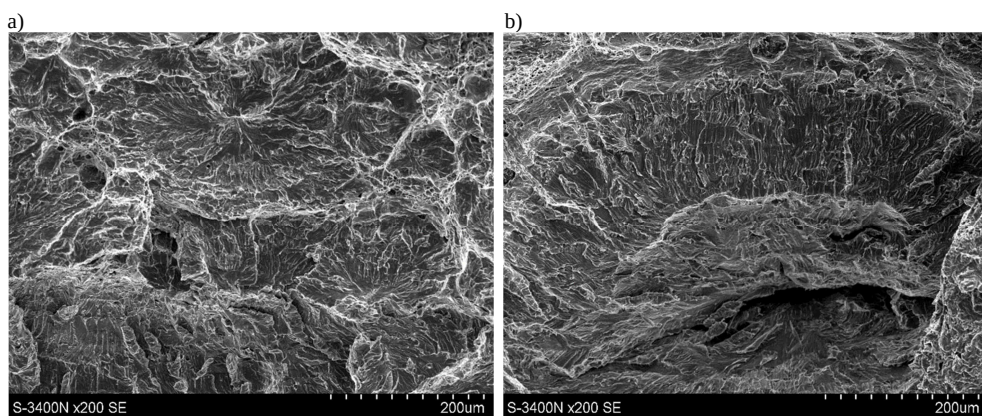


Rys. 7. Widok powierzchni przełomu z „rybimi oczami” próbki ze stali DC01 nawodorowanej i rozciąganej. Warunki katodowej polaryzacji: 10 mA/cm², czas 12 godzin

Fig. 7. View of the fracture surfaces with “fishes eyes” of samples of steel DC01 hydrogenated and stretched. Terms of cathodic polarization: 10 mA/cm², time 12 hours

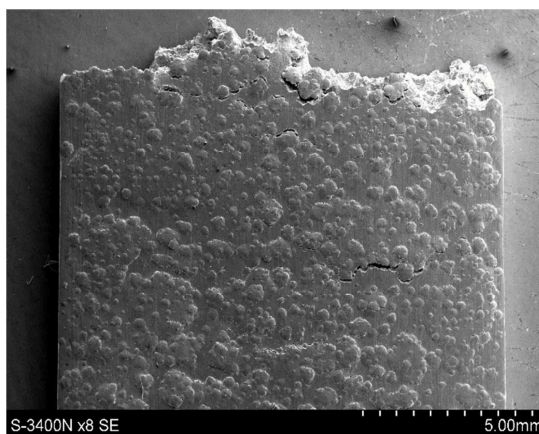
Analiza fraktograficzna powierzchni przełomów próbek stali DC01 po nawodorowaniu wykazała zmianę charakteru pęknięcia. Próbki stali przed nawodorowaniem posiadały makroskopowo przełom ciągliwy (rys. 5), a po nawodorowaniu przełom kruchy. Na powierzchniach przełomów próbek stali DC01 po nawodorowaniu i rozciąganiu obserwowano owalne obszary pęknięcia transkryystalicznego quasi-lupliwego określane

jako „rybie oczy” (rys. 6-8). Katodowa polaryzacja przy gęstości prądu 10 mA/cm^2 przez 12 godzin (stężenie wodoru 18,07 ppm) spowodowała wzrost ilości zmian w mikrostrukturze wywołanych wodorem. Indeks kruchości wodorowej *HEI* zwiększył się do 73%. Zwiększenie gęstości prądu katodowego do wartości 20 mA/cm^2 oraz wydłużenie czasu polaryzacji do 24 godzin spowodowało wzrost zawartości wodoru w stali do poziomu 22,3 ppm. Na powierzchniach bocznych próbek obserwowano liczne pęcherze (rys. 9), co przyczyniło się do zwiększenia ilości pęknięć i rozwarstwień (rys. 10). Potwierdza to zwiększona wartości indeksu kruchości wodorowej *HEI* do wartości 84%.



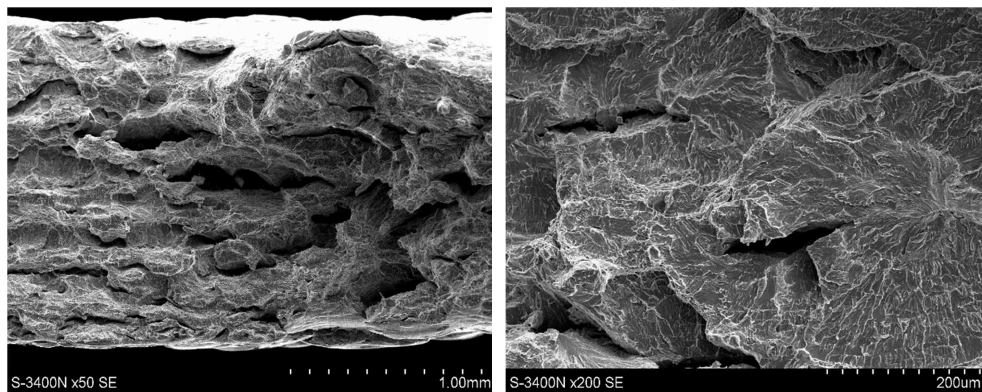
Rys. 8. Widok powierzchni przełomu próbki ze stali DC01 nawodorowanej i rozciąganej. Gęstość prądu 20 mA/cm^2 : a) 12 godzin, b) 24 godziny

Fig. 8. View of the fracture surfaces of samples of steel DC01 hydrogenated and stretched. Terms of cathodic polarization 20 mA/cm^2 : a) 12 hours, b) 24 hours



Rys. 9. Widok powierzchni bocznej próbek ze stali DC01 nawodorowanej i rozciąganej. Warunki katodowej polaryzacji: 20 mA/cm^2 , czas 24 godziny

Fig. 9. View of the back side surfaces of samples of steel DC01 hydrogenated and stretched. Terms of cathodic polarization: 20 mA/cm^2 , time 24 hours



Rys. 10. Widok powierzchni przełomu próbki ze stali DC01 nawodorowanej i rozciąganej. Warunki katodowej polaryzacji: 20 mA/cm², czas 24 godziny

Fig. 10. View of the fracture surfaces of samples of steel DC01 hydrogenated and stretched. Terms of cathodic polarization: 20 mA/cm², time 24 hours

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że na ilość absorbowanego wodoru przez stal DC01 mają wpływ warunki prowadzonej katodowej polaryzacji. Stężenie wodoru w stali ulega zwiększeniu wraz z wydłużeniem czasu katodowej polaryzacji, jak również zwiększeniem wartości gęstości prądu katodowego. Oddziaływanie wodoru w stali DC01 prowadzi do pogorszenia jej właściwości wytrzymałościowych oraz plastycznych, w szczególności do znacznego zmniejszenia wydłużenia (nawet 4-krotnie) i przewężenia (nawet 6,5-krotnie) w próbie statycznego rozciągania. Zmiany właściwości mechanicznych znalazły również swoje odzwierciedlenie w morfologii uzyskanych przełomów. Powierzchnie pękania próbek rozciąganych w powietrzu miały charakter ciągły, natomiast po oddziaływaniu wodoru ich charakter uległ zmianie na kruchy transkrystaliczny. Obserwowano owalne obszary pękania transkrystalicznego quasi-lupliwego, określane jako „rybie oczy”, typu przełomu charakterystycznego w obecności wodoru w stali [14].

Literatura

- [1] Jasiński A. Niszczenie wodorowe rur parownika. *Energetyka*. 2012;2:103-107. <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.baztech-article-BPS3-0022-0118>.
- [2] Sozańska M, Sojka J, Beťáková P, Dagbert C, Hyspecká L, Galland J, et al. Examination of hydrogen interaction in carbon steel by means of quantitative microstructure and fracture descriptions. *Materials Characteris.* 2001;2(3):239-243. DOI: 10.1016/j.mspro.2015.04.166.
- [3] Michalska J, Chmiela B, Łabanowski J, Simka W. Hydrogen damage in superaustenitic 904L stainless steel. *J Materials Eng Perfor.* 2014;23(8):2760-2765. DOI: 10.1007/s11665-014-i1044-2.
- [4] Ronevich JA, Kim SK, Speer JG, Matlock DK. Hydrogen effects on cathodically charged twinning-induced plasticity steel. *Scripta Materialia*. 2012;66:956-959. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2011.12.012.
- [5] Capelle J, Dmytrakh I, Pluinage G. Comparative assessment of electrochemical hydrogen absorption by pipeline steels with different strength. *Corrosion Sci.* 2010;52:155-1559. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.02.011.
- [6] Cwiek J. Hydrogen degradation of high-strength steels. *J Achiev Materials and Manufact Eng.* 2009;337(2):193-212. http://www.journalamme.org/papers_vol37_2/3722.pdf.

- [7] Zakroczyński T, Głowacka A, Światnicki W. Effect of hydrogen concentration on the embrittlement of a duplex stainless steel. *Corrosion Sci.* 2005;47:1403-1414. DOI: 10.1016/j.corsci.2004.07.036.
- [8] Dong CF, Liu ZY, Li XG, Cheng YF. Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking. *Int J Hydrogen Energy.* 2009;34:9879-9884. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.09.090.
- [9] Oriani RA, Hirth JP, Smialowski M, editors. *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys*. New Jersey, USA: Noyes Publications, Park Ridge; 1985.
- [10] Kłyk-Spyra K, Sozańska M. Quantitative fractography of 2205 duplex stainless steel after a sulfide stress cracking test. *Materials Characteris.* 2006;56:384-388. <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsid=17939077>.
- [11] PN-EN 10152 Wyroby płaskie walcowane na zimno ocynkowane elektrolitycznie do obróbki plastycznej na zimno. Warunki techniczne dostawy. <http://sklep.pkn.pl/pn-en-10152-2011p.html>.
- [12] PN-EN ISO 6892-1 Metale Próba rozciągania. Część 1: Metoda badania w temperaturze pokojowej. <http://sklep.pkn.pl/pn-en-iso-6892-1-2010p.html>.
- [13] Tkachov V. Hydrogen in metals, problems of hydrogen degradation on metals. *Material Sci.* 2000;36(4):481-488. DOI: 10.1023/A:1011385317508.
- [14] Sozańska M. Niszczenie wodorowe typu „rybie oczy” wybranych stali dla energetyki. Gliwice: Wyd Politechniki Śląskiej; 2006. http://delibra.bg.polsl.pl/Content/10170/Sozanska_Maria_calosc.pdf.

HYDROGEN DEGRADATION UNALLOYED DC01 STEEL

¹ An Independent Department of Process Engineering, University of Opole

² Institute of Materials Science, Faculty of Materials Engineering and Metallurgy, Silesian University of Technology, Katowice

Abstract: The aim of the study was to evaluate the susceptibility of steel DC01 for hydrogen degradation. The tests of the resistance of steel DC01 on the devastating effects of hydrogen was carried out based on a static stretching test (*slow strain*) of the samples in the air and after cathodic polarization. Steel hydrogenation was carried out in 0.1 N aqueous sulfuric(VI) acid supplemented with 2 mg/dm³ of arsenic(III) oxide as a promoter of hydrogen entry at a current density of 10 and 20 mA/cm² for a period of 3 to 24 hours. The hydrogen content in the steel before and after the electrolytic hydrogenation process was determined using a LECO analyzer ONH836. The subject of detailed analysis were the results of mechanical tests. The mechanical tests were supplemented with the assessment of the morphology of breakthroughs, in particular were assessed the changes in the nature of steel cracking in the presence of hydrogen. Samples breakthroughs after the tensile test were observed using a scanning electron microscope Hitachi S-3400N. It has been shown that with increasing hydrogen concentration in the steel (the amount of hydrogen depends on the parameters of hydrogenation - time and current density) the plastic properties are being significantly reduced (elongation and constriction), and the strength properties (tensile strength, yield strength) are being slightly changed.

Keywords: hydrogen, cathodic polarization, hydrogen degradation, low alloy steel

Izabela PŁONKA¹, Barbara PIECZYKOLAN¹ i Łucja FUKAS-PŁONKA²

WYKORZYSTANIE WÓD POPLUCZNYCH W OCZYSZCZANIU ODCIEKÓW Z PRASY FILTRACYJNEJ

THE USE OF BACKWASH WATER IN THE PURIFICATION OF LEACHATE FROM THE FILTER PRESS

Abstrakt: W komunalnej oczyszczalni ścieków w technologii przeróbki osadów zazwyczaj stosowany jest proces odwadniania mechanicznego. W procesie tym oprócz odwodnionego osadu powstają tzw. odcieki. Odcieki charakteryzują się dużym ładunkiem zanieczyszczeń, w tym dużym stężeniem fosforu. W przypadku zawracania do ciągu oczyszczania ścieków stanowią one dodatkowe obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń. Z tego względu powinny być wcześniej podczyszczane w bocznym ciągu oczyszczania. Z kolei wody popłuczne pochodzące ze stacji uzdatniania wód podziemnych zawierają duże stężenie jonów żelaza. Wymieszanie wód popłucznych z odciekami może okazać się korzystnym rozwiązaniem. W związku z tym podjęto badania wykorzystania wód popłucznych do oczyszczania odcieków. Wprowadzone sole żelaza(III) do odcieków ulegają hydrolizie, tworząc hydroksykompleksy. W takiej postaci hydroksykompleksy związków żelaza w odciekach mogą prowadzić do sorpcji zanieczyszczeń, powstawania kompleksów soli żelaza oraz współstrącania i strącania osadów. Celem badań było określenie wpływu wód popłucznych na jakość odcieków pochodzących z odwadniania osadów ściekowych z komunalnej oczyszczalni ścieków. Proces koagulacji odcieków z wodami popłuczными prowadzono w temperaturze 6 i 20°C. Odcieki z wodami popłuczными mieszano w taki sposób, aby uzyskać stosunek Fe/P, wynoszący 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0. Przeprowadzone badania wykazały, że po procesie w odciekach uzyskano obniżenie zarówno stężenia fosforu, jak i zawartości ChZT, odpowiednio do poziomu 4,5-20,7 mg/dm³ w temperaturze 6°C i 4,5-8,4 mg/dm³ w temperaturze 20°C oraz 79-180 mg/dm³ w temperaturze 6°C i 72-140 mg/dm³ w temperaturze 20°C.

Słowa kluczowe: wykorzystanie wód popłucznych, komunalne osady ściekowe, oczyszczanie odcieków z procesu odwadniania osadów

Wprowadzenie

W wyniku fizycznych i biologicznych procesów oczyszczania ścieków w komunalnej oczyszczalni ścieków powstają osady ściekowe. Osady te wymagają zastosowania procesów pozwalających na zmniejszenie ich objętości. W tym celu stosowane są procesy zagęszczania i odwadniania. Obecnie w większości oczyszczalni ścieków do odwadniania osadów wykorzystywane są urządzenia mechaniczne, takie jak wirówki, prasy taśmowe czy prasy komorowe. W procesie odwadniania uzyskuje się odwodniony osad oraz tzw. odcieki. Odcieki charakteryzują się dużym ładunkiem zanieczyszczeń, w tym dużym stężeniem fosforu. W przypadku zawracania odcieków do ciągu oczyszczania ścieków stanowią one dodatkowe obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń. Z tego względu powinny być wcześniej podczyszczane w bocznym ciągu oczyszczania. Jest to związane z kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi.

Jedną z metod usuwania fosforu jest chemiczne strącanie, polegające na dodaniu koagulantu. W procesie strącania rozpuszczone fosforany ulegają przemianom do postaci

¹ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 16 98, fax 32 237 10 47, email: izabela.plonka@polsl.pl, rie4@polsl.pl

² Biuro Ekspertyz i Projektów, ul. Krokusów 9, 41-700 Ruda Śląska

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

trudno rozpuszczalnej zawiesiny. Strącanie chemiczne przebiega w czterech fazach: strącanie właściwe, koagulacja, flokulacja i separacja zawiesiny. Do najczęściej stosowanych koagulantów należą między innymi siarczany żelazawy i żelazowy oraz chlorek żelazowy. Jednak jest to kosztowny proces [1, 2].

Woda poziemna pobierana do uzdatniania zawiera duże stężenie jonów żelaza oraz manganu, które w procesie uzdatniania są utleniane i wytrącane w postaci wodorotlenków, a następnie usuwane w filtrach. Filtry są okresowo płukane i podczas tego zabiegu powstają wody popłuczne, które zawierają głównie te wodorotlenki. Popłuczyny poddawane są sedymentacji w odstojnikach. W wyniku tego powstają osady, które stanowią odpad i wymagają unieszkodliwienia. W Niemczech w procesach produkcji wody do picia powstaje około 40 000 Mg/rok suchej masy tego typu osadów. Z kolei w Holandii powstaje około 12 500 Mg/rok, z czego można odzyskać około 5000 Mg żelaza, które mogłoby być wykorzystane jako koagulant [3-5].

W związku z tym wymieszanie wód popłucznych z odciekami może okazać się korzystnym rozwiązaniem i dlatego podjęto badania wykorzystania wód popłucznych pochodzących z uzdatniania wody podziemnej do oczyszczania odcieków z prasy filtracyjnej. Wprowadzone wraz z popłuczynami sole żelaza(III) do odcieków ulegają hydrolizie, tworząc hydroksykompleksy. W takiej postaci hydrokompleksy związków żelaza w odciekach mogą prowadzić do sorpcji zanieczyszczeń, powstawania kompleksów soli żelaza oraz współstrącania i strącania osadów.

Metodyka i przedmiot badań

Celem badań było określenie wpływu wód popłucznych na jakość odcieków pochodzących z odwadniania osadów ściekowych z komunalnej oczyszczalni ścieków.

Przedmiot badań stanowiły odcieki pochodzące z odwadniania osadów ściekowych z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków. W wyniku procesów oczyszczania ścieków powstają osady ściekowe, które są poddawane stabilizacji w zamkniętych komorach fermentacyjnych, a następnie odwadniane w prasie taśmowej. W procesie odwadniania powstają osad i odcieki. Odcieki charakteryzują się dużym ładunkiem zanieczyszczeń, w tym dużym stężeniem fosforu. Źródłem jonów żelaza były wody popłuczne pochodzące z płukania filtrów służących do uzdatniania wody podziemnej. Stacja uzdatniania wodę pobiera z 26 studni głębinowych podłączonych do wspólnego rurociągu. Są to studnie wiercone o głębokości od 16 do 40 m. Następnie woda ze studni tłoczona jest do 5-komorowego zbiornika. W pierwszej komorze zainstalowane są pompy strumienicowe napowietrzające wodę. Po napowietrzeniu woda wpływa grawitacyjnie do trzech środkowych komór, gdzie ulega dodatkowo kaskadowemu napowietrzaniu i odgazowaniu. Komory te są jednocześnie zbiornikami czerpalnymi dla czterech pomp II^o, które tłoczą napowietrzoną wodę do budynku filtrów. W budynku tym znajduje się 10 filtrów ciśnieniowych pośpiesznych, podzielonych na dwie sekcje. Pierwszą sekcję stanowią filtry odżelaziające, na których zachodzi proces usuwania żelaza. Skuteczność usuwania żelaza wynosi ponad 95%. Druga sekcja to filtry odmanganiające, na których usuwany jest mangan do ilości śladowych (poniżej 0,05 mg/dm³) oraz pozostałe żelazo (poniżej 0,02 mg/dm³). Uzdatniona woda gromadzona jest w trzech zbiornikach retencyjnych, które wyrównują niedobory godzinowych rozbiórów wody przez odbiorców.

Ostatnim etapem technologii uzdatniania jest dezynfekcja wody za pomocą promieniowania ultrafioletowego. W celu zapewnienia odpowiednich efektów uzdatniania wody występujące w ciągu technologicznym filtry wymagają okresowego płukania. W wyniku płukania powstają wody popłuczne zawierające duże ilości żelaza i manganu, które kierowane są do odstożników wód popłucznych.

W celu oczyszczenia odcieków przeprowadzono badania ich koagulacji wodami popłuczными. Zmieszano odcieki z wodami popłuczными w takich proporcjach, aby zachować stosunek masowy Fe/P wynoszący 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 oraz 3,0. Próby poddano mieszanii z prędkością 35 obrotów/minutę przez 20 minut, a następnie sedimentacji trwającej pół godziny. W celu określenia wpływu temperatury na efektywność koagulacji proces był prowadzony w temperaturze 6 i 20°C.

Zakres badań obejmował oznaczenia stężenia manganu i żelaza w wodach popłucznych, zawartości zawiesiny ogólnej i wartości wskaźnika ChZT w wodach popłucznych i odciekach oraz stężenia fosforu w odciekach. Oznaczenia ChZT i stężenia fosforu wykonano na spektrofotometrze metodą testów kuwetowych firmy MERCK. Zawiesinę ogólną oznaczono metodą wagową, mangan metodą kolorymetryczną z nadsiaczanem, a zawartość żelaza metodą rodankową.

Analizę badawczą po procesie koagulacji przeprowadzono w sklarowanej cieczy nadosadowej po półgodzinnej sedimentacji. W cieczy wykonano oznaczenia stężenia fosforu, ChZT i zawiesiny ogólnej zgodnie z opisaną wcześniej metodyką.

Dyskusja i wyniki badań

Przeprowadzone badania wykazały, że odcieki charakteryzowały się stężeniem fosforu 22,9 mg P/dm³, wartość wskaźnika ChZT wynosiła 258 mg O₂/dm³, a zawartość zawiesiny ogólnej - 0,43 g/dm³. Natomiast w wodach popłucznych zawartość żelaza wynosiła 10 mg Fe/dm³, manganu 6 mg Mn/dm³, wskaźnik ChZT był na poziomie 44 mg O₂/dm³, a zawiesina ogólna - 28,5 g/dm³.

Tabela 1

Zestawienie wyników badań

Table 1

Summary of test results

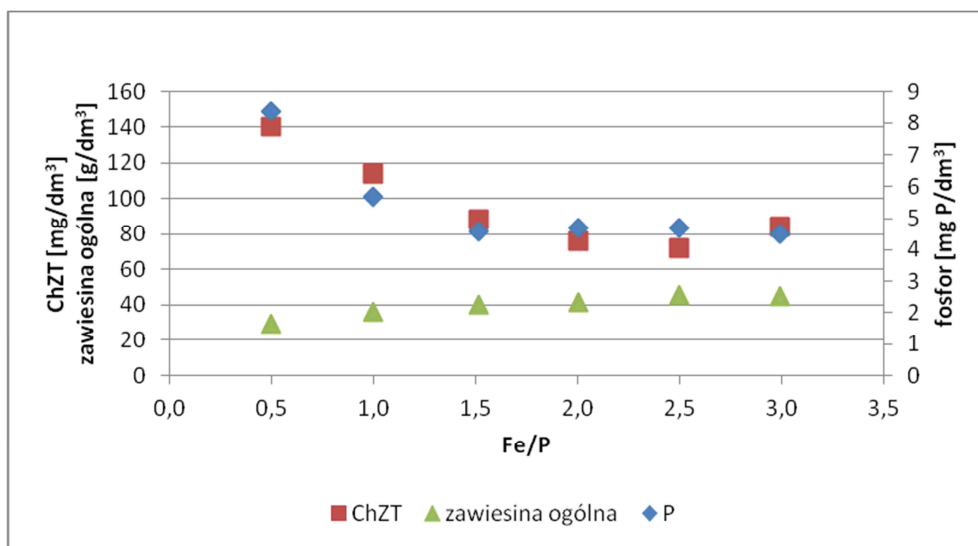
Stosunek masowy Fe/P	Stężenie fosforu		Wartość wskaźnika ChZT		Zawiesina ogólna	
	[mg P/dm ³]		[mg O ₂ /dm ³]		[g/dm ³]	
	temp. 6°C	temp. 20°C	temp. 6°C	temp. 20°C	temp. 6°C	temp. 20°C
0,5	20,7	8,4	180	140	29,3	29,1
1,0	17,5	5,7	164	114	32,4	35,9
1,5	15,3	4,7	146	88	36,1	40,4
2,0	5,1	4,6	88	76	38,5	39,9
2,5	5,1	4,7	79	72	39,9	45,3
3,0	4,5	4,5	79	84	41,7	44,7

Po procesie koagulacji w mieszaninach dokonano analizy, a uzyskane wyniki badań zostały przedstawione w tabeli 1. W wyniku koagulacji w każdym przypadku została obniżona zawartość fosforu, co zostało przedstawione na rysunkach 1 i 2. Najgorsze efekty

otrzymano dla najniższego stosunku Fe/P wynoszącego 0,5, wówczas stężenie fosforu w mieszaninach po procesie wynosiło 20,7 mg P/dm³ w temperaturze 6°C oraz 8,4 mg P/dm³ w temperaturze 20°C. Wraz ze wzrostem udziału jonów żelaza w mieszaninie efektywność procesu oczyszczania odcieków ulegała poprawie. W przypadku mieszanin, w których stosunek Fe/P był równy 3,0, stężenie fosforu zostało obniżone do wartości 4,5 mg P/dm³ zarówno dla procesu prowadzonego w temperaturze 6°C, jak i 20°C. Przy czym, porównując pozostałe wyniki, efektywność koagulacji była wyższa w temperaturze 20°C. Dla mieszanin ze stosunkiem Fe/P wynoszącym 1,5 uzyskano stężenie fosforu 15,3 oraz 4,7 mg P/dm³ odpowiednio dla temperatury procesu 6 oraz 20°C.

Podobną zależność zaobserwowano w przypadku wskaźnika ChZT, jego wartość ulegała obniżeniu wraz ze wzrostem jonów żelaza w mieszaninie poddawanej koagulacji. ChZT ulegało zmianie od 180 do 79 mg O₂/dm³ dla temperatury procesu 6°C oraz od 140 do 72 mg O₂/dm³ dla temperatury procesu 20°C (rys. 1 i 2).

Badania zawiesiny ogólnej w mieszaninach po procesie koagulacji wykazały wzrost jej zawartości. Jest to związane z wytrącaniem fosforu z odcieków i świadczy o prawidłowości procesu koagulacji. Zawartość zawiesiny zmieniała się w zakresie 29,3-41,7 g/dm³ oraz 29,1-44,7 g/dm³ odpowiednio dla procesu przeprowadzonego w temperaturze 6°C oraz w temperaturze 20°C.

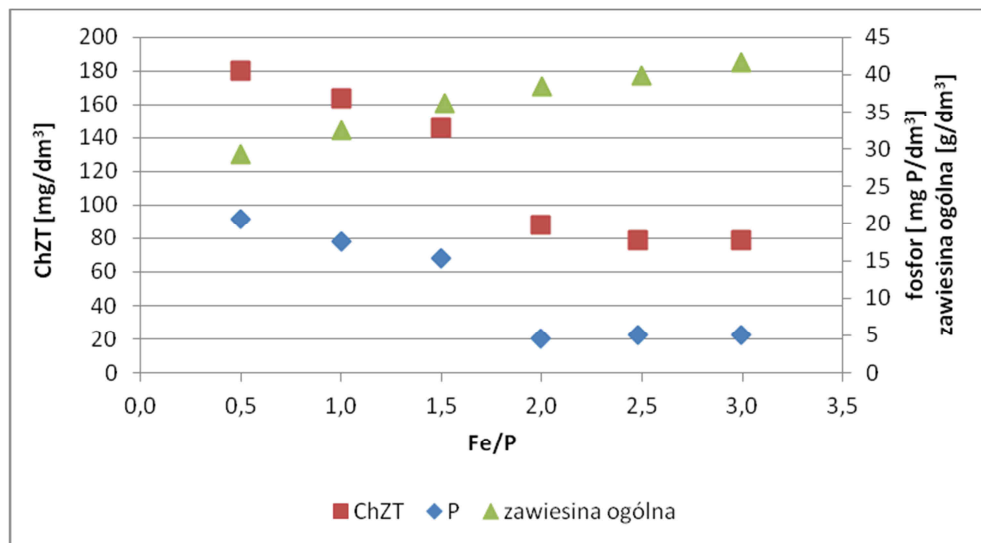


Rys. 1. Zmiany parametrów odcieków po procesie koagulacji w temperaturze 20°C

Fig. 1. Changes of the effluent parameters after coagulation process at a temperature of 20°C

Proces koagulacji odcieków z prasy taśmowej z wykorzystaniem popłuczyn pochodzących z uzdatniania wody podziemnej zależy od ilości wprowadzanych jonów żelaza, czyli stosunku ilości żelaza zawartego w popłuczynach do ilości fosforu zawartego w odciekach. Na przebieg procesu duży wpływ ma również temperatura, co jest niezwykle istotne z punktu eksploatacyjnego z uwagi na zmiany temperatur w ciągu roku. Proces

koagulacji w niskich temperaturach jest nieskuteczny w przypadku stosunku Fe/P w zakresie od 0,5 do 1,5. Jednak zapewnienie odpowiedniej ilości żelaza pozwala na uzyskanie zadowalających efektów w postaci usunięcia zarówno fosforu, jak i związków organicznych określanych wartością wskaźnika ChZT. Na podstawie uzyskanych wyników badań można wywnioskować, że w procesie koagulacji odcieków z wykorzystaniem wód popłucznych, niezależnie od temperatury, zasadne jest zachowanie stosunku Fe/P nie mniejszego niż 2,0.



Rys. 2. Zmiany parametrów odcieków po procesie koagulacji w temperaturze 6°C

Fig. 2. Changes of the effluent parameters after coagulation process at a temperature of 6°C

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania koagulacji odcieków z prasy taśmowej przy użyciu wód popłucznych pochodzących z uzdatniania wody podziemnej wykazały, że jest to metoda skuteczna. Zastosowanie wód popłucznych zawierających jony Fe(III) pozwoliło na obniżenie w odciekach z prasy stężenia fosforu do 4,5 mg P/dm³ przy początkowej wartości 22,9 mg P/dm³, a także wartości wskaźnika ChZT z poziomu 258 do 72 mg O₂/dm³. Ponadto wykorzystanie żelaza zawartego w wodach popłucznych nie wymaga przeprowadzenia obróbki chemicznej. Taki sposób postępowania umożliwia obniżenie kosztów związanych z podczyszczaniem odcieków w bocznym ciągu technologicznym w komunalnej oczyszczalni ścieków. Stanowi to również alternatywę do rozwiązania problemu unieszkodliwiania wód popłucznych, które są produktem ubocznym uzdatniania wody podziemnej, a które również wymagają unieszkodliwienia.

Literatura

- [1] Dymaczewski Z i inni. Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków. Poznań: Wyd. PZITS Oddział Wielkopolski; 2011.

- [2] Bever J, Stein A, Teichmann H. Zaawansowane metody oczyszczania ścieków. Bydgoszcz: Wyd. Projprzem-EKO; 1997.
- [3] Świderska-Bróz M, Kowal AL. Oczyszczanie wody. Warszawa: Wyd. Nauk PWN; 2007.
- [4] Oberacker F, Maier D, Maier M. Arsenic and drinking water, Part 2 - A review of the arsenic elimination processes for drinking water production and sustainable handling options for arsenic containing water works sludges. *Vom Wasser*. 2003;100:9-48. DOI: 10.1002/3527600892.ch2.
- [5] Shalini Ch, Pragnesh ND. Removal of iron for safe drinking water. *Desalination*. 2012;303:1-11. DOI:10.1016/j.jhazmat.2015.03.028.

THE USE OF BACKWASH WATER IN THE PURIFICATION OF LEACHATE FROM THE FILTER PRESS

Faculty of Energy and Environmental Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: Mechanical dewatering process is most typically method of sludge treatment used on municipal sewage treatment plant. In this process leachate are generated besides the dewatered sludge. Leachate has a high pollutant load, including a high concentration of phosphorus. In the case of discharging them to the main line of wastewater treatment, they are additional load of organic and phosphorus compounds. Therefore, they should be previously pre-treating in the side-treatment system. The backwash water from groundwater treatment plants contain a high concentration of iron ions. Mixing backwash water and leachate may be preferred solution. Therefore, study was carried using backwash water to leachate treatment. Salts of iron(III) submitted to the effluents are hydrolyzed and are formed hydroxy complexes. In this form iron can cause sorption of pollutants, formation of complexes of iron salts and co-precipitation or precipitation of sludge. The aim of this study was to determine the effect of backwash water on quality of leachate from the dewatering process of sludge from municipal sewage treatment plant. The coagulation process of backwash water with leachate was carried out in 6 and 20°C. The leachate and backwash water were mixed in such proportion to obtain the ratios of Fe/P equaled to 0.5; 1.0; 1.5; 20; 2.5; 30. The study showed that the following process allowed to reduce both phosphorus and COD concentration in the leachate. Concentrations of phosphorus compounds after process were in range of 4.5-20.7 and 4.5-8.4 mg/dm³ respectively at 6 and at 20°C. In the case of COD, its value in leachate after coagulation was in range of 79-180 and 72-140 mg/dm³ respectively at 6 and at 20°C.

Keywords: use of backwash water, municipal sewage sludge, treatment of leachate from the dewatering process of sludge

Dariusz POPLAWSKI¹, Anna HUTNA¹, Krystyna HOFFMANN¹, Maciej KANIEWSKI¹
i Ewelina KLEM-MARCINIAK¹

WPLYW DODATKU WĘGLANÓW NA STABILNOŚĆ TERMICZNĄ MIESZANEK AZOTANU AMONU Z ODPADOWĄ WEŁNĄ MINERALNĄ

THE EFFECT OF ADDITION OF CARBONATES ON THE THERMAL STABILITY OF AMMONIUM NITRATE AND WASTE ROCKWOOL MIXTURES

Abstrakt: Zbadano możliwość ograniczenia ryzyka rozkładu mieszanki wełny mineralnej z azotanem(V) amonu poprzez zastosowanie dodatku wypełniaczy węglanowych wykorzystywanych powszechnie w celu stabilizacji nawozów azotowych na bazie azotanu(V) amonu. Przedstawiono wyniki oznaczeń głównych składników wybranych minerałów węglanowych: wapnia, magnezu, żelaza oraz części nieroztworzalnych w kwasie solnym. Na tej podstawie wyselekcjonowano wypełniacze, których następnie użyto w badaniach skuteczności stabilizacji mieszanek wełny mineralnej i azotanu(V) amonu z wykorzystaniem węglanów. Pomiar przeprowadzono z zastosowaniem różnicowej analizy termicznej sprzężonej z termograwimetrią i spektrometrią mas (DTA-TG-MS). Użyta w badaniach wełna mineralna stanowiła odpad po jednorocznym cyklu uprawy pomidora. Przed sporządzeniem mieszanek wełna została wysuszona na powietrzu i rozdrobniona do frakcji o średnicy poniżej 0,40 mm.

Słowa kluczowe: ogrodnicza wełna mineralna, azotan amonu, węglany, analiza termiczna, nawozy

Wprowadzenie

W związku z rosnącym zapotrzebowaniem na żywność, przy jednoczesnym ograniczonym areale gruntów rolnych, obserwuje się rozwój bezglebowych upraw roślin. Zaletami tego typu rozwiązań jest zwiększenie wydajności plonów przy zmniejszonym zapotrzebowaniu na wodę oraz składniki odżywcze. Wełna mineralna posiada szereg korzystnych cech, zarówno fizycznych, jak i chemicznych, które czynią ją często stosowanym podłożem w hydroponice. Ze względu na zmianę właściwości fizycznych w czasie eksploatacji zazwyczaj istnieje konieczność wymiany podłoża po każdym cyklu uprawowym, co powoduje gromadzenie się znacznych ilości odpadów w postaci zużytej wełny mineralnej [1, 2]. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, iż odpad ten zawiera pewne ilości składników pokarmowych, wobec czego uzasadnione jest poszukiwanie sposobu jego efektywnego zagospodarowania w przemyśle nawozowym [3]. Jednym z proponowanych sposobów jest wytworzenie mieszanki pouprawowej wełny mineralnej z azotanem(V) amonu, co pozwoliłoby na wzbogacenie wełny w niezbędny roślinom makroelement. Azot zawarty w azotanie amonu występuje zarówno w formie azotanowej, dostępnej dla roślin bezpośrednio po aplikacji, jak i amonowej, która pozostaje w glebie i może zostać wykorzystana w późniejszym czasie, gdy ulegnie procesowi nityfikacji [4].

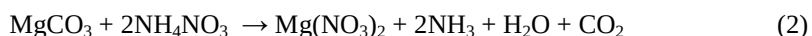
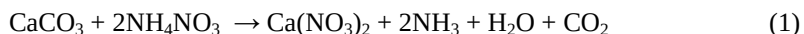
Wełna mineralna ze względu na swój skład jest termicznie stabilna. Zjawiska obserwowane podczas jej ogrzewania to kolejno: odparowanie wody w temperaturze

¹ Zakład Technologii i Procesów Chemicznych, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 34 42, fax 71 328 04 25, email: dariusz.poplawski@pwr.edu.pl

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

poniżej 200°C, utlenianie organicznego lepiszcza rozpoczynające się w temperaturze 230°C oraz utlenianie grup krzemowych powyżej 650°C. Rolę lepiszcza pełnią związki organiczne, takie jak odpowiednio dobrane żywice fenolowo-formaldehadowe i dodawane są one na etapie wytwarzania wełny w ilościach 2-4% mas. [5, 6]. Gwałtowny rozkład azotanu amonu obserwuje się w temperaturze powyżej 200°C. W określonych warunkach może mieć on charakter wybuchowy. Dodatkowo dekompozycję azotanu amonu mogą katalizować takie zanieczyszczenia, jak kwasy nieorganiczne, jony chlorkowe i jony metali lub niektóre substancje organiczne [7, 8]. W związku z tym obecność różnego rodzaju zanieczyszczeń stanowi potencjalne źródło zagrożenia niekontrolowanym rozkładem azotanu amonu. Jak zostało stwierdzone, połączenie azotanu amonu z wełną mineralną, w zależności od zastosowanych proporcji, może wpływać na zmniejszenie stabilności termicznej mieszanki w stosunku do pojedynczych substratów. Prawdopodobnie jest to skutek utleniania przez azotan amonu organicznego lepiszcza zawartego w wełnie [9].

W przemyśle nawozowym w celu stabilizacji azotanu amonu stosuje się minerały węglanowe, co dodatkowo zapobiega nadmiernemu zakwaszeniu gleby oraz wzbogaca ją w wapń i magnez [10, 11]. Wybór minerału o odpowiedniej zawartości węglanów oraz korzystnym stosunku CaO/MgO jest kwestią kluczową, ponieważ zasadniczo wpływa na stabilność termiczną mieszanek nawozowych [10]. Działanie węglanów polega na reakcji z azotanem amonu w warunkach jego rozkładu. Uproszczony przebieg tych reakcji przedstawiają równania (1) i (2):



Wydzielający się amoniak skutecznie inhibuje proces dalszego rozkładu azotanu amonu w zakresie niższych temperatur [12]. Powyższe działanie surowców węglanowych daje podstawę do zbadania ich wpływu na stabilność termiczną mieszanek azotanu amonu i odpadowej wełny mineralnej.

Metodyka badań

Do badań wykorzystano wełnę mineralną będącą odpadem po jednorocznym cyklu uprawy pomidora, wysuszoną na powietrzu i rozdrobnioną do frakcji poniżej 0,40 mm. W celu doboru minerału węglanowego o odpowiednich właściwościach przeprowadzono oznaczenia zawartości wapnia i magnezu dla pięciu wybranych surowców.

Roztwarzanie przeprowadzano w mineralizatorze Kjeldatherm KB8S-BS firmy Gerhardt. Do kolb Kjeldahla odważano po około 5 g surowca węglanowego, zwilżano go wodą, dodawano niewielkiej ilości stężonego kwasu azotowego(V) i chwilę ogrzewano. Następnie dodawano 25 cm³ roztworu HCl 1:1 i kontynuowano ogrzewanie do odparowania wody i nadmiaru kwasu, po czym studzono zawartość kolb. Kolejnym etapem roztwarzania było dodawanie po 10 cm³ stężonego HCl, a po 10 min po 50 cm³ gorącej wody i ogrzewanie jeszcze przez 30 min. Po tym czasie osad z kolb odsączano na garścach twardych. Do przemywania użyto gorącej wody z dodatkiem roztworu HCl.

Do każdego przesączu dodawano 10 cm³ roztworu HCl 1:1 i ogrzewano do wrzenia w celu oddzielenia żelaza i glinu w postaci wodorotlenków. Na gorąco dodawano małymi porcjami roztwór amoniaku aż do pojawienia się trwałego zmętnienia, po czym jeszcze około 15 cm³ tego roztworu nadmiarowo. Następnie ogrzewano zawartość kolb

w temperaturze poniżej 70°C aż do opadnięcia osadu wodorotlenków i sączono na gorąco na sączkach średniej twardości. Do przemywania stosowano wodę o temperaturze około 50°C z niewielką ilością amoniaku. Przesącz odbierano w kolbach miarowych, dopełniano do 500 cm³ i w tych roztworach oznaczono zawartość wapnia i magnezu.

Osad pozostały na sączkach roztwarzano za pomocą 30 cm³ gorącego roztworu HCl 1:5 i przemywano gorącą wodą. Przesącz przenoszono do kolb miarowych, dopełniano do 250 cm³ i pozostawiono do dalszych oznaczeń.

Zawartość sumy wapnia i magnezu oraz samego wapnia oznaczano metodą kompleksometryczną. Próbkę miareczkowano roztworem wersenianu disodowego przy pH = 10 w obecności czerni eriochromowej T w celu oznaczenia sumy wapnia i magnezu oraz przy pH = 2 w obecności kalcesu w celu oznaczenia zawartości samego wapnia. Uzyskane wyniki wyrażono w procentach wagowych tlenków poszczególnych pierwiastków, tj. CaO i MgO [13].

Na podstawie przeprowadzonych wcześniej badań dotyczących wpływu składu wypełniaczy węglanowych na stabilność termiczną azotanu amonu do dalszych doświadczeń wybrano dwa minerały zawierające 30-40% CaO [10]. Sporządzono mieszanki o składzie: 70% mas. odpadowej wełny mineralnej, 20% mas. azotanu amonu i 10% mas. odpowiedniego surowca węglanowego, a następnie roztarto je w młynku.

Badania stabilności termicznej sporządzonych mieszanek wykonano z wykorzystaniem różnicowej analizy termicznej sprzężonej z termograwimetrią i spektrometrią mas (DTA-TG-MS). Zastosowano analizator termiczny STA 449 F3 z termowagą oraz spektrometr masowy QMS 403 C firmy Netzsch. Próbkę o masie 100 ± 0,5 mg umieszczano w tyglu o pojemności 0,3 cm³, wykonanym z tlenku glinu, i ogrzewano z szybkością 5°C/min do temperatury 650°C w atmosferze powietrza syntetycznego, podawanego w ilości 60 cm³/min. Każdorazowo przed umieszczeniem próbki w urządzeniu pusty tygiel wygrzewano w piecu analizatora z szybkością 20°C/min do temperatury 800°C. Wyniki analizowano z wykorzystaniem profesjonalnego oprogramowania dostarczonego przez producenta urządzeń pomiarowych.

Omówienie wyników badań

Wyniki oznaczeń głównych składników zbadanych wypełniaczy węglanowych wraz z ich klasyfikacją wg Frolovej [14] przedstawiono w tabeli 1. Uzyskane wartości są zgodne z zakresami deklarowanymi przez dostawców poszczególnych minerałów, co potwierdza, iż zastosowana metodyka analityczna jest odpowiednia do oznaczeń wapnia i magnezu w tego typu surowcach.

Tabela 1

Główne składniki zbadanych wypełniaczy węglanowych wraz z ich klasyfikacją

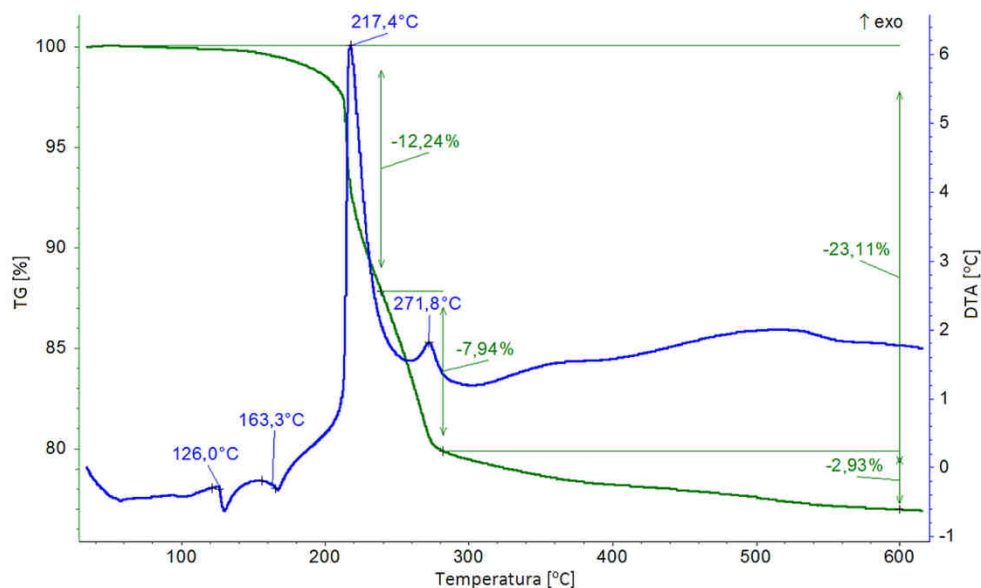
Table 1

Composition of tested carbonate fillers with their classification

Wypełniacz	CaO [% mas.]	MgO [% mas.]	CaO/MgO	Typ surowca
W1	31,93	18,14	1,76	Dolomit wapnisty
W2	32,67	18,02	1,81	Dolomit wapnisty
W3	37,78	14,55	2,60	Dolomit wapienny
W4	39,05	12,84	3,04	Dolomit wapienny
W5	52,41	0,55	95,29	Wapień

Zgodnie z wynikami wcześniej przeprowadzonych badań, najodpowiedniejszymi wypełniaczami do zastosowania w produkcji nawozów azotowych wydają się być minerały węglanowe o zawartości CaO w przedziale 30-40% mas. [10]. W związku z tym do sporządzenia mieszanek odpadowej wełny mineralnej z azotanem amonu oraz węglanami wybrano wypełniacz W2 o zawartości CaO równej 32,67% mas. oraz bardziej reaktywny wypełniacz W4, zawierający 39,05% mas. CaO.

Rysunki 1 oraz 2 przedstawiają odpowiednio wyniki pomiaru DTA-TG oraz sygnały MS dla mieszanki zawierającej 70% mas. odpadowej wełny mineralnej, 20% mas. azotanu amonu oraz 10% mas. wypełniacza W2.



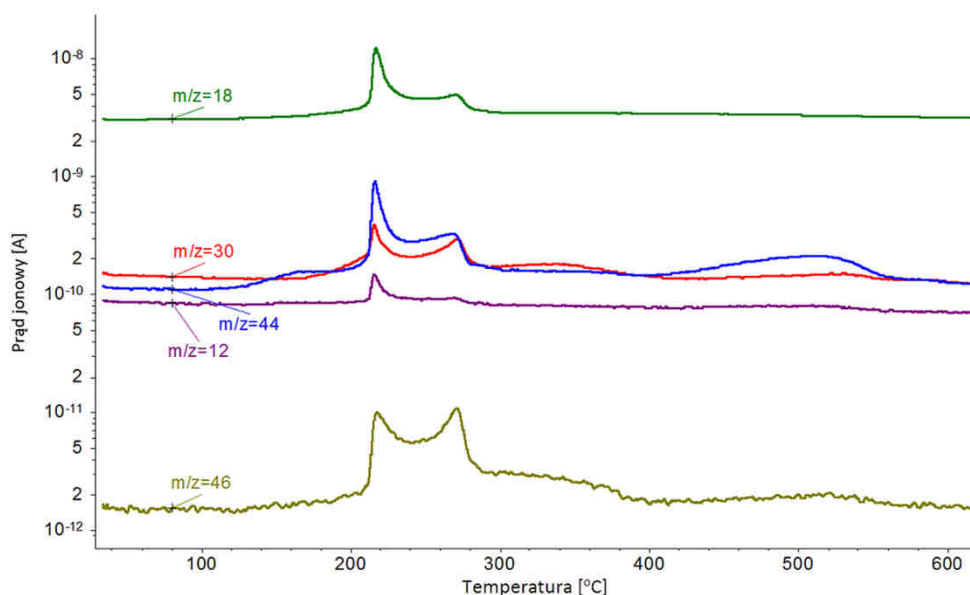
Rys. 1. Wynik analizy DTA-TG mieszanki wełny mineralnej z azotanem amonu i wypełniaczem W2

Fig. 1. The result of DTA-TG measurement of mixture of mineral wool and ammonium nitrate with W2 filler

Na rysunku 1 na krzywej DTA widoczna jest tylko jedna przemiana fazowa charakterystyczna dla azotanu amonu występująca w 126,0°C, a następnie jego topnienie w 163,3°C. Powyżej 200°C rozpoczęły się natomiast silnie egzotermiczne reakcje rozkładu azotanu amonu sprzężone z utlenianiem organicznego lepiszcza w wełnie mineralnej. Przebieg krzywej DTA wskazuje, iż proces ten nastąpił dwuetapowo, z maksimum szybkości pierwszego etapu w temperaturze 217,4°C oraz drugiego w 271,8°C. Reakcjom tym odpowiadał ubytek masy wynoszący kolejno 12,24% mas. oraz 7,94% mas. W temperaturze powyżej 300°C widoczny był jedynie łagodny ubytek masy próbki, który mógł być skutkiem wypalania się reszty lepiszcza organicznego zawartego w wełnie lub pozostałości roślin.

Sygnały widoczne na rysunku 2 na krzywej MS potwierdzają dwuetapowy przebieg rozkładu mieszanki. W pierwszym etapie wyraźnie widoczny jest sygnał $m/z = 12$, który

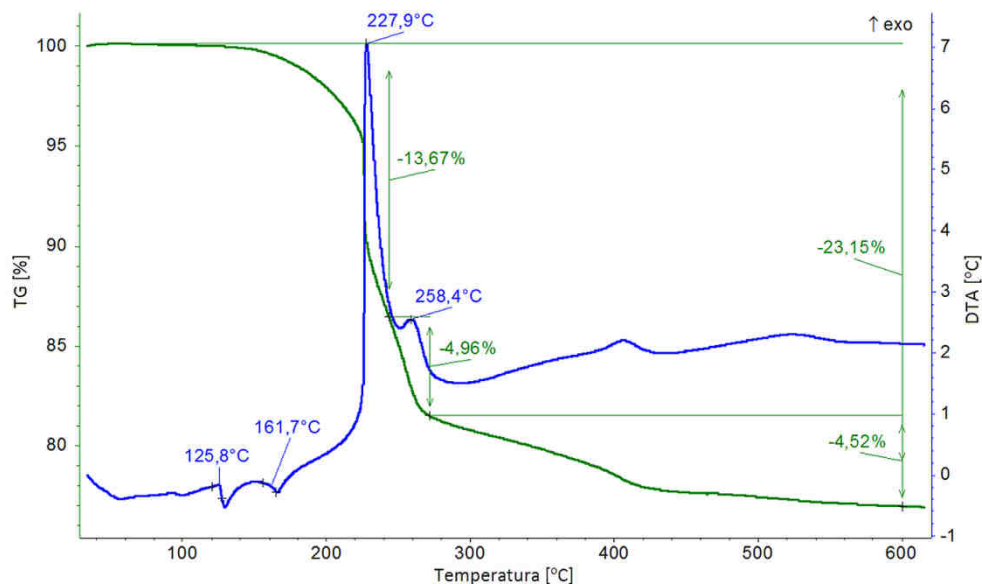
świadczy o obecności węgla zawartego w ditlenku węgla, pochodzącego z utleniania organicznego lepiszcza lub będącego produktem reakcji węglanów wapnia i magnezu z azotanem amonu. Dla temperatury 217,4°C odpowiadającej maksimum tego sygnału zaobserwowano silnie egzotermiczny przebieg reakcji, co wskazuje na przewagę utleniania lepiszcza nad reakcją węglanów. Sygnał $m/z = 46$ pochodzi od NO_2 , a $m/z = 30$ od tlenków NO , NO_2 oraz N_2O , które są produktami rozkładu azotanu amonu. Przebieg tych krzywych także wskazuje, że rozkład azotanu amonu podzielony był na dwa etapy, co potwierdza wcześniejszą interpretację krzywych DTA-TG. W pierwszym etapie doszło do gwałtownej i silnie egzotermicznej reakcji z udziałem części azotanu amonu i lepiszcza, natomiast przy dalszym wzroście temperatury dostrzegalny był efekt stabilizującego działania dodatku węglanów, które opóźniły w czasie rozkład pozostałej części azotanu amonu.



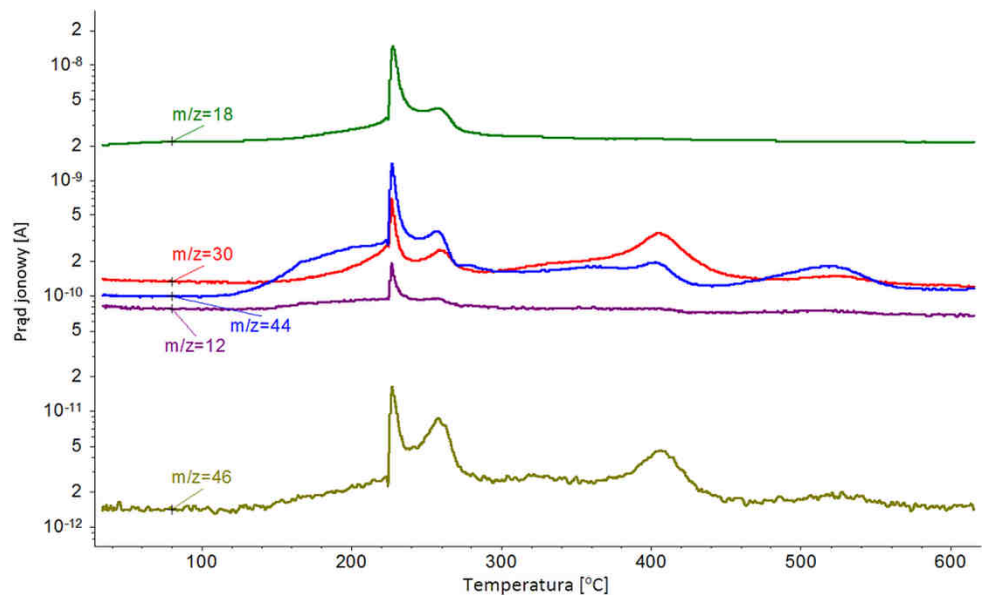
Rys. 2. Wybrane sygnały MS dla mieszanki wełny mineralnej z azotanem amonu i wypełniaczem W2

Fig. 2. Selected MS signals for mixture of mineral wool and ammonium nitrate with W2 filler

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono wyniki analizy termicznej mieszanki wełny mineralnej z azotanem amonu, w której zastosowano bardziej reaktywny wypełniacz W4. Przebieg krzywych DTA oraz TG dla tej mieszanki jest zbliżony do przebiegu tych krzywych w przypadku próbki z wypełniaczem W2. Na podstawie rysunku 3 można zaobserwować, że początkowo podczas ogrzewania próbki występują przemiany fazowe azotanu amonu w 125,8 oraz 161,7°C, a następnie rozpoczyna się dwuetapowy rozkład azotanu amonu z organicznym lepiszczem. Różnicę pomiędzy zbadanymi mieszankami można jednak dostrzec w wartościach temperatury, dla których zaobserwowano maksyma szybkości obu etapów rozkładu.



Rys. 3. Wynik analizy DTA-TG mieszanki wełny mineralnej z azotanem amonu i wypełniaczem W4
Fig. 3. The result of DTA-TG measurement of mixture of mineral wool and ammonium nitrate with W4 filler



Rys. 4. Wybrane sygnały MS dla mieszanki wełny mineralnej z azotanem amonu i wypełniaczem W4
Fig. 4. Selected MS signals for mixture of mineral wool and ammonium nitrate with W4 filler

W przypadku mieszanki z wypełniaczem W4 pierwsze maksimum wystąpiło w 227,9°C, drugie natomiast w 258,4°C. Podczas rozkładu pierwszej porcji azotanu amonu z lepiszczem zaobserwowano także nieco większą ilość wydzielonego ciepła oraz większy ubytek masy w porównaniu do obserwowanego zachowania się mieszanki z wypełniaczem W2 podczas ogrzewania.

Przebieg krzywej $m/z = 12$ na rysunku 4 potwierdza, że rozkład organicznego lepiszcza nastąpił w tym samym czasie co azotanu amonu, w przedziale 200-300°C. Sygnał $m/z = 46$ wskazuje na najsilniejsze wydzielanie się tlenków azotu właśnie w tym przedziale temperaturowym. Ponadto, zaobserwowano ich pojawienie się również w okolicach temperatury 400°C, prawdopodobnie spowodowane rozkładem związków powstałych w wyniku reakcji azotanu amonu z surowcem węglanowym. Wskazuje to na jeszcze większe opóźnienie rozkładu części azotanu amonu przez wypełniacz W4 w stosunku do wypełniacza W2. W drugiej mieszance sygnał DTA na rysunku 3 wskazuje dodatkowo na opóźnienie reakcji rozkładu pierwszej części azotanu amonu, które zaszły dopiero w temperaturze 227,9°C. Dla pierwszej mieszanki rozkład nastąpił w temperaturze niższej o ponad 10°C.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że dodatek zastosowanych surowców węglanowych w niewielkim stopniu ogranicza egzotermiczność reakcji rozkładu azotanu amonu w mieszance z pouprawową wełną mineralną zawierającą lepiszcza organiczne. Działanie węglanów pozwala jednak na podwyższenie temperatury, w której następuje rozkład mieszanki do 217°C w przypadku zastosowania wypełniacza W2 oraz do 228°C pod wpływem bardziej reaktywnego wypełniacza W4. Ponadto, w przypadku obu mieszanek rozkład ma charakter dwuetapowy, dzięki czemu znaczna część azotanu amonu ulega rozkładowi w jeszcze wyższej temperaturze, przekraczającej 250°C. Zgodnie z wynikami wcześniej przeprowadzonych badań, mieszanka azotanu amonu z odpadową wełną mineralną w stosunku 1:4, bez dodatku węglanów rozkłada się jednoetapowo z maksimum szybkości procesu w 210,6°C [9]. Wynika z tego, że dodatek obu surowców węglanowych pozytywnie wpływa na podwyższenie stabilności termicznej tego typu mieszanek. Występowanie silnego efektu egzotermicznego w przypadku obu zbadanych mieszanek wymaga jednak dalszych badań nad możliwością jego ograniczenia lub całkowitego wyeliminowania.

Literatura

- [1] Bussel WT, McKennie S. New Zeal J Crop Hort. 2004;32:29-37. DOI: 10.1080/01140671.2004.9514277.
- [2] Dyśko J, Kaniszewski S, Kowalczyk W, Dziedziczak K, Kowalski B, Moraczewski A, et al. Problemy Eksploatacji. 2012;2:37-56. <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-article-BAR0-0067-0003>.
- [3] Hoffmann K, Huculak-Mączka M, Justyniarski A, Kaniewski M. Ecol Chem Eng A. 2013;20(7-8):827-832. DOI: 10.2428/ecea.2013.20(07)076.
- [4] Recous S, Machet JM, Mary B. Plant Soil. 1992;144:101-111. DOI: 10.1007/BF00018850.
- [5] Sjöström J, Jansson R. 15th International Conference on Experimental Mechanics. Paper 2846. Portugal 22-27 July 2012. www.researchgate.net/publication/259357652_MEASURING_THERMAL_MATERIAL_PROPERTIES_FOR_STRUCTURAL_FIRE_ENGINEERING.

- [6] Moesgaard M, Pedersen HD, Yue YZ, Nielsen ER. *J Non-Crystalline Sol.* 2007;353;1101-1108. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.026.
- [7] Li XR, Koseki H. *Process Saf Environ Prot.* 2005;83(B1):31-37. DOI: 10.1205/psep.04060.
- [8] Sun J, Sun Z, Wang Q, Ding H, Wang T, Jiang C. *J Hazard Mater.* 2005;B127:204-210. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.07.028.
- [9] Huculak-Mączka M, Popławski D, Kaniewski M, Klem E, Hoffmann J. *Ecol Chem Eng A.* 2015;22(3):343-350. DOI: 10.2428/ecea.2015.22(3)28.
- [10] Popławski D, Grzesiak D, Hoffmann J, Hoffmann K, Falewicz P. *Proc ECOpole.* 2014;8(2):563-570. DOI: 10.2429/proc.2014.8(2)080.
- [11] Higgins S, Morrison S, Watson CJ. *Soil Use Manage.* 2012;28(1):62-69. DOI: 10.1111/j.1475-2743.2011.00380.x.
- [12] Chaturvedi S, Dave PN. *J Energ Mater.* 2013;31(1):1-26. DOI: 10.1080/07370652.2011.573523.
- [13] Szał Z, Lipiec T. *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej.* Warszawa: Wyd. Lekarskie PZWL; 1996.
- [14] Bissell HJ, Chilingar GV. *Classification of Sedimentary Carbonate Rocks (chapter 4).* In: Chilingar GV, Bissell HJ, Fairbridge RW, editors. *Carbonate Rocks, Origin, Occurrence and Classification.* Amsterdam: Elsevier Publishing Company; 1967.

THE EFFECT OF ADDITION OF CARBONATES ON THE THERMAL STABILITY OF AMMONIUM NITRATE AND WASTE ROCKWOOL MIXTURES

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

Abstract: In this study it was investigated the ability to reduce the risk of the thermal decomposition of mixture of mineral wool and ammonium nitrate by applying carbonate fillers commonly used to stabilize the nitrogen fertilizers based on ammonium nitrate. Paper presents the analysis of the main components of selected carbonate minerals: calcium, magnesium, iron and compounds insoluble in hydrochloric acid. Based on it, the fillers for further tests were selected. They were used in studies on carbonates efficiency in stabilization of the mixtures of mineral wool and ammonium nitrate. Measurements were carried out using differential thermal analysis coupled with thermogravimetry and mass spectrometry (DTA-TG-MS). Used mineral wool was a waste after the annual cycle of tomato crops. Before tests, the rockwool was dried in the air and crushed to a fraction of a diameter below 0.40 mm.

Keywords: garden rockwool, ammonium nitrate, carbonates, thermal analysis, fertilizers

Krzysztof RAJCZYKOWSKI¹, Oktawia SAŁASIŃSKA¹ i Krzysztof LOSKA¹

CHEMICZNA MODYFIKACJA BIOSORBENTÓW JAKO METODA ZWIĘKSZANIA EFEKTYWNOŚCI PROCESU BIOSORPCJI CYNKU

CHEMICAL MODIFICATION OF BIOSORBENTS AS A METHOD OF INCREASING THE EFFICIENCY OF ZINC BIOSORPTION PROCESSES

Abstrakt: Adsorbenty pochodzenia naturalnego, zwane biosorbentami, ze względu na niską cenę, łatwość pozyskiwania i brak właściwości toksycznych coraz powszechniej wykorzystywane są do usuwania metali ciężkich ze środowiska. W pracy analizowano możliwość chemicznego modyfikowania słomy, jako charakterystycznego dla Polski odpadu rolnego, w celu poprawy własności biosorbencyjnych, względem cynku. Stosowana w trakcie badań słoma jęczmienna była rozdrobniona do rozmiarów w zakresie 0,2-1,0 mm, a proces biosorpcji prowadzono dla wodnego roztworu cynku przy pH równym 5. Zastosowano dwie różne modyfikacje biosorbentu, tj. estyfikację przy pomocy metanolu oraz modyfikację kwasem cytrynowym w podwyższonej temperaturze. Uzyskane wyniki wskazują na wyraźną poprawę zdolności sorpcyjnych słomy poddanej modyfikacji z użyciem kwasu cytrynowego w porównaniu ze słomą niemodyfikowaną. W przypadku słomy modyfikowanej metanolem wykazano, że efektywność procesu biosorpcji cynku była nawet dwukrotnie niższa w stosunku do słomy niemodyfikowanej. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono także, że usunięcie metali następowało przede wszystkim na drodze adsorpcji jonowymiennej, poprzez uwalnianie do roztworu, z powierzchni słomy, jonów wapnia i magnezu.

Słowa kluczowe: biosorpcja, cynk, słoma, modyfikacja chemiczna

Wstęp

Zanieczyszczenie metalami ciężkimi jest jednym z istotnych problemów środowiskowych w krajach, których gospodarka w dużej mierze opiera się na przemyśle ciężkim i metalurgicznym. Jednym z najistotniejszych źródeł metali ciężkich są ścieki pochodzące z zakładów zajmujących się wspomnianymi gałęziami przemysłu [1]. Wraz ze ściekami metale przedostają się następnie do oczyszczalni ścieków, gdzie mogą być usuwane dzięki procesom ich akumulowania w biomase osadu czynnego [2]. Jednakże, w przypadku, kiedy dawka metali w ściekach trafiających na oczyszczalnię przekracza pewien graniczny poziom toksyczności, może dochodzić do obumierania osadu czynnego, a tym samym spadku wydajności procesów oczyszczania [3, 4]. Ze względu na wspomniane szkodliwe działanie normy dotyczące maksymalnego stężenia metali ciężkich w ściekach trafiających na oczyszczalnię są coraz bardziej rygorystyczne, co zmusza zakłady przemysłowe do budowania przyzakładowych oczyszczalni ścieków w celu ich wcześniejszego wstępnego podczyszczania i usuwania nadmiaru zawartych w nich metali. W związku z powyższym metody taniego i skutecznego usuwania metali ciężkich ze ścieków trafiających do wód powierzchniowych znajdują się w centrum zainteresowania licznych ośrodków naukowych i przemysłowych. Stosowane obecnie metody oczyszczania ścieków przemysłowych oparte są przede wszystkim na chemicznym strącaniu trudno

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 16 98, email: krzysztof.rajczykowski@polsl.pl

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

rozpuszczalnych soli metali ciężkich [5, 6]. Podobne rozwiązanie ma jednak istotną wadę w postaci konieczności wprowadzania do ścieków dodatkowych ilości związków chemicznych, które same w sobie są często toksyczne i szkodliwe dla środowiska naturalnego [7].

Dlatego też w światowej literaturze naukowej coraz częściej pojawiają się liczne doniesienia związane z badaniami alternatywnych, bardziej przyjaznych dla środowiska metod usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych. Przykładami takich metod mogą być różnego rodzaju biotechnologiczne sposoby usuwania metali, takie jak np. procesy biosorpcji, czyli usuwania metali przy pomocy nietoksycznych sorbentów pochodzenia naturalnego. Pojęcie biosorpcji obejmuje ogół procesów adsorpcji cząsteczek usuwanego związku na powierzchni adsorbentu pochodzenia naturalnego, którym mogą być zarówno żywe organizmy i mikroorganizmy, jak i nieożywiona biomasa, pochodząca np. z upraw rolnych. Metody biosorpcji pozwalają więc na skuteczne usuwanie wybranych zanieczyszczeń z roztworów wodnych, bez konieczności wprowadzania do nich dodatkowych związków chemicznych [8, 9]. Kolejną zaletą biosorpcji jest to, że biosorbentami mogą być różnego rodzaju odpady rolne czy też pochodzące z licznych gałęzi przemysłu spożywczego.

W celu zwiększania skuteczności procesów biosorpcji stosowane są różne metody modyfikacji zarówno samego procesu, jak i stosowanego biosorbentu. Jedną z podstawowych metod modyfikowania biosorbentów są ich modyfikacje chemiczne. Mogą one prowadzić do różnego rodzaju zmian zarówno samych właściwości fizykochemicznych, jak i struktury modyfikowanego biosorbentu. Odpowiednio dobrane warunki modyfikacji mogą prowadzić do częściowego wytrawienia biosorbentu, a tym samym znacznego rozwinięcia powierzchni biosorbentu. Kolejnym możliwym rodzajem zmian powstałych na skutek modyfikacji chemicznych może być addycja nowych, specyficznych grup funkcyjnych na powierzchni biosorbentu, mogących zwiększać skuteczność adsorpcji względem wybranych zanieczyszczeń. Przedstawicielem metali ciężkich analizowanym w trakcie badań był cynk. Metal ten stanowi ważny mikroelement w organizmach ludzi i zwierząt, niemniej po przekroczeniu dawki szkodliwej może powodować liczne nieprawidłowości, zwłaszcza w metabolizmie pozostałych mikroelementów, takich jak magnez czy miedź. Ponadto zwiększona zawartość cynku w glebie może prowadzić do nieprawidłowości w kiełkowaniu i wzroście roślin [10, 11]. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 roku w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego określa dopuszczalne stężenie odprowadzanego do kanalizacji cynku ściekach na poziomie 2 mg Zn/dm^3 [12].

Metodyka

Wykorzystywaną w trakcie badań słomą była słoma jęczmienna pochodząca z okolic podmiejskich. Przed przystąpieniem do procesu biosorpcji słoma była dokładnie przemyta wodą destylowaną, a następnie suszona w temperaturze 60°C do momentu uzyskania stałej masy. Następnie przesiano słomę na sitach analitycznych, wybierając do dalszych badań i modyfikacji frakcję z zakresu wielkości 0,2-1 mm. Odpowiednie ilości wysuszonej słomy poddawano wybranym modyfikacjom chemicznym, pozostawiając jednocześnie jej część

jako próbę kontrolną w celach porównawczych. Pośród licznych rodzajów modyfikacji chemicznych spotykanych w światowej literaturze postanowiono przeprowadzić porównanie dla modyfikacji słomy przy pomocy kwasu cytrynowego oraz metanolu. W przypadku pierwszej z metod słomę zalano 0,5 molowym roztworem kwasu cytrynowego w stosunku 1:12 (słoma:kwas cytrynowy) a całość mieszano na mieszadle magnetycznym przez 30 minut. Po tym czasie słomę odsączono i umieszczono w suszarce na 24 godziny w temperaturze 60°C. Wysuszona słoma poddawana była następnie procesowi termicznej modyfikacji, za pomocą kwasu obecnego na jej powierzchni, przez jej inkubowanie w 120°C przez 90 minut. Następnie dokładnie przemyto słomę wodą destylowaną, po czym doprowadzono pH mieszaniny do wartości 6,3 przy pomocy 0,2 molowego roztworu wodnego wodorotlenku sodu. Zubożoną słomę suszono ponownie w 60°C i przesiano przez sita analityczne, wybierając frakcje 0,2-1 mm. Modyfikację metanolem przeprowadzano przez zalanie słomy 99,9% metanolem w proporcji 70 cm³ metanolu na gram słomy, dodając jednocześnie 0,6 cm³ 0,1 molowego HCl. Słomę gotowano w temperaturze 60°C przez 48 godzin, a następnie przemyto dokładnie wodą destylowaną, po czym ponownie przesiano w celu jej ujednolicenia.

Sam proces biosorpcji przeprowadzano w szklanych reaktorach okresowych, w których słoma po zalaniu roztworem cynku mieszana była na mieszadle magnetycznym przez cały czas trwania procesu. Wszystkie wyniki przywoływane w niniejszej pracy odnoszą się do wartości średnich uzyskanych przez trzykrotne powtórzenie każdego z pomiarów. Zawartość cynku w mieszaninie reakcyjnej po zakończonym procesie badano przy pomocy absorpcyjnej spektroskopii atomowej (AAS), korzystając z aparatu SpectrAA 880 firmy Varian. Analiz dokonywano metodą płomieniową, jako źródło światła stosując lampę katodową firmy Photron. Dla dokładnego określenia zdolności biosorpcyjnych słomy poddanej badaniom modyfikacjom posłużono się dwoma podstawowymi matematycznymi modelami adsorpcji. Pierwszym z nich był model adsorpcji zgodny z teorią Langmuira, który zakłada powstawanie monowarstwy adsorbentu na powierzchni heterogenicznego adsorbentu. Zlinearyzowana postać izotermy Langmuira, pozwalająca na łatwe i szybkie porównanie różnych sorbentów, przyjmuje postać:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{b \cdot C_e} \quad (1)$$

gdzie: q_e - ilość adsorbentu zaadsorbowana na powierzchni adsorbentu w stanie równowagi adsorpcyjnej [mg/g], C_e - stężenie adsorptywu pozostałego w roztworze wodnym w stanie równowagi adsorpcyjnej [mg/dm³], $q_{\max}$ - pokrycie adsorbentu adsorbentem przy całkowitym zapewnieniu monowarstwy adsorpcyjnej [mg/g], b - bezwymiarowa wartość stała w równaniu izotermy Langmuira.

Drugim rodzajem stosowanej izotermy adsorpcji była izoterma Freundlicha. Jest to zmodyfikowana, empiryczna wersja izotermy Langmuira. Ten typ izotermy adsorpcji często sprawdza się znacznie lepiej od klasycznej izotermy Langmuira, szczególnie w przypadku adsorpcji na powierzchniach energetycznie niejednorodnych. W trakcie badań korzystano z izotermy Freundlicha w oparciu o następującą, zlinearyzowaną postać równania:

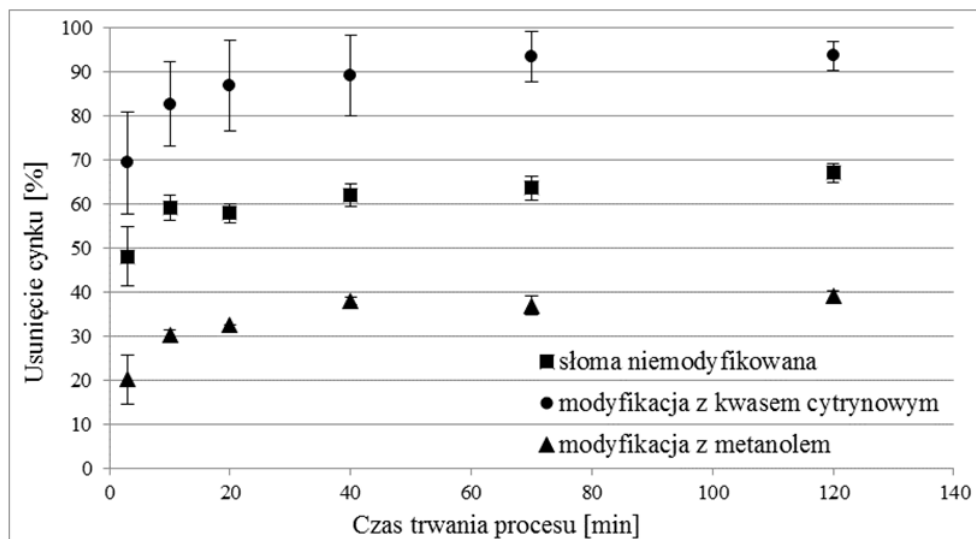
$$\log(q_e) = \frac{1}{n} \log(C_e) + \log(K_f) \quad (2)$$

gdzie: K_f - stała Freundlicha (inaczej współczynnik pojemnościowy Freundlicha), $1/n$ - wykładnik potęgowy Freundlicha, określający stopień niejednorodności energetycznej adsorbentu.

Zgodność dopasowania modelu do uzyskanych wyników laboratoryjnych określana była na podstawie porównania współczynników determinacji R^2 względem zlinearyzowanych postaci wspomnianych izoterm adsorpcji.

Wyniki i ich dyskusja

Przeprowadzone badania wstępne pozwoliły ustalić, że optymalna wartość pH do prowadzenia reakcji wynosi 5. Przy odczynie tym usunięcie cynku przyjmowało wysokie wartości, jednakże nie obserwowano jeszcze charakterystycznego opalizującego wyglądu roztworu, świadczącego o wypadaniu cząsteczek metalu z roztworu przy wyższych wartościach pH. Pierwszym etapem badań było określenie, po jakim czasie proces osiąga stan ustalony, przy którym nie obserwuje się już dalszego usuwania cynku z roztworu. Uzyskane wyniki zmian stężenia cynku w roztworze wodnym w miarę upływu czasu przedstawiono na rysunku 1.

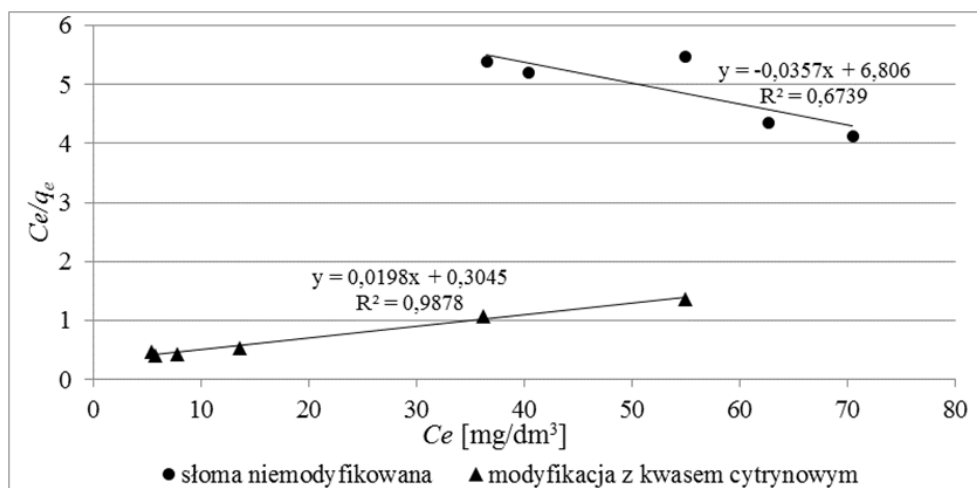


Rys. 1. Porównanie stopnia usunięcia cynku w czasie w procesach biosorpcji z wykorzystaniem słomy modyfikowanej i niemodyfikowanej

Fig. 1. Comparison of the zinc removal degree at the different time during the biosorption processes using a modified and unmodified straw

Na podstawie wykresu (rys. 1) założono, że czas trwania procesu biosorpcji potrzebny do uzyskania stanu ustalonego wynosi 60 minut. Następnie przeprowadzano biosorpcję

przy różnym stosunku masowo objętościowym słomy i roztworu cynku, w celu uzyskania danych niezbędnych do wykreślenia odpowiednich izoterm adsorpcji, pozwalających na dokładniejszą analizę obu przypadków modyfikacji biosorbentów. W przypadku słomy modyfikowanej metanolem stopień usunięcia cynku z roztworu był zbyt niski, aby możliwe było wykreślenie wspomnianych izoterm adsorpcji, ze względu na to, że wartość średnia porównywalna była z uzyskiwanym odchyleniem standardowym z próby. Dlatego też na wykresach przedstawiono jedynie porównanie izoterm adsorpcji dla słomy modyfikowanej kwasem cytrynowym i niemodyfikowanej (rys. 2).

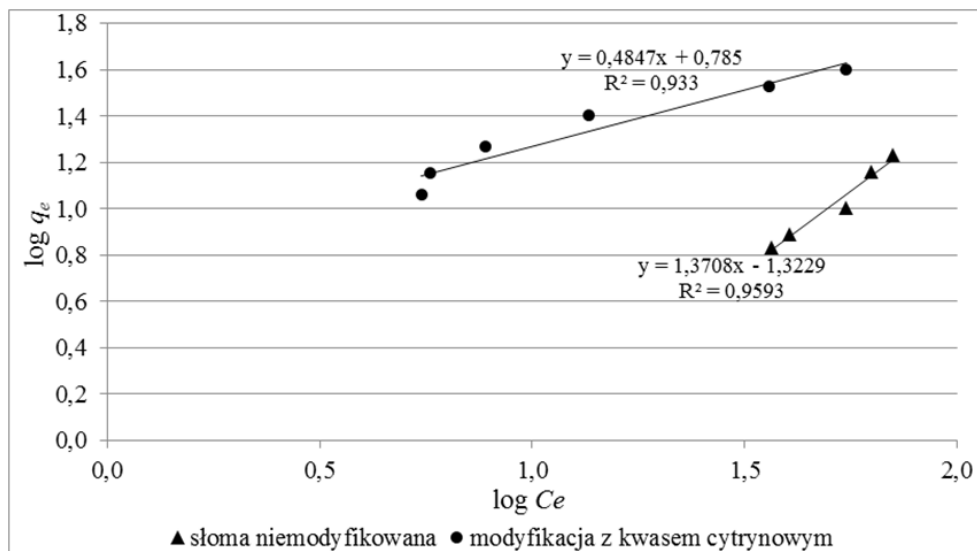


Rys. 2. Zlinearyzowana postać izoterm adsorpcji Langmuira dla słomy modyfikowanej kwasem cytrynowym i niemodyfikowanej

Fig. 2. Linearized form of Langmuir adsorption isotherms for straw modified by citric acid and unmodified

Analiza wykresu izoterm Langmuira wykazała, że w przypadku słomy niemodyfikowanej proces adsorpcji przebiegał niezgodnie z założeniami modelu Langmuira, w związku z czym niemożliwe jest porównywanie obu rodzajów biosorbentów, wykorzystując parametry wyznaczone tą metodą. Dlatego też wyniki porównano w oparciu o założenia modelu Freundlicha, a wykres uzyskanych izoterm przedstawiono na rysunku 3.

W przypadku izoterm adsorpcji Freundlicha zgodność uzyskiwanych wyników z modelem wynosiła ponad 0,9 zarówno dla słomy niemodyfikowanej, jak i modyfikowanej. Niemniej porównanie współczynników pojemnościowych Freundlicha (K_f) wyraźnie wskazuje na większą skuteczność sorpcyjną słomy modyfikowanej kwasem cytrynowym. Z kolei niejednorodność energetyczna powierzchni określana na podstawie wykładnika potęgowego była zdecydowanie wyższa dla słomy poddanej modyfikacjom chemicznym, co może świadczyć o wspomnianym wcześniej rozwinięciu powierzchni biosorbentu na skutek trawienia kwasem cytrynowym.



Rys. 3. Zlinearyzowana postać izotermy Freundlicha dla słomy niemodyfikowanej i modyfikowanej kwasem cytrynowym

Fig. 3. Linearized form of Freundlich adsorption isotherms for straw modified by citric acid and unmodified

W trakcie przeprowadzonych badań podjęto również próbę wyjaśnienia mechanizmu procesu biosorpcji poprzez analizę stężenia jonów wapnia, magnezu i sodu w mieszaninie reakcyjnej w stanie równowagi adsorpcyjnej. Przed tymi analizami sprawdzano zawartość wspomnianych jonów w roztworze początkowym bez dodatku słomy oraz w mieszaninie wody destylowanej oraz słomy, zarówno modyfikowanej, jak i niemodyfikowanej. We wszystkich wspomnianych przypadkach zawartość tychże jonów nie przekraczała progu detekcji dla stosowanej metody pomiarowej. Uzyskane wyniki dla mieszanin w stanie ustalonym zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1
Stężenie poszczególnych metali w stanie równowagi [mg/dm^3] dla słomy modyfikowanej i niemodyfikowanej

Table 1
Concentration of individual metals at equilibrium [mg/dm^3] for modified and unmodified straw

	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+
Słoma niemodyfikowana	4,5	22,8	1,2
Słoma modyfikowana kwasem cytrynowym	0,7	3,2	122,6
Słoma modyfikowana metanolem	0,8	4,7	3,2

Przedstawione w tabeli dane wskazują wyraźnie na zależność pomiędzy wzrostem sumy jonów metali nieobecnych w roztworze początkowym a stopniem usunięcia cynku z roztworu. Fakt ten zdaje się wskazywać wyraźnie na jonowymienny charakter procesu, tłumacząc tym samym obserwowany spadek własności biosorpcyjnych słomy modyfikowanej metanolem przez wymywanie z jej powierzchni jonów wapnia i magnezu.

Podsumowanie i wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że uzyskiwane efekty modyfikacji biosorbentów silnie zależą zarówno od rodzaju sorbentu, jak i substancji adsorbowanej. Uzyskane wyniki odbiegają od danych literaturowych dotyczących analizy podobnych zagadnień, co zdaje się potwierdzać tezę o silnej specyfice skuteczności poszczególnych metod modyfikacji w zależności od rodzaju usuwanych zanieczyszczeń. Rodzaj zastosowanej modyfikacji chemicznej ma wpływ nie tylko na pojemność sorpcyjną konkretnego biosorbentu, lecz również na mechanizm samego procesu adsorpcji. Fakt ten potwierdzają wspomniane rozbieżności pomiędzy procesem prowadzonym na słomie modyfikowanej i niemodyfikowanej względem założeń modelu Langmuira i Freundlicha. Porównanie liniowych postaci obu izoterm pozwala stwierdzić, że w wyniku przeprowadzonej modyfikacji proces biosorpcji zaczyna spełniać założenia teorii Langmuira, co z kolei ponownie wskazuje na powstawanie zmian w strukturze i na powierzchni słomy. Przeprowadzone badania wykazały również, że pomimo licznych doniesień literaturowych proces modyfikacji konkretnego sorbentu może zdecydowanie różnić się od założeń literaturowych. Sprawia to, że analiza właściwości biosorpcyjnych przed i po modyfikacji powinna zostać przeprowadzona z uwzględnieniem specyficznych warunków konkretnego procesu oczyszczania wody, gdyż najmniejsze różnice mogą spowodować znaczące zmiany w skuteczności wspomnianych metod chemicznej modyfikacji biosorbentów.

Przeprowadzone w trakcie badań analizy pozwalają ponadto stwierdzić, że badane procesy biosorpcji charakteryzował mechanizm jonowymienny ze względu na obecność dużej ilości jonów wapnia i magnezu, nieobecnych w ogóle w roztworze początkowym. Analiza stężenia poszczególnych metali wykazała także, że w wyniku procesów modyfikacji słomy kwasem cytrynowym jony wapnia i magnezu zostały niemal całkowicie usunięte z powierzchni sorbentu. Ponadto w wyniku procesu zobojętniania ilość jonów sodu na powierzchni znacząco wzrasta, co z kolei uniemożliwia jednoznaczne rozstrzygnięcie, czy zwiększone zdolności biosorpcyjne słomy są skutkiem działania samego kwasu cytrynowego, czy może raczej zobojętniania słomy zasadą sodową. W związku z powyższym wydaje się być niezbędne podjęcie dalszych badań, pozwalających na dokładne określenie mechanizmu proponowanych modyfikacji biosorbentów.

Literatura

- [1] Kadirvelu K, Thamaraiselvi K, Namasivayam C. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Biores Technol.* 2001;76(1):63-65. DOI: 10.1016/S0960-8524(00)00072-9.
- [2] Hammani A, Gonzalez F, Ballester A, Blazquez ML, Munoz JA. Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics. *J Environ Manage.* 2007;84(4):419-426. DOI: 10.1016/j.jenvman.2006.06.015.
- [3] Battistoni P, Fava G, Ruello ML. Heavy metal shock load in activated sludge uptake and toxic effects. *Water Res.* 1993;27(5):821-827. DOI: 10.1016/0043-1354(93)90146-9.
- [4] Madoni P, Davoli D, Gorbi G, Vescovi L. Toxic effect of heavy metals on the activated sludge protozoan community. *Water Res.* 1996;30(1):135-141. DOI: 10.1016/0043-1354(95)00124-4.
- [5] Krauter P, Martinelli R, Williams K, Martins S. Removal of Cr(VI) from ground water by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biodegradation.* 1996;7:277-286. DOI: 10.1007/BF00115741.

- [6] Lodeiro P, Barriada JL, Herrero R, Vicente MES. The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: kinetic and equilibrium studies. *Environ Pollut.* 2006;142:264-273. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.10.001.
- [7] Farooq U, Ain Khan M, Athar M, Kozinski AJ. Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium(II) ions from aqueous solution. *Chem Eng J.* 2011;171:400-410. DOI: 10.1016/j.cej.2011.03.094.
- [8] Nurchi VM, Villaescusa I. Sorption of toxic metal ions by solid sorbents: A predictive speciation approach based on complex formation constants in aqueous solution. *Coord Chem Rev.* 2012;256:212-221. DOI: 10.1016/j.ccr.2011.09.002.
- [9] Lesmana SO, Febriana N, Soetaredjo FE, Sunarso J, Ismadji S. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. *Biochem Eng J.* 2009;44:19-41. DOI: 10.1016/j.bej.2008.12.009.
- [10] Baran A, Jasiewicz C, Klimek A. Reakcja roślin na toksyczną zawartość cynku i kadmu w glebie. *Proc ECOpole.* 2008;2(2):417-422. http://tchie.uni.opole.pl/ecoproc08b/BaranJasiewicz_08b.pdf.
- [11] Mahmood S, Hussain A, Saeed Z, Athar M. Germination and seedling growth of corn (*Zea mays* L.) under varying levels of copper and zinc. *Int J Environ Sci Technol.* 2005;2(3):269-274. DOI: 10.1007/BF03325886.
- [12] 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>.

CHEMICAL MODIFICATION OF BIOSORBENTS AS A METHOD OF INCREASING THE EFFICIENCY OF ZINC BIOSORPTION PROCESSES

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

Abstract: Biosorbents are the natural origin adsorbents, which popularity in environmental engineering is steadily increasing due to their low price, ease of acquisition and lack of the toxic properties. Presented research aimed to analyse the possibility of chemical modification of the straw, which is a characteristic waste in the Polish agriculture, to improve its biosorption properties in respect to removal of selected metals from aqua solutions. Biosorbents used during the tests was a barley straw, that was shredded to a size in the range of 0.2-1.0 mm. The biosorption process was performed for aqueous solutions of zinc at a pH 5. Two different modifications of straw was analysed: esterification with methanol and modification using the citric acid at elevated temperature. The results, obtained during the research show a clear improvement in sorption capacity of the straw modified by the citric acid. In the case of straw modified with methanol it has been shown that the effectiveness of zinc biosorption process was even a twice lower with respect to the unmodified straw. Moreover it was concluded, that the removal of analysed metals was based mainly on the ion-exchange adsorption mechanism by releasing a calcium and magnesium ions from the straw surface to the solution.

Keywords: biosorption, zinc, straw, chemical modification

Agnieszka ROMBEL-BRYZEK¹, Olga ZHUK¹ i Adam LATAŁA¹

OPTIMALIZACJA PROCESU IMMOBILIZACJI KOMÓREK *Saccharomyces cerevisiae* W ŻELU ALGINIANOWYM

OPTIMIZATION OF IMMOBILIZATION OF *Saccharomyces cerevisiae* CELL IN THE ALGINATE GEL

Abstrakt: Celem prezentowanych badań była ocena wpływu dwuwartościowych kationów wapnia, magnezu i baru, na zdolność sieciowania żelu alginianowego, stosowanego do unieruchamiania komórek *Saccharomyces cerevisiae*, oraz oznaczenie aktywności enzymatycznej dehydrogenazy bursztynianowej w immobilizowanych komórkach. Do immobilizacji komórek *Saccharomyces cerevisiae* wykorzystywano zawieszinę komórek drożdży w alginianie sodu, który następnie żelowano roztworami chlorku wapnia (2, 5, 10 i 30%), chlorku baru (1, 2, 3, 4 i 5%) oraz chlorku magnezu (5%). Aktywność dehydrogenazy bursztynianowej badano spektrofotometrycznie i mierzono za pomocą ilości zredukowanego błękitu metylenowego (sztuczny akceptor elektronów). Uzyskane wyniki ujawniły, że zarówno stężenie, jak i rodzaj stosowanych jonów mają istotny wpływ na stopień usieciowania żelu alginianowego i w konsekwencji na aktywność enzymatyczną SDH w unieruchomionych komórkach. Spośród zastosowanych kationów metali zdolne do sieciowania alginianu były jony wapnia i baru. Ponadto okazało się, że kationy baru charakteryzują się silniejszym powinowactwem do alginianu, dając silniej usieciowany żel alginianowy. Wykazano, że zbyt silne usieciowane alginianu może ograniczać wymianę substancji między żelem alginianowym a roztworem mieszaniny reakcyjnej i, w konsekwencji, zaburzać przebieg reakcji enzymatycznej.

Słowa kluczowe: immobilizacja komórek, żel alginianowy

Wstęp

Mikroorganizmy są szeroko stosowane w biotechnologicznej produkcji wielu surowców, m.in. żywności, leków, szczepionek czy środków ochrony roślin. Coraz popularniejsze staje się wykorzystywanie w tych procesach komórek unieruchomionych. Unieruchamianie komórek (immobilizacja) to proces polegający na wiązaniu drobnoustrojów z nośnikiem w celu ograniczenia ich swobodnego ruchu przy jednoczesnym zapewnieniu im dostępu do składników odżywczych i odpływu produktów przemiany. Wykorzystanie komórek immobilizowanych ma wiele zalet w porównaniu z zastosowaniem w procesach komórek wolnych. Między innymi pozwala na prowadzenie procesu w sposób ciągły, łatwiejsze odzyskanie produktu z mieszaniny reakcyjnej, ograniczenie zakażeń mikrobiologicznych, a w konsekwencji zwiększenie wydajności procesu i ograniczenie jego kosztów [1]. Unieruchomione komórki znalazły zastosowanie w medycynie [2], w przemyśle spożywczym [3, 4] czy w ocenie skażenia środowiska [5].

Istnieje wiele metod immobilizacji. Najczęściej stosuje się [1]:

- unieruchomienie na powierzchni nośnika,
- unieruchomienie wewnątrz nośnika,
- unieruchomienie bez nośnika.

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

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

Najpopularniejszym naturalnym nośnikiem do unieruchamiania komórek są alginiany, polisacharydy otrzymywane ze ścian komórkowych morskich brunatnic, głównie z rodzaju *Macrocystis*, *Fucus*, *Laminaria*, *Eklonia*, *Ascophyllum* oraz *Pelvetia*, lub produkowane pozakomórkowo przez bakterie z rodzaju *Azotobacter* i *Pseudomonas* [6-8]. W biotechnologii i przemyśle wykorzystuje się głównie sól sodową alginianu [8]. Częsteczką alginianu jest liniowym kopolimerem, złożonym z reszt kwasu D-mannurowego (monomer M) i L-guluronowego (monomer G) połączonych wiązaniem β -1,4-glikozydowym. Monomery w alginianie ułożone są w bloki zbudowane wyłącznie z reszt kwasu guluronowego (GGGGG) lub mannurowego (MMMMM) oraz mieszane (GMGMG) [9, 10]. Struktura alginianu, wynikająca z zawartości poszczególnych monomerów i długości bloków, zależy od gatunku, rodzaju tkanki i pochodzenia geograficznego glonów, i istotnie determinuje jego właściwości jako nośnika [8, 9]. Wzajemne oddziaływanie alginianu z dwu- lub wielowartościowymi kationami prowadzi do tworzenia żeli, przy czym w procesie uczestniczą jedynie homopolimerowe bloki G. Do żelowania (sieciovania) alginianu najczęściej stosuje się jony wapniowe (Ca^{2+}), jednak proces ten można również przeprowadzić przy użyciu innych jonów metali, takich jak: ołów, miedź, kadm, bar, kobalt, stront, cynk, nikiel, mangan, żelazo i glin [8, 10]. Główną zaletą pułapkowania komórek w alginianie wapnia jest prostota i niskie koszty procesu, a także nietoksyczność i wysoka stabilność mechaniczna żeli [11].

Dehydrogenaza bursztynianowa (SDH), znana również jako kompleks II lub oksydoreduktaza bursztynian-ubichinon, to enzym uczestniczący w produkcji, w warunkach tlenowych, energii w komórkach eukariotycznych oraz prokariotycznych. Jest jednym z enzymów biorących udział w cyklu kwasów trójkarboksylowych - katalizuje reakcję utleniania bursztynianu do fumaranu, z jednoczesną redukcją dinukleotydu flawinoadeninowego (FAD). FAD stanowi grupę prostetyczną enzymu i jest z nim ściśle powiązany. Dwa elektrony pochodzące z kompleksu dehydrogenaza bursztynianowa - zredukowany dinukleotyd flawinoadeninowy ($\text{SDH} - \text{FADH}_2$) są następnie przenoszone na ubichinon. Dehydrogenaza bursztynianowa wyróżnia się spośród pozostałych enzymów cyklu kwasów trójkarboksylowych, gdyż jako jedyna jest integralnym składnikiem wewnętrznej błony mitochondrialnej [12, 13].

Dehydrogenaza bursztynianowa przenosi wodory nie tylko na fizjologiczny akceptor, którym jest FAD, lecz również na nefizjologiczne (sztuczne) akceptory, takie jak 2,6-dichlorofenolindofenol (DCIP), sole tetrazoliowe czy błękit metylenowy [12, 14]. Fakt ten jest wykorzystywany w badaniach dotyczących aktywności enzymatycznej dehydrogenazy bursztynianowej. W niniejszej pracy miarą aktywności enzymatycznej SDH była zmiana zabarwienia błękitu metylenowego, który w postaci utlenionej jest niebieski, zaś w postaci zredukowanej (po przyłączeniu wodorów) jest bezbarwny (biel metylenowa).

Dehydrogenaza bursztynianowa jest stosowana jako marker enzymatyczny mitochondriów, pozwala określać poziom aktywności cyklu kwasów trójkarboksylowych i łańcucha oddechowego oraz daje możliwość wykrywania zaburzeń w przebiegu tych procesów [15, 16]. Badanie aktywności SDH jest wykorzystywane również w ocenie żywotności drożdży stosowanych w procesach biotechnologicznych [14].

Celem badań była ocena wpływu dwuwartościowych kationów wapnia, magnezu i baru na zdolność sieciovania żelu alginianowego stosowanego do unieruchamiania

komórek *Saccharomyces cerevisiae* oraz oznaczenie aktywności enzymatycznej dehydrogenazy bursztynianowej w immobilizowanych komórkach.

Materiały i metody badań

*Unieruchamianie komórek *Saccharomyces cerevisiae* w żelu alginianowym*

Do immobilizacji komórek *Saccharomyces cerevisiae* wykorzystywano 2% wodny roztwór alginianu sodu (Carl Roth), w którym zawieszano komórki *S. cerevisiae* w proporcji 1 g na 4 cm³ roztworu alginianu. Następnie za pomocą strzykawki pobierano 8 cm³ zawiesiny komórek w alginianie i wkraplano do zlewki zawierającej 50 cm³ roztworu soli sieciującej. Do żelowania alginianu (sieciowania) stosowano roztwory chlorku wapnia o stężeniach 2, 5, 10 i 30%, chlorku baru o stężeniach 1, 2, 3, 4 i 5% oraz chlorku magnezu o stężeniu 5%. Powstające kulki żelu alginianowego z unieruchomionymi komórkami kondycjonowano w roztworach soli przez 15 minut, a następnie odsączano na lejku Büchnera i przemywano trzykrotnie wodą demineralizowaną w celu usunięcia z powierzchni kulek niezwiązanych komórek [17 - zmodyfikowana]. Dla każdego stężenia soli przygotowywano kulki żelu alginianowego z unieruchomionymi komórkami w pięciu powtórzeniach.

*Badanie aktywności dehydrogenazy bursztynianowej w unieruchomionych komórkach *Saccharomyces cerevisiae**

W celu zbadania aktywności dehydrogenazy bursztynianowej w unieruchomionych komórkach *S. cerevisiae* sporządzono mieszaninę reakcyjną o składzie: 10 cm³ 0,1 M buforu fosforanowego o pH 6,0, 1 cm³ 50 mM bursztynianu sodu, 3 cm³ 0,16 mM błękitu metylenowego i 31 cm³ wody demineralizowanej. Dokonywano pomiaru absorbancji mieszaniny reakcyjnej przy długości fali $\lambda = 664$ nm (maksimum absorbancji błękitu metylenowego wyznaczone doświadczalnie) wobec wody w celu określenia początkowego stężenia błękitu metylenowego w mieszaninie (próba kontrolna). Następnie do kolbek zawierających mieszaninę reakcyjną wprowadzono kulki żelu alginianowego z unieruchomionymi komórkami *S. cerevisiae* i inkubowano w łaźni wodnej przez 120 min w temperaturze 37°C. Po tym czasie dokonywano ponownego pomiaru wartości absorbancji mieszaniny reakcyjnej przy długości fali $\lambda = 664$ nm w celu oznaczenia stężenia końcowego błękitu metylenowego w mieszaninie reakcyjnej. Stężenie początkowe i końcowe błękitu metylenowego w mieszaninie reakcyjnej oznaczano za pomocą równania krzywej standardowej, opisującej zależność wartości absorbancji od stężenia błękitu metylenowego (0-0,04 mM). Pomiary spektrofotometryczne wykonywano za pomocą spektrofotometru UV/VIS UV-2601 (RayLeigh).

*Mikroskopowa ocena struktury złoża aglinianowego z unieruchomionymi komórkami *Saccharomyces cerevisiae**

Kulki żelu alginianowego po reakcji wyciągano z mieszaniny reakcyjnej i zamrażano w temperaturze -20°C, a następnie za pomocą mikrotomu mrożeniowego (Leica, CM 1100) krojono na skrawki o grubości 20 μ m. Skrawki umieszczano na szkiełku podstawowym i obserwowano pod mikroskopem świetlnym (Olympus, BX 41).

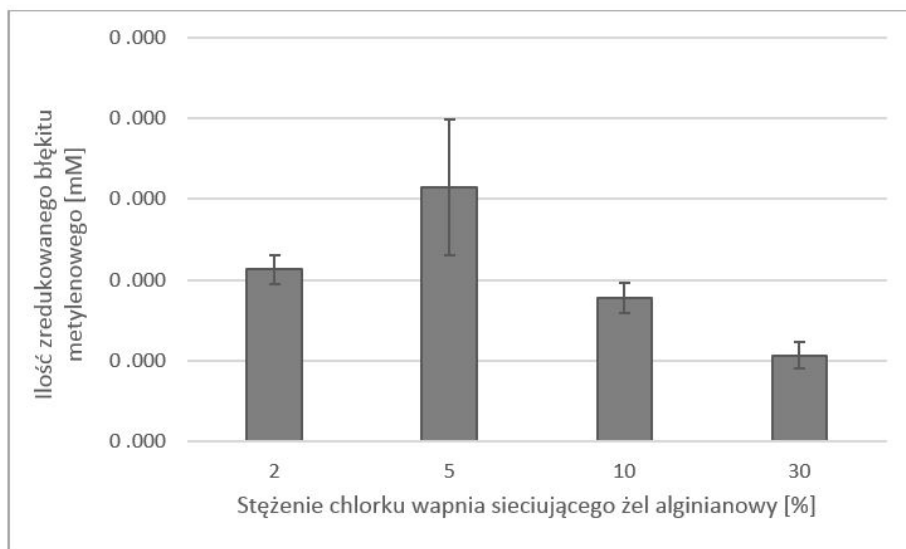
Analiza statystyczna

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej za pomocą testu t-Studenta oraz jednoczynnikowej analizie wariancji (ANOVA) przy użyciu programu Microsoft Excel, przyjmując wyniki za istotne statystycznie na poziomie $p < 0,05$.

Wyniki

Wpływ stężenia chlorku wapnia na aktywność dehydrogenazy bursztynianowej w immobilizowanych komórkach *Saccharomyces cerevisiae*

Pierwszym etapem pracy była ocena aktywności dehydrogenazy bursztynianowej w immobilizowanych komórkach *Saccharomyces cerevisiae* w zależności od stężenia chlorku wapnia stosowanego do sieciowania żelu alginianowego. Aktywność enzymu wyrażano za pomocą ilości zredukowanego błękitu metylenowego w czasie 120 minut, obecnego w mieszaninie reakcyjnej. Najwyższą aktywność dehydrogenaza bursztynianowa wykazywała w komórkach *S. cerevisiae* immobilizowanych w żelu alginianowym sieciowanym za pomocą 5% roztworu chlorku wapnia. Niższą aktywność wykazywał enzym w komórkach unieruchomionych w żelu alginianowym za pomocą 2 i 10% roztworu chlorku wapnia, a najniższą - gdy do sieciowania zastosowano roztwór soli o stężeniu 30% (rys. 1).



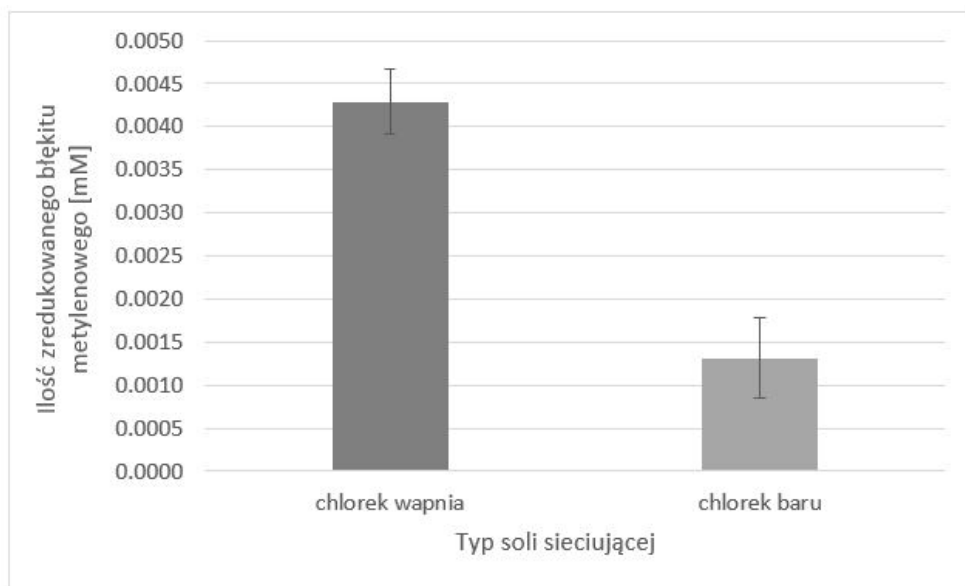
Rys. 1. Ilość zredukowanego błękitu metylenowego w czasie 120 minut przez dehydrogenazę bursztynianową w immobilizowanych komórkach *Saccharomyces cerevisiae* w zależności od stężenia chlorku wapnia stosowanego do sieciowania żelu alginianowego. Różnice istotne statystycznie na poziomie $p = 0,031$ (ANOVA)

Fig. 1. The reduced amount of methylene blue in 120 minutes by a succinate dehydrogenase in immobilized cells of *Saccharomyces cerevisiae* depending on the concentration of calcium chloride used to crosslink the alginate gel. Statistically significant differences at the level of $p = 0.031$ (ANOVA)

Wpływ czynników sieciujących żel alginianowy na aktywność dehydrogenazy bursztynianowej w immobilizowanych komórkach Saccharomyces cerevisiae

Kolejnym etapem prezentowanych badań była ocena wpływu czynników sieciujących alginian na aktywności dehydrogenazy bursztynianowej w immobilizowanych komórkach *Saccharomyces cerevisiae*. Do sieciowania alginianu zastosowano roztwory trzech soli: chlorku wapnia, chlorku magnezu i chlorku baru, wszystkie o stężeniu 5%, ponieważ takie stężenie chlorku wapnia okazało się optymalne dla aktywności SDH w immobilizowanych komórkach.

W wyniku sieciowania alginianu roztworem chlorku wapnia i roztworem chlorku baru otrzymywano żel alginianowy w formie kulek o podobnej wielkości. W przypadku roztworu chlorku magnezu uzyskiwano żel alginianowy w postaci dysków, które po krótkim czasie ulegały rozpadowi, co wskazuje, że zastosowanie tej soli nie powoduje sieciowania alginianu.



Rys. 2. Ilość zredukowanego błękitu metylenowego w czasie 120 minut przez dehydrogenazę bursztynianową w immobilizowanych komórkach *Saccharomyces cerevisiae* w zależności od rodzaju soli stosowanej do sieciowania żelu alginianowego. Stosowano roztwory soli o stężeniu 5%. Różnice istotne statystycznie na poziomie $p = 0,001$ (ANOVA)

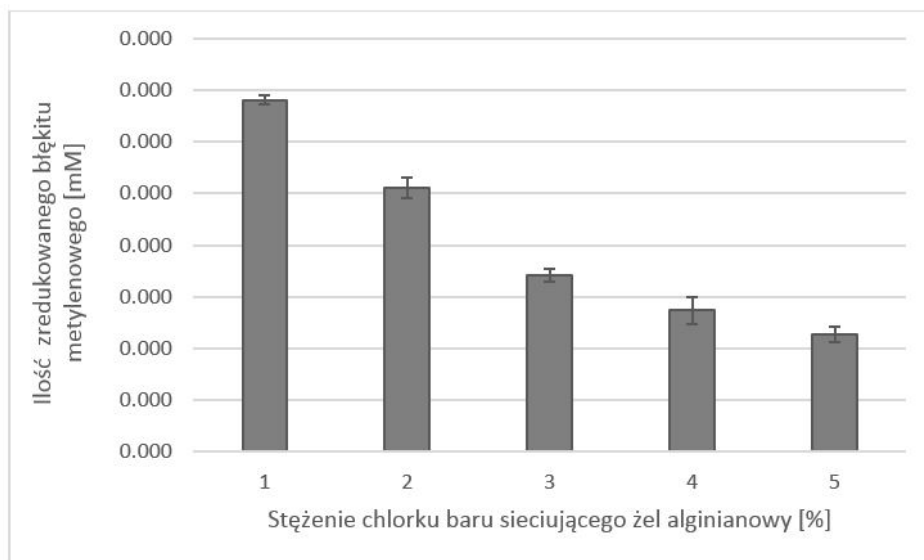
Fig. 2. The reduced amount of methylene blue in 120 minutes by succinate dehydrogenase in immobilized cells of *Saccharomyces cerevisiae* depending on the type of the salt used for cross-linking of the alginate gel. Salt solutions were used at a concentration of 5%. Statistically significant differences at the level of $p = 0.001$ (ANOVA)

Aktywność dehydrogenazy bursztynianowej, podobnie jak w poprzednim doświadczeniu, wyrażano za pomocą ilości zredukowanego błękitu metylenowego w czasie 120 minut, składnika mieszaniny reakcyjnej. Reakcja katalizowana przez dehydrogenazę

bursztynianową w komórkach *S. cerevisiae* immobilizowanych w żelu alginianowym sieciowanym za pomocą chlorku wapnia i chlorku baru, powodowała redukcję błękitu metylenowego do bezbarwnej bieli metylenowej. Jednakże zaobserwowano, że aktywność SDH w immobilizowanych komórkach w żelu alginianowym sieciowanym roztworem chlorku wapnia była niemal trzykrotnie większa w porównaniu z aktywnością enzymu w komórkach unieruchomionych w żelu alginianowym sieciowanym roztworem chlorku baru (rys. 2). Można zatem wysunąć przypuszczenie, że jony baru wykazują większe powinowactwo do alginianu niż jony wapnia, mocniej sieciują alginian, co w konsekwencji ogranicza dostęp enzymu do substratu i „sztucznego” akceptora.

Wpływ stężenia chlorku baru na aktywność dehydrogenazy bursztynianowej w immobilizowanych komórkach Saccharomyces cerevisiae

Otrzymane wyniki dotyczące aktywności dehydrogenazy bursztynianowej w komórkach *S. cerevisiae* unieruchomionych w żelu alginianowym sieciowanym 5% chlorkiem baru skłoniły do zbadania aktywności enzymu w komórkach unieruchomionych w żelu sieciowanym roztworami tej soli o niższych stężeniach. W tym celu do sieciowania alginianu zastosowano roztwory chlorku baru o stężeniach 1, 2, 3, 4 i 5%.



Rys. 3. Średnia ilość zredukowanego błękitu metylenowego w czasie 120 minut przez dehydrogenazę bursztynianową w immobilizowanych komórkach *Saccharomyces cerevisiae* w zależności od stężenia chlorku baru stosowanego do sieciowania żelu alginianowego. Różnice istotne statystycznie na poziomie $p < 0,001$ (ANOVA)

Fig. 3. The average reduced amount of methylene blue for 120 minutes by a succinate dehydrogenase in immobilized cells of *Saccharomyces cerevisiae* depending on the concentration of barium chloride used to crosslink the alginate gel. Statistically significant differences at the level of $p < 0.001$ (ANOVA)

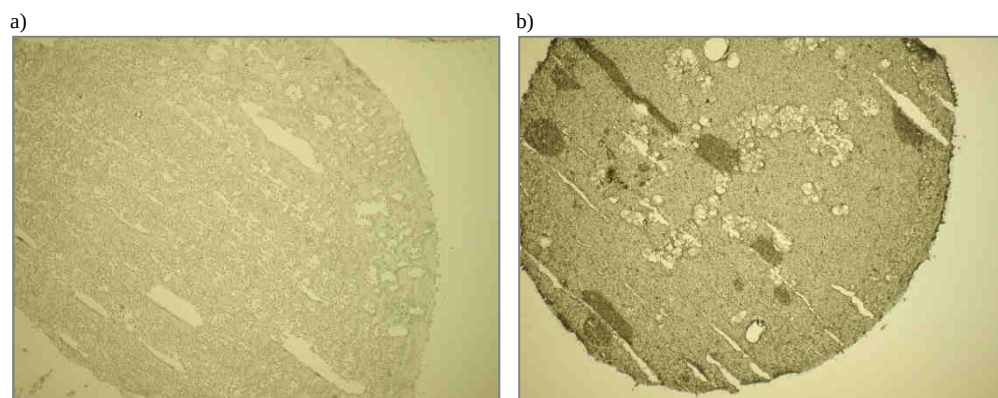
Zaobserwowano, że aktywność SDH, wyrażona stopniem redukcji błękitu metylenowego obecnego w mieszaninie reakcyjnej, była największa w komórkach immobilizowanych w żelu alginianowym sieciowanym 1% roztworem chlorku baru i stopniowo spadała wraz ze wzrostem stężenia roztworu soli (rys. 3). Uzyskany wynik pozwala przypuszczać, że wraz ze wzrostem stężenia roztworów soli następuje silniejsze usieciowanie żelu alginianowego i w konsekwencji mniejszy dostęp enzymu do substratów.

Mikroskopowa ocena struktury żelu alginianowego z unieruchomionymi komórkami Saccharomyces cerevisiae

W celu zweryfikowania hipotezy o silniejszym powinowactwie jonów baru do alginianu w porównaniu do jonów wapnia dokonywano obserwacji mikroskopowej skrawków mrożeniowych kulek żelu alginianowego (rys. 4).

Na obrazach mikroskopowych wyraźnie widać różnicę w strukturze kulki żelu alginianowego z unieruchomionymi komórkami *S. cerevisiae* w zależności od użytej soli. Sieciowanie alginianu sodu przy użyciu 5% roztworu chlorku baru spowodowało gęstsze usieciowanie polimeru i otrzymanie zwartej struktury o mniejszej licznie porów wypełnionych roztworem i komórkami.

Różnice w strukturze mikroskopowej żelu alginianowego wskazują na przyczynę trzykrotnie mniejszej aktywności dehydrogenazy bursztynianowej w komórkach drożdży immobilizowanych w żelu alginianowym sieciowanym przy użyciu 5% roztworu chlorku baru w porównaniu do aktywności enzymu w komórkach unieruchomionych w żelu sieciowanym 5% roztworem chlorku wapnia. Gęstsze usieciowane alginianu z pewnością ogranicza wymianę substancji między żelem alginianowym a roztworem mieszaniny reakcyjnej i w konsekwencji będzie miało wpływ na przebieg reakcji enzymatycznej.



Rys. 4. Obraz mikroskopowy skrawka mrożeniowego żelu alginianowego sieciowanego 5% roztworem chlorku wapnia (A) i 5% roztworem chlorku baru (B), pow. 4x

Fig. 4. Microscope image of freezing slide of alginate gel cross-linked by 5% solution of calcium chloride (A) and 5% solution by barium chloride (B), magn. 4x

Podsumowanie i wnioski

W prezentowanych badaniach oceniano wpływ dwuwartościowych kationów wapnia, magnezu i baru na stopień usieciowania żelu alginianowego, stosowanego do unieruchamiania komórek *Saccharomyces cerevisiae*, oraz oznaczano aktywność enzymatyczną dehydrogenazy bursztynianowej w immobilizowanych komórkach. Uzyskane wyniki ujawniły, że zarówno stężenie, jak i rodzaj stosowanych jonów mają istotny wpływ na stopień usieciowania żelu alginianowego i w konsekwencji na aktywność enzymatyczną SDH w unieruchomionych komórkach.

Spośród zastosowanych kationów metali zdolne do sieciowania alginianu były jony wapnia i baru, podczas gdy takich właściwości nie wykazywały jony magnezu. Ponadto okazało się, że kationy wapnia i baru charakteryzują się odmiennym powinowactwem do alginianu. Jony baru dają żel bardziej usieciowany w porównaniu do żelu otrzymanego podczas sieciowania jonami wapnia. Potwierdziła to znacząco niższa aktywność SDH w komórkach *S. cerevisiae* immobilizowanych w żelu sieciowanym jonami baru w porównaniu do aktywności oznaczonej w komórkach unieruchomionych w żelu alginianowym za pomocą chlorku wapnia. Wynika to prawdopodobnie z ograniczonego w tych warunkach dostępu enzymu do substratów, co wyjaśniła obserwowana zwarta struktura żelu widoczna w obrazach mikroskopowych skrawków mrożeniowych badanych żeli. Dodatkowo badania ujawniły, że spośród stężeń chlorku wapnia stosowanego do sieciowania alginianu (2, 5, 10, 30%) optymalne dla aktywności SDH okazało się sieciowanie alginianu za pomocą 5% roztworu soli. Zastosowanie do sieciowania alginianu 10 i 30% roztworów chlorku wapnia wyraźnie powodowało spadek aktywności SDH w unieruchomionych komórkach. Podobną tendencję stwierdzano, badając aktywność SDH w komórkach *S. cerevisiae* unieruchomionych w żelu sieciowanym chlorkiem baru, im wyższe stężenie zastosowanego roztworu soli, tym niższa aktywność enzymu. Pozwala to na sformułowanie wniosku, że zbyt silne usieciowanie alginianu ogranicza wymianę substancji między żelem alginianowym a roztworem mieszaniny reakcyjnej i w konsekwencji zaburza przebieg reakcji enzymatycznej.

Podziękowania

Składamy serdecznie podziękowania Pani Iwonie Kluczny i Panu Patrykowi Zającowi za pomoc w części doświadczalnej pracy.

Literatura

- [1] Bonin S. Mikroorganizmy immobilizowane. *Agro Przem.* 2008;6:20-23. http://www.truszy-zdybek.pl/zalaczniki/zalacznik_121.pdf.
- [2] Bakula Z, Stachowiak R, Wiśniewski J, Granicka L, Bielecki J. Immobilizacja komórek - znaczenie biomedyczne. *Postęp Mikrobiol.* 2013;52:233-245. www.pm.microbiology.pl/web/archiwum/vol5232013233.pdf.
- [3] Bonin S. Zastosowanie mikroorganizmów immobilizowanych w winiarstwie. *Żywn Nauka Technol Jakość.* 2008;3:5-15. http://yadda.icm.edu.pl/agro/element/bwmeta1.element.agro-article-d25757a9-70a5-408d-9854-813460103b14/c/01_Bonin.pdf.
- [4] Champagne CP, Lacroix C, Sodini-Gallot I. Immobilized cell technologies for the dairy industry. *Crit Rev Biotechnol.* 1994;14:109-134. DOI: 10.3109/07388559409086964.
- [5] Kossakowska A, Król D. Immobilizowane komórki glonów w ocenie toksyczności miedzi. *Rocz Ochr Środ.* 2009;11:105-1117. http://ros.edu.pl/images/roczniki/archive/pp_2009_082.pdf.

- [6] Datta S, Christena LR, Rajaram YRS. Enzyme immobilization; an overview on techniques and support materials. 3 Biotech. 2013;3:1-9. DOI: 10.1007/s13205-012-0071-7.
- [7] Dembczyński R, Jankowski T. Unieruchamianie komórek drobnoustrojów metodą kapsułkowania - stan obecny i możliwości rozwoju tej metody. Żywn Nauk Technol Jakość. 2004;4:5-17. http://agro.icm.edu.pl/agro/element/bwmeta1.element.agro-article-f22637f7-45a1-4955-a1ce-b02c477b6f47/c/01_Dembczynski.pdf.
- [8] Grassi M, Sandolo C, Perin D, Coviello T, Lapasin R, Grassi G. Structural characterization of calcium alginate matrices by means of mechanical and release tests. Molecules. 2009;14:3003-3017. DOI: 10.3390/molecules14083003.
- [9] Wrzeszcz K, Marycz K, Zimoch A, Jarmoluk A. Sיעiowanie alginianu sodu dla hydrożeli dla inżynierii tkankowej. Przem Chem. 2013;92:1018-1022. <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-e84e2397-76f2-4346-b7ac-1eb92cccaad9>.
- [10] Wyrębska Ł, Szuster L, Stawska H. Synteza i aplikacja nowych pochodnych wybranych polisacharydów. Część I: Przegląd literatury. Technologia i Jakość Wytrobów 2014;59:3-16. http://www.ips.lodz.pl/sites/default/files/synteza_i_aplikacja_nowych_pochodnych_wybranych_polisacharydow.pdf.
- [11] Flores-Maltos A, Rodríguez-Durán L, Renorato J, Contreras JC, Rodríguez R, Aguilar CN. Catalytic properties of free and immobilized *Aspergillus niger* tannase. Enzyme Res. 2011. DOI: 10.4061/2011/768183.
- [12] Kregiel D. Succinate dehydrogenase of *Saccharomyces cerevisiae* - the unique enzyme of TCA cycle - current knowledge and new perspectives. W: Canuto RA, redaktor. Dehydrogenases. InTech; 2012;211-216. DOI: 10.5772/48413.
- [13] Oyedotun K.S., Lemire B.D. The quaternary structure of the *Saccharomyces cerevisiae* succinate dehydrogenase. Homology modeling, cofactor docking and molecular dynamics simulation studies. J Biol Chem. 2004;279:9424-9431. <http://www.jbc.org/content/279/10/9424.full.pdf>.
- [14] Cammack R. Assay of the enzymes with insoluble or unknown substrates: the membrane-bound quinone reductases as an example. <http://www.beilstein-institut.de/escec2006/proceedings/Cammack/Cammack.pdf>.
- [15] Shaw CB, Chronister TL, Pech JD. Optimal conditions for kinetic study of succinate dehydrogenase in rat liver. Proc Ark Acad Sci. 1986;40:62-66. <https://libinfo.uark.edu/aas/issues/1986v40/v40a19.pdf>.
- [16] Lemire BD, Oyedotun KS. The *Saccharomyces cerevisiae* mitochondrial succinate: ubiquinone oxidoreductase. Biochim Biophys Acta. 2002;1553:102-116. DOI: 10.1016/S0005-2728(01)00229-8.
- [17] Duarte JC, Rodrigues JAR, Moran PJS, Valença GP, Nunhez JR. Effect of immobilized cell in calcium alginate beads in alcoholic fermentation. AMB Express. 2013;3:31. DOI: 10.1186/2191-0855-3-31.

OPTIMIZATION OF IMMOBILIZATION OF *Saccharomyces cerevisiae* CELL IN THE ALGINATE GEL

Chair of Biotechnology and Molecular Biology, University of Opole

Abstract: The aim of this study was to evaluate the effect of divalent cations, calcium, magnesium and barium, for the ability to crosslink the alginate gel. The alginate gel was used to immobilize cells of *Saccharomyces cerevisiae*. The enzymatic activity of succinate dehydrogenase in the immobilized cells was determined. A suspension of yeast cells in sodium alginate, was gelation by solutions of calcium chloride (2, 5, 10 and 30%), barium chloride (1, 2, 3, 4, and 5%) and magnesium chloride (5%). Succinate dehydrogenase activity was tested spectrophotometrically and measured using a reduced amount of methylene blue (an artificial electron acceptor). The results revealed that both the concentration and type of ions employed are important to the degree of cross-linking of the alginate gel and consequently on the enzymatic activity of the SDH immobilized cells. Among the used metal cations capable of crosslinking the alginate are calcium and barium. It was also shown that the barium cations have a stronger affinity for the alginate, to give highly crosslinked alginate gel. It has been shown that too strong cross-linked alginate may limit the exchange of substances between the alginate gel and the solution of the reaction mixture, and consequently interfere with the course of the enzymatic reaction.

Keywords: cell immobilization, alginate gel

Paweł ŚWISŁOWSKI¹, Michał MARCINIAK² i Małgorzata RAJFUR²

ZASTOSOWANIE BADAŃ BIOMONITORINGOWYCH DO OCENY ZANIECZYSZCZENIA METALAMI CIĘŻKIMI WYBRANYCH EKOSYSTEMÓW

THE USE OF BIOMONITORING STUDIES IN THE ASSESSMENT OF HEAVY METAL CONTAMINATION OF SELECTED ECOSYSTEMS

Abstrakt: Celem przeprowadzonych badań był biomonitoring zanieczyszczenia wybranymi metalami ciężkimi: Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Ni i Pb terenu w pobliżu zbiornika Janów (woj. świętokrzyskie) oraz wody w niecce zbiornika. Metale ciężkie w matrycach środowiskowych, takich jak glony *Palmaria palmata*, mchy *Pleurozium schreberi* i gleba, oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Na podstawie przeprowadzonych badań i wyznaczonych współczynników akumulacji względnej (RAF) dla ekspozowanych próbek glonów wykazano niejednorodne zanieczyszczenie wód zbiornika, szczególnie miedzią i kadmem. Wartości RAF dla tych metali wynosiły odpowiednio od 0,08 do 0,51 i od 0,17 do 0,91. W nielicznych miejscach pomiarowych odnotowano duże stężenia ołowiu i niklu zakumulowanych w mchach, odpowiednio powyżej 6,39 i 3,33 mg/kg s.m. (s.m. - sucha masa). Największe stężenie kadmu i ołowiu w glebie oznaczono w próbce pobranej z punktu położonego w pobliżu stanowiska biwakowo-wędkarskiego ($c_{Cd} = 2,10$ mg/kg s.m., $c_{Pb} = 256$ mg/kg s.m.). Dopuszczalne stężenie ołowiu w powierzchniowych warstwach gleby na terenach zurbanizowanych wynosi 100 mg/kg s.m. Wyniki badań wskazują, iż glony, mchy i gleba mogą być istotnym źródłem informacji o zanieczyszczeniu środowiska metalami ciężkimi.

Słowa kluczowe: glony morskie *Palmaria palmata*, mchy *Pleurozium schreberi*, gleba, metale ciężkie, zbiornik Janów, biomonitoring, współczynnik akumulacji względnej RAF

Wprowadzenie

Wykorzystanie metod biologicznych do oceny stanu środowiska stanowi podwaliny biomonitoringu. Badania przeprowadzane w tym zakresie pozwalają określić rodzaj, skalę i intensywność niekorzystnych zmian oraz opracować prognozy i komunikaty ostrzegawcze o przewidywanych przemianach środowiska przyrodniczego. Biomonitoring oraz bioindykatory są wykorzystywane do monitorowania zmian fizykochemicznych, jak np. stężenia metali ciężkich, zachodzących w biotopie różnych ekosystemów, m.in. wodnych. Biowskaźniki wykorzystywane są do jakościowej, jak również ilościowej oceny stanu i stopnia przekształcenia środowiska, wskazując na mierzalne zmiany morfologiczne, anatomiczne i fizjologiczne [1].

Dane literaturowe potwierdzają, iż glony charakteryzują się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi oraz zdolnościami przystosowawczymi do zróżnicowanych warunków środowiskowych. Autorzy poniższych prac wskazują, iż glony są dobrym i popularnym biowskaźnikiem ze względu na występowanie w bardzo zróżnicowanych warunkach środowiskowych, tani koszt ich pozyskania oraz dużą pojemność sorpcyjną względem metali ciężkich [2-4].

¹ Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, Uniwersytet Opolski, ul. R. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole, tel. 77 401 67 00, fax 77 401 67 01

² Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, tel. 77 401 60 42, fax 77 401 60 50, email: mrajfur@o2.pl

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

Badania biomonitoringowe z wykorzystaniem glonów prowadzone były m.in. w Polsce (rzeka Czarna Konecka) [5], w Wielkiej Brytanii (ujścia rzek Plym i Fal w południowo-zachodniej Anglii) [6] czy w Norwegii [7].

Wykorzystane w badaniach glony morskie *Palmaria palmata* (Linnaeus) Weber & Mohr rosną przytwierdzone do skał u wybrzeży Atlantyku i Pacyfiku. Można je znaleźć w strefie pływów do głębokości 20 m. Dzięki prostocie i małym kosztom ich pozyskania glony te mogą być wykorzystane w biomonitoringu aktywnym, polegającym na ekspozycji biosorbentu w badanych akwenach w celu oceny przyrostów zasorbowanych zanieczyszczeń [8].

Mchy *Pleurozium schreberi* są wykorzystywane jako biomonitor do oceny zanieczyszczenia aerozolu atmosferycznego [9]. Mchy pobierają składniki odżywcze z wody deszczowej bądź z suchej depozycji. Dzięki charakterystycznej strukturze wzrostu i tworzeniu darni zwiększa się ich możliwość do akumulowania metali ciężkich oraz innych analitów z powietrza [10].

Mchy *Pleurozium schreberi* również były dość szeroko wykorzystywane w badaniach biomonitoringowych na świecie: w Finlandii [11], północnej Hiszpanii [12], południowym Uralu [13] i w Polsce (Górny Śląsk, Puszcza Niepołomska, tor wyścigowy w Kamieniu Śląskim [14-16]).

Celem przeprowadzonych badań była ocena zanieczyszczenia wybranymi metalami ciężkimi terenu w pobliżu zbiornika Janów (woj. świętokrzyskie) oraz wody w niecce zbiornika. Zbiornik Janów (woj. świętokrzyskie) jest zasilany wodami rzeki Czarna Konecka. Zbiornik położony jest w małej wsi Janów na trasie Końskie-Stąporków do równoległej drogi krajowej nr 42.

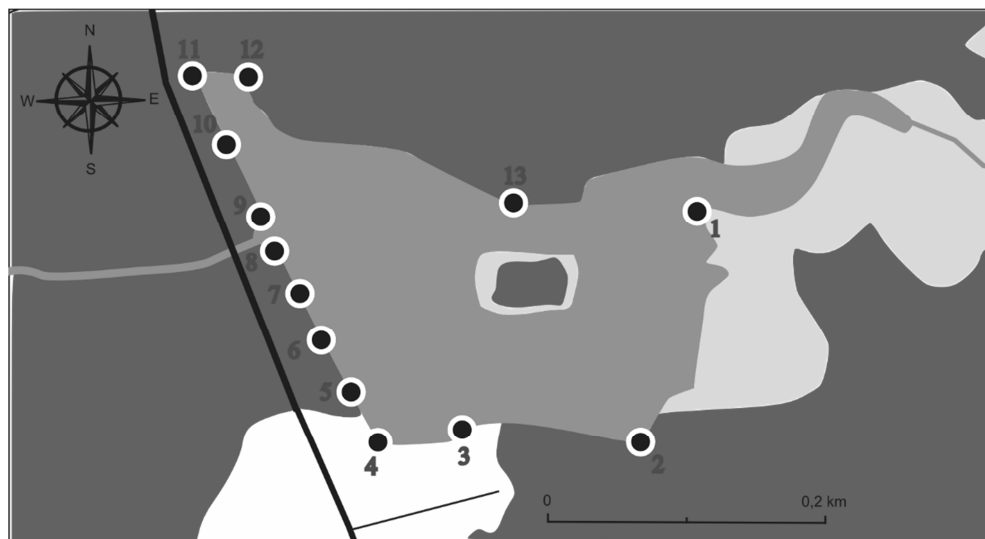
Badania zanieczyszczenia wód prowadzono metodą biomonitoringu aktywnego z wykorzystaniem glonów morskich *Palmaria palmata*. Do oceny zanieczyszczenia powietrza wokół zbiornika zastosowano biomonitoring pasywny z zastosowaniem mchów *Pleurozium schreberi*. Wokół zbiornika w 13 miejscach pobrano również próbki gleby - próchnicy nadkładowej.

Materialy i metody

Biomonitoringiem aktywnym i pasywnym objęto zbiornik Janów o powierzchni 6,6 ha oraz tereny wokół niego [17]. Jest to teren w większości należący do Nadleśnictwa Barycz. Jedynie tereny południowo-wschodnie należą do Nadleśnictwa Stąporków [18]. Badanie prowadzono w okresie czerwiec-wrzesień 2015 r. Miejsca ekspozycji próbek glonów *Palmaria palmata* oraz pobierania próbek mchów *Pleurozium schreberi* i gleby zaznaczono na mapie na rysunku 1.

Reprezentatywne (uśrednione) próbki glonów o masie $0,400 \pm 0,001$ g umieszczano w perforowanych pojemnikach polietylenowych i ekspozowano w zbiorniku przez 50 minut w miejscach zaznaczonych na mapie na rysunku 1. Próbki zanurzano w odległości około 1 m od linii brzegowej. Po ekspozycji próbki glonów przepłukiwano wodą zdemineralizowaną, suszono w temperaturze 303 K, a następnie mineralizowano w mineralizatorze mikrofalowym Speedwave Four firmy BERGHOF. Do oznaczenia metali ciężkich (Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Ni i Pb) wykorzystano absorpcyjny spektrometr

atomowy w wersji płomieniowej (F-AAS) typu iCE 3500 (seria 3000) firmy Thermo Scientific, USA.



Rys. 1. Miejsca ekspozycji próbek glonów *Palmaria palmata* oraz pobierania mchów *Pleurozium schreberi* i gleby

Fig. 1. Exposure sites of the *Palmaria palmata* algae and the collection sites of *Pleurozium schreberi* mosses and soil

Stężenia metali naturalnie zakumulowanych w suchej masie (s.m.) glonów *Palmaria palmata* wynosiły: $c_{Mn,0} = 18,3 \pm 0,9$ mg/kg s.m.; $c_{Fe,0} = 324 \pm 11$ mg/kg s.m.; $c_{Cu,0} = 6,56 \pm 0,12$ mg/kg s.m.; $c_{Zn,0} = 37,6 \pm 0,6$ mg/kg s.m.; $c_{Cd,0} = 2,39 \pm 0,08$ mg/kg s.m.; $c_{Ni,0} \leq 3,13$ mg/kg s.m.; $c_{Pb,0} \leq 4,38$ mg/kg s.m.

Niecka zbiornika otoczona jest m.in. lasami i nieużytkami. W pobliżu miejsc ekspozycji próbek glonów w niecce zbiornika z sąsiadujących terenów pobrano próbki mchów *Pleurozium schreberi* oraz gleby - próchnicy nadkładowej. Próbki mchów o masie $0,400 \pm 0,001$ g, które obejmowały gametofit, a w jego obrębie jedynie część zieloną, oraz próbki gleby o masie $0,400 \pm 0,001$ g poddano mineralizacji. Do oznaczenia metali ciężkich (Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Ni i Pb) w zmineralizowanych próbkach wykorzystano absorpcyjny spektrometr atomowy w wersji płomieniowej (F-AAS) typu iCE 3500 (seria 3000) firmy Thermo Scientific, USA.

Zapewnienie i kontrola jakości

W tabeli 1 podano granice wykrywalności oraz granice oznaczalności metali ciężkich, charakteryzujące spektrometr iCE 3500 [19]. Do kalibrowania aparatu wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ).

Tabela 1
Granice wykrywalności (*IDL*) oraz granice oznaczalności (*IQL*) charakteryzujące spektrometr iCE 3500 [mg/dm³]

Table 1

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

Metal	IDL	IQL
Mn	0,0016	0,020
Fe	0,0043	0,050
Ni	0,0043	0,050
Cu	0,0045	0,033
Zn	0,0033	0,010
Cd	0,0028	0,013
Pb	0,0130	0,070

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

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

Table 2

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

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

* - odchylenie standardowe

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

n.d. - nie oznaczano

Wyniki i ich analiza

W tabeli 3 przedstawiono stężenia oznaczanych metali ciężkich w próbkach glonów *Palmaria palmata* eksponowanych w wodach zbiornika Janów.

Tabela 3

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

Table 3

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

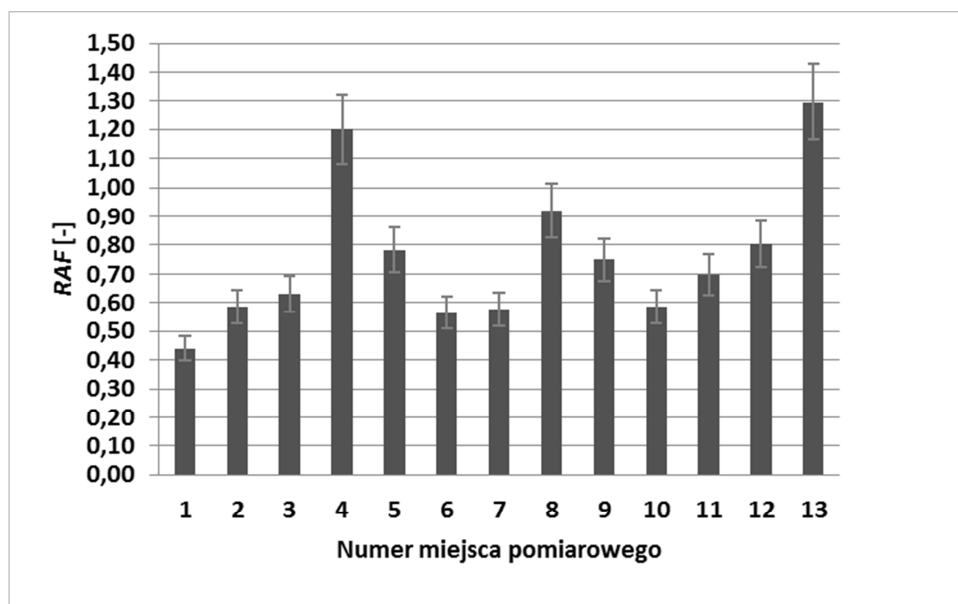
Parametr	Mn	Fe	Cu	Zn	Cd	Ni	Pb
Średnia	32,0	447	7,72	41,6	3,46	< 3,13	< 4,38
Minimum	26,3	350	6,86	40,3	2,80		
Maksimum	42,0	488	9,89	43,2	4,55		
±SD	4,4	37	0,77	0,9	0,59		

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

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

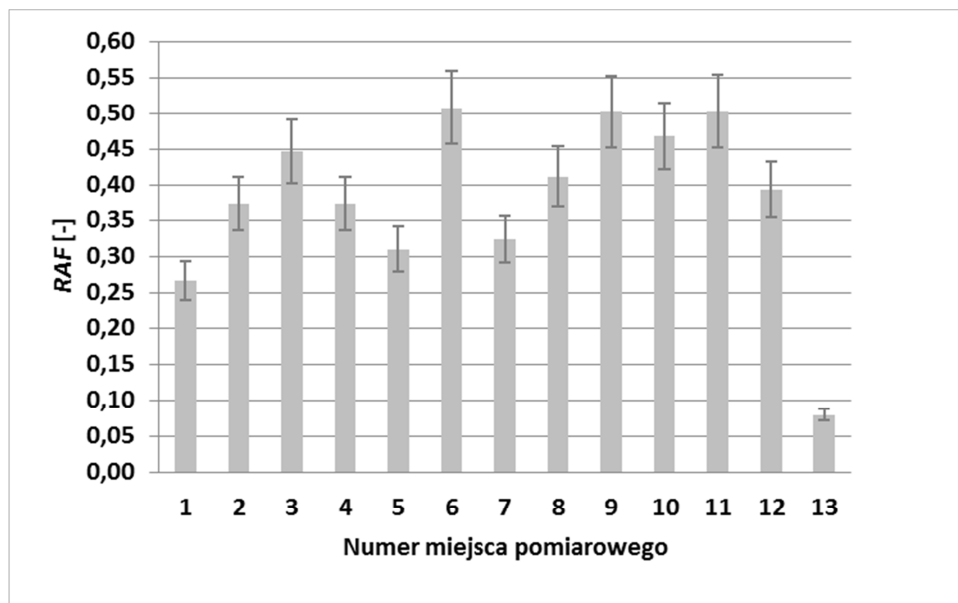
gdzie: $C_{i,1}$ - stężenie analitu po okresie ekspozycji [mg/kg s.m.], $C_{i,0}$ - stężenie analitu przed okresem ekspozycji [mg/kg s.m.] [20].

Na rysunkach 2-6 przedstawiono wartości współczynników *RAF* wskazujących na zmiany stężeń analitów w eksponowanych glonach *Palmaria palmata*.



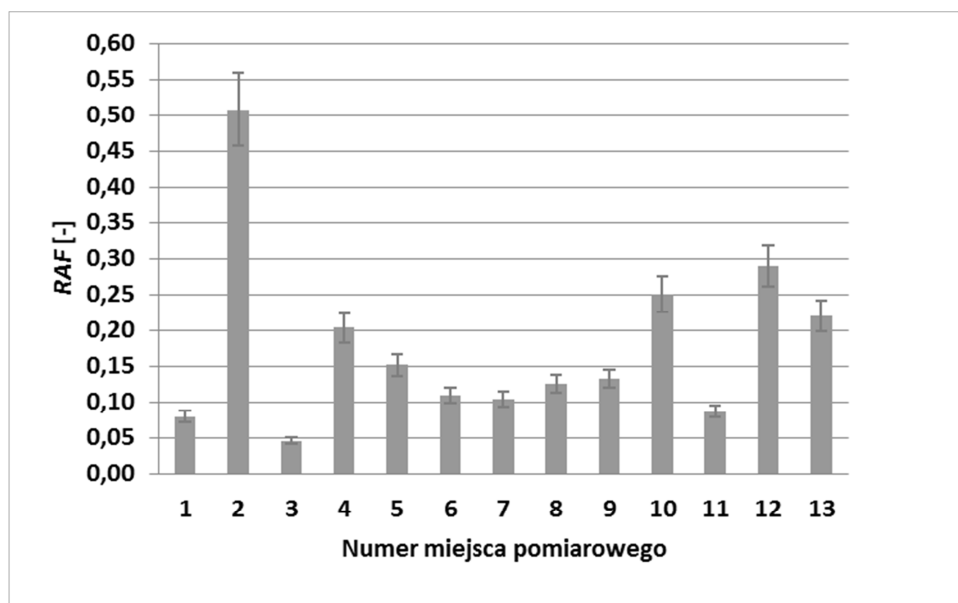
Rys. 2. Przyrosty stężenia manganu w glonach eksponowanych w wodach zbiornika Janów

Fig. 2. Increase concentration of manganese in algae exposed in the Janow water reservoir



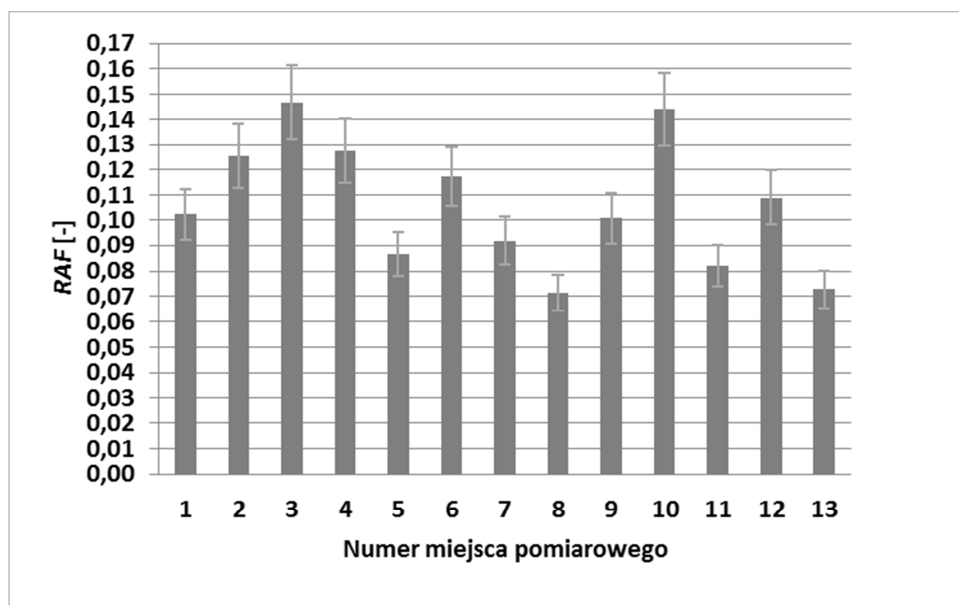
Rys. 3. Przyrosty stężeń żelaza w glonach eksponowanych w wodach zbiornika Janów

Fig. 3. Increase concentration of iron in algae exposed in the Janow water reservoir



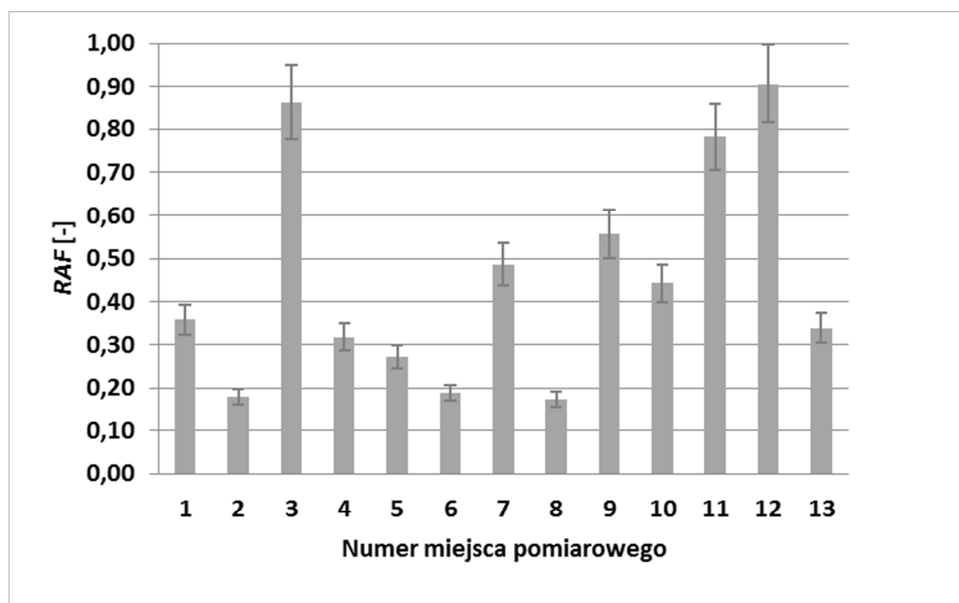
Rys. 4. Przyrosty stężeń miedzi w glonach eksponowanych w wodach zbiornika Janów

Fig. 4. Increase concentration of copper in algae exposed in the Janow water reservoir



Rys. 5. Przyrosty stężeń cynku w glonach eksponowanych w wodach zbiornika Janów

Fig. 5. Increase concentration of zinc in algae exposed in the Janow water reservoir



Rys. 6. Przyrosty stężeń kadmu w glonach eksponowanych w wodach zbiornika Janów

Fig. 6. Increase concentration of cadmium in algae exposed in the Janow water reservoir

Z wykresów przedstawionych na rysunkach 2-6 wynika, że największe przyrosty stężenia Mn w eksponowanych próbkach glonów wystąpiły w miejscach pomiarowych nr 4 i 13. Punkt pomiarowy nr 13 to punkt położony w pobliżu obszarów leśnych, z których to powierzchniowy spływ wody opadowej może wypłukiwać ten analit. Z kolei większe stężenie manganu w punkcie pomiarowym nr 4 może być spowodowane częstym rozkładem martwych roślin występujące w tym miejscu, gdzie woda zbiornika przy linii brzegowej jest stojąca. Największe wartości współczynnika *RAF* dla kadmu odnotowano w miejscach pomiarowych nr 3, 11 oraz 12. Miejsca te zlokalizowane są w pobliżu plaży będącej atrakcyjnym miejscem wypoczynku mieszkańców. Stężenie Ni i Pb w analizowanych próbkach glonów *Palmaria palmata* było poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody analitycznej.

W tabeli 4 przedstawiono stężenia oznaczanych metali ciężkich w próbkach mchów *Pleurozium schreberi* zebranych w wyznaczonych punktach pomiarowych zlokalizowanych w pobliżu zbiornika Janów.

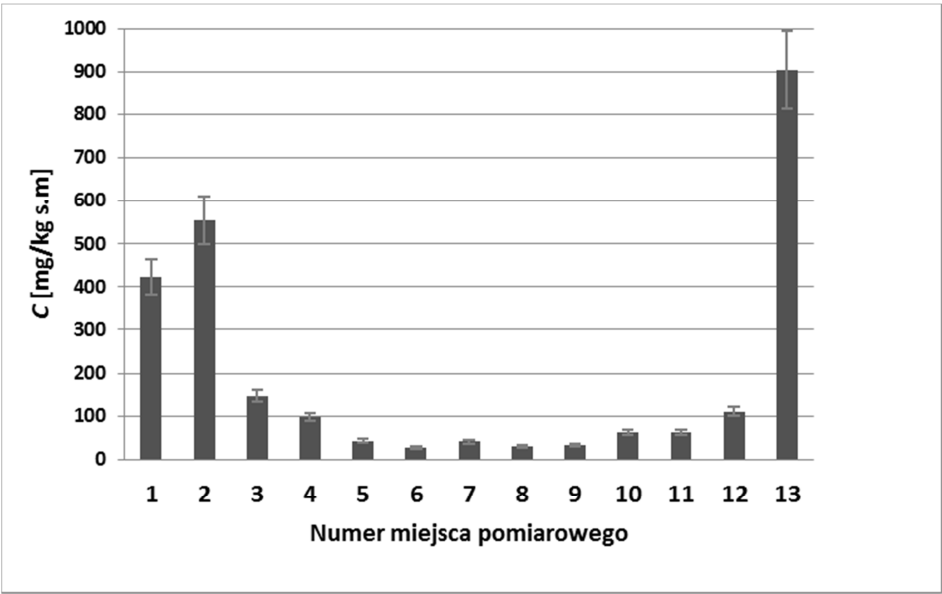
Tabela 4

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

Table 4

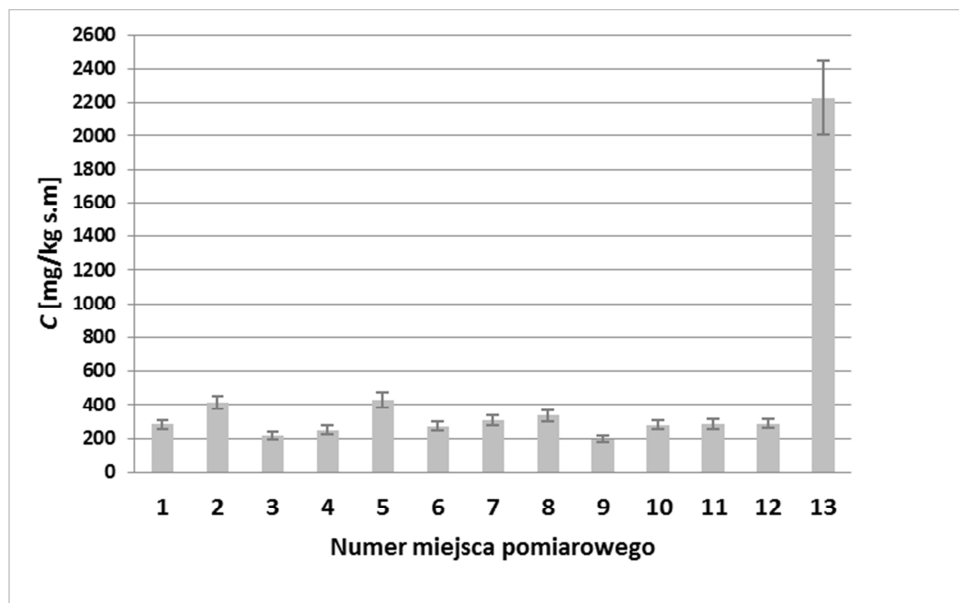
The measurement results of concentrations of heavy metals [mg/kg d.m.] in the mosses samples

Parametr	Mn	Fe	Cu	Zn	Cd	Ni	Pb
Średnia	195	444	7,69	38,6	< 0,81	11,1	12,6
Minimum	28,1	195	5,83	22,0		3,33	6,39
Maksimum	903	2227	9,17	51,9		30,1	23,7
±SD	258	519	0,93	9,4		11,1	7,9



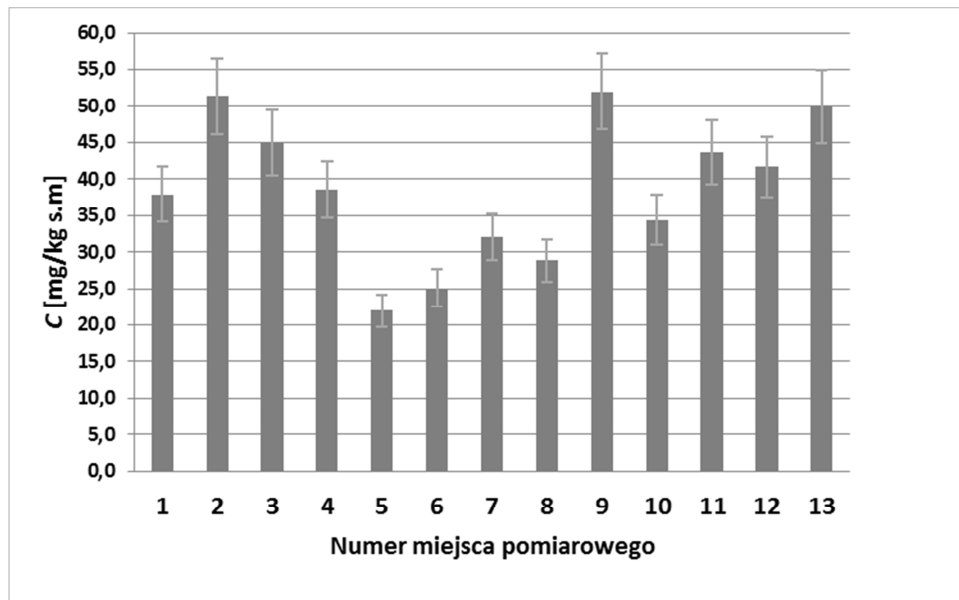
Rys. 7. Stężenia manganu w mchach zebranych w pobliżu zbiornika Janów

Fig. 7. Concentration of manganese in mosses collected around the Janow water reservoir



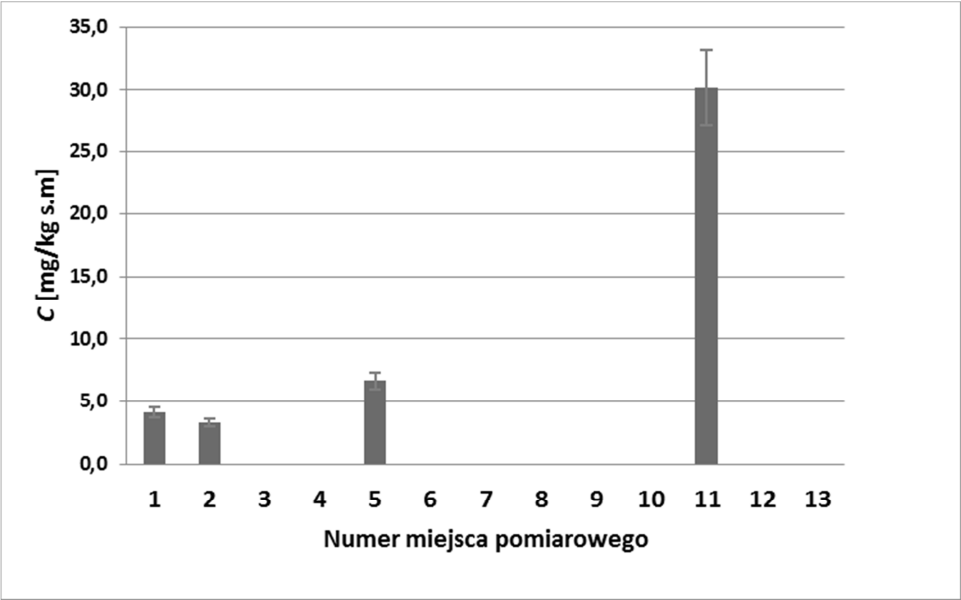
Rys. 8. Stężenia żelaza w mchach zebranych w pobliżu zbiornika Janów

Fig. 8. Concentration of iron in mosses collected around the Janow water reservoir

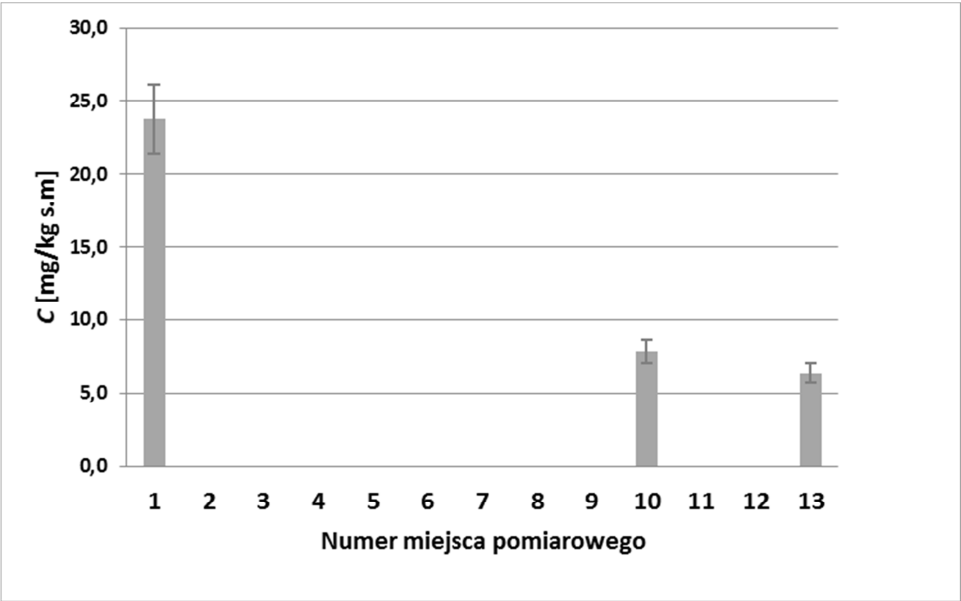


Rys. 9. Stężenia cynku w mchach zebranych w pobliżu zbiornika Janów

Fig. 9. Concentration of zinc in mosses collected around the Janow water reservoir



Rys. 10. Stężenia niklu w mchach zebranych w pobliżu zbiornika Janów
Fig. 10. Concentration of nickel in mosses collected around the Janow water reservoir



Rys. 11. Stężenia ołowiu w mchach zebranych w pobliżu zbiornika Janów
Fig. 11. Concentration of lead in mosses collected around the Janow water reservoir

Na rysunkach 7-11 przedstawiono wartości stężeń metali ciężkich oznaczonych w mchach *Pleurozium schreberi*.

Z wykresów pokazanych na tych rysunkach wynika, że największe stężenia manganu w eksponowanych próbkach wystąpiły w miejscach pomiarowych nr 1, 2 i 13. Miejsca te położone są w pobliżu terenów leśnych, z których powierzchniowe spływy wód opadowych mogą wypłukiwać ten analit. Największe stężenie żelaza odnotowano w punkcie nr 13 (stanowisko biwakowo-wędkarskie). W przypadku niklu jedynie w próbkach mchów pobranych z punktów pomiarowych nr 1, 2, 5 i 11 oznaczono ten pierwiastek. W punkcie nr 11 stężenie Ni wynosiło 30,1 mg/kg s.m. i mogło być spowodowane zanieczyszczeniem powietrza tym metalem pochodzącym ze spalania paliwa (ropy) samochodów, które parkują w tym miejscu nad brzegiem zbiornikiem. Największe stężenie Pb oznaczono w próbce pobranej z punktu pomiarowego nr 1. Bezpośredni wpływ na duże stężenia tego pierwiastka mogą mieć pojazdy parkujące bezpośrednio nad brzegiem zbiornika (dziki parking leśny), które zanieczyszczają powietrze spalinami. W próbkach mchów pobranych z wyznaczonych miejsc pomiarowych stężenie Cd było poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody analitycznej ($c_{Cd} < 0,81$ mg/kg s.m.).

W tabeli 5 przedstawiono stężenia oznaczanych metali ciężkich w próbkach gleby pobranej w wyznaczonych punktach pomiarowych wokół zbiornika Janów.

Tabela 5

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

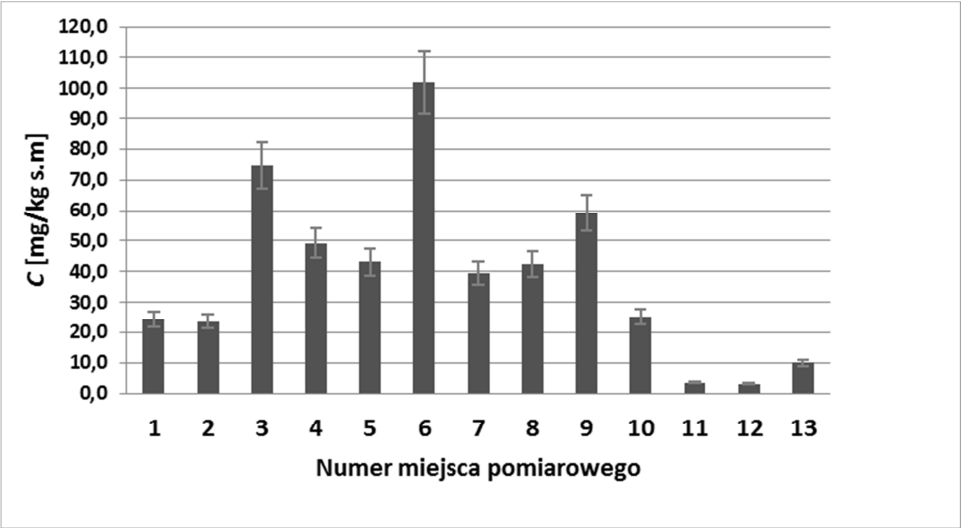
Table 5

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

Parametr	Mn	Fe	Cu	Zn	Cd	Ni	Pb
Średnia	38,5	1991	4,46	12,5	< 1,46	< 3,13	75,3
Minimum	3,23	611	2,60	3,23	< 0,81		4,93
Maksimum	101	4758	6,99	35,5	2,10		255
±SD	27	1026	1,86	7,9	-		94

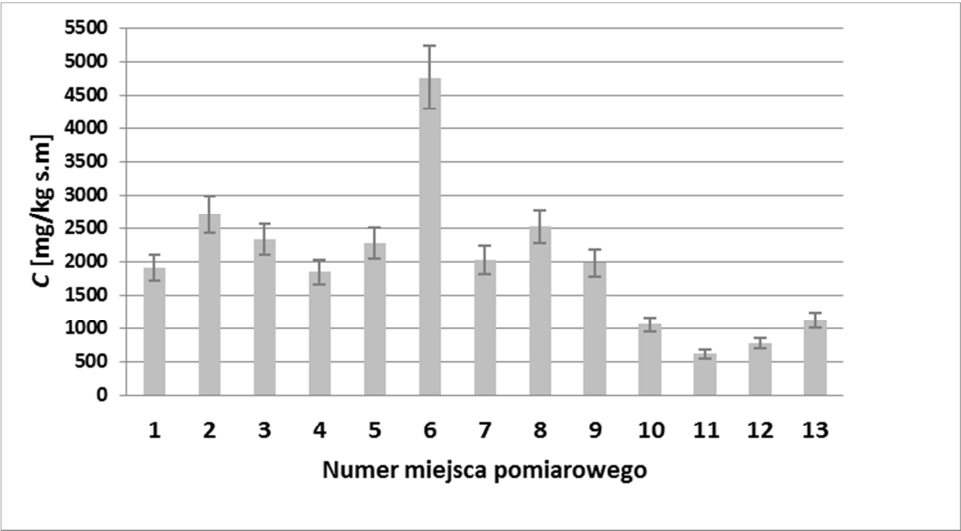
Na rysunkach 12-16 przedstawiono wartości stężeń metali ciężkich oznaczonych w glebie pobranej w pobliżu badanego zbiornika.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że stężenie manganu jest największe w próbce gleby pobranej z punktu pomiarowego nr 6. Próbki gleby charakteryzowały się małymi stężeniami miedzi ($2,66 < c_{Cu} < 6,99$ mg/kg s.m.). Teren badań odznacza się glebami lekkimi, które są najuboższe w ten pierwiastek. Ołów oznaczono w próbkach pobranych z miejsc nr 4, 5, 6, 11 oraz 13, z czego w ostatnim punkcie pomiarowym stężenie tego pierwiastka było największe. Bezpośredni wpływ na obecność tego metalu może mieć fakt, że jest to stanowisko szczególnie często odwiedzane przez wędkarzy, używających m.in. ołowianych ciężarków oraz koszyczków. Ich pozostawienie w miejscu połowów może mieć wpływ na przenikanie ołowiu do gleby. Kadm został oznaczony tylko w próbce gleby pobranej w punkcie pomiarowym nr 13 i jego stężenie może być wynikiem procesów antropogennych, tj. wprowadzaniu różnego rodzaju odpadów. Stężenie Ni w próbkach gleby było poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody analitycznej ($c_{Ni} < 3,13$ mg/kg s.m.).



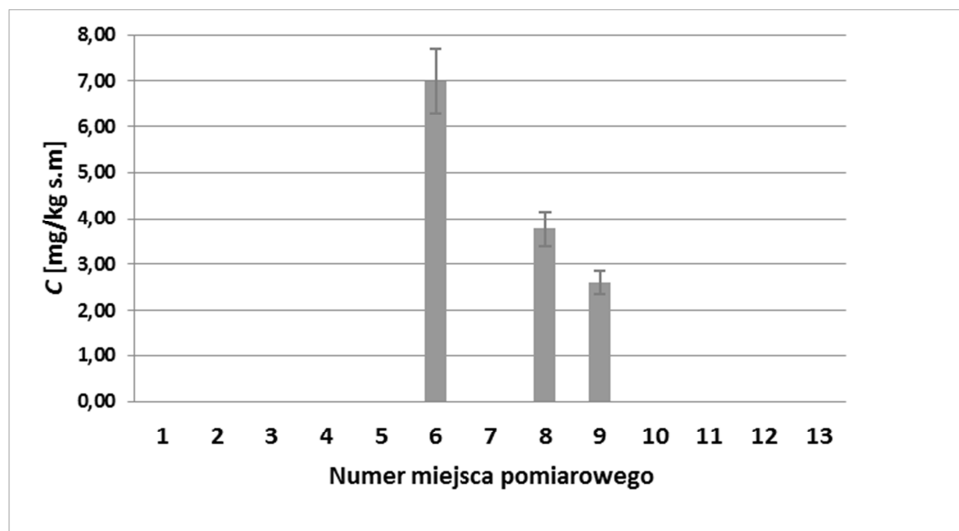
Rys. 12. Stężenia manganu oznaczone w glebie pobranej w pobliżu zbiornika Janów

Fig. 12. Concentration of manganese in soil collected around the Janow water reservoir



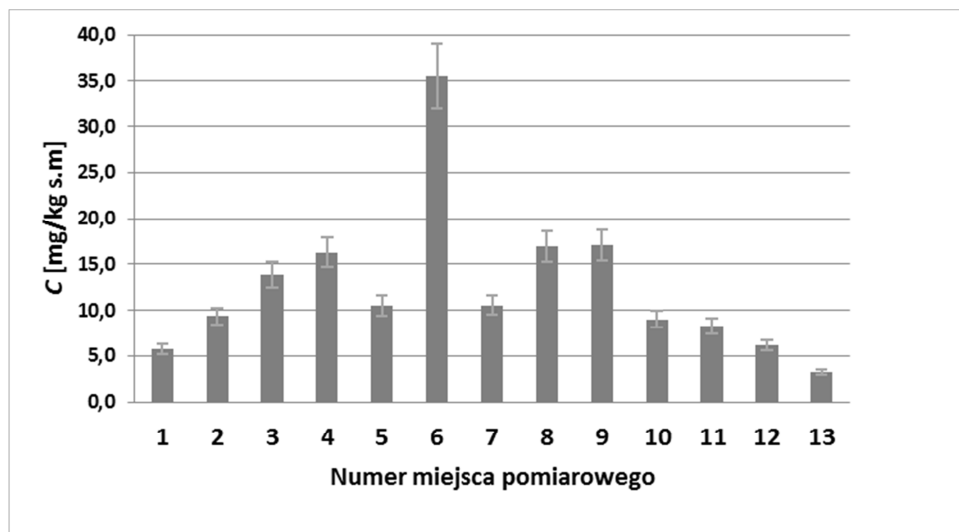
Rys. 13. Stężenia żelaza oznaczone w glebie pobranej w pobliżu zbiornika Janów

Fig. 13. Concentration of iron in soil collected around the Janow water reservoir



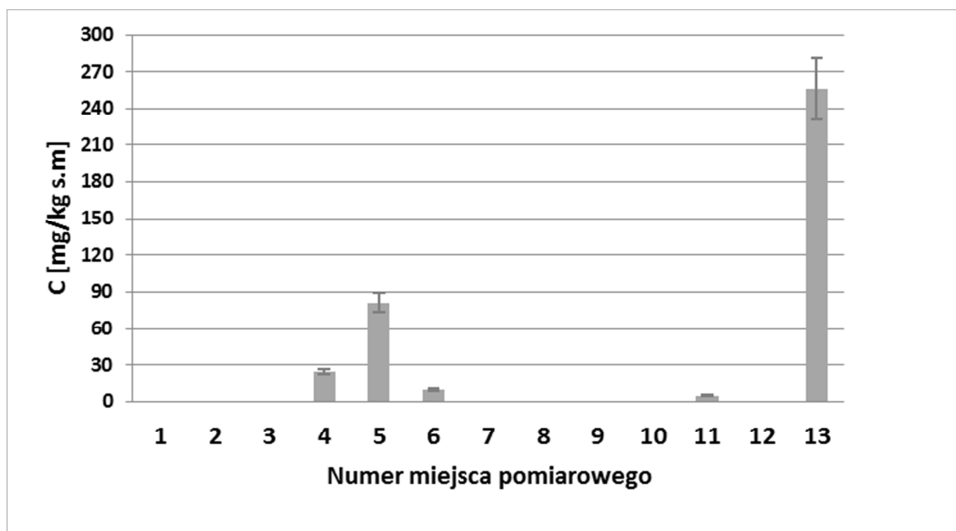
Rys. 14. Stężenia miedzi oznaczone w glebie pobranej w pobliżu zbiornika Janów

Fig. 14. Concentration of copper in soil collected around the Janow water reservoir



Rys. 15. Stężenia cynku oznaczone w glebie pobranej w pobliżu zbiornika Janów

Fig. 15. Concentration of zinc in soil collected around the Janow water reservoir



Rys. 16. Stężenia ołowiu oznaczone w glebie pobranej w pobliżu zbiornika Janów

Fig. 16. Increase concentration of lead in soil collected around the Janow water reservoir

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania miały na celu ocenę zanieczyszczenia badanych ekosystemów wodnego i leśnego metalami ciężkimi. Wyniki badań mają charakter poglądowy, co daje możliwość w przyszłości wykorzystania ich do badań porównawczych w celu oceny zmian zachodzących w ekosystemach w funkcji czasu.

Biomonitoring z wykorzystaniem glonów staje się coraz popularniejszą metodą służącą ocenie zanieczyszczenia metalami ciężkimi ekosystemów wodnych. Analiza stężeń wybranych pierwiastków związanych w plesze glonów dostarcza cennych informacji dotyczących zanieczyszczeń wprowadzanych do środowiska wodnego. Dodatkowo, pozwala ocenić jakościowe zmiany w środowisku, jak również umożliwić wyznaczenie punktowych źródeł zanieczyszczeń. Przeprowadzone badania potwierdziły, że właściwości sorpcyjne glonów morskich *Palmaria palmata* mogą posłużyć w biomonitoringu do oceny zanieczyszczenia ekosystemów wodnych metalami ciężkimi.

Na podstawie analizy stężeń metali ciężkich w mchach *Pleurozium schreberi* można stwierdzić niejednorodny rozkład lokalnej depozycji wybranych analitów. Wyniki te dostarczają informacji o miejscowej skali emisji zanieczyszczeń do powietrza.

Wyniki badań wskazują na brak korelacji pomiędzy zanieczyszczeniem wód zbiornika a zanieczyszczeniem powietrza i gleby w pobliżu zbiornika. Należy przypuszczać, że głównym źródłem zanieczyszczenia wód jest rzeka Czarna Konecka oraz osady denne nagromadzone na dnie zbiornika.

Głównym czynnikiem zanieczyszczenia ekosystemu leśnego oraz terenów przyległych do niego, w tym zbiornika Janów, jest antropopresja. Jej wpływ w negatywny sposób oddziałuje na funkcjonowanie tego środowiska. Należy przypuszczać, iż turystyka oraz aktywny wypoczynek nad wodami zbiornika mogły przyczynić się do wskazanego

zanieczyszczenia wody. Dodatkowo, analiza stężeń analitów w glebie wskazuje, iż negatywny wpływ człowieka na środowisko ujawnia się także przez zaśmiecanie oraz powierzchniowe niszczenie pokrywy roślinnej tego terenu.

Wyniki badań wskazują, iż glony, mchy i gleba mogą być istotnym źródłem informacji o zanieczyszczeniu ekosystemów wodnego i leśnego. Nie należy ich stosować wymiennie, ponieważ każda z tych matryc ma inne właściwości sorpcyjne oraz w odmienny sposób są narażone na oddziaływanie biotycznych i abiotycznych komponentów środowiska przyrodniczego.

Literatura

- [1] Zhou Q, Zhang J, Fu J, Shi J, Jiang G. Biomonitoring: An appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. *Anal Chim Acta*. 2008;606:135-150. DOI: 10.1016/j.aca.2007.11.018.
- [2] Wardencki W, Dymowska A, Namieśnik J. Organizmy żywe w ocenie stopnia zanieczyszczenia ekosystemów morskich. *Chem Inż Ekol*. 2001;8(6):559-571.
- [3] Urbańska M. Biosorpcja z wykorzystaniem biomasy alg jako metoda usuwania jonów Cr(VI) i Cr(III) ze ścieków przemysłowych. *Przeg Nauk Inż Kszt Środ*. 2013;(61):323-335. http://iks_pn.sggw.pl/PN61/A9/art9.pdf.
- [4] Bellinger GE, Sigeo CD. *Freshwater Algae. Identification and Use as Bioindicators*. Chichester, UK: John Wiley & Sons; 2010. <http://www.dbbe.fcen.uba.ar/contenido/objetos/2010BellingerYSigeoIndicadorescap3.pdf>
- [5] Świsłowski P, Rajfur M, Kłos A. Biomonitoring aktywny rzeki Czarnej Koneckiej (woj. świętokrzyskie) z wykorzystaniem glonów *Palmaria palmata*. *Proc ECOpole*. 2015;9(1):339-345. DOI: 0.2429/proc.2015.9(1)043
- [6] Turner A, Turner D, Braungardt C. Biomonitoring of thallium availability in two estuaries of southwest England. *Marine Pollut Bull*. 2013;69(1-2):172-177. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2013.01.030.
- [7] Schneider S, Lindstrøm EA. Bioindication in Norwegian rivers using non-diatomaceous benthic algae: The acidification index periphyton (AIP). *Ecol Indic*. 2009;9(6):1206-1211. DOI: 10.1016/j.ecolind.2009.02.008.
- [8] Beaugggard M. *Biosorption of Heavy Metals by Red Alga (Palmaria palmata)*. Canada: National Library of Canada; 2001.
- [9] Jerz D, Rajfur M, Kłos A. Biomonitoring wybranych obszarów leśnych. W: *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska*. Wrocław: Ofic Wyd Politechniki Wrocławskiej; 2015;5:164-175. <http://www.eko-dok.pl/2015/15.pdf>.
- [10] Niemelä M, Piispanen J, Poikolainen J, Perämäki P. Preliminary Study of the use of terrestrial moss (*Pleurozium schreberi*) for biomonitoring traffic-related Pt and Rh deposition. *Archives Environ Contamin Toxicol*. 2007;52(3):347-354. DOI: 10.1007/s00244-006-0028-0.
- [11] Poikolainen J, Kubin E, Piispanen J, Karhu J. Atmospheric heavy metal deposition in Finland during 1985-2000 using mosses as bioindicators. *Sci Total Environ*. 2004;318(1-3):171-185. http://ac.els-cdn.com/S0048969703003966/1-s2.0-S0048969703003966-main.pdf?_tid=65477948-2016-11e6-a5f7-00000aacb362&acdnat=1463919304_bbd022a4642a9a9168871ea55944181c.
- [12] Fernandez JA, Ederia A, Nunez E, Martinez-Abaigar J, Infante M, Heras P, et al. Biomonitoring of metal deposition in northern Spain by moss analysis. *Sci Total Environ*. 2002;300:115-127. DOI: 10.1016/S0048-9697(02)00230-9.
- [13] Frontasyeva MV, Steinnes E, Lyapunov SM, Cherkintsev VD, Smirnov LI. Biomonitoring of heavy metal deposition in the South Ural region: Some preliminary results obtained by nuclear and related techniques. *J Radioanal Nuclear Chem*. 2000;245(2):415-420. DOI: 10.1023/A:1006799513736.
- [14] Kosior G, Samecka-Cymerman A, Kolon K, Kempers AJ. Bioindication capacity of metal pollution of native and transplanted *Pleurozium schreberi* under various levels of pollution. *Chemosphere*. 2010;81:321-326. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.07.029.
- [15] Szarek-Łukaszewska G, Grodzińska K, Braniewski S. Heavy metal concentration in the moss *Pleurozium schreberi* in the Niepołomice Forest, Poland: Changes during 20 years. *Environ Monit Assess*. 2002;79(3):231-237. <http://link.springer.com/article/10.1023%2FA%3A1020226526451>.

- [16] Rajfur M, Kłos A, Dorota Gawlik D, Hyšplerova L, Wacławek M. Akumulacja metali ciężkich w mchach *Pleurozium schreberi* eksponowanych w pobliżu toru wyścigów samochodowych w Kamieniu Śląskim. *Proc ECOpole*. 2010;4(2):477-482. http://tchie.uni.opole.pl/PECO10_2/PECO_2010_2_p1.pdf.
- [17] Długości i powierzchnie wód wchodzących w skład obwodów rybackich dla Okręgu Polskiego Związku Wędkarstwa w Kielcach. http://www.pzw.org.pl/pliki/prezentacje/26/cms/szablony/10404/pliki/dlugosci_i_powierzchnie_wod_wchodzacych_w_sklad_obwodu_rzeki_nidzica_nr_1.pdf.
- [18] Nadleśnictwo Barycz - Lasy Nadleśnictwa. <http://www.barycz.radom.lasy.gov.pl/lasy-nadlesnictwa#.VsmdP0AwGhw>.
- [19] Instrukcja obsługi aparatu AAS iCE 3000 firmy Thermo Scientific. Warszawa: Spectro-Lab; 2013. <http://photos.labwrench.com/equipmentManuals/9291-6306.pdf>.
- [20] Goryainova Z, Vuković G, Urošević AM, Vergel K, Ostrovnyaya T, Frontasyeva M, et al. Assessment of vertical element distribution in street canyons using the moss *Sphagnum girgensohnii*: A case study in Belgrade and Moscow cities. *Atmos Pollut Res*. 2016;7(4):690-697. DOI: 10.1016/j.apr.2016.02.013.

THE USE OF BIOMONITORING STUDIES IN THE ASSESSMENT OF HEAVY METAL CONTAMINATION OF SELECTED ECOSYSTEMS

¹ Chair of Environmental Engineering, University of Opole

² Chair of Biotechnology and Molecular Biology, University of Opole

Abstract: The aim of the study was the biomonitoring of contamination with selected heavy metals: Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Ni and Pb of an area near the Janow water reservoir (Swietokrzyskie Province) and the water in the basin of the reservoir. Heavy metals in environmental matrices such as algae *Palmaria palmata*, moss *Pleurozium schreberi* and soil were determined using atomic absorption spectrometry. The determined relative accumulation factors (RAF) of heavy metals in algae indicate a heterogeneous contamination of the reservoir, particularly with copper and cadmium. RAF values for these metals ranged from 0.08 to 0.51, and from 0.17 to 0.91. In a few measurement sites were recorded high concentrations of lead and nickel accumulated in mosses, respectively above 6.39 mg/kg d.m. and 3.33 mg/kg d.m. (d.m. - dry mass). The highest concentrations of cadmium and lead in the soil were determined in a sample collected near camping-fishing site ($c_{Cd} = 2.10$ mg/kg d.m., $c_{Pb} = 256$ mg/kg d.m.). It should be noted that the allowable concentration of lead in the surface layers of soil in urbanized areas is 100 mg/kg d.m. The results show that algae, moss and soil can be an important source of information about environmental contamination with heavy metals.

Keywords: marine algae *Palmaria palmata*, *Pleurozium schreberi* mosses, soil, heavy metals, Janow water reservoir, biomonitoring, relative accumulation factor RAF

Elwira TOMCZAK¹ i Anna DOMINIAK²

ORGANIZMY ŻYWE W SYSTEMIE BIOMONITORINGU JAKOŚCI WODY

LIVING ORGANISMS IN THE SYSTEM OF WATER QUALITY BIOMONITORING

Abstrakt: Przedstawiono typowe organizmy żywe służące do biomonitoringu wód powierzchniowych oraz ich wykorzystanie w prezentowanych w pracy aplikacjach. Główną uwagę poświęcono charakterystyce i wykorzystaniu małży słodkowodnych. Uwzględniono rolę, jaką odgrywa biomonitoring w wodociągowych systemach ujmowania wód powierzchniowych. Za przykład posłużył trójstopniowy system biomonitoringu funkcjonujący od 20 lat w Zakładzie Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. w Łodzi, wykorzystujący małże, narybek okonia i bakterie luminescencyjne.

Słowa kluczowe: bioindykatory, biomonitoring jakości wody, małże

Wstęp

Bioindykację wykorzystuje się do oceny stanu jakości wody powierzchniowej jezior i rzek, wody podziemnej, jak również coraz częściej uzdatnionej. Stopień zanieczyszczenia wody określa się na bazie hodowli krótkoterminowych, zwanych biotestami, lub prowadzi się obserwacje długoterminowe, rejestrując w sposób ciągły zachowanie organizmów wodnych, tzw. biomonitoring. Zmiany behawioralne bioindykatorów są przejawem stresu, wynikającego z niekorzystnego lub szkodliwego działania czynników zewnętrznych.

Bioindykacja pozwala na wykrycie sumarycznej toksyczności wszystkich szkodliwych substancji, co ma szczególne znaczenie w przypadku substancji, których toksyczność objawia się w działaniu synergistycznym. Jest to zatem metoda oceny ogólnej toksyczności kontrolowanego układu i stanowi doskonałe uzupełnienie wykonywanych okresowo analiz laboratoryjnych wody.

Analizuje się przydatność gatunków lub grup gatunków organizmów, których zachowanie może działać jako wskaźnik biologiczny używany do określenia zmian jakości ekosystemów i środowiska [1]. Reakcja organizmów wskaźnikowych może różnić się pod względem wrażliwości, od zmian w zachowaniu i fizjologii do zmian w morfologii aż po śmiertelność. W pracy [2] przedstawiono rolę bioindykacji w analizie stanu wód, wodne organizmy wskaźnikowe przydatne do bioindykacji, systemy wskaźników aktywnej i pasywnej bioindykacji oraz sposoby rewitalizacji zasobów wód. Najczęściej wykorzystywanymi organizmami w metodach bioindykacyjnych są skorupiaki (w tym małże), ryby, pierwotniaki i glony [3-5]. Liczne publikacje [6-12] dostarczają informacji dotyczących właściwości sorpcyjnych glonów morskich i słodkowodnych. Omówiono w nich kinetykę i równowagę sorpcji metali ciężkich w układzie glony - roztwór, wpływ

¹ Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, tel. 42 631 37 88, email: elwira.tomczak@p.lodz.pl

² Zakład Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. w Łodzi, ul. Wierzbowa 52, 90-133 Łódź, tel. 42 677 82 54, email: adominiak@zwik.lodz.pl

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

czynników abiotycznych na proces sorpcji i desorpcji analitów z biomasy. Przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych prowadzonych z wykorzystaniem różnych gatunków i rodzajów glonów, których celem była ocena ich przydatności jako naturalnych sorbentów. W badaniach przeprowadzonych na algach brano pod uwagę ich skład chemiczny, biologię, taksonomię, fizjografię służące do oceny wody takimi zanieczyszczeniami, jak metale ciężkie, pestycydy i radionuklidy. Z kolei w pracy [13] dokonano oceny jakości wody w pięciu starorzeczach Łyny. Obok wskaźników fizykochemicznych stosowano typowe wskaźniki biologiczne. Dokonano analizy jakości wody, opierając się na założeniu, że w ekosystemie wodnym o dobrej kondycji występuje bogata fauna bezkręgowca. Analizowano kilkanaście grup bezkręgowców. Stwierdzono, że dominującymi grupami były larwy Diptera, Oligochaeta i Gastropoda. Na podstawie występowania zgrupowań bezkręgowców można nie tylko dokonać analizy stanu wód, ale również opracować metody ochrony zasobów wodnych. Szczególnie istotną rolę odgrywa biomonitoring w wodociągowych systemach ujmowania wód powierzchniowych. Wody te charakteryzują się dużą zmiennością stanu i składu chemicznego związaną m.in. ze spływami powierzchniowymi, odprowadzaniem nieoczyszczonych ścieków, dopływem odcieków ze składowisk odpadów, zanieczyszczeń z awarii przemysłowych oraz chemizacją rolnictwa, a także czynnikami wewnętrznymi, np. zakwitami glonów. Ponadto, pomimo ustanowienia stref ochronnych, wody powierzchniowe mogą zostać skażone w wyniku katastrof ekologicznych lub ataków terrorystycznych.

Kryteria doboru organizmów funkcjonujących w systemie biomonitoringu wód wodociągowych, ale nie tylko, są ściśle określone: organizmy te muszą reagować szybko i niezawodnie na zmiany w środowisku, ich reakcje powinny być jednoznaczne i łatwe do zinterpretowania, utrzymanie w warunkach laboratoryjnych powinno być łatwe, warunki i tryb życia wytypowanych bioindykatorów muszą pozwalać na automatyczne i ciągłe monitorowanie ich zachowań. W biomonitoringu można stosować dwojakiego rodzaju podejście: pracować z wyselekcjonowanymi grupami organizmów żywych, które spełniają powyższe kryteria, lub obserwować zachowanie typowych grup organizmów w ich siedliskach w ekosystemie, o czym wspomniano wcześniej. Pierwsze podejście zwykle stosowane jest w warunkach laboratoryjnych, a szczególnie w kontroli jakości wody przeznaczonej do spożycia.

Na podstawie założeń dotyczących specyficznych grup użytecznych w biomonitoringu organizmów w pracy scharakteryzowano małże słodkowodne, wykorzystywane najczęściej jako bioindykatory szkodliwych zmian w środowisku ich życia (zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i naturalnych). Przedstawiono inne organizmy żywe, które również mogą pełnić rolę bioindykatorów. Zaprezentowano trójstopniowy system kontroli jakości wody w Zakładach Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. w Łodzi jako przykład metody biomonitoringu stosowanego w kontroli jakości wody przeznaczonej do spożycia z wykorzystaniem małży i innych organizmów.

Charakterystyka i wykorzystanie małży w biomonitoringu

Małże (*Bivalvia*) należą do taksonu w randze gromady, która obejmuje 8000 gatunków, spośród których większość prowadzi mało aktywny, wręcz osiadły tryb życia, przemieszczając się w inne miejsca jedynie w chwili zagrożenia [14]. Zgodnie

z obowiązującymi w kraju przepisami, ochronie gatunkowej podlega 38 gatunków ślimaków i 6 gatunków małży [15]. Są to wyłącznie zwierzęta wodne bentosowe (znane już od kambry) o bocznie spłaszczonym ciele okrytym dwuklapową muszlą. Ciało małża jest dwubocznie symetryczne, zwykle wydłużone, bocznie spłaszczone i zamknięte między dwiema, zwykle symetrycznymi, połówkami muszli. Obie połówki (prawa i lewa) połączone są w okolicach szczytu muszli ligamentum - konchiolinowym więzadłem. U niektórych gatunków małży jest to układ wapiennych listew oraz różnie wykształconych ząbków, zwanych zamkiem muszli. Listwy zamka są bardzo ważnym elementem w budowie, ponieważ zapobiegają przesuwananiu się skorup muszli w trakcie ruchu zwierzęcia. Wielkość muszli oraz masa ciała małży są bardzo różnicowane, od kilku milimetrów u słodkowodnych *Pisidium* do 250 kg u przydaczni olbrzymiej (*Tridacna gigas*). Muszle małży zbudowane są z trzech warstw: konchiolinowej - zewnętrznej, porcelanowej - środkowej i perłowej - wewnętrznej. Warstwa perłowa zbudowana jest z drobnych blaszek wapiennych [16].

W wodach śródlądowych Polski stwierdzono występowanie 34 gatunków małży, a w Morzu Bałtyckim 9 gatunków. Głównym pokarmem małży są detrytus, glony, pierwotniaki i bakterie. Organizmy te są doskonałymi filtratorami. W ciągu godziny jeden osobnik potrafi przefiltrować aż 1,5 litra wody. U form słodkowodnych natomiast zaznacza się silnie zmysł dotyku. Bardzo liczne receptory czucia umieszczone są na płatach gębowych, powierzchni nogi i na krawędziach syfonów. Małże bronią się przed niekorzystnymi zjawiskami w środowisku, w którym egzystują. Zagrożeniem mogą być: zmiany temperatury wody, gwałtowny przepływ wody czy wzrost koncentracji zanieczyszczeń. W momencie napływu substancji niekorzystnych dla ich metabolizmu gwałtownie zamykają skorupy i syfony, obniżając w ten sposób swoją aktywność fizjologiczną. Są również bardzo wrażliwe na wzrost stężenia zawiesiny gruboziarnistej w wodzie. Posiadają doskonały zmysł czucia chemicznego, co dodatkowo uwrażliwia je na obecność występowania substancji chemicznych w wodzie. Cecha ta została wykorzystana do bioindykacji w akwenach.

Skorupiaki z rodziny *Balanus improvisus* i małże *Mytilus trossulus* wykorzystano do biomonitoringu śladowych ilości metali Cu, Zn, Cd, Fe, Pb, Mn i Ni w pięciu wytypowanych miejscach Zatoki Gdańskiej [17]. Wstępny biomonitoring jako część przyszłego programu miał na celu ustalenie lokalnego zanieczyszczenia wód metalami, których ładunki mogą się zmieniać odpowiednio do tego, co zostanie wprowadzone do zatoki z wodami Wisły. Badania wykazały korelację w występowaniu metali w ciałach obu testowanych bioindykatorów.

Podobne badania przeprowadzono w pracy [18]. Naturalne i z hodowli klatkowych małże były używane do monitorowania zanieczyszczeń biologicznych na Wybrzeżu Baskijskim. Po 3 tygodniach ekspozycji małże zostały zebrane z każdego wytypowanego miejsca i analizowane (od poziomu molekularnego do poziomu organizmu) w celu określenia depozytu zanieczyszczeń chemicznych (metale, WWA, PCB, ftalany i nonylofenol). W podsumowaniu stwierdzono, że stosowanie rodzimych, naturalnych małży jest odpowiednim i efektywnym kosztowo podejściem do monitorowania skutków zanieczyszczenia, gdyż uwzględniona jest adaptacja do zmiennych warunków siedliskowych. Z drugiej strony, hodowlane małże są szczególnie przydatne do ustalenia

skutków dużych chwilowych depozycji, na które są bardzo wrażliwe i szybkie w odpowiedzi.

Zakrojony na szeroką skalę, z wykorzystaniem małży (*Elliptio complanata*) 26-letni program Ministerstwa Środowiska Kanady (Ontario), poczynając od 1983 r., prowadzono w celu monitoringu rzeki Niagara [19, 20]. Program miał za zadanie określić obecność i fluktuacje zanieczyszczeń w wytypowanych miejscach: kilku po stronie kanadyjskiej i 5 po stronie USA. Na przestrzeni lat nie stwierdzono znaczących skażeń, a w niektórych przypadkach zauważono spadek stężeń zanieczyszczeń w tkankach analizowanych małży. Optymistycznie stwierdzono spadek koncentracji heksachlorobenzenu, chlorobenzenu, pestycydów i chemikaliów przemysłowych.

System biomonitoringu w Zakładach Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. w Łodzi

Małże jako bioindykatory

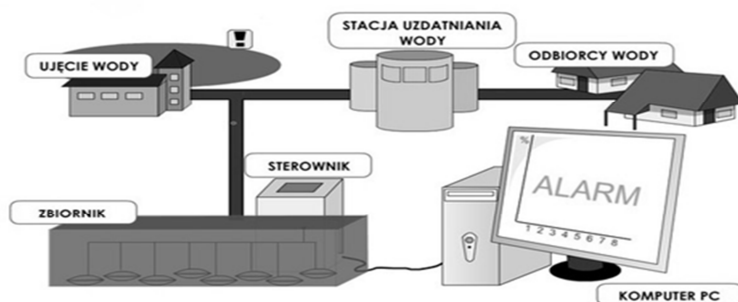
Małże spełniają swoją rolę nie tylko w naturalnym środowisku. Umieszczone w akwariach przepływowych stanowią ważny element określania jakości wody w zakładach wodociągowych. W łódzkich wodociągach pierwszy system bioindykacji wprowadzono w połowie lat 90. XX wieku. Wykorzystano wówczas narybek okonia do oceny jakości wody powierzchniowej ujmowanej z Zalewu Sulejowskiego. Z czasem poszerzono biomonitoring dla tego ujęcia poprzez wykorzystanie innego gatunku organizmów żywych - małży. Taki system bioindykacji wdrożono również dla drugiego ujęcia wody powierzchniowej dla Łodzi, tj. ujęcia na rzece Pilicy w Tomaszowie Mazowieckim. Pomysłodawcą i twórcą całego systemu biomonitoringu w Zakładzie Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. w Łodzi był główny technolog - Bogumił Rzerzycha.

Aktualnie biomonitoring w ZWiK Sp. z o.o. w Łodzi oparty jest na kompleksowym systemie kontroli jakości wody na wszystkich systemach wodociągowych zaopatrujących w wodę odbiorców w Łodzi, Tomaszowie Mazowieckim, Rokicinach oraz wsiach na trasie Tomaszów Maz. - Łódź. Rolę bioindykatorów pełnią: narybek okonia (*Perca fluviatilis*) oraz małże - skójki zaostre (*Unio tumidus*). Takie systemy bioindykacyjne zainstalowano na ujęciach wody powierzchniowej oraz głębinowej, po poszczególnych etapach uzdatniania oraz na odpływach wody uzdatnionej do odbiorców. Ponadto w 2011 r. wprowadzono dodatkowo szybkie testy oceny toksyczności wody z wykorzystaniem bakterii bioluminescencyjnych (*Vibrio fischeri*) [21].

Na system SYMBIO z wykorzystaniem małży składają się trzy elementy (rys. 1):

- Akwarium przepływowe - do którego doprowadzana jest badana woda. Umieszczono tam 8 osobników, przytwierdzonych do postumentów. Pojawienie się w wodzie substancji niekorzystnych wywołuje stres u małży, przejawiający się natychmiastowym zamknięciem muszli.
- Sterownik systemu - do którego doprowadzane są sygnały odbierane przez sondy. Rolą sterownika jest analiza danych i ich przetwarzanie na postać cyfrową oraz generowanie systemu alarmowego w razie wystąpienia skażenia wody. Sterownik jest również odpowiedzialny za udostępnianie przetworzonych informacji do systemu nadrzędnego - komputera.

- Komputer PC - jego zadaniem jest wizualizacja danych, a także ich archiwizacja i tworzenie raportów. Alarm sygnalizowany jest na monitorze oraz w postaci dźwiękowej przez głośniki komputera.

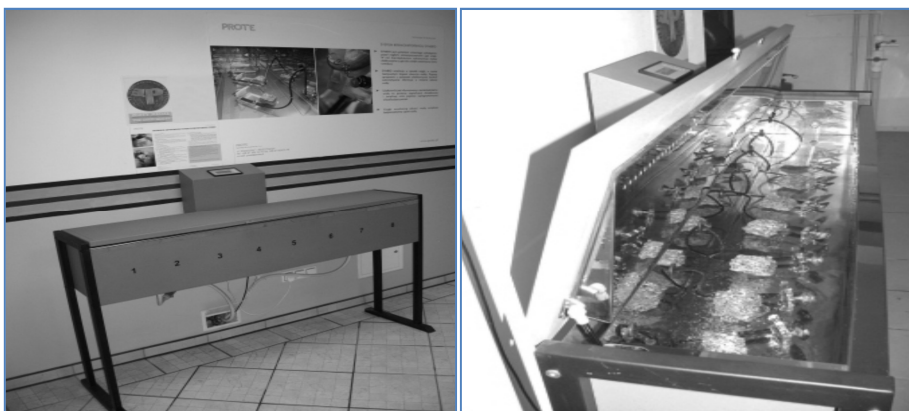


Rys. 1. Monitoring jakości wody z wykorzystaniem małży

Fig. 1. The water quality monitoring with mussels

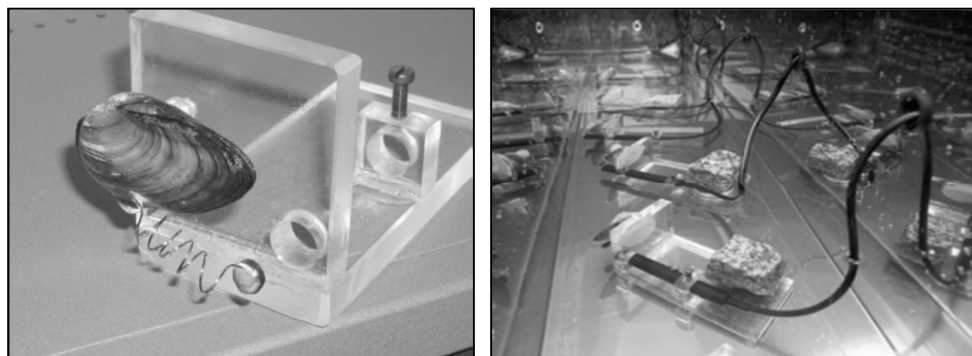
Bioindykatory wykorzystywane w kontroli jakości wody w ZWiK Sp. z o.o. w Łodzi spełniają wymagania stawiane organizmom wskaźnikowym. Małże - skójki zaostrzone pozyskiwane są z jezior w okolicach Poznania, wybranych jako akweny poddane w minimalnym stopniu presji antropogenicznej, czyli pozbawione bezpośrednich, punktowych dopływów zanieczyszczeń oraz spływów ze zlewni użytkowanej rolniczo. W miejscu odłowy przeprowadzana jest selekcja organizmów, biorąc pod uwagę wielkość, wiek i kondycję osobników. Wybierane są małże o podobnej wielkości (preferowane są większe osobniki), nieodbiegające zbyt pod względem morfologicznym od pozostałych osobników populacji. Transport małży odbywa się w wodzie jeziornej, w specjalnie do tego celu przeznaczonym, izolowanym termicznie pojemniku. Celem zminimalizowania stresu małży, wynikającego ze zmiany warunków środowiskowych, przeprowadzana jest aklimatyzacja. Na czas 2 tygodni osobniki umieszczane są w specjalnych akwariach, gdzie stopniowo dostosowuje się temperaturę wody do tej, w jakiej będzie przebywać po zainstalowaniu w zbiorniku. Zbiornik docelowy, w którym jednorazowo umieszczanych jest 8 osobników małży, wykonany jest ze stali nierdzewnej (rys. 2). Małże umieszczane są w zbiorniku na 3 miesiące. Okres ten jest optymalny dla ich funkcjonowania w układzie bez konieczności dokarmiania. Po upływie 3 miesięcy małże zostają wymienione na inne, a pracujące do tej pory w systemie wracają do środowiska naturalnego. Zbiornik jest tak skonstruowany, by wyeliminować lub zminimalizować wpływ czynników zewnętrznych, mogących niekorzystnie wpłynąć na aktywność małży. Zapewnia on również zaciemnienie i izolację od hałasu, a także amortyzuje drgania podłoża. Wewnątrz zbiornika zainstalowany jest filtr napowietrzający, gwarantujący odpowiednie natlenienie wody. Do małży umieszczonych w zbiorniku doprowadzone są sondy pomiarowe, które współpracując z magnesem przytwierdzonym do powierzchni muszli, rejestrują ich aktywność (rys. 3). Osobniki małży dobierane są w ten sposób, aby w danym zbiorniku znajdowały się skójki w różnych stanach aktywności (o różnym stopniu otwarcia/zamknięcia muszli). Ze zbiornikiem zintegrowany jest sterownik, którego rolą jest

przetwarzanie danych i przesyłanie ich do komputera. Rolą programu komputerowego jest wizualizacja oraz archiwizacja danych, a także tworzenie i przechowywanie raportów. Umożliwia on dokonanie aktualnej oceny działania systemu oraz prześledzenia aktywności małży w czasie historycznym.



Rys. 2. Akwarium z małżami

Fig. 2. Mussels' aquarium



Rys. 3. Małże z sondami pomiarowymi

Fig. 3. Mussels with measurement probes

Wizualizacja danych w postaci wykresów słupkowych pokazuje bieżący procentowy stopień otwarcia muszli poszczególnych osobników małży (próbkowanie odbywa się co 1 sekundę). Wykresy liniowe pozwalają prześledzić aktywność małży w czasie historycznym. W warunkach normalnego funkcjonowania biorytm każdego małża można podzielić na cykliczne okresy podwyższonej i obniżonej aktywności. W czasie obniżonej aktywności muszla może być częściowo lub całkowicie zamknięta przez okres kilku lub kilkunastu godzin. Przymknięcie muszli nawet do kilku procent lub stopniowe jej

zamykanie do zera nie musi być przejawem stresu. Dopiero nagłe zamknięcie, a co ważne, jeśli jest ono obserwowane jako reakcja grupowa, może być uznane za reakcję na stres.

W momencie wystąpienia nagłej zmiany jakości wody małże gwałtownie zamykają swoje muszle, a system generuje alarm. Alarm zostaje zasygnalizowany na monitorze komputera w postaci dźwiękowej przez głośniki komputera oraz poprzez zapalenie lampy sygnalizacyjnej.

Narybek okonia jako bioindykator

Rolę drugiego bioindykatora pełni narybek okonia (*Perca fluviatilis*). Akwaria z rybami zainstalowane są w ciągu równoległym ze zbiornikami małży. Okonie, podobnie jak małże, odławiane są w odpowiednim wieku (1-2 lata), w odpowiedniej kondycji i o pożądanych cechach behawioralnych (brak lub słabo rozwinięte cechy drapieżne). Pozyskiwaniem i wymianą ryb w akwariach zajmuje się ichtiolog. Niezbędny zapas ryb do interwencyjnej wymiany znajduje się w obiektach ZWiK Sp. z o.o. w Łodzi. Terminy wymiany ryb dostosowane są do cyklu biologicznego okonia w naturze (wzrost, kondycja, strefa bytowania, liczebność w akwenach): wiosna (marzec-kwiecień) - termin uzależniony od zaniku pokrywy lodowej; lato (czerwiec-lipiec) - po osiągnięciu przez okonia wielkości minimum 4 cm; jesień (październik-listopad) - przed spadkiem temperatury wody powierzchniowej < 4°C i zjawiskami lodowymi. Ryby z akwariów testowych po wykorzystaniu ich w biomonitoringu zostają wypuszczane do naturalnych siedlisk przez ichtiologa, który dokonuje wymiany ryb w akwariach. Obserwacje narybku okonia prowadzone są na bieżąco przez pracowników ZWiK Sp. z o.o. w Łodzi. Wygenerowanie alarmu przez system monitorujący aktywność małży oraz zaobserwowanie objawów zatrucia ryb skutkuje wdrożeniem działań zgodnie z opracowaną w tym celu instrukcją.

Testy ekotoksykologiczne

Oprócz stosowanych na świecie metod związanych z wykorzystaniem skorupiaków i ryb (ze względu na ważne miejsce tych organizmów w łańcuchu troficznym), coraz częściej stosuje się testy ekotoksykologiczne oparte o organizmy żywe na różnym poziomie organizacji i rozwoju. Taką grupę stanowią m.in. bakterie. W łódzkim ZWiK stosowany jest również trzeci element biomonitoringu, czyli bakterie luminescencyjne (*Vibrio fischeri*). Bakterie te w normalnych warunkach dużą część metabolizmu przeznaczają na świecenie (luminescencję). Bioluminescencja bakterii zachodzi dzięki reakcjom chemicznym, utlenieniu lucyferyny w obecności tlenu i enzymów. Bakterie luminescencyjne wytwarzają światło w zakresie widzialnym jako efekt swoich normalnych procesów metabolicznych. Jakakolwiek zmiana w tych procesach w obecności czynników zakłócających metabolizm powoduje obniżenie emisji światła. Za pomocą analizatorów DeltaTox badana jest ilość światła wydzielanego przez bakterie. Zmiana luminescencji występuje bardzo szybko, odczyt wyników odbywa się zwykle po 5-15 minutach inkubacji próbek z bakteriami. Nie może być jedynym wskaźnikiem oceny jakości wody, chociaż jest to popularne, szybkie rozwiązanie [22]. W pracy [23] przedstawiono grupę specyficznych testów zwanych Toxkits, w których organizmy egzystują w postaci kryptobiotycznej. Cysty, jaja przetrwalnikowe skorupiaków czy komórki glonów, zabezpieczone w odpowiedniej otoczce, znajdują się w stanie uśpienia i mogą być przechowywane nawet

przez kilka miesięcy. Najpopularniejsze toksyty to: Microtox (zawierający bakterie luminescencyjne *Vibrio fischeri*); Spirotox, Protoxkit (wykorzystujący pierwotniaki); Rotoxkit F (z wrotkiem *Brachionus calyciflours*); Daphtoxikit F, Thamnotoxkit (zawierający skorupiaki).

Podsumowanie i wnioski

Bioindykatorami mogą być gatunki zwierząt czy roślin o wąskim zakresie tolerancji w stosunku do określonego czynnika (tzw. gatunki stenotopowe). Na ogół wykorzystuje się je do oceny stopnia degradacji środowiska naturalnego czy określenia zmian zachodzących w biocenozie lub ekosystemie. Organizmy te mogą występować na różnym poziomie organizacji i rozwoju. Najczęściej stosowane są różne gatunki małży, ślimaki i glony. Ze względu na potrzebę stosowania szybkiego określania zmian jakości wody, w tym jej toksyczności, nowym kierunkiem jest wprowadzanie do analityki testów ekotoksykologicznych, praktycznie dających odpowiedź on-line, opartych na reakcjach prostych organizmów, np. bakterii czy pierwotniaków. Reakcje organizmów żywych na niekorzystne warunki w środowisku ich egzystencji wykorzystuje się głównie do kontroli jakości wody w rzekach, wodach słodkich i słonych oraz w sieciach wodociągowych. Trójęstopniowy, funkcjonujący w ZWiK Sp. z o.o. w Łodzi system biomonitoringu oparty na akwarium przepływowym z małżami, akwariem z narybkiem okonia i testy ekotoksykologiczne zapewnia ciągłą kontrolę jakości wody na etapach produkcyjnych i dystrybucyjnych, umożliwia zapewnienie bezpieczeństwa odbiorcom wody, a także jest doskonałym uzupełnieniem analiz chemicznych okresowo wykonywanych przez laboratoria badające wodę.

Literatura

- [1] Dziock F, Henle K, Foeckler F, Follner K, Scholz M. Biological indicator systems in floodplains - a review. *Int Rev Hydrobiol.* 2006;4:271-291. DOI: 10.1002/iroh.200510885.
- [2] Pander J, Geist J. Ecological indicators for stream restoration success. *Ecol Indic.* 2013;30:106-118. DOI: 10.1016/j.ecolind.2013.01.039.
- [3] Sasikumar G, Krishnakumar PK. Aquaculture planning for suspended bivalve farming systems: The integration of physiological response of green mussel with environmental variability in site selection. *Ecol Indic.* 2011;11(2):734-740. DOI: 10.1016/j.ecolind.2010.06.008.
- [4] Negishi JN, Nagayama S, Kume M. Unionoid mussels as an indicator of fish communities: A conceptual framework and empirical evidence. *Ecol Indic.* 2013;24:127-137. DOI: 10.1016/j.ecolind.2012.05.029.
- [5] Schneider S, Lindstrøm E-A. Bioindication in Norwegian rivers using non-diatomaceous benthic algae: The acidification index periphyton (AIP). *Ecol Indic.* 2009;9(6):1206-1211. DOI: 10.1016/j.ecolind.2009.02.008.
- [6] Rajfur M. Algae - heavy metals biosorbent. *Ecol Chem Eng S.* 2013;20(1):23-40. DOI: 10.2478/eces-2013-0002.
- [7] Rajfur M, Kłos A, Waławek M. Sorption properties of algae *Spirogyra* sp. and their use for determination of heavy metal ions concentrations in surface water. *Bioelectrochemistry.* 2010;80(1):81-86. DOI: 10.1016/j.bioelechem.2010.03.005.
- [8] Kłos A, Rajfur M. Influence of hydrogen cations on kinetics and equilibria of heavy-metal sorption by algae-sorption of copper cations by the alga *Palmaria palmata* (Linnaeus) Weber & Mohr (Rhodophyta). *J Appl Phycol.* 2013;25:1387-1394. DOI: 10.1007/s10811-012-9970-6.
- [9] Rajfur M, Kłos A. Sorption of heavy metals in the biomass of alga *Palmaria palmata*. *Water Sci Technol.* 2013;68(7):1543-1549. DOI: 10.2166/wst.2013.400.
- [10] Ajjabi LCh, Chouba L. Biosorption of Cu(2+) and Zn(2+) from aqueous solutions by dried marine green macroalga *Chaetomorpha linum*. *J Environ Manage.* 2009;90(11):3485-3489. DOI: 10.1016/j.jenvman.2009.06.001.

- [11] Maltby L, Clayton SA, Wood RM, McLoughlin N. Evaluation of the *Gammarus pulex* in situ feeding assay as a biomonitor of water quality: Robustness, responsiveness, and relevance. *Environ Toxicol Chem.* 2002;21(2):361-368. DOI: 10.1002/etc.5620210219.
- [12] Kaewsarn P. Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine algae *Padina* sp. *Chemosphere.* 2002;47(10):1081-1085. DOI: 10.1016/S0045-6535(01)00324-1.
- [13] Obolewski K. Wykorzystanie makrozoobentosu do biologicznej oceny jakości wody w starorzeczach o różnym stopniu łączności z rzeką na przykładzie doliny Łyny. *Ochr Środow.* 2013;35(2):19-26. www.os.not.pl.
- [14] Dyduch-Falinowska A, Piechocki A. Fauna słodkowodna Polski, z. 7A, Mięczaki (Molluscs), Małże (Bivalvia). Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1993.
- [15] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 września 2004 r., w sprawie gatunków dziko występujących zwierząt objętych ochroną. <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20042202237>.
- [16] Piechocki A. Gromada małże - Bivalvia. *Zoologia Bezkręgowców*, Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2009.
- [17] Rainbow PS, Fialkowski W, Sokołowski A, Smith BD, Wolowicz M. Geographical and seasonal variation of trace metal bioavailabilities in Gulf of Gdańsk, Baltic Sea Rusing mussels (*Mytilus trossulus*) and barnacles (*Balanus improvisus*) as biomonitors. *Mar Biol.* 2004;144(2):271-286. DOI: 10.1007/s00227-003-1197-2.
- [18] Marigomez I, Zorita I, Izagirre U, Ortiz-Zarragoitia M, Navarro P, Extebarria N, et al. Combined use of native and caged mussels to assess biological effects of pollution through the integrative biomarker approach. *Aquatic Toxicol.* 2013;136-137:32-48. DOI: 10.1016/j.aquatox.2013.03.008.
- [19] Richman LA, Hobson G, Williams DJ, Reiner E. The Niagara River mussel biomonitoring program (*Elliptio complanata*): 1983-2009. *J Great Lakes Res.* 2011;37:213-225. DOI: 10.1016/j.jglr.2011.03.012.
- [20] Carter JL, Resh VH, Rosenberg DM, Reynoldson TB. Biomonitoring in North American Rivers: A Comparison of Methods Used for Benthic Macroinvertebrates in Canada and the United States. In: Ziglio G, Siligardi M, Flaim G, editors. *Biological Monitoring of Rivers: Applications and Perspectives*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd; 2006. DOI: 10.1002/0470863781.ch11.
- [21] Archiwum i materiały wewnętrzne Zakładu Wodociągów i Kanalizacji w Łodzi. www.zwik.lodz.pl.
- [22] Wilk P, Szalińska E. Microtox jako narzędzie do oceny toksyczności osadów dennych. *Środowisko.* 2011;6:247-263. <http://suw.biblos.pk.edu.pl/resourceDetails&rId=834>.
- [23] Krzemińska A. Testy ekotoksykologiczne, czyli nowe trendy w monitoringu jakości wód powierzchniowych i podziemnych. *Gospod Wod.* 2004;1:19-23. www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.baztech-article-BPP1-0046-0038?locale=pl.

LIVING ORGANISMS IN THE SYSTEM OF WATER QUALITY BIOMONITORING

Faculty of Process and Environmental Engineering, Lodz University of Technology

Abstract: The typical living organisms used for biological monitoring of surface waters and methods of their operate in applications were presented in the paper. The main attention was focused on the characteristics and exploitation of freshwater mussels. The work includes the role of biomonitoring in water supply systems. Three stage of biomonitoring system which has been functioning for 20 years in Municipal Water and Wastewater Company in Lodz was presented as an example. The system utilizes living organisms: mussels, perch and luminescent bacteria.

Keywords: bioindicators, biomonitoring of water quality, mussels

Elwira TOMCZAK¹ i Oliwia KĘPA¹

OCENA PALIW CIEKŁYCH WYTWARZANYCH LABORATORYJNIE Z SUBSTRATÓW OLEJOWYCH

ASSESSMENT OF LIQUID BIO-FUELS PRODUCED IN LABORATORY FROM OIL SUBSTRATES

Abstrakt: W pracy przedstawiono laboratoryjny sposób produkcji bioestrów, które mogą być wykorzystywane do napędzania wysokoprężnych silników opartych na konstrukcji Rudolfa Diesla. Obecnie najpowszechniej stosowanym biopaliwem są estry metylowe kwasów tłuszczowych EMKT pochodzące z procesu transestryfikacji olejów spożywczych. W przeprowadzonych eksperymentach wykorzystano cztery substraty olejowe - olej rzepakowy, olej słonecznikowy, fryturę przemysłową oraz podczyszczoną fryturę stanowiącą odpad z przemysłu gastronomicznego. W ramach doświadczenia dokonano analizy wpływu rodzaju zastosowanego katalizatora oraz parametrów procesu, takich jak: temperatura środowiska reakcji oraz prędkość i czas mieszania reagentów na wydajność transestryfikacji oraz jakość produktów. Scharakteryzowano wytworzone paliwa, określając ich gęstość, lepkość oraz temperaturę zapłonu. W pracy omówiono także kryteria, jakie powinny zostać spełnione, aby wytworzone biopaliwa mogły zostać wykorzystane do napędzania silników samochodowych, a także przedstawiono podstawowe działania polityczne regulujące krajowy oraz europejski rynek biopaliw.

Słowa kluczowe: biopaliwa, biokomponenty, transestryfikacja, katalizatory zasadowe

Wstęp

Przełom XX i XXI wieku uznawany jest za okres największego postępu w dziedzinie transportu samochodowego. Budowa nowych dróg oraz rozbudowa istniejących szlaków komunikacyjnych z pewnością przyczyniły się do wzrostu liczby pojazdów poruszających się zarówno po drogach krajowych, jak i międzynarodowych. Na chwilę obecną najpowszechniej stosowanymi silnikami samochodowymi są silniki wysokoprężne oparte na konstrukcji Rudolfa Diesla. Ich źródłem zasilania jest olej napędowy, wytwarzany w wyniku procesów rafineryjnych ropy naftowej, której dostępne zasoby mogą zostać wyczerpane w relatywnie krótkim czasie.

Przypuszczać można, iż pierwszy konstruktor silnika wysokoprężnego przewidział konieczność zmiany tradycyjnego paliwa ropopochodnego na paliwo ekologiczne, bowiem już pod koniec XIX wieku zastosował on olej arachidowy do napędzenia silnika własnego autorstwa. Od tego czasu rynek tzw. „biopaliw” uległ gwałtownemu rozwojowi, a temat paliw alternatywnych stał się jednym z najczęściej poruszanych tematów na politycznej scenie międzynarodowej.

Głównymi surowcami służącymi do produkcji biopaliw są surowce spożywcze, w tym powszechnie stosowane oleje roślinne (olej słonecznikowy, olej rzepakowy i inne), tłuszcze zwierzęce, a także rośliny uprawne, takie jak: ziemniaki, kukurydza, żyto czy buraki cukrowe [1, 2]. Jednak w dobie panującego głodu niemoralnym postępowaniem jest wykorzystywanie surowców spożywczych na cele paliwowe. Wobec tego rozpoczęto poszukiwanie rozwiązań alternatywnych, m.in. wprowadzono produkcję roślin

¹ Katedra Termodynamiki Procesowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213/215 Łódź, tel. 42 631 37 88, email: elwira.tomczak@p.lodz.pl

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

energetycznych, charakteryzujących się szybkim przyrostem biomasy oraz niskimi wymaganiami gruntowymi. Najnowsze badania dowodzą, iż rośliną o wysokim potencjale paliwowym jest lnicznik siewny, którego uprawy mogą być prowadzone na terenach zdewastowanych działalnością przemysłową oraz wydobywczą, a więc na terenach nienadających się do prowadzenia upraw roślin z sektora spożywczego [3]. Innym interesującym rozwiązaniem jest wykorzystywanie na cele paliwowe surowców odpadowych, w tym zużytych olejów spożywczych stanowiących uciążliwy odpad z prężnie funkcjonującego przemysłu gastronomicznego [4-7]. Zgodnie z aktualnie obowiązującą ustawą o odpadach, wszystkie wytwarzane odpady powinny być w pierwszej kolejności poddawane procesowi odzysku, a dopiero gdy nie jest to możliwe z ekonomicznego, technologicznego lub ekologicznego punktu widzenia, mogą one zostać poddane odpowiedniemu procesowi utylizacji. W związku z powyższym wykorzystanie surowców odpadowych na cele produkcji biopaliw jest działaniem proekologicznym [8-11].

Głównym celem stosowania płynnych paliw ekologicznych jest zmniejszenie wykorzystywania najpowszechniej eksploatowanego surowca kopalnianego, jakim jest ropa naftowa [12]. Ze względu na ograniczenia technologiczne związane z wydobywaniem tego surowca z coraz to głębiej zalegających złóż może dojść do całkowitego wyczerpania dostępnych zasobów. Brak alternatywnego surowca energetycznego, charakteryzującego się krótszym czasem odnawiania, może w znaczący sposób wpłynąć na zahamowanie rozwoju społeczno-gospodarczego. Ponadto Polska, jako kraj członkowski Unii Europejskiej, w celu uchronienia się od wysokich sankcji pieniężnych zmuszona jest do wywiązywania się z przyjętych zobowiązań unijnych i międzynarodowych, w tym do zobowiązań w zakresie redukcji emisji zanieczyszczeń do powietrza atmosferycznego.

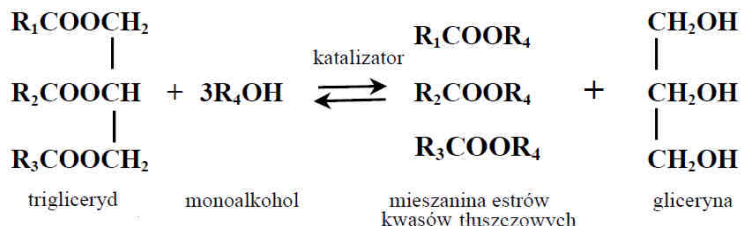
Jak powszechnie wiadomo, jednym z głównych generatorów zanieczyszczeń gazowych emitowanych do powietrza atmosferycznego, obok przemysłu, jest sektor transportowy. Wykorzystanie paliw ekologicznych w transporcie publicznym może w znaczący sposób przyczynić się do redukcji ilości emitowanych zanieczyszczeń, a co za tym idzie, do spełnienia narzuconych limitów [13]. Prowadzenia upraw roślin energetycznych może w znaczący sposób wzmocnić rozwój krajowego rolnictwa, a tym samym pozwolić na uchronienie Polski przed błędami popełnionymi przez Zachód w zakresie znaczącego uprzemysłowienia oraz zurbanizowania pierwotnych terenów rolniczych. Energia pozyskiwana z roślin energetycznych może stworzyć szansę uniezależnienia się od zagranicznych dostawców, co jest szczególnie istotne, mając na uwadze sytuację polityczną panującą po wschodniej granicy kraju. Celem przeprowadzonych doświadczeń było zoptymalizowanie procesu laboratoryjnego wytwarzania bioestrów z różnych substratów olejowych, w tym z surowców odpadowych, mogących stanowić znaczne obciążenie dla środowiska.

Materiały i metodyka badań

Laboratoryjne wytwarzanie estrów alkoholowych kwasów tłuszczowych

Istotą procesu transestryfikacji jest reakcja wymiany złożonej, zachodząca pomiędzy jedną cząsteczką triglicerydu i trzema cząsteczkami krótkołańcuchowego alkoholu.

W wyniku reakcji powstaje mieszanina estrów alkoholowych kwasów tłuszczowych oraz cząsteczka glicerolu, popularnie nazywanego gliceryną [14-19].



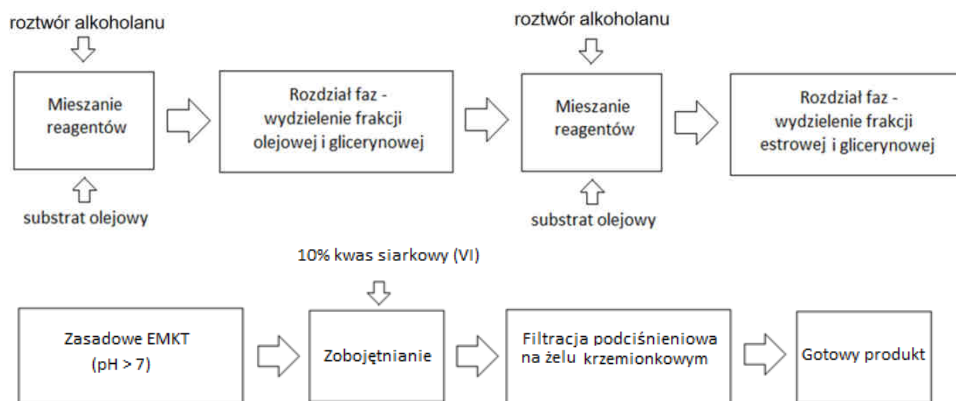
Rys. 1. Reakcja transestryfikacji substratu olejowego w obecności krótkołańcuchowego alkoholu oraz katalizatora
Fig. 1. Reaction transestrification of oil substrates with a short-chain alcohol and catalyst

Do laboratoryjnego wytworzenia estrów alkoholowych kwasów tłuszczowych wykorzystano cztery substraty olejowe - olej słonecznikowy „Fabiola” firmy FSF Olej Sp. z o. o., olej rzepakowy „Vitae d’Oro”, wyprodukowany dla sieci supermarketów Kaufland Polska Markety Sp. z o. o. S. K., fryturę przemysłową płynną „Pan Max”, wyprodukowaną przez firmę ZT „Kruszwica” S.A., oraz fryturę stanowiącą odpad z przemysłu gastronomicznego, pochodzącą od tego samego producenta. Proces transestryfikacji przeprowadzony został z wykorzystaniem dwóch monoalkoholi - metanolu i etanolu oraz w obecności trzech katalizatorów różniących się od siebie pod względem zasadowości - wodorotlenku wapnia, wodorotlenku baru oraz wodorotlenku potasu, pochodzących z firmy „Chempur”.

Celem pierwszego etapu doświadczenia było dokonanie wyboru najefektywniejszego katalizatora, który następnie został wykorzystany w dalszej części eksperymentu, polegającej na optymalizacji reakcji transestryfikacji poprzez zmianę parametrów procesu. Na tym etapie do szklanego naczynia wlewano 250 cm³ wybranego substratu olejowego oraz 50 cm³ roztworu katalizatora rozpuszczonego w krótkołańcuchowym alkoholu. W zależności od rodzaju katalizatora i alkoholu stosowano 1M roztwory alkoholalanów metanolanu lub etanolanu potasu, baru lub wapnia. Zasadowość tych związków maleje w następujący sposób: MeKOH > MeBa(OH)₂ > MeCa(OH)₂. Wstępne badania przeprowadzone w obecności alkoholu etylowego, w miejsce toksycznego alkoholu metylowego, pokazały, iż stosowanie tego alkoholu w znaczący sposób wydłuża czas reakcji, w związku z czym odstąpiono od jego dalszego wykorzystania. Sporządzoną w podany sposób mieszaninę poddawano procesowi mieszania mechanicznego o zadanej szybkości obrotowej. Po upływie odpowiedniego czasu mieszaninę odstawiano w celu rozdzielenia faz - olejowej oraz glicerynowej. W momencie wyraźnego zarysowania się granicy międzyfazowej dokonywano oddzielenia wyżej wymienionych frakcji. Następnie do wydzielonej frakcji olejowej (która przed dokonaniem rozdzielenia znajdowała się nad frakcją glicerynową) ponownie dodawano 50 cm³ wybranego roztworu alkoholalanu i ponownie poddawano procesowi mieszania. W wyniku rozdzielenia faz w drugim etapie transestryfikacji wydzielono frakcję estrową oraz - tak jak poprzednio - frakcję glicerynową. Uzyskany w ten sposób ester metylowy, ze względu na lekko zasadowy odczyn, poddano procesowi neutralizacji. Do tego celu wykorzystano 10% roztwór kwasu

siarkowego(VI), który dodawano w 50 cm³ porcjach. Wartość pH sprawdzano za pomocą laboratoryjnego pH-metru, aż do uzyskania odczynu obojętnego (pH ~ 7). Po uzyskaniu pożądanej wartości pH produkt podawano procesowi filtracji podciśnieniowej, której celem było oddzielenie wody poprzez adsorpcję na żelu krzemionkowym. W efekcie końcowym uzyskano klarowny ester metylowy, który następnie oceniano pod względem możliwości jego zastosowania do napędzania silników wysokoprężnych Diesla. Fazę glicerynową, uzyskaną w wyniku obu etapów transestryfikacji, poddawano procesowi suszenia w temperaturze 105°C, co miało na celu odparowanie pozostałej wody i katalizatora. Schemat przeprowadzonego procesu przedstawiono na rysunku 2.

W celu dokonania oceny wpływu poszczególnych parametrów prowadzenia procesu na reakcję transestryfikacji przeprowadzono szereg doświadczeń różniących się pod względem: temperatury środowiska reakcji (24 i 50°C) oraz czasu (50 i 100 min) i intensywności mieszania reagentów (200 i 600 obr./min). Jako proces referencyjny uznano reakcję transestryfikacji przeprowadzoną w temperaturze pokojowej, tj. około 24°C (badania prowadzone były w okresie letnim), przy łącznym czasie mieszania reagentów równym 50 minut oraz prędkości obrotowej mieszadła mechanicznego równej 600 obr./min. Kolejne doświadczenia przeprowadzono przy podwyższonej do 50°C temperaturze środowiska reakcji, wydłużonym do 100 minut czasie mieszania reagentów oraz zmniejszonej do 200 obr./min prędkości mieszadła. Przeprowadzone w wyżej opisany sposób doświadczenia pozwoliły na wybranie najkorzystniejszych parametrów prowadzenia reakcji transestryfikacji w warunkach laboratoryjnych.



Rys. 2. Schemat laboratoryjnego procesu transestryfikacji

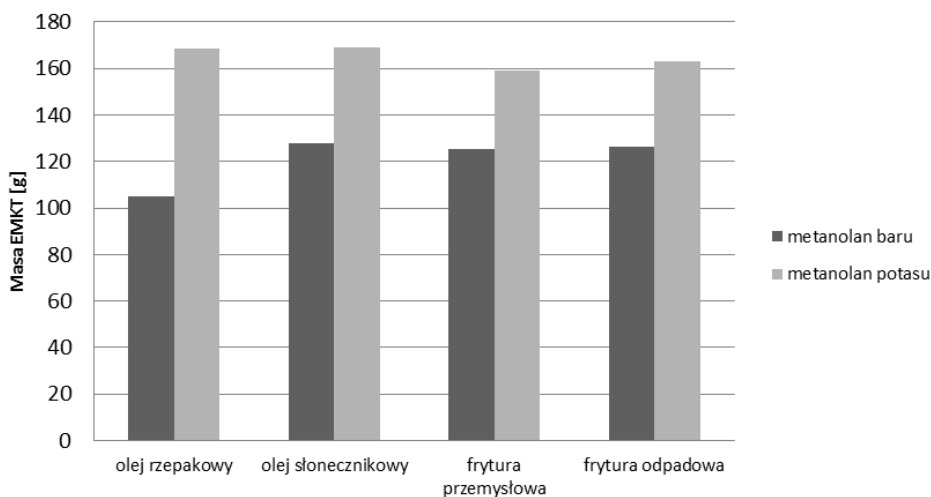
Fig. 2. Scheme of laboratory transesterification process

Wytworzone estry alkoholowe kwasów tłuszczowych, popularnie nazywane biodieslem, poddane zostały ocenie ich zastosowania jako biopaliwo. Wymogi, jakie powinny spełniać, aby mogły być one wykorzystane do napędzania silników samochodowych, określone zostały w aktualnie obowiązujących rozporządzeniach ministra gospodarki - Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 22 stycznia 2009 roku [www.isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20090180098] w sprawie wymagań

jakościowych dla biopaliw ciekłych oraz Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 17 grudnia 2010 roku [www.isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20102491668] w sprawie wymagań jakościowych dla biokomponentów, metod badań jakości biokomponentów oraz sposobu pobierania próbek biokomponentu. Podczas oceny wytworzonych bioestrów wzięto pod uwagę takie właściwości, jak: klarowność, gęstość, lepkość i temperatura zapłonu. Do przeprowadzenia pomiaru lepkości wykorzystano wiskozymetr Hopplera, badanie gęstości wykonano przy użyciu piknometru oraz wagi laboratoryjnej, zaś temperaturę zapłonu paliwa określono poprzez przeprowadzenie doświadczenia z wykorzystaniem aparatu Marcussona.

Wyniki badań i dyskusja

W pierwszym etapie doświadczenia oceniono wpływ poszczególnych katalizatorów na wydajność procesu transestryfikacji substratów olejowych. Proces przeprowadzony z wykorzystaniem metanolanu wapnia - katalizatora charakteryzującego się najniższą zasadowością - przebiegł z najmniejszą wydajnością, bowiem ilość wydzielonej frakcji olejowej po pierwszym etapie transestryfikacji była znikoma i niewystarczająca do przeprowadzenia etapu drugiego, co spowodowało wyeliminowanie tego katalizatora w dalszej części badań. Proces transestryfikacji z udziałem metanolanu baru zaszedł pomyślnie, jednak kinetyka nie okazała się tak zadowalająca jak kinetyka procesu z wykorzystaniem metanolanu potasu. Na rysunku 3 przedstawiono masy uzyskanych estrów metylowych w zależności od zastosowanego substratu oraz katalizatora w warunkach wyjściowych - temperatura środowiska reakcji 24°C, czas mieszania reagentów równy 50 minut oraz wartość obrotowa mieszadła 600 obr./min.



Rys. 3. Masa EMKT uzyskanych z udziałem różnych katalizatorów

Fig. 3. EMKT mass obtained using various catalysts

Analizując uzyskane wyniki stwierdzono, że szybkość oraz intensywność mieszania reagentów nie mają istotnego wpływu na właściwości fizykochemiczne uzyskanych estrów. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów zauważono, iż wzrost temperatury środowiska reakcji transestryfikacji substratów olejowych wpływa na wydajność procesu, jednak proces ten jest mniej ekonomiczny z punktu widzenia nakładu energetycznego. Zjawisko wzrostu szybkości zachodzenia reakcji przy podwyższonej temperaturze procesu potwierdzają prawa kinetyki reakcji chemicznej - wraz ze wzrostem temperatury procesu rośnie stała szybkości reakcji. Podwyższenie temperatury umożliwiło szybsze osiągnięcie stanu równowagi przez układ. Wyniki doświadczeń przeprowadzonych w przedstawionych wyżej warunkach z wykorzystaniem czterech substratów olejowych oraz metanolanu potasu jako katalizatora zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Charakterystyka EMKT z uwzględnieniem wydajności W i kosztocłonności K_p procesu

Table 1

Characteristic of EMKT with costs K_p and efficiency W evaluation

Substrat	$\rho_{15^\circ\text{C}}$ [cm ³ /g]	$\eta_{40^\circ\text{C}}$ [mPa s]	T_z [°C]	W [%]	K_p [zł]
Olej rzepakowy	0,862	4,372	171	76,2	2,68
Olej słonecznikowy	0,858	4,588	168	75,5	2,85
Frytura przemysłowa	0,868	4,494	165	69,5	3,17
Frytura odpadowa	0,862	4,725	170	72,4	1,68

Kosztocłonność procesu transestryfikacji określono na podstawie wzoru:

$$K_p = I_{\text{sub}} \cdot C_{\text{sub}} + I_e \cdot C_e + C_{\text{kat}}$$

gdzie: K_p - kosztocłonność procesu transestryfikacji przeprowadzonego z wykorzystaniem 1 dm³ substratu olejowego [zł/dm³], I_{sub} - ilość substratu olejowego [dm³], C_{sub} - cena substratów olejowych (wg danych na rok 2014) [zł], I_e - ilość wykorzystanej energii elektrycznej [kWh], C_e - cena za 1 kWh (wg stawek na rok 2015), C_{kat} - cena katalizatora do procesu transestryfikacji 1 dm³ substratu olejowego.

Tabela 2

Wymagania jakościowe dla biopaliw ciekłych i EMKT stanowiących biokomponent do paliw płynnych (Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 2009 r. [www.isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20090180098] i 2010 r. [www.isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20102491668])

Table 2

Quality requirements for liquid bio-fuels as bio-components for diesel

Parametr	Jednostka	biopaliwa ciekłe	EMKT	Uzyskane wartości
		Zakres	Zakres	Zakres
Gęstość w temperaturze 15°C	[kg/m ³]	820-860	860-900	858-869
Lepkość w temperaturze 40°C	[mm ² /s]	2-4,5	3,5-5	4,3-4,7
Temperatura zapłonu	[°C]	> 55	> 101	165-171
Wygląd zewnętrzny		klarowna ciecz, bez wody i osadów		

Aby wytworzone biopaliwa mogły być wykorzystane do napędzania silników samochodowych, muszą spełnić wymagania nałożone przez odpowiednie akty prawne. W Polsce wymagania te określone zostały we wspomnianych wcześniej rozporządzeniach

ministra gospodarki z 2009 oraz 2010 roku. W tabeli 2 przedstawione zostały wybrane parametry biopaliw oraz biokomponentów określone przez przywołane akty prawne.

Podsumowanie i wnioski

Działania podejmowane przez Unię Europejską - lidera wśród organizacji międzynarodowych w zakresie działań na rzecz ochrony środowiska - skupiają się na przedsięwzięciach mających na celu ograniczenie produkcji tzw. biopaliw I generacji wytwarzanych z surowców spożywczych. Ciekawym rozwiązaniem może być wykorzystanie na cele paliwowe olejów odpadowych z przemysłu gastronomicznego, stanowiących uciążliwy dla środowiska odpad.

Estry metylowe kwasów tłuszczowych, tzw. „bioestry”, wytwarzane są w wyniku reakcji transestryfikacji substratów olejowych. Na wydajność procesu wpływ ma wiele czynników, m.in. rodzaj zastosowanego katalizatora oraz temperatura środowiska reakcji. W wyniku przeprowadzonych doświadczeń zauważono silną zależność pomiędzy zasadowością użytego katalizatora a ilością uzyskanego produktu.

Przeprowadzona analiza kosztochłonności procesu z uwzględnieniem jego wydajności wykazała, iż najbardziej opłacalnym surowcem paliwowym jest frytura stanowiąca odpad z przemysłu gastronomicznego. Głównym czynnikiem generującym koszty procesu laboratoryjnego wytwarzania biodiesla jest katalizator. Dlatego też należy dążyć do poszukiwania nowych rodzajów katalizatorów, które pozwoliłyby w sposób znaczący obniżyć koszty procesu. Obiecującą alternatywą dla wykorzystanych w doświadczeniu katalizatorów zasadowych mogą być katalizatory enzymatyczne wytwarzane przez pewne gatunki mikroorganizmów. Jednak ich zastosowanie wciąż znajduje się w fazie badań.

Literatura

- [1] Canakei M, Sanli H. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *J Industr Microbiol Biotechnol.* 2008;35:431-441. DOI: 10.1007/s10295-008-0337-6.
- [2] Santori G, Di Nicola G, Moglie M, Polonara F. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining. *Appl Energy.* 2012;92:109-132. DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.10.031.
- [3] Mosio-Mosiewski J, Warzała M, Nosal H. Badania nad możliwością zastosowania lniarki siewnej do wytwarzania biodiesla. *Przem Chem.* 2015;3:368-373. DOI: 10.15199/62.2015.3.22.
- [4] Chwiałkowski W. Recykling tłuszczów posmażalniczych. *Przem Chem.* 2015;3:274-282. DOI: 10.15199/62.2015.3.2.
- [5] Karaosmanoğlu F, Cığizoğlu KB, Tüter M, Ertekin S. Investigation of the refining step of biodiesel production. *Energy Fuels.* 1996;10:890-895. DOI: 10.1021/ef9502214.
- [6] Chhetri AB, Watts KC, Islam MR. Waste oil as an alternate feedstock for biodiesel production. *Energies.* 2008;1:3-18. DOI: 10.3390/en1010003.
- [7] Talebian-Kiakalaieh A, Nor Aishah Saidina Amin, Mazaheri H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *Appl Energy.* 2013;104:683-710. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.11.061.
- [8] Chang S, Zhao Z, Zheng A, Li X, Wang X, Huang Z, He F, Li H. Effect of hydrothermal pretreatment on properties of bio-oil produced from fast pyrolysis of eucalyptus wood in fluidized bed reactor. *Bioresour Technol.* 2013;138:321-328. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.03.170.
- [9] Choi OK, Song JS, Cha DK, Lee JW. Biodiesel production from wet municipal sludge of in situ transesterification using xylene as a cosolvent. *Bioresour Technol.* 2014;166:51-56. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.05.001.
- [10] Kasturi D, Achlesh D, Jih-Gaw L. Evolution retrospective for alternative fuels: First to fourth generation. *Renew Energy.* 2014;69:114-122. DOI: 10.1016/j.renene.2014.02.044.

- [11] Schenk PM, Thomas-Hall SR, Stephens E, Marx UC, Mussgnug JH, Posten C, et al. Second generation biofuels: High-efficiency microalgae for biodiesel production. *BioEnergy Res.* 2008;1:20-43. DOI: 10.007/s12155-008-9008-8.
- [12] Kamiński W, Tomczak E, Górak A. Biobutanol - production and purification methods. *Ecol Chem Eng.* 2011;1:31-37.
- [13] Rodriguez MC, Dupont-Courtade L, Oueslati W. Air pollution and urban structure linkages: Evidence from European cities. *Renew Sustain Energy Rev.* 2015;53:1-9. DOI: 10.1016/j.rser.2015.07.190.
- [14] Rodrigues RC, Volpato G, Wada K, Ayub MAZ. Enzymatic synthesis of biodiesel from transesterification reactions of vegetable oils and short chain alcohols. *J Am Oil Chem Soc.* 2008;85:925-930. DOI:10.1007/s11746-008-1284-0.
- [15] Fjerbaek L, Christensen K.V, Norddahl B. A review of the current state of biodiesel production using enzymatic transesterification. *Biotechnol Bioeng.* 2009;102:1298-1315. DOI: 10.1002/bit.22256.
- [16] Dorado MP, Ballesteros E, López FJ, Mittelbach M. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of brassica carinata oil for biodiesel production. *Energy Fuels.* 2004;18:77-83. DOI: 10.1021/ef0340110.
- [17] Patil PD, Gude VG, Reddy HK, Muppaneni T, Deng S. Biodiesel production from waste cooking oil using sulfuric acid and microwave irradiation processes. *J Environ Prot.* 2012;3:107-113. DOI: 10.4236/jep.2012.31013.
- [18] Al-Zuhair S. Production of biodiesel: possibilities and challenges. *Biofuels Bioprod Biorefin.* 2007;1:57-66. DOI: 10.1002/bbb.2.
- [19] Atadashi IM, Aroua MK, Abdul Aziz AR, Sulaiman NMN. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. *J Ind Eng Chem.* 2013;19:14-26. DOI: 10.1016/j.jiec.2012.07.009.

ASSESSMENT OF LIQUID BIO-FUELS PRODUCED IN LABORATORY FROM OIL SUBSTRATES

Faculty of Process and Environmental Engineering, Lodz University of Technology

Abstract: The necessity of changing conventional petroleum fuels to another kind, which will have lower impact on the environment, had been noticed at the end of XIX century, when the constructor of compression-ignition engine - Rudolf Diesel - demonstrated to the world first engine powered by peanut oil. From that moment, the bio-fuels market has been developed extremely and became to be one of the most popular topics on the international political area. Nowadays, bio-esters are the most popular of alternative fuels, which can be made from natural comestible substrates. This article presents the laboratory way of bio-esters production from four oil substrates - rapeseed oil, sunflower oil, frying fat and waste oil from gastronomic industry. The aim of this experiment was to make an estimation of how some process parameters, such as a kind of catalyst, temperature of the reaction, time and speed of mixing reagents - could influence an efficiency of transesterification process and products quality. Estimation was made of fuels quality based on density, viscosity and the temperature of the flash-point. Results of the experience gave the opportunity to choose the most economical and ecological method of laboratory bio-diesel production. Moreover this article includes a criteria which needed to be fulfilled to use the bio-fuels in cars engine. It also shows political aspects which regularize European bio-fuels area.

Keywords: bio-fuels, bio-components, transesterification process, alkaline catalysts

Sebastian WERLE¹

WYKORZYSTANIE SKONCENTROWANEGO PROMIENIOWANIA SŁONECZNEGO W PROCESIE PIROLIZY BIOMASY

USAGE OF THE CONCENTRATED SOLAR RADIATION IN THE BIOMASS PYROLYSIS PROCESS

Abstrakt: Wykorzystanie biomasy w Polsce ciągle wzrasta. Niemniej jednak występuje szereg ograniczeń związanych z produkcją biomasy, w szczególności rozwiązania prawne dotyczące ochrony przyrody oraz zasady bioróżnorodności upraw. Do celów energetycznych powinny być zatem wykorzystywane w pierwszej kolejności dostępne lokalnie produkty odpadowe z rolnictwa, przemysłu rolno-spożywczego, gospodarki przestrzennej i inne odpady biodegradowalne, jak chociażby osady ściekowe. Najpopularniejsze termiczne metody przeróbce tych materiałów w Polsce to spalanie i współspalanie, jednakże stosowanie tych procesów stwarza wiele problemów technicznych. Dodatkowo, zgodnie nową Ustawą o OZE pomoc finansowa dla współspalania została ograniczona. Fakty te powodują, że poszukuje się wciąż nowatorskich rozwiązań wykorzystujących biomasę w procesach termicznych. Przykładem takiego rozwiązania jest technologia pirolizy wykorzystująca energię słońca do etapu inicjacji (i podtrzymywania) procesu. Piroliza polega na termicznym przekształceniu materii organicznej (biomasy) bez obecności tlenu do postaci ciekłej, stałej i gazowej. W pracy przedstawiono analizę wybranych rozwiązań wykorzystania skoncentrowanego promieniowania słonecznego w procesie pirolizy biomasy odpadowej. Na tym tle przedstawiono koncepcję autorskiego rozwiązania instalacji do pirolizy słonecznej.

Słowa kluczowe: piroliza, biomasa, energia słońca, badania eksperymentalne

Wprowadzenie

W krajach Unii Europejskiej biomasa jest obecnie jednym z głównych źródeł energii odnawialnej stosowanym do produkcji ciepła, energii elektrycznej i dla celów transportowych [1]. Jej wykorzystanie szybko wzrasta. Jednakże istnieją uwarunkowania formalnoprawne, w szczególności dotyczące ochrony przyrody oraz zasad bioróżnorodności upraw, które pośrednio zmierzają do wprowadzenia ograniczeń w produkcji biomasy. Zmierzają one pośrednio do wprowadzenia ograniczeń w produkcji biomasy. Do celów energetycznych powinny być zatem wykorzystywane w pierwszej kolejności dostępne lokalnie produkty odpadowe z rolnictwa, przemysłu rolno-spożywczego, gospodarki przestrzennej i inne odpady biodegradowalne, jak chociażby osady ściekowe [2-5].

W Polsce roczny potencjał energetyczny biomasy, którą można zagospodarować, to [1]:

- ponad 20 mln Mg słomy odpadowej,
 - ok. 4 mln Mg odpadów drzewnych,
 - ok. 6 mln Mg osadów ściekowych.
- Ilość ta stanowi ekwiwalent 15-20 mln Mg węgla.

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

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

Termiczne metody wykorzystania biomasy odpadowej od wielu lat zyskują na znaczeniu. Głównym powodem tego stanu rzeczy jest konieczność spełnienia unijnych wymagań, według których państwa członkowskie muszą zapewnić już w 2020 roku min. 15% udziału zielonej energii w konsumpcji finalnej [6]. Wśród termicznych metod utylizacji wyróżnić można spalanie (i współspalanie), zgazowanie i pirolizę [7]. Bezpośrednie spalanie biomasy odpadowej z akceptowalną ekonomicznie i ekologicznie sprawnością energetyczną wymaga zastosowania odpowiednich rozwiązań technicznych instalacji energetycznej, przystosowanej do spalania paliwa o wysokim udziale części lotnych, jakim jest biomasa. Pomimo stwierdzonych korzystnych efektów ekologicznych, ekonomicznych i społecznych, stosowanie biomasy stwarza wiele problemów technicznych, z których najważniejsze to: (1) szeroki przedział wilgotności powodujący trudności ze stabilizacją spalania, (2) obecność metali alkalicznych w biomasie wymuszająca stosowanie odpowiednich urządzeń usuwających popiół z instalacji kotłowych, (3) mała gęstość utrudniająca transport i magazynowanie, (4) wysoka zawartość części lotnych powodująca szybki i trudny do kontroli przebieg procesu spalania, (5) stosunkowo niska wartość opału, (6) niejednorodność i różnorodność składu, w tym zawartość chloru prowadząca do emitowania w procesie spalania chlorowodoru, dioksyn i furanów [8, 9].

Problemy wynikające z procesu spalania biomasy spowodowały, że w ostatnim czasie współspalanie biomasy z paliwami kopalnymi zyskało na znaczeniu. Było to także spowodowane wsparciem państwa w postaci świadectw pochodzenia dla biomasy. Proces ten był i jest przedmiotem badań i analiz prowadzonych w elektrowniach, elektrociepłowniach oraz wielu ośrodkach naukowo-badawczych [10-13]. Na podstawie prowadzonych dotychczas badań eksperymentalnych [14] stwierdzono, że dodatek biomasy do węgla zdecydowanie zmienia kinetykę i mechanizm spalania. Nowa Ustawa o OZE ogranicze jednak pomoc finansową dla współspalania. Ustawa ta bowiem wprowadza współczynnik korekcyjny dla świadectw pochodzenia energii elektrycznej wytworzonej w instalacjach spalania wielopaliwowego. Fakty te powodują, że poszukuje się wciąż nowatorskich rozwiązań wykorzystujących biomasę w procesach termicznych. Przykładem takiego rozwiązania jest technologia pirolizy.

Piroliza jest termiczną konwersją substancji organicznej bez dostępu tlenu [15]. Jako produkt końcowy uzyskuje się węgiel - koksik, frakcję ciekłą oraz mieszaninę palnych gazów [16]. Piroliza jest procesem prowadzonym przy niższej temperaturze w porównaniu ze spalaniem (i współspalaniem) [17], co ogranicza powstawanie toksycznych substancji w gazach odlotowych i nie powoduje konieczności budowy skomplikowanego systemu oczyszczania gazów. Spośród innych najważniejszych zalet pirolizy w porównaniu ze spalaniem wymienić należy: (1) brak zjawiska porywania cząstek ciała stałego do fazy gazowej, przez co zmniejsza się potrzeba instalowania urządzeń odpylających do kontroli emisji; (2) W niższej temperaturze zmniejszona jest korozja, co ogranicza koszty utrzymania instalacji; (3) Dzięki niskiej temperaturze możliwe jest odzyskanie ze stałych produktów popirolitycznych surowców wtórnych, szczególnie metali nieżelaznych; (4) Ze względu na endotermiczny charakter piroliza jest procesem dającym się łatwiej kontrolować niż spalanie; (5) Duża elastyczność, jeśli chodzi o skład paliwa poddawanego pirolizie; (6) Produkty pirolizy można magazynować i stosować w późniejszym terminie do celów energetycznych, np. koksik może być użyty jako nośnik energii [18].

Mimo swoich zalet, piroliza wymaga dostarczenia odpowiedniej porcji energii w krótkim czasie, by osiągnąć wymaganą temperaturę (ok. 300-600°C) [19]. Ta porcja energii jest najczęściej dostarczana ze źródeł nieodnawialnych. Alternatywą jest wykorzystanie energii słońca do podgrzania reaktora. Proces pirolizy solarnej jest endotermicznym procesem konwersji materiału organicznego w atmosferze obojętnej, w której wymagane ciepło jest dostarczane poprzez skoncentrowane promieniowanie słoneczne. Promieniowanie dochodzące ze słońca jest skupiane i kierowane do reaktora poprzez układ optyczny.

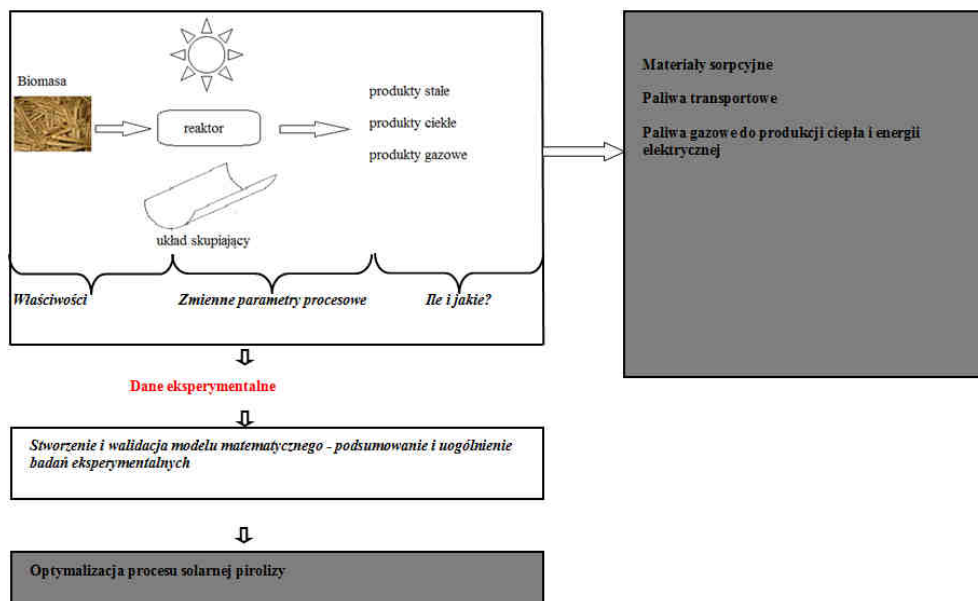
Proces pirolizy solarnej oferuje możliwość pośredniego magazynowania energii słońca w produktach stałych, ciekłych i gazowych. Do dziś funkcjonuje niewielka liczba opatentowanych rozwiązań służących do pirolizy solarnej biomasy. Większość rozwiązań jest skoncentrowana na produkcji wodoru i tlenku węgla. Systemy te najczęściej bazują na rozwiązaniach hybrydowych łączących układ solarny z mikrofalowym nagrzewaniem wsadu [20-22]. Tylko McAllister [23] oraz Storey ze współpracownikami [24] zastosowali skoncentrowane promieniowanie słońca jako jedyne źródło ciepła do procesu pirolizy. Analizując prace badawcze z tego zakresu, należy podkreślić zróżnicowanie wykorzystywanych do procesu paliw: węgla [25], biomasy i odpadów oraz - najczęściej - czystej celulozy [20]. Analizując dotychczasowy stan wiedzy, można jednoznacznie uznać, iż nie prowadzono kompleksowych zintegrowanych badań obejmujących podstawowe badania eksperymentalno-obliczeniowe procesu pirolizy solarnej biomasy odpadowej (leśnej, agrarnej i komunalnej). Co prawda badania numeryczne procesu pirolizy są obecne w doniesieniach literaturowych od kilku lat [26-28], niemniej jednak wg najlepszej wiedzy projektodawców nie obejmują one swym zakresem procesu dostarczania ciepła bezpośrednio (poprzez skoncentrowanie systemem optyki) od słońca.

W pracy przedstawiono koncepcję autorskiego rozwiązania instalacji do pirolizy słonecznej.

Proponowane rozwiązanie

Na rysunku 1 pokazano ideę proponowanego rozwiązania. Głównym elementem instalacji jest transparentny, rurowy reaktor oraz symulator słońca w postaci układu lamp ksenonowych z cylindryczno-rurowym układem skupiającym. Włączanie kolejnych lamp ksenonowych będzie symulowało zwiększanie mocy promieniowania. Układ wyposażony będzie w system poboru, analizy i oczyszczania produktów poprocesowych (stałych - koksiku; ciekłych - biooleju oraz gazowych - gazu pirolitycznego) oraz system pomiaru i rejestracji podstawowych parametrów procesowych, jak moc promieniowania, temperatura i ciśnienie procesu pirolizy czy też strumień objętościowy przepływającego gazu inertnego.

Koncentracja promieniowania słonecznego może odbywać się w różny sposób. Podstawowe systemy optyczne używane do koncentracji (skupienia) promieniowania słonecznego wykorzystują klasyczne soczewki, soczewki Fresnela, zwierciadła płaskie i wklęsłe - paraboliczne, zwierciadła wklęsłe liniowe, liniowe soczewki Fresnela oraz koncentratory luminescencyjne. Na rysunku 2 przedstawiono podstawowe typy układów do skupienia promieniowania.



Rys. 1. Schemat ideowy instalacji do pirolizy słonecznej

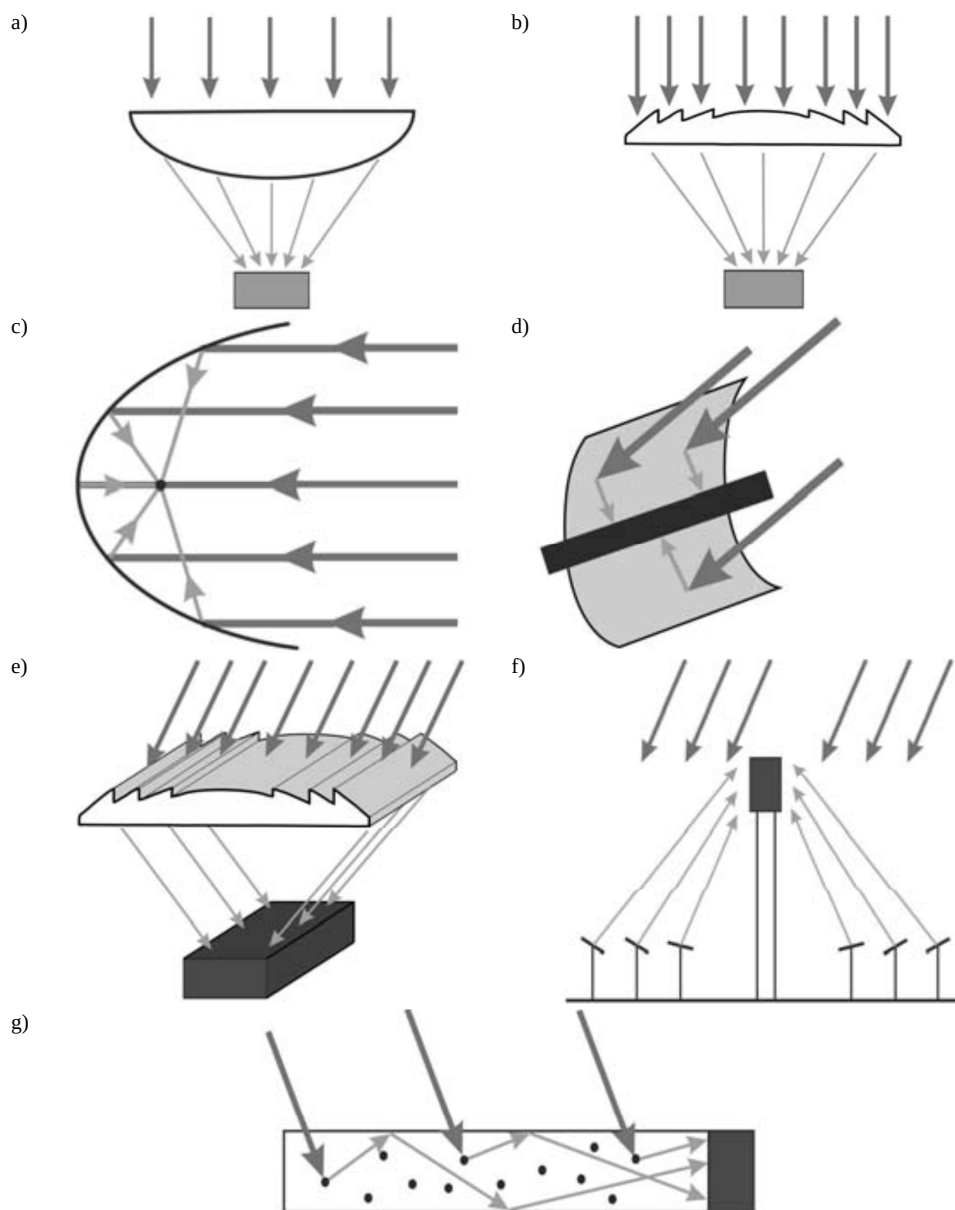
Fig. 1. Idea scheme of the solar pyrolysis process

W zaprezentowanej propozycji planowane jest użycie zwierciadła wklęsłego-liniowego, gdyż takie rozwiązanie pozwoli na osiągnięcie temperatury wymaganej dla procesu pirolizy.

Proponowany układ będzie stanowić podstawowy element większego układu umożliwiającego kompleksowe badanie procesu słonecznej pirolizy. Stanowisko umożliwi zbadanie wpływu czasu nasłonecznienia, mocy nasłonecznienia oraz podstawowych parametrów biomasy (m.in. wilgotność, ciepło spalania) na stopień konwersji stałego materiału organicznego. Ponadto możliwy będzie do określenia zestaw optymalnych warunków procesowych, przy których uzysk danego produktu procesowego (ciekły, stały i gazowy) osiąga wartość największą. Dodatkowo układ zostanie sprzęgnięty w układ pozwalający na analizę właściwości fizyczno-chemicznych uzyskanych produktów poprocesowych. Informacje te umożliwią określenie transportu i przemian substancji organicznych i nieorganicznych podczas pirolizy solarnej biomasy.

Proponowana instalacja będzie służyła do walidacji stworzonego modelu matematycznego, co będzie stanowiło podsumowanie i uogólnienie badań eksperymentalnych. Stworzony model matematyczny będzie obejmował następujące zjawiska i zagadnienia:

- przepływ płynu przez ośrodek porowaty i interakcje mechaniczne pomiędzy ośrodkami, przy czym ośrodek porowaty będzie traktowany jako nasycony płynem, czyli obie fazy będą się wzajemnie przenikać,



Rys. 2. Podstawowe metody koncentracji promieniowania słonecznego; a) klasyczna soczewka, b) soczewka Fresnela, c) zwierciadło paraboliczne, d) zwierciadło wklęsłe-liniowe, e) liniowa soczewka Fresnela, f) system zwierciadeł skupiających promieniowanie na wieży oraz g) koncentratory luminescencyjne [29]

Fig. 2. Basic methods of concentration of solar radiation; a) conventional lens, b) Fresnel lens, c) parabolic mirror d) parabolic-trough, e) a linear Fresnel lens, f) a system of mirrors that focus the radiation on the tower and g) the luminescent concentrators [29]

- przepływ ciepła na drodze przewodzenia, konwekcji i promieniowania, przy czym zweryfikowane zostanie założenie dotyczące równowagi termicznej pomiędzy ośrodkami,
- turbulencja w ośrodku porowatym,
- transport wilgoci w ośrodku porowatym,
- heterogeniczne reakcje chemiczne, takie jak odgazowanie i spalanie koksiku, przyjęty zostanie następujący skład fazy gazowej: CH_4 , C_2H_6 , H_2 , H_2O , CO , CO_2 , smoła. Uwzględnione zostaną efekty energetyczne tych reakcji w równaniu zachowania energii.

Opisywany model matematyczny zostanie zaimplementowany na platformie komercyjnego oprogramowania numerycznej mechaniki płynów ANSYS FLUENT. W tym celu wykorzystane zostaną tzw. funkcje użytkownika (ang. User Defined Functions - UDS) rozszerzające możliwości oprogramowania oraz pozwalające na uzupełnianie i modyfikowanie równań zachowania masy, energii i pędu, a także wprowadzanie własnych równań. W ten sposób zostaną uwzględnione w równaniach człony odpowiedzialne za wymianę pędu i ciepła pomiędzy gazami a biomasą (która będzie zamodelowana jako ośrodek porowaty), generację ciepła związaną z reakcjami chemicznymi, czy zdefiniowane zostaną dodatkowe równania opisujące transport składników fazy stałej, np. dyfuzji wilgoci w ośrodku porowatym. Wykonawcy wniosku mają wieloletnie doświadczenie zarówno w użytkowaniu oprogramowania ANSYS FLUENT, jak i w programowaniu z wykorzystaniem techniki funkcji użytkownika. W analizowanym problemie szczególnie istotne będzie prawidłowe zamodelowanie wymiany ciepła na drodze promieniowania. Zjawisko to zostanie opisane za pomocą modelu DO (Discrete Ordinate). Model ten pozwala zamodelować promieniowanie zarówno w przezroczystym medium, jak i w ośrodku uczestniczącym w promieniowaniu (emitującym i absorbującym), pozwala również zamodelować powierzchnie dyfuzyjne oraz lustrzane. Pomimo nieco mniejszej dokładności od metody Monte Carlo, model DO pozwala na osiągnięcie zadowalających wyników w znacznie krótszym czasie niż metoda Monte Carlo.

Wnioski

Wykorzystanie biomasy w Polsce powinno być oparte na lokalnie dostępnych surowcach. Idea ta jest zgodna z postulowanymi kierunkami rozwoju energetyki rozproszonej oraz wzrostu udziału produkowanej energii elektrycznej i ciepła w oparciu o odnawialne źródła energii.

Najpopularniejsze termiczne metody przeróbcze tych materiałów w Polsce to spalanie i współspalanie, jednakże stosowanie tych procesów stwarza wiele problemów technicznych oraz napotyka na ograniczenia formalnoprawne. Powoduje to, że poszukuje się wciąż nowatorskich rozwiązań wykorzystujących biomasę w procesach termicznych. Przykładem takiego rozwiązania jest technologia pirolizy wykorzystująca energię słońca do etapu inicjacji (i podtrzymywania) procesu. Zaproponowane rozwiązanie łączy metody eksperymentalne z modelowaniem matematycznym. Takie zespolenie pozwoli na otrzymanie uwiarygodnionego modelu matematycznego będącego syntezą przeprowadzonych prac eksperymentalnych. Model taki będzie doskonałym narzędziem pozwalającym na symulację i optymalizację procesu solarnej pirolizy, co może być

odpowiedzią na jedne z najistotniejszych problemów cywilizacyjnych w kontekście konieczności produkcji energii ze źródeł odnawialnych, spowodowanej z jednej strony kończącymi się zasobami paliw kopalnych, a z drugiej - uciążliwością ekologiczną tych paliw.

Literatura

- [1] Król D. Biomasa i paliwa formowane z odpadów w instalacjach niskoemisyjnego spalania. Gliwice: Wyd Politechniki Śląskiej; 2013.
- [2] Kruczek S, Głębik R. Biopaliwa płynne i gazowe. Materiały Konf. Alternatywne i odnawialne źródła energii Nowoczesne technologie. Karczowiska, październik 2006.
- [3] Borycka B. Ekologiczne aspekty współspalania biomasy z odpadów owocowo-warzywnych z węglem, Energetyka i Ekologia. 2009. http://elektroenergetyka.pl/upload/file/2009/6/elektroenergetyka_nr_09_06_e1.pdf.
- [4] Borycka B. Walory ekologiczne spalania biomasy z odpadów owocowo-warzywnych. Energetyka i Ekologia. 2009. http://www.malopolska-oze.pl/publicystyka/biomasa/walory_ekologiczne_spalania_biomasy_z_odpadow_owocowo-warzywnych_d5595_pol.html.
- [5] Refuse derived fuel, current practice and perspectives - Final Report, European Commission - Directorate General Environment 2003. <http://ec.europa.eu/environment/waste/studies/pdf/rdf.pdf>.
- [6] Dyrektywa 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. <http://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2009/28/oj>.
- [7] Werle S. Waste Manage Res. 2014;32:954-960. DOI: 10.1177/0734242X14535654.
- [8] Werther J, Saenger M, Hartge EU, Ogada T, Siagi Z. Prog Energ Combust. 2000;26:1-27.
- [9] Balatinez JJ. The potential of intensification in biomass utilization. W: Cote WA, redaktor. Biomass utilization. London: Plenum Press; 1983.
- [10] Ściążko M, Zuwała J, Pronobis M, redaktorzy. Współspalanie biomasy i paliw alternatywnych w energetyce. Zabrze-Gliwice: Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla i Politechniki Śląskiej; 2007.
- [11] Kobyłecki R, Bis Z. Analiza możliwości współspalania paliw alternatywnych w kotłach fluidalnych. IX Konferencja Kotłowa nt. Aktualne problemy budowy i eksploatacji kotłów. Prace Naukowe Politechniki Śląskiej. 2002;2(10):85-107.
- [12] Kruczek S, Głębik R, Mierzyński J. Technologiczne aspekty zastosowania paliw biomasowych w technice kotłowej. IX Konferencja Kotłowa nt. Aktualne problemy budowy i eksploatacji kotłów. Prace Naukowe Politechniki Śląskiej. 2002;2(10):201-217.
- [13] Wilk R, Samowski T. Archiwum Spalania. 2009;9(3-4):197-211. http://archspal.itc.pw.edu.pl/downloads/wspolspalanie_wegla_z_biomasa-s.pdf.
- [14] Golec T. Współspalanie biomasy w kotłach energetycznych. Energetyka. 2004;7-8. paleko.com.pl/pliki/kotly/12k.pdf.
- [15] Rutkowski P, Kubacki A. Energ Convers Manage. 2006;47:716-731. DOI: 10.1016/j.enconman.2005.05.017.
- [16] Yaman S. Energ Convers Manage. 2004;45:651-671. DOI: 10.1016/S0196-8904(03)00177-8.
- [17] Basu P. Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design and Theory. Elsevier. 2010. <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780123749888>.
- [18] Zeng K, Minh DP, Gauthier D, Weiss-Hortala E, Nzihou A, Flamant G. Biores Technol. 2015;182:114-119. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.01.112.
- [19] Morales S, Miranda R, Bustos D, Cazares T, Tran H. J Anal Appl Pyrol. 2014;109:65-78. DOI: 10.1016/j.jaap.2014.07.012.
- [20] Imazaki K. Biomass conversion apparatus. Japanese Patent JP 2010030870 (2010).
- [21] Ugolin N. Method using solar energy, microwaves and plasmas to produce a liquid fuel and hydrogen from biomass or fossil coal. US Patent US 8388706 (2010).
- [22] Limon-Vazquez N, Chavez-Lara F. Collector and systems for generating steam from the use of solar energy. Mexican Patent MX 2010012078 (2012).
- [23] Mcalister RE. Carbon recycling and reinvestment using thermochemical regeneration. European Patent EP 2534228(2012).
- [24] Storey BL, Monceaux JP. Extractiong energy products from biomass using solar energy. British Patent GB 2458529 (2009).

- [25] Warzel FM. Apparatus for solar retorting of oils shale. US Patent 4588478 (1986). <http://www.osti.gov/scitech/biblio/5596563>.
- [26] Peters B. Fuel. 2011;90:2301-2314. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.02.003.
- [27] Koufopoulos CA, Papayannakos N, Lucchesi Maschio GA. Can J Chem Eng. 1991;69:907-915.
- [28] Sadhukhan AK, Gupta P, Saha RK. Bioresour Technol. 2009;100:3134-3139. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.01.007.
- [29] Khamooshi M, Salati H, Egelioglu F, Faghiri AH, Tarabishi J, Babadi S. Inter J Photoener. 2014;17. DOI: 10.1155/2014/958521.

USAGE OF THE CONCENTRATED SOLAR RADIATION IN THE BIOMASS PYROLYSIS PROCESS

Institute of Thermal Technology, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: Thermal methods of the waste biomass utilization are gaining importance for many years. Nevertheless, there are a number of restrictions related to the production of biomass, in particular legal solutions concerning the environmental protection and the principles of biodiversity crops. Therefore, for energy purposes locally available waste products from agriculture, agricultural - food industry, spatial and other biodegradable waste, like the sludge should be used. Nevertheless, these processes are quite problematic taken into consideration technological point of view. Moreover, in case of the Polish market the new Act of the renewable energy sources should be also emphasized. Based on this document, co-financial assistance of the co-combustion installation will be limited. All presented facts cause that new pioneer and innovative thermal solutions for biomass conversion are needed. An example of such technology is pyrolysis. Pyrolysis is the thermal conversion process of organic matter (biomass) in the absence of oxygen to form a liquid, solid and gaseous product. The paper presents an analysis of selected solutions using concentrated solar radiation in the process of waste biomass pyrolysis. Against this background, a concept of author concept of the pyrolysis solar installations was presented.

Keywords: pyrolysis, biomass, solar energy, experimental investigation

Sebastian WERLE¹

OCENA MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA GAZU ZE ZGAZOWANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH

EVALUATION OF THE POSSIBILITY OF THE SEWAGE SLUDGE GASIFICATION GAS USE

Abstrakt: W pracy zaprezentowano wyniki badań eksperymentalnych wyznaczania normalnej prędkości spalania gazu ze zgazowania osadów ściekowych. Wykorzystano metodę palnika Bunsena. Jednocześnie wyznaczono rozkład temperatury w płomieniu. Wyniki pokazują, że istnieją optymalne warunki prowadzenia procesu spalania gazu ze zgazowania osadów ściekowych, przy których możliwe jest stabilne prowadzenie tego procesu z jednoczesnym efektywnym wywiązywaniem się ciepła. Wyniki wskazują, że niskokaloryczne gazy z termicznego przetwarzania biomasy odpadowej mogą stanowić źródło paliwa na potrzeby produkcji finalnych postaci energii.

Słowa kluczowe: zgazowanie, wysuszone osady ściekowe, normalna prędkość spalania, stabilność spalania

Wstęp

Termiczne metody zagospodarowania osadów ściekowych zyskują na znaczeniu, z uwagi na zbliżającą się perspektywę wprowadzenia zakazu ich składowania [1]. Metody te wciąż jednak wymagają prowadzenia prac badawczych i rozwojowych. Jedną z obiecujących i perspektywicznych technologii jest zgazowanie [2]. W wyniku termochemicznego rozkładu materii organicznej osadów ściekowych powstaje gaz, który może być wykorzystany na wiele sposobów. Może być spalany w silniku, turbinie gazowej czy też kotle, może też stanowić substrat do procesów chemicznych. Gaz ze zgazowania może jednak charakteryzować się dużą zmiennością składu w zależności od warunków prowadzenia procesu oraz składu paliwa poddawanego przemianom. Z tego względu jego wykorzystanie może nastręczać pewnych trudności. Kłopotliwe może się okazać na przykład projektowanie palników oraz komór spalania, by zapewnić efektywną ekologicznie i energetycznie jego utylizację. Z tego względu niezwykle ważne jest poznanie podstawowych właściwości tego gazu. Normalna prędkość spalania jest kluczowym parametrem branym pod uwagę podczas projektowania urządzeń do instalacji paliw gazowych.

Normalna prędkość spalania

Pod pojęciem normalnej prędkości spalania rozumie się prędkość przemieszczania się czoła płomienia w jednorodnej mieszance palnej przepływającej laminarnie lub nieruchomej, mierzoną w kierunku normalnym do powierzchni czoła płomienia [3]. Zatem jest to składowa prostopadła prędkości przemieszczania się czoła płomienia. Prędkość przemieszczania się czoła płomienia jest czasami nazywana prędkością efektywną.

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

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

Pomiędzy normalną prędkością spalania a prędkością efektywną zachodzi poniższa zależność [4]:

$$w_n = w_e \cdot \cos \alpha \quad (1)$$

gdzie: w_n - normalna prędkość spalania [m/s], w_e - efektywna prędkość spalania [m/s], α - kąt pomiędzy wektorem efektywnej prędkości spalania a wektorem prędkości normalnej [°].

Normalna prędkość spalania jest ważnym parametrem wpływającym na stabilność spalania. Płomień jest stabilny, kiedy składowa normalna (do frontu spalania) prędkości przepływu mieszanki jest jej równa. Gdyby prędkość przepływu mieszanki była większa od prędkości spalania, to nastąpiłoby zdmuchnięcie płomienia. Z drugiej strony, jeśli prędkość przepływu mieszanki byłaby mniejsza od prędkości spalania, to płomień zostanie wciągnięty do palnika. Z tego powodu parametr ten odgrywa istotną rolę przy rozważaniu zagadnień związanych właśnie ze stabilnością płomienia. Zależy ona w dużym stopniu zależy od składu mieszanki. Udział takich gazów, jak np. H_2 , powoduje, że jej wartość będzie większa. Również zwiększenie zawartości tlenu powoduje jej wzrost. Natomiast wraz ze zwiększeniem się udziałów objętościowych gazów inertnych, jak np. CO_2 czy N_2 , następuje znaczne obniżenie jej wartości [5]. W tabeli 1 przedstawiono wartości stosunku nadmiaru powietrza λ , przy których, dla poszczególnych gazów, normalna prędkość spalania przyjmuje wartości maksymalne [6].

Maksymalne wartości normalnej prędkości spalania dla różnych paliw [6]

Tabela 1

Maximum values of laminar flame speeds for different fuels [6]

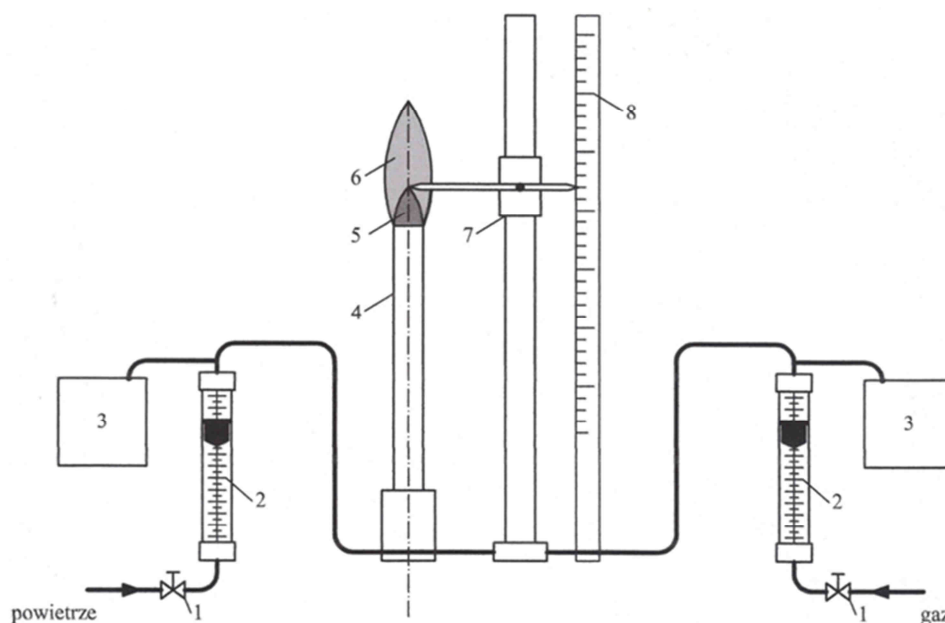
Table 1

Gaz	λ [-]	w_n^{max} [m/s]
Wodór (H_2)	0,56	3,250
Tlenek węgla (CO)	0,49	0,520
Metan (CH_4)	0,93	0,448
Etan	0,88	0,476
Propan (C_3H_8)	0,94	0,464
n-butan	0,97	0,449
n-pentan	0,95	0,430
n-heksan	0,95	0,428
Etylen	0,88	0,735
Acetylen	0,80	1,550
Benzen (C_6H_6)	1,00	0,476
Metanol	0,93	0,504
Disiarczek węgla	1,10	0,594
Siarkowodór (H_2S)	1,11	0,409

Z uwagi jednak na to, że gaz ze zgazowania stanowi mieszaninę wieloskładnikową, w której udział zależy w dużym stopniu od prowadzenia procesu, ważne jest określenie normalnej prędkości spalania tego gazu. Dodatkowo istotne jest również wyznaczenie rozkładu temperatury w płomieniu pochodzącym ze spalania gazu ubogiego.

Eksperyment - stanowisko badawcze

Badania przeprowadzono z wykorzystaniem metody palnika Bunsena. Na rysunku 1 przedstawiono schemat stanowiska. Główną częścią stanowiska pomiarowego jest palnik z wymiennymi końcówkami (zmienna średnica wylotowa d_1 i d_2), do którego nasady doprowadzano gaz i powietrze za pomocą dwóch oddzielnych przewodów. Stanowisko jest również wyposażone w dwa zawory i dwa rotametry (osobne dla powietrza i gazu). Dzięki zaworom można zmieniać objętościowe natężenie przepływu powietrza i gaz. Natomiast rotametry pozwalają na pomiar strumieni powietrza i gazu. Liniał wraz z przesuwным wskaźnikiem ze statywem umożliwia określenie wysokości wewnętrznego, kinetycznego stożka spalania.



Rys. 1. Schemat stanowiska pomiarowego: 1 - zawory, 2 - rotametry, 3 - manometry, 4 - palnik, 5 - wewnętrzny kinetyczny stożek spalania, 6 - zewnętrzny dyfuzyjny stożek spalania, 7 - statyw z przesuwным wskaźnikiem, 8 - liniał

Fig. 1. Scheme of the installation: 1 - valves, 2 - rotameters, 3 - manometers, 4 - burner, 5 - inner combustion (kinetic) cone, 6 - outer (diffusive) combustion cone, 7 - stand with a moveable pointer, 8 - ruler

Przedmiotem badań był gaz ze zgazowania osadów ściekowych o składzie przedstawionym w tabeli 2.

Skład gazu ze zgazowania osadów ściekowych (udziały objętościowe)

Tabela 2

Composition of gas from sewage sludge gasification (in volume fractions)

Table 2

CH ₄ [%]	CO [%]	N ₂ [%]	H ₂ [%]	CO ₂ [%]
1,0	28,5	50,5	5,0	15,0

Na podstawie przeprowadzonych badań obliczono efektywną prędkość spalania ze wzoru:

$$w_e = \frac{\dot{V}_{grz} + \dot{V}_{prz}}{\pi \frac{D^2}{4}} \left[\frac{m}{s} \right] \quad (2)$$

gdzie: $\dot{V}_{grz}$ - rzeczywisty objętościowy strumień gazu [m^3/s], $\dot{V}_{prz}$ - rzeczywisty objętościowy strumień powietrza [m^3/s], D - średnica palnika [m].

W następnym kroku policzono stosunek nadmiaru powietrza λ ze wzoru:

$$\lambda = \frac{\dot{V}_{prz}}{\dot{V}_{grz} \cdot n_{amin}} \quad (3)$$

gdzie n_{amin} - minimalne zapotrzebowanie powietrza [kmol pow./kmol gazu suchego g.s.].

Minimalne zapotrzebowanie powietrza n_{amin} wyznaczono jako:

$$n_{amin} = \frac{n_{O_2min}}{z_{O_2}} \quad (4)$$

gdzie: n_{O_2min} - minimalne zapotrzebowanie na tlen [kmol O_2 /kmol g.s.], z_{O_2} - udział molowy/objętościowy tlenu w powietrzu (przyjęto $z_{O_2} = 0,21$).

Minimalne zapotrzebowanie powietrza wyliczono ze wzoru:

$$n_{O_2min} = n'_C + n'_S + \frac{1}{2} \cdot n'_{H_2} - n'_{O_2} \quad (5)$$

gdzie: n'_C , n'_S , n'_{H_2} , n'_{O_2} - jednostkowa zawartość podstawowych składników paliwa gazowego, odpowiednio: węgla, siarki, wodoru i tlenu [kmol składnika/kmol g.s.].

Następnie wyznaczono kąt φ . Kąt φ to kąt pomiędzy wektorem prędkości normalnej a wektorem prędkości efektywnej. Korzystając z podobieństwa trójkątów, można stwierdzić, że ma on taką samą wartość co kąt pomiędzy promieniem R palnika, a pobocznica stożka l . Można go wyznaczyć ze wzoru:

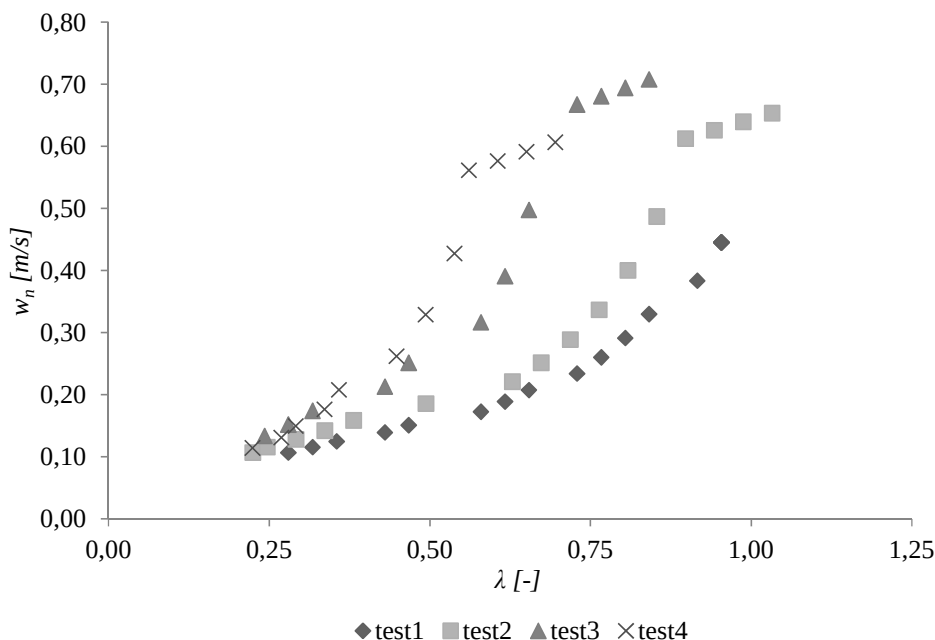
$$\alpha = \arctg\left(\frac{H}{R}\right) \quad (6)$$

gdzie: H - wysokość stożka spalania (kinetycznego) zmierzona podczas eksperymentu [m], R - promień palnika, zmierzony podczas eksperymentu [m].

Następnie policzono normalną prędkość spalania, korzystając z zależności (1).

Wyniki badań

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki uzyskane podczas pomiaru normalnej prędkości spalania dla dwóch średnic $d_1 = 12,4$ mm i $d_2 = 19$ mm i dla dwóch wartości strumienia objętościowego przepływającego gazu $\dot{V}_{grz} = 500$ i $\dot{V}_{grz} = 600$ dm³/h. Analizując wykres na rysunku 2, można stwierdzić, że wraz ze wzrostem stosunku nadmiaru powietrza normalna prędkość spalania rośnie. Przebieg zależności przyjmuje postać krzywej dzwonowej, co jest zgodne z danymi literaturowymi [7]. Wykres otrzymany z wyników pomiarów to tylko fragment takiej krzywej dzwonowej. Wyznaczenie normalnej prędkości spalania dla większego zakresu zmian stosunku nadmiaru powietrza okazało się niemożliwe z powodu utraty stabilności płomienia. Jest to istotna cecha gazu ze zgazowania osadów ściekowych w kontekście oceny jego przydatności w rzeczywistych instalacjach przemysłowych.

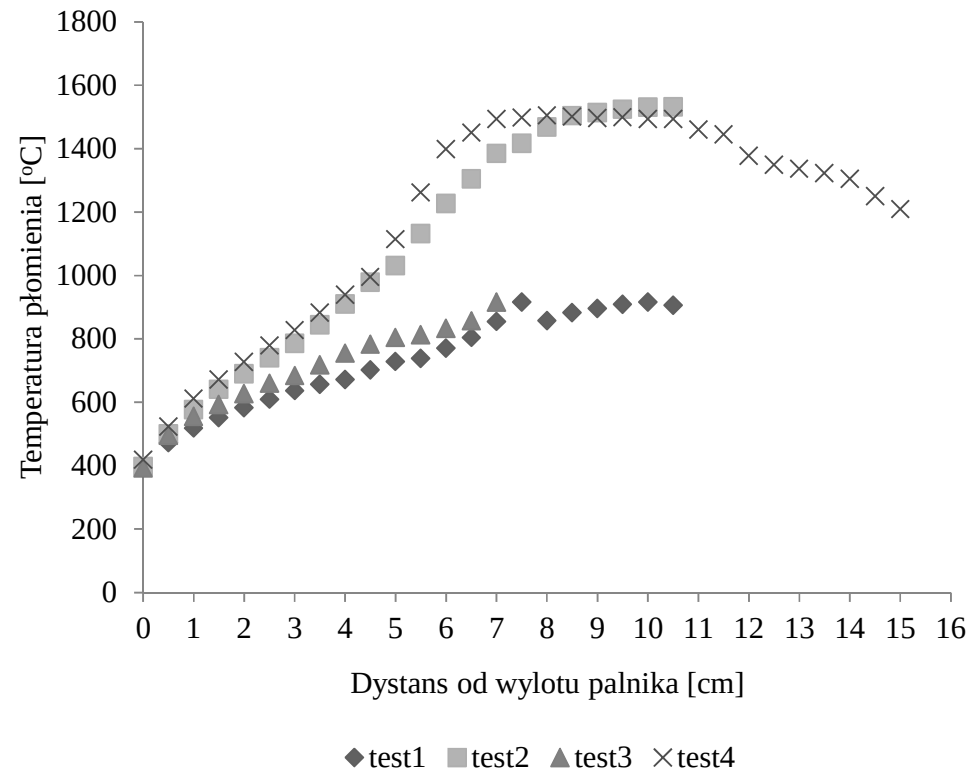


Rys. 2. Zależność normalnej prędkości spalania w funkcji stosunku nadmiaru powietrza λ ; test1 - $d_1 = 19$ mm, $\dot{V}_{grz} = 500$ dm³/h; test2 - $d_1 = 19$ mm, $\dot{V}_{grz} = 600$ dm³/h; test3 - $d_2 = 12,4$ mm, $\dot{V}_{grz} = 500$ dm³/h; test4 - $d_2 = 12,4$ mm, $\dot{V}_{grz} = 500$ dm³/h

Fig. 2. Laminar flame speed of gas from sewage sludge gasification as a function of excess air ratio λ ; test1 - $d_1 = 19$ mm, $\dot{V}_{grz} = 500$ dm³/h; test2 - $d_1 = 19$ mm, $\dot{V}_{grz} = 600$ dm³/h; test3 - $d_2 = 12,4$ mm, $\dot{V}_{grz} = 500$ dm³/h; test4 - $d_2 = 12,4$ mm, $\dot{V}_{grz} = 600$ dm³/h

Na rysunku 3 przedstawiono rozkład temperatury w płomieniu wzdłuż jego wysokości. Analizując zaprezentowane wyniki, można stwierdzić, że najwyższe temperatury osiągane są przy wierzchołku płomienia. Jednocześnie widać, że podczas testów z wyższym strumieniem przepływającego gazu osiągnięta temperatura płomienia jest wyższa.

Na rysunku 4 przedstawiono porównanie wyników badań eksperymentalnych normalnej prędkości spalania otrzymane dla gazu ze zgazowania osadów ściekowych z innymi paliwami gazowymi uzyskiwanymi w procesie zgazowania biomasy. Skład tych gazów umieszczono w tabeli 3. Wartość maksymalnej normalnej prędkości spalania dla gazu ze zgazowania osadów ściekowych otrzymana z pomiarów odbiega od wartości w_n^{max} gazów o podobnym składzie. Mimo tego, że badany gaz ze zgazowania osadów ściekowych charakteryzuje się najniższą zawartością wodoru, to uzyskane wartości normalnej prędkości spalania są najwyższe w porównaniu z innymi gazami. Dlatego należy postulować, że ta duża wartość w_n^{max} dla gazu ze zgazowania osadów ściekowych, odbiegająca od wartości w_n^{max} uzyskanej dla gazów o podobnym składzie, jest prawdopodobnie głównie spowodowana specyfiką zastosowanej metody palnika Bunsena, w szczególności jej wrażliwością na zewnętrzne czynniki zaburzające stabilność płomienia.



Rys. 3. Rozkład temperatury w płomieniu; test1 - $d_1 = 19$ mm, $\dot{V}_{grz} = 500$ dm³/h ; test2 - $d_1 = 19$ mm, $\dot{V}_{grz} = 600$ dm³/h; test3 - $d_2 = 12,4$ mm, $\dot{V}_{grz} = 500$ dm³/h; test4 - $d_2 = 12,4$ mm, $\dot{V}_{grz} = 500$ dm³/h
Fig. 3. Temperature distribution in the flame; test1 - $d_1 = 19$ mm, $\dot{V}_{grz} = 500$ dm³/h ; test2 - $d_1 = 19$ mm, $\dot{V}_{grz} = 600$ dm³/h; test3 - $d_2 = 12,4$ mm, $\dot{V}_{grz} = 500$ dm³/h; test4 - $d_2 = 12,4$ mm, $\dot{V}_{grz} = 500$ dm³/h

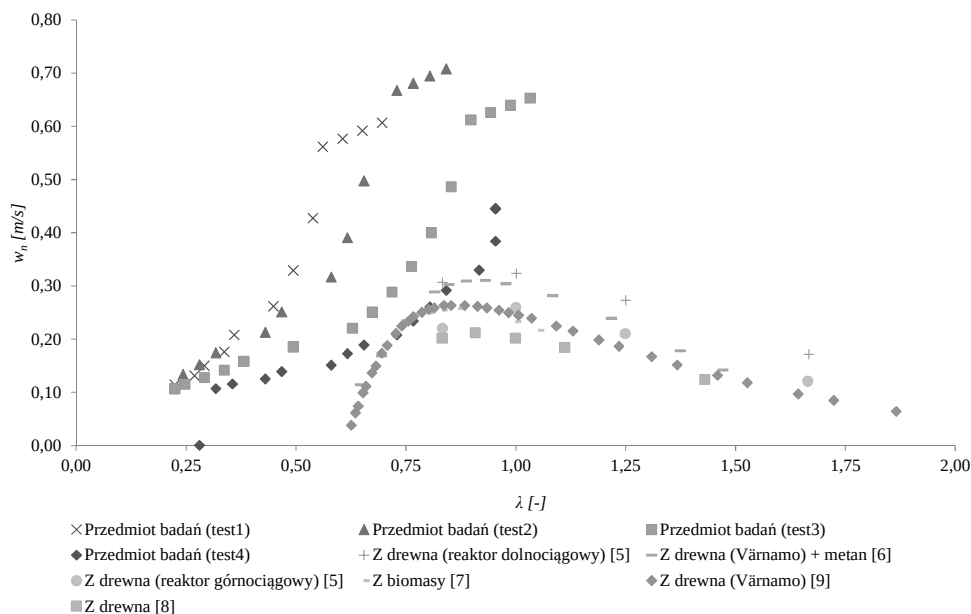
Skład gazów ze zgazowania biomasy

Tabela 3

Composition of gases from biomass gasification

Table 3

Gaz	Skład gazu [% obj.]							
	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
Z drewna (reaktor dolnociągowy) [5]	14	20	9	7	50	0	0	0
Z drewna (Värnamo) + metan [6]	15,2	10,6	9,6	24,6	40,0	0	0	0
Z drewna (reaktor górnciągowy) [5]	14,2	14,2	10,7	3,5	55,2	1	1	0,2
Z biomasy [7]	25,0	10,0	12,5	2,5	50,0	0	0	0
Z drewna (Värnamo) [9]	21	13	17	1	48	0	0	0
Z drewna [8]	20	0	20	0	60	0	0	0



Rys. 4. Normalna prędkość spalania różnych gazów z procesu zgazowania biomasy w funkcji stosunku nadmiaru powietrza λ [5-9]

Fig. 4. Laminar flame speed of various gases from biomass gasification as a function of excess air ratio λ [5-9]

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych analiz można sformułować następujące wnioski:

1. Normalna prędkość spalania jest ważnym parametrem projektowym procesu spalania. Odgrywa istotną rolę przy rozważaniu zagadnień związanych ze stabilnością płomienia. Z uwagi na to, że gazy ze zgazowania biomasy nie są typowymi gazami, istnieje potrzeba wyznaczenia ich normalnej prędkości spalania.
2. Normalna prędkość spalania jest stała dla danego gazu i nie zależy od średnicy palnika.
3. Na wartość normalnej prędkości spalania duży wpływ ma udział objętościowy wodoru w gazie, ponieważ to wodór ma największą prędkość spalania ze wszystkich gazów. Wynika to z dużej dyfuzyjności cieplnej i masowej wodoru. Badany gaz ze zgazowania osadów ściekowych charakteryzuje się najniższą zawartością wodoru w porównaniu z innymi gazami wziętymi do analizy. Mimo to jego normalna prędkość spalania jest najwyższa.
4. Wartość w_n^{max} dla gazu ze zgazowania osadów ściekowych otrzymana z pomiarów jest większa od wartości w_n^{max} dla gazów o podobnym składzie. Ta różnica jest spowodowana specyfiką metody zastosowanej do jej wyznaczenia.
5. Na wartość normalnej prędkości spalania ma także wpływ udział gazów inertnych, jak ditlenek węgla i azot, w mieszaninie. Wraz ze wzrostem ich udziału w mieszaninie w_n^{max} maleje.

Podziękowania

Praca naukowa wykonana w ramach projektu własnego DEC-2011/03/D/ST8/04035 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Literatura

- [1] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu. DzU Nr 0, poz. 38. <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20130000038>.
- [2] Werle S, Wilk RK. Analiza przydatności gazu ze zgazowania osadów ściekowych w gazownictwie. Rynek Energii. 2011;4:23-27. <http://docplayer.pl/1241611-Analiza-przydatnosci-gazu-ze-zgazowania-osadow-sciekowych-w-gazownictwie.html>.
- [3] Petela R, redaktor. Paliwa i ich spalanie. Część V. Laboratorium, Skrypty Uczelniane Nr 1191. Gliwice: Wyd. Politechniki Śląskiej; 1984.
- [4] Wilk R, redaktor. Laboratorium techniki spalania, Gliwice: Wyd. Politechniki Śląskiej; 2011.
- [5] Petela R, redaktor. Paliwa i ich spalanie. Część III. Płomień. Skrypty Uczelniane Nr 1044. Gliwice: Wyd. Politechniki Śląskiej; 1982.
- [6] Monteiro E, Bellenoue M, Sotton J, Moreira NA, Malheiro S. Laminar burning velocities and Markstein numbers of syngas-air mixtures. Fuel. 2010;89:1985-1991. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.11.008.
- [7] Liu C, Yan B, Chen G, Bai XS. Structures and burning velocity of biomass derived gas flames. Int J Hydrogen Energy. 2010;35:542-555. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.020.
- [8] Yan B, Wu Y, Liu C, Yu JF, Li B, Li ZS. Experimental and modeling study of laminar burning velocity of biomass derived gases/air mixtures. Int J Hydrogen Energy. 2011;36:3769-3777. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.12.015.
- [9] Ouimette P, Seers P. Numerical comparison of premixed laminar flame velocity of methane and wood syngas. Fuel. 2009;88:528-533. DOI:10.1016/j.fuel.2008.10.008.

EVALUATION OF THE POSSIBILITY OF THE SEWAGE SLUDGE GASIFICATION GAS USE

Institute of Thermal Technology, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: The paper presents the results of experimental investigation of the laminar flame speed of the sewage sludge gasification gas. Bunsen burner method was used. Additionally, the temperature distribution in the flame was determined. The results show that there are optimum conditions for conducting combustion of the sewage sludge gasification gas, with which it is possible to carry out the stable process with effective heat release. The results indicate that low calorific gas from the thermal processing of waste biomass can be a source of fuel for the production of final forms of energy.

Keywords: gasification, dried sewage sludge, laminar burning velocity, combustion stabilization

Sebastian WERLE¹ i Mariusz DUDZIAK²

ADSORPCJA FENOLU NA STAŁYCH UBOCZNYCH PRODUKTACH ZGAZOWANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH - ZJAWISKA NIEKORZYSTNE

PHENOL ADSORPTION ONTO SEWAGE SLUDGE SOLID GASIFICATION BY-PRODUCTS - UNFAVORABLE PHENOMENON

Abstrakt: Uboczne produkty stałe ze zgazowania osadów ściekowych (popiół) zostały ocenione w aspekcie ich wykorzystania do adsorpcyjnego usuwania fenolu z roztworów wodnych. Uzyskane wyniki porównano z adsorpcją fenolu na wysuszonym osadzie ściekowym. Adsorpcję przeprowadzono w warunkach statycznych w temperaturze 20°C. Badania przeprowadzono porównawczo z użyciem materiałów bez i z przygotowaniem polegającym na wstępnym myciu w wodzie zdejonizowanej. Dla badanych niekonwencjonalnych materiałów adsorpcyjnych określono podatność fenolu na adsorpcję oraz izotermy adsorpcji, które scharakteryzowano w oparciu o równanie Freundlicha. Oceniono również zjawisko uwalniania z materiałów adsorpcyjnych pierwotnych substancji nieorganicznych i organicznych wraz z wyznaczeniem efektu toksycznego roztworu (badania prowadzone bez dodatku fenolu). Określono, że adsorpcja fenolu na popiele była bardziej efektywna niż na osadzie ściekowym. Na intensywność adsorpcji miał wpływ fakt, czy badany materiał był wstępnie przygotowywany poprzez mycie w wodzie zdejonizowanej. Jednak podczas procesu adsorpcji na popiele obserwowano wiele niekorzystnych zjawisk, takich jak uwalnianie substancji nieorganicznych i organicznych oraz wzrost toksyczności roztworu. Zjawiska te w mniejszym stopniu przebiegały w przypadku materiałów adsorpcyjnych wstępnie przygotowywanych.

Słowa kluczowe: fenol, adsorpcja, uboczne produkty zgazowania, osady ściekowe, popiół, zjawiska niekorzystne

Wprowadzenie

Skutecznymi metodami stosowanymi do usuwania małocząsteczkowych substancji organicznych ze strumieni wodnych są zarówno procesy chemiczne, jak i fizyczne [1-9], a wśród nich utlenianie chemiczne, procesy membranowe i adsorpcja. Spośród wymienionych metod adsorpcja jest nadal najczęściej wykorzystywana. Skuteczność adsorpcji zależy głównie od doboru odpowiedniego adsorbentu oraz warunków, w jakich prowadzony jest proces [9]. Coraz częściej do procesów adsorpcji poszukuje się efektywnych, nisko kosztownych adsorbentów pochodzenia naturalnego. Szczególną uwagę zwraca się na niekonwencjonalne adsorbenty, tj. naturalne materiały, biosorbenty, a także materiały odpadowe m.in. z przemysłu czy rolnictwa [10-12].

W literaturze przedmiotowej w badaniach dotyczących oceny procesu adsorpcji na różnych konwencjonalnych i niekonwencjonalnych adsorbentach wykorzystywany jest fenol, będący w pewnym stopniu reprezentantem toksycznych małocząsteczkowych związków organicznych [13, 14]. Największe właściwości sorpcyjne wobec fenolu wykazują komercyjne węgle aktywne [13, 14] oraz węgle otrzymywane z surowców odpadowych, np. z pulpy buraczanej [15] czy też łusek ryżu [16]. W przypadku

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

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

niekonwencjonalnych adsorbentów, takich jak: algi [17], popiół lotny [18], wyciąg z trzciny cukrowej [19] czy też neutralizowany czerwony szlam [20], skuteczność procesu adsorpcji jest o wiele niższa.

W niniejszej pracy badano zdolność sorpcyjną stałych produktów ze zgazowania (popiół) do usuwania fenolu z roztworów wodnych. Oceniono również zdolność sorpcyjną osadu ściekowego, który był poddawany zgazowaniu. Badania przeprowadzono porównawczo z użyciem materiałów bez i z przygotowaniem, polegającym na wstępnym myciu w wodzie zdejonizowanej. Efektywność procesu oceniano na podstawie stałych K_f i n wyznaczonych z równania Freundlicha, określających pojemność adsorpcyjną i siłę adsorpcji. Zakres pracy obejmował również ocenę niekorzystnych zjawisk, które mogą występować w trakcie procesu adsorpcji z wykorzystaniem niekonwencjonalnych adsorbentów, tj. uwalnianie substancji nieorganicznych i organicznych występujących pierwotnie w materiale sorpcyjnym (często o aktywności biologicznej) oraz związana z tym zmiana toksyczności roztworu. Jest to często pomijane w tego rodzaju pracach badawczych.

Metodyka badań i zakres analiz

W badaniach użyto zarówno wysuszonych osadów ściekowych, jak i popiołu powstającego podczas procesu ich zgazowania. Wysuszony osad ściekowy pochodził z oczyszczalni ścieków pracującej w układzie mechaniczno-biologicznym zlokalizowanej w zachodniej Polsce. Powstające w oczyszczalni ścieków osady poddawane są procesowi fermentacji, a następnie po odwodnieniu są suszone w suszarce cylindrycznej na półkach podgrzanych do 260°C. W końcowym efekcie powstały osad ma formę granulatu. Osady poddawano procesowi zgazowania w reaktorze ze złożem stałym przy użyciu powietrza jako czynnika zgazowującego o temperaturze od 298 do 523 K oraz stosując ilość czynnika odpowiadającą stosunkowi nadmiaru powietrza (λ) od 0,12 do 0,27. Badania te były elementem szerszego programu badawczego, dotyczącego określenia wpływu parametrów zgazowania na parametry gazu procesowego, w szczególności na jego skład oraz wartość opałową, co omówiono np. w pracy [21]. Spośród ubocznych produktów stałych procesu zgazowania osadu ściekowego powstawały głównie popiół i spiek. Do prezentowanych w niniejszej pracy badań wybrano popiół powstający podczas zgazowania osadów ściekowych w stałych warunkach procesowych (temperatura czynnika zgazowującego 298 K, λ 0,18).

W tabeli 1 przedstawiono stopień zanieczyszczenia substancjami organicznymi i nieorganicznymi zarówno wysuszonych osadów ściekowych, jak i popiołów powstających podczas ich zgazowania. We wcześniejszych badaniach własnych, przedstawionych m.in. w pracy [22], wykazano, że wysuszone osady ściekowe są zanieczyszczone przez toksyczne i niebezpieczne substancje organiczne (głównie wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne) oraz substancje nieorganiczne (zidentyfikowano m.in. dziewięć różnych metali ciężkich). Z kolei w produktach stałych powstających podczas ich zgazowania (popiół, spiek) nie zidentyfikowano żadnych substancji organicznych, które występowały pierwotnie w osadzie ściekowym. Produkty stałe zanieczyszczone były głównie przez substancje nieorganiczne, w tym metale ciężkie.

Informacje te są istotne z punktu oceny zagrożenia, jakie może wynikać z praktycznego zastosowania niekonwencjonalnych sorbentów dotyczącego zjawiska uwalniania tych zanieczyszczeń w trakcie procesu.

Tabela 1

Stężenie związków organicznych i nieorganicznych w osadach ściekowych i popiołach [22]

Table 1

Concentration of organic and inorganic compounds in sewage sludge and ash [22]

Grupa związków organicznych	Stężenie [$\mu\text{g/kg}$ suchej masy]	
	Osad ściekowy	Popiół
Suma WWA ¹	2433,40	n.o.
Suma pestycydów ²	18,85	n.o.
Suma PCBs ³	66,86	n.o.
Metale ciężkie	Stężenie [mg/kg suchej masy]	
Zn	920,90	2727,00
Cu	495,30	1224,00
Pb	119,30	183,00
Ni	103,67	294,00
Cr	180,53	456,00
Cd	6,47	12,30
As	4,19	7,25
Hg	0,99	0,00
Se	9,84	0,01
Suma	1841,19	4903,56

¹fenantren, antracen, benzo(a)fluoranten, piren, chryzen, benzo(b)fluoranten, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylen, indeno(1,2,3-cd)piren; ²heptachlor, aldrin, endrin; ³2,2',5,5'-PCB, 2,2',4,5,5'-PCB, 2,2',4,4',5,5'-PCB; n.o. - nie oznaczono

Materiały adsorpcyjne przed procesem adsorpcji płukano wodą zdejonizowaną, suszono w temperaturze 60°C oraz rozdrabniano zgodnie z procedurą przedstawioną w pracy [23]. Jest to zwyczajowe postępowanie dotyczące przygotowania adsorbentu w tego rodzaju badaniach. Porównawczo użyto również materiałów adsorpcyjnych bez przygotowania.

Adsorbentem użytym w badaniach był fenol. Wzorec związku pochodził z firmy Merck (Warszawa, Polska). Roztwór fenolu przygotowywano przez rozpuszczenie wzorca związku bezpośrednio w wodzie zdejonizowanej. Badania prowadzono przy pH 7,0. Odczyn pH korygowano za pomocą 0,1 mol/dm³ roztworu HCl lub 0,2 mol/dm³ roztworu NaOH. Stężenie fenolu oznaczano metodą spektrometryczną z 4-aminoantypiryną przy długości fali 510 nm.

Badania procesu sorpcji przeprowadzono w warunkach statycznych, w kolbach stożkowych. Do roztworu sorbatu ($V = 100 \text{ cm}^3$) o stężeniu początkowym od 60 do 90 mg/dm³ (C_0) dodawano materiał sorpcyjny (1000 mg/dm³). Proces prowadzony był w stałej temperaturze (20°C). Próbkę wytrząsano przez 1 godzinę na wytrząsarce firmy Labor System (Wrocław, Polska) ruchem kołowym z prędkością 300 obr./min. Przed oznaczeniami próbki sączono przez sączek membranowy o wielkości porów 0,22 μm firmy Merck (Warszawa, Polska) w celu usunięcia materiału sorpcyjnego.

Dane równowagowe mogą być analizowane przy użyciu powszechnie znanego modelu izoterm adsorpcji Freundlicha, który stanowi podstawę do projektowania systemów

oczyszczania. We wcześniejszej pracy z tego zakresu [24] określono, że stopień dopasowania teoretycznej izotermy adsorpcji Freundlicha do danych doświadczalnych jest lepszy niż w przypadku izotermy Langmuira, szczególnie dla badań dotyczących adsorpcji fenolu na popiele powstającym podczas zgazowania osadów ściekowych.

Model Freundlicha to rodzaj empirycznej izotermy adsorpcji, która opisuje adsorpcję na powierzchniach heterogenicznych oraz na adsorbentach mikroporowatych:

$$q_{eq} = K_f \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (1)$$

gdzie q_{eq} to masa zaadsorbowanego fenolu przez masę jednostkową sorbentu w stanie równowagi adsorpcyjnej [mg/g], C_{eq} to równowagowe stężenie fenolu w roztworze [mg/dm³], K_f i n to stałe izotermy Freundlicha opisujące odpowiednio względną intensywność i zdolność do adsorpcji.

Równanie Freundlicha można przekształcić do postaci liniowej poprzez logarytmowanie w celu wyznaczenia stałych adsorpcji:

$$\log q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (2)$$

Zakres badań obejmował również ocenę zjawiska uwalniania z badanych materiałów sorpcyjnych pierwotnych substancji nieorganicznych i organicznych wraz z wyznaczeniem efektu toksycznego roztworu. Badania te prowadzone były bez dodatku fenolu do roztworu wodnego. Pomiaru zawartości substancji nieorganicznych i organicznych dokonano metodami pośrednimi poprzez oznaczenie odpowiednio przewodności właściwej i absorbancji w UV 254 nm. Do pomiarów przewodności właściwej stosowano laboratoryjny miernik wieloparametrowy inoLab[®] 740 wyprodukowany przez WTW, Pomiarowy i analityczny Sprzęt Techniczny (Wrocław, Polska). Miernik ten umożliwiał także pomiar parametrów ogólnych roztworów, tj. pH i temperatury. Absorbancję oznaczono, stosując spektrofotometr UV Cecil 1000 firmy Cecil Instruments (Cambridge, Wielka Brytania). Z kolei efekt toksyczny roztworu oceniono na podstawie inhibicji bioluminescencji bakterii morskich *Aliivibrio fischeri*. Ekspozycja bakterii na działanie substancji toksycznych prowadzi do zmian w procesach metabolicznych, co równocześnie powoduje zmiany natężenia światła emitowanego przez mikroorganizmy. Badania przeprowadzono z użyciem systemu MicrotoxOmni w analizatorze Microtox model 500, wykorzystując komercyjny test enzymatyczny Microtox[®] firmy Tigret sp. z o.o. (Warszawa Polska). Analizator pełni funkcję zarówno inkubatora, jak i fotometru. Zasada oznaczenia polegała na dodaniu do próbki roztworu zawiesiny zrehydratowanych bakterii. Po 5 i 15 minutach ekspozycji zmierzono procent inhibicji bioluminescencji względem próby kontrolnej (2% NaCl).

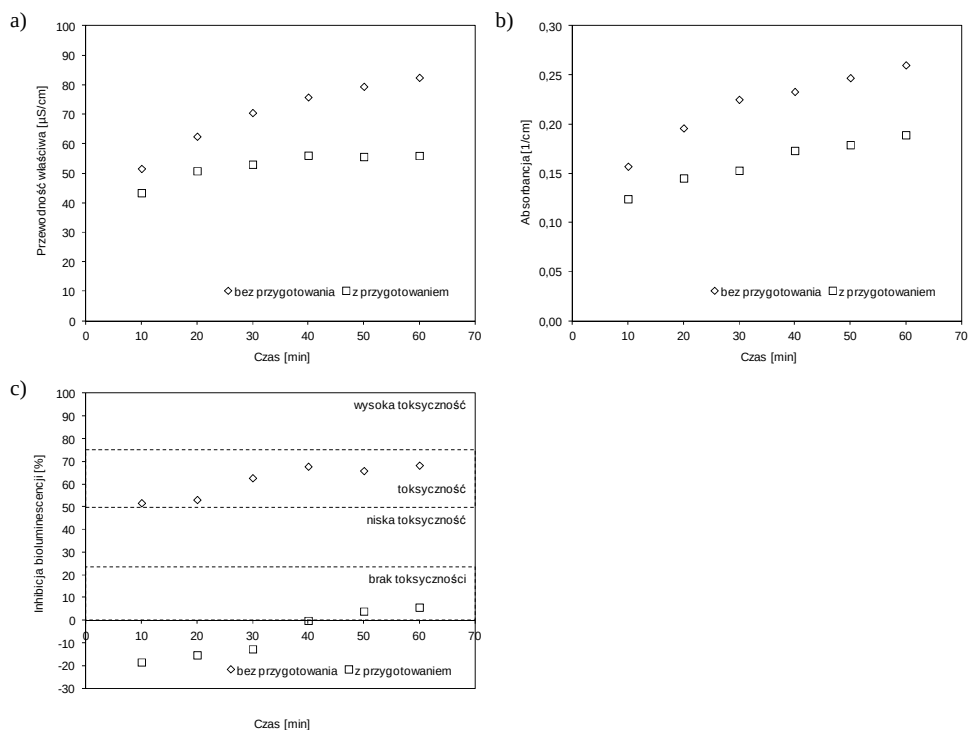
Do klasyfikacji toksyczności próbek zastosowano system wykorzystywany przez wielu badaczy [25, 26]. Opiera się on na ocenie wartości efektu u stosowanych organizmów wskaźnikowych. W przypadku efektu poniżej 25% próbki uważa się za nietoksyczne. Z kolei efekt w zakresie od 25 do 50% wskazuje na niską toksyczność, a od 50 do 75% na wysoką toksyczność. Natomiast wartości powyżej 75% klasyfikują próbki jako wysokotoksyczne.

Wybór metod pośrednich wynikał z faktu, że zarówno w przypadku wysuszonego osadu ściekowego, jak i popiołu powstającego podczas jego zgazowania mamy do czynienia z bardzo złożoną matrycą zawierającą różne toksyczne i niebezpieczne

substancje organiczne i nieorganiczne. Kompletna ich identyfikacja wymagałaby przeprowadzenia kosztownej i czasochłonnej wielokierunkowej analizy chemicznej.

Wyniki i dyskusja

Badania wykazały, że podczas kontaktu badanych materiałów sorpcyjnych z wodą zdejonizowaną następuje uwalnianie pierwotnych substancji nieorganicznych i organicznych. Dowodzi o tym wzrost wartości odpowiednio przewodności właściwej (rys. 1a i 2a) i absorbancji (rys. 1b i 2b). Zjawisko to obserwowano zarówno dla popiołu ze zgazowania, jak i wysuszonego osadu ściekowego. Ta część badań była prowadzona bez dodatku fenolu do roztworu. Dodatkowo wykazano, że roztwór w trakcie badanego procesu charakteryzuje się różną wartością inhibicji bioluminescencji (rys. 1c i 2c). Jest to spowodowane wymywaniem z badanych materiałów adsorpcyjnych toksycznych substancji o różnych właściwościach fizykochemicznych.

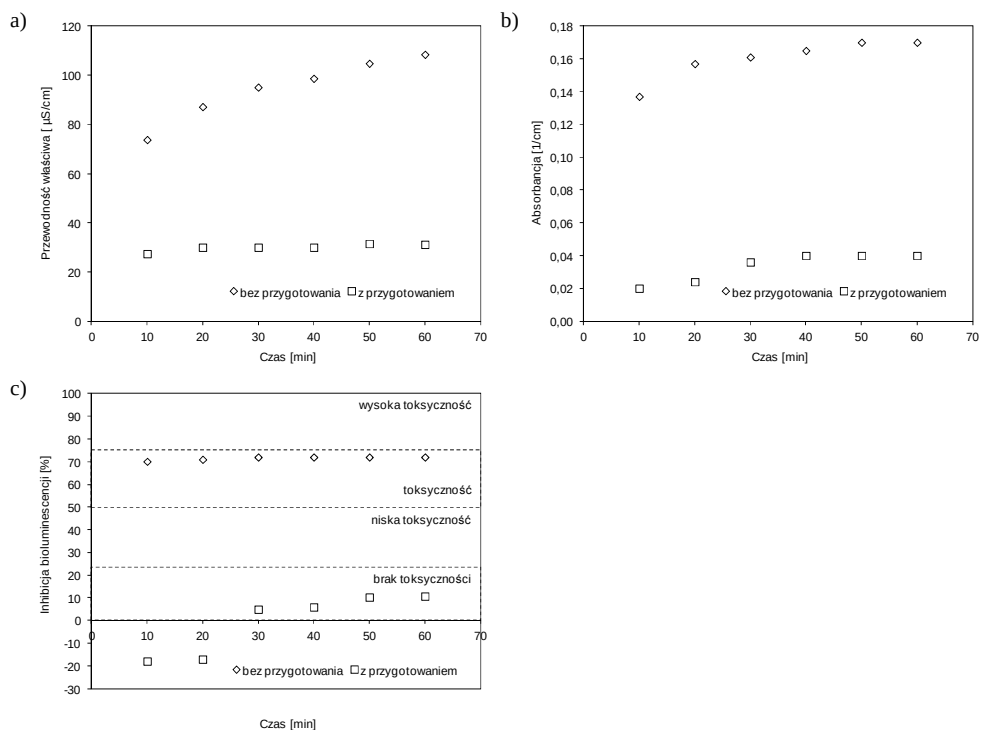


Rys. 1. Zmiany: a) przewodności roztworu, b) absorbancji oraz c) inhibicji bioluminescencji w roztworze wody zdejonizowanej z dodatkiem badanego popiołu (proces prowadzony był bez dodatku fenolu)

Fig. 1. Changes in: a) conductivity of the solution, b) absorbance and c) the bioluminescence inhibition in a solution of deionized water containing tested ash (process was carried out without the addition of phenol)

Na intensywność obserwowanych zjawisk istotny wpływ ma zarówno sam materiał adsorpcyjny (popiół ze zgazowania, wysuszony osad ściekowy), jak i to, czy był on

wstępnie przygotowywany czy też nie. Intensywność zjawiska uwalniania pierwotnych substancji z materiałów adsorpcyjnych była mniejsza w przypadku popiołu ze zgazowania poddanego wstępnemu myciu niż dla osadu ściekowego. W przypadku wysuszonego osadu ściekowego wstępne jego mycie nie ograniczyło w sposób istotny dalszego procesu uwalniania substancji nieorganicznych czy też organicznych (rys. 1a i b). Efekt ten wystąpił dla popiołu (rys. 2a i b). Z kolei w przypadku obu badanych materiałów adsorpcyjnych wstępne ich przygotowanie w sposób istotny wpłynęło na wartość inhibicji bioluminescencji charakteryzującej poszczególne roztwory (rys. 1c i 2c). Przed procesem mycia oba materiały wywoływały toksyczne roztwory. Po procesie mycia roztwory były nietoksyczne. W podsumowaniu tej części pracy można stwierdzić, że ocena zjawisk niekorzystnych towarzyszących zastosowaniu niekonwencjonalnych materiałów do procesu adsorpcji powinna być częścią metodologii badawczej.



Rys. 2. Zmiany: a) przewodności roztworu, b) absorbancji oraz c) inhibicji bioluminescencji w roztworze wody zdejonizowanej z dodatkiem badanego osadu ściekowego (proces prowadzony był bez dodatku fenolu)

Fig. 2. Changes in: a) conductivity of the solution, b) absorbance and c) the bioluminescence inhibition in a solution of deionized water containing tested sewage sludge (process was carried out without the addition of phenol)

Uzyskane wyniki badań dotyczące efektu toksycznego roztworów są trudne do interpretacji, ponieważ zarówno wysuszone osady ściekowe, jak i popiół powstający

podczas ich zgazowania są zanieczyszczone różnymi toksycznymi i niebezpiecznymi substancjami organicznymi, jak również nieorganicznymi. W pewnym stopniu zostały one zidentyfikowane we wcześniejszych pracach z tego zakresu [22], co przedstawiono w tabeli 1. Rozpoznanie zjawisk zachodzących podczas kontaktu wody z niekonwencjonalnym sorbentem wymaga dalszych badań. Nie można wykluczyć występowania w tych próbkach również innych rodzajów zanieczyszczeń.

Dla uzyskanych wyników badań procesu adsorpcji (w zakresie stężeń fenolu od 60 do 90 mg/dm³) sporządzano izotermy adsorpcji Freundlicha, które były podstawą wyznaczenia wartości stałych współczynników równania izotermy (tab. 2). Wartość współczynnika K_f w izotermy Freundlicha związana jest z pojemnością adsorpcyjną, natomiast wartość stałej n zależy od siły adsorpcji. Najmniejszą wartość K_f uzyskano dla wysuszonego osadu ściekowego bez przygotowania, a największą dla popiołu poddanego wstępnemu myciu z użyciem wody zdejonizowanej. Jednak, porównując siłę adsorpcji (wartość parametru n), można stwierdzić, że w przypadku popiołu jest ona o wiele mniejsza niż dla osadu ściekowego. Chociaż i w tym przypadku wstępne przygotowanie materiału adsorpcyjnego miało wpływ na wartość tego parametru.

Tabela 2

Parametry Freundlicha adsorpcji fenolu na osadzie ściekowym i popiele bez i z przygotowaniem

Table 2

Freundlich parameters for phenol adsorption onto sewage sludge and ash without and with preparing

	Osad ściekowy		Popiół	
	bez przygotowania	z przygotowaniem	bez przygotowania	z przygotowaniem
K_f [mg/g]	8,724	13,236	29,995	48,865
$1/n$	0,839	0,988	0,532	0,592
R^2	0,955	0,960	0,971	0,953

Uzyskane w pracy wyniki odniesiono również do wcześniejszych badań własnych z tego zakresu [24], w których badano zdolności adsorpcyjne popiołu powstającego podczas zgazowania wysuszonego osadu ściekowego pochodzącego z innego systemu oczyszczania ścieków, tj. mechaniczno-biologicznego bez chemicznego strącania fosforu. Badany popiół poddany był identycznej procedurze przygotowania jak zastosowana w prezentowanej pracy. Określono, że wartość stałej adsorpcji K_f w tym przypadku była nieznacznie mniejsza (42,218 mg/g) niż popiołu badanego w ramach tej pracy (48,865 mg/g). Na tej podstawie można stwierdzić, że rodzaj systemu, z jakiego pochodzi osad ściekowych poddany zgazowaniu, może mieć wpływ na jego właściwości adsorpcyjne.

Wnioski

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski z pracy:

- Podczas kontaktu badanych materiałów adsorpcyjnych z wodą zdejonizowaną następowało uwalnianie pierwotnych substancji organicznych i nieorganicznych. W tych warunkach zaobserwowano również wzrost efektu toksycznego roztworu.

Intensywność tego zjawiska była mniejsza w przypadku popiołu ze zgazowania niż dla osadu ściekowego, przy czym istotny wpływ miał tu fakt wstępnego przygotowania materiału poprzez jego mycie w wodzie zdejonizowanej.

- Analiza wartości stałych współczynników danych izoterm wykazała, że najmniejszą pojemnością sorpcyjną (określona na podstawie wartości K_f) charakteryzuje się osad ściekowy bez przygotowania, a największą popiół ze zgazowania poddany wstępnemu przygotowaniu. Jednak, porównując siłę adsorpcji (wartość parametru n), można stwierdzić, że w przypadku popiołu jest ona o wiele mniejsza niż dla osadu ściekowego. Chociaż i w tym przypadku wstępne przygotowanie materiału adsorpcyjnego miało wpływ na wartość badanego parametru.
- Biorąc pod uwagę zarówno występujące zjawiska niekorzystne, jak i zdolność sorpcyjną badanych niekonwencjonalnych materiałów adsorpcyjnych, można stwierdzić, że ich skuteczne zastosowanie jest związane z faktem, czy poddano je wstępnemu przygotowaniu czy też nie.
- W przeprowadzonych badaniach porównawczych jako potencjalny niekonwencjonalny adsorbent korzystniej jest zastosować popiół ze zgazowania niż wysuszony osad ściekowy.

Literatura

- [1] Autin O, Hart J, Jarvis P, MacAdam J, Parsons SA, Jefferson B. Water Res. 2013;47:2041-2049. DOI: 10.1016/j.watres.2013.01.022.
- [2] Autin O, Hart J, Jarvis P, MacAdam J, Parsons SA, Jefferson B. Water Res. 2012;46:5655-5662. DOI: 10.1016/j.watres.2012.07.057.
- [3] Linden KG, Rosenfeldt EJ, Kullman SW. Water Sci Technol. 2007;55:313-319. DOI: 10.2166/wst.2007.423.
- [4] Rosario-Ortiz FL, Wert EC, Snyder SA. Water Res. 2010;44:1440-1448. DOI: 10.1016/j.watres.2009.10.031.
- [5] Miralles-Cuevas S, Oller I, Ruiz Aguirre A, Sánchez Pérez JA, Malato Rodríguez S. Chem Eng J. 2014; 239: 68-74. DOI: 10.1016/j.cej.2013.10.047.
- [6] Bellona C, Drewes JE, Xu P, Amy G. Water Res. 2004;38:2795-2809. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.03.072.
- [7] Zoschke K, Engel C, Börnick H, Worch E. Water Res. 2011;45:4544-4550. DOI: 10.1016/j.watres.2011.06.006.
- [8] Mane VS, Mall ID, Srivastava VC. Dyes and Pigments. 2007;73:269-278. DOI: 10.1016/j.dyepig.2005.12.006.
- [9] Kumar KV. Dyes and Pigments. 2007;74:595-597. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.03.026.
- [10] Bailey SE, Olin TJ, Bricka RM, Adrian DD. Water Res. 1999;33:2469-2479. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00475-8.
- [11] Sulaymon AH, Abbood DW, Ali AH. Desalin Water Treat. 2013;51:2055-2067. DOI: 10.1080/19443994.2013.734497.
- [12] Aksu Z, Akpınar D. Sep Purif Technol. 2000; 21: 87-99. DOI: 10.1016/S0032-9592.
- [13] Liu QS, Zheng T, Wang P, Jiang JP, Li N. Chem Eng J. 2010;157:348-356. DOI: 10.1016/j.cej.2013.12.011.
- [14] Dursun G, Cicek H, Dursun AY. J Hazard Mater. 2005;125:175-182. DOI: 10.1007/s10098-012-0449-6.
- [15] Özkaya B. J Hazard Mater. 2006;129:158-163. DOI: 10.1080/19443994.2012.720107.
- [16] Kennedy LJ, Vijaya JJ, Kayalvizhi K, Sekaran G. Chem Eng J. 2007;132:279-287. DOI: 10.1016/j.cej.2007.01.009.
- [17] Aravindhan R, Rao JR, Nair BU. J Environ Manage. 2009;90:1877-1883. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.12.005.
- [18] Srivastava VC, Swamy MM, Mall ID, Prasad B, Mishra IM. Colloid Surf A: Physicochem Eng Asp. 2008;272:89-104. DOI: 10.1080/01496395.2014.958170.
- [19] Stasinakis AS, Elia I, Petalas AV, Halvadakis CP. J Hazard Mater. 2008;160:408-413. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.012.
- [20] Tor A, Cengelloglu Y, Aydin ME, Ersoz M. J Colloid Interface Sci. 2006;300:498-503.
- [21] Werle S, Dudziak M. Waste Manage Res. 2014;32:601-607. DOI: 10.1177/0734242X14536460.
- [22] Werle M, Dudziak M. Energies. 2014;7:462-476. DOI: 10.3390/en7010462.
- [23] Thawornchaisit U, Pakulanan K. Bioresour Technol. 2007;98:140-144. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.11.004.
- [24] Dudziak M, Werle S. Desalin Water Treat. 2016;57:1067-1074. DOI: 10.1080/19443994.2014.988414.

[25] Werle M, Dudziak M. *Przem Chem.* 2013;92:1350-1353.

[26] Cwalina B, Wiącek-Rosińska A. *Arch Environ Prot.* 2003;29:107-114.

PHENOL ADSORPTION ONTO SEWAGE SLUDGE SOLID GASIFICATION BY-PRODUCTS - UNFAVORABLE PHENOMENON

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

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

Abstract: Sewage sludge solid gasification by-products (ash) were evaluated in terms of their application to the removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. Achieved results were compared with phenol adsorption on dried sewage sludge. The adsorption was carried out under static conditions at 20°C. The research was carried out by comparison of the materials with and without preparing relaying on washing with deionized water. The following properties of the tested unconventional adsorbent materials were determined susceptibility of phenol to adsorption and the adsorption isotherms based on the Freundlich equations. Additionally, leaching of primary inorganic and organic substances from adsorption materials was studied including the determination of a toxic effect of the solution (without the addition of phenol). It was determined that phenol adsorption on ash is more effective in comparison to adsorption on sewage sludge. The intensity of the adsorption was influenced by the fact if the tested material was initially pre-prepared by washing with deionized water. However, it has been shown, that during the adsorption process on ash there are many unfavorable phenomenas, *ie* the release of inorganic substances and organic to the solution and increase the toxicity of the solution. These phenomena were carried out in the lower extent in the case of pre-prepared adsorption materials.

Keywords: phenol, adsorption, gasification by-products, sewage sludge, ash, unfavorable phenomenon

Małgorzata WIDŁAK¹

PRZYRODNICZY WSKAŹNIK ZASOLENIA GLEBY

NATURAL INDICATOR OF SOIL SALINITY

Abstrakt: Celem pracy była ocena zawartości sodu i potasu w wybranych glebach woj. świętokrzyskiego. W związku z narastającym problemem zasolenia gleby, w kontekście uprawy roślin, został wyznaczony przyrodniczy wskaźnik zasolenia. Zasolenie gleby negatywnie wpływa na wszystkie procesy życiowe organizmów roślinnych, ograniczając pobieranie składników pokarmowych i wody. Badaniami objęto 10 gmin województwa świętokrzyskiego o zróżnicowanej kwasowości gleby w warstwie mineralnej. Z przeprowadzonych badań wynika, że w glebie badanych obszarów występuje podwyższone stężenie sodu, które prowadzi do zastępowania potasu w roślinie. Wykorzystując wskaźnik zasolenia, określony przez iloraz zawartości sodu do potasu (Na/K), można wskazać skutki braku właściwego napowietrzenia systemu korzeniowego i przyswajalności składników pokarmowych przez rośliny.

Słowa kluczowe: gleba mineralna, odczyn gleby, pierwiastki glebowe, skutki zasolenia gleby, wskaźnik zasolenia

Wprowadzenie

Gleba, jako główny element środowiska przyrodniczego, spełnia wiele funkcji w ogólnym procesie życia na Ziemi, wymaga systematycznego monitorowania i stymulacji w zakresie prawidłowego użytkowania. Powyższe działania konieczne są ze względu na zróżnicowaną jakość gleby, która zależy od wielu czynników, takich jak: skała macierzysta, klimat, rzeźba terenu, roślinność i działalność człowieka. O żyzności gleby decyduje zawartość koloidów glebowych, związków mineralnych i próchnicy. Żyzność gleby możemy regulować np. poprzez odpowiednie nawożenie mineralne i uprawę, ponieważ brak poszczególnych komponentów może prowadzić do zakwaszenia, zasolenia, ubytku składników pokarmowych, zanieczyszczenia chemicznego, czyli globalnie do degradacji gleby.

Proces zakwaszenia polega na zjawisku zmniejszania się wartości pH gleby. Naturalnemu procesowi zakwaszania sprzyja wymywanie kationów zasadowych, najczęściej Ca^{2+} i Mg^{2+} , K^+ , których miejsce zajmują Al^{3+} i H^+ , a także rozkład substancji organicznych. Do antropogenicznych czynników zakwaszających należą emitowane tlenki CO_2 , SO_2 i NO_x , które występują w postaci kwaśnych deszczy [1].

Niedobór lub zaburzenie równowagi pomiędzy azotem, fosforem, potasem, wapniem, magnezem i siarką ma decydujący wpływ na jakość plonów, ponieważ należą one do głównych składników pokarmowych gleby (tab. 1). Zagrożenie stanowią także pierwiastki śladowe ze względu na ich kumulację i pośrednie oddziaływanie na zdrowie człowieka. Przemieszczanie się metali ciężkich z gleby do organizmów zwierząt i ludzi zachodzi przede wszystkim poprzez rośliny, które są najważniejszym ogniwem w łańcuchu pokarmowym [2]. Zasolenie to skumulowane stężenie rozpuszczalnych soli, najczęściej wywołane gromadzeniem się chlorków, siarczanów i węglanów potasu, wapnia i sodu.

¹ Zakład Chemii Środowiska, Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Politechnika Świętokrzyska w Kielcach, al. 1000-lecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 342 48 07, email: mwidlak@tu.kielce.pl

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

Zasolenie może być spowodowane naturalnym nagromadzeniem się soli w glebie lub efektem niewłaściwej działalności człowieka, co prowadzi do powstawania gleb słonych. Jednym z głównych zagrożeń dla ekosystemów jest akumulacja soli, zwłaszcza sodu [3-5].

Gleba odznacza się zdolnościami sorpcyjnymi, dzięki tym właściwościom może regulować odczyn, także magazynować składniki pokarmowe oraz neutralizować szkodliwe dla organizmów żywych substancje dostające się do gleby. Jako wskaźnik właściwości sorpcyjnych gleby może być wykorzystana liczba jodowa - LJ [6].

Pierwiastki glebowe i ich wzajemna współzależność

Sód występuje głównie w postaci soli w górnych warstwach gleby. Pogarsza strukturę gleby, wpływa na gospodarkę wodną polegającą na ograniczeniu pobierania wody przez rośliny. Ma tendencję do zastępowania potasu w roślinie.

Potas w glebach reguluje gospodarkę wodną, wpływa na proces fotosyntezy i oddychanie roślin. Obniża zdolność do pęcznienia gleb gliniastych i ilastych, korzystnie wpływając na strukturę gleby. Pobierany jest przez system korzeniowy jako jon K^+ . Proces pobierania jonów potasu utrudniony jest przez zwiększone stężenie jonów Ca^{2+} , Mg^{2+} i Na^+ , wspiera obecność anionów NO_3^- i Cl^- .

Wapń sprzyja tworzeniu struktury gruzełkowej, utrzymując poprawne stosunki wodno-powietrzne gleb. Zmniejsza kwasowość gleb, pobudza tworzenie właściwego środowiska dla większości bakterii.

Magnez pobierany jest przez rośliny w postaci jonów Mg^{2+} , które znajdują się w roztworze glebowym. Wchodząc w skład chlorofilu, jest bardzo istotny w procesie fotosyntezy. Ma właściwości hydratacyjne, wpływa więc na gospodarkę wodną w roślinie. W okresie nadmiernych opadów następuje wymywanie magnezu poza zasięg korzeni [7-9].

Azot pobudza wzrost części naziemnych roślin, reguluje zużycie potasu, fosforu i innych składników pokarmowych. Rośliny odczuwające niedobór azotu mają słabo rozwinięty system korzeniowy i część nadziemną rośliny.

Fosfor w glebie występuje w związkach organicznych i mineralnych, oddziałuje na rozwój systemu korzeniowego, wpływa na części generatywne roślin. Wpływa również na obniżenie azotu mineralnego, szkodliwego dla ludzi i zwierząt [10].

Współzależność między pierwiastkami pokarmowymi roślin [10]

Tabela 1

Table 1

Interdependence between the elements of plant nutrients [10]

	N	P	K	Ca	Mg	Na
N		S	S			
P	S					
K	S			A	A	A
Ca		B	A		A	A
Mg		B	A	A		A
Na			A			

A - Antagonizm; B - Blokada; S - Synergizm

Zasolenie gleby i wpływ na rośliny

Obecność nadmiernych ilości sodu niszczy grudkowatą strukturę i zwiększa nieprzepuszczalność głęboko położonych warstw gleby (rys. 1). Sole, głównie chlorki sodu i wapnia, pogarszają jej fizykochemiczne właściwości. Zmniejszenie przepiękności i podsiąkliwości powoduje alkalizację gleby (tab. 2).



Rys. 1. Zniszczona struktura gleby nadmiarem sodu [4]

Fig. 1. Destroyed soil structure by sodium excess [4]

Kryteria kwasowości gleb

Tabela 2

Criteria of soil acidity

Table 2

bardzo kwaśna	kwaśna	lekko kwaśna	obojętna	zasadowa
pH < 4,5	pH 4,5-5,5	pH 5,5-6,5	pH 6,6-7,2	pH > 7,2

Zjawisko nadmiernego stężenia soli, zasolenia gleby, zakłóca rozwój roślin, ograniczając pobieranie składników pokarmowych i wody. Występuje tzw. susza fizjologiczna. Może również nastąpić brunatnienie, zasychanie i opadanie liści.

Oddziaływanie soli występującej w roztworze glebowym przyczynia się do pojawiania stresu jonowego u roślin. Prowadzi to do obniżenia zdolności kiełkowania, asymilacji CO₂, czyli w rezultacie hamuje wzrost roślin [11, 12].

Materiały i metodyka badań

Badaniami objęto 10 gmin województwa świętokrzyskiego o zróżnicowanej kwasowości gleby w warstwie mineralnej. Gminy te położone są w regionie środkowym, środkowo-wschodnim, północno-wschodnim, zachodnim i południowo-zachodnim województwa, charakteryzują się glebami kwaśnymi i bardzo kwaśnymi. Województwo świętokrzyskie cechują silnie zróżnicowane warunki glebowe (tab. 3).

Tabela 3

Odczyn gleby w warstwie mineralnej wybranych gmin województwa świętokrzyskiego -
sierpień, październik 2012 r.

Table 3

The soil's pH in mineral layer for selected communities in Świętokrzyskie province - August, October 2012

Gmina	Miejsce próby	08/2012 pH	10/2012 pH	Gmina	Miejsce próby	08/2012 pH	10/2012 pH
Górnio	1A	4,04	4,11	Baćkowice	6A	6,06	4,41
	1B	5,52	5,16		6B	4,53	4,58
Fałków	2A	5,87	6,34	Opatów	7A	5,41	6,86
	2B	5,18	5,70		7B	5,43	6,58
Sędziszów	3A	5,54	5,57	Sadowie	8A	6,06	7,45
	3B	3,09	4,29		8B	4,73	5,41
Wodzisław	4A	5,62	5,52	Bodzechów	9A	4,58	5,64
	4B	8,51	6,51		9B	6,44	7,68
Secemin	5A	4,65	4,56	Ćmielów	10A	5,31	6,31
	5B	5,13	6,65		10B	5,49	6,46

Analizie poddawano próby powietrzne suche. Z właściwości chemicznych gleby oznaczano odczyn pH w 1n KCl - potencjometrycznie, formy przyswajalne pierwiastków oznaczano w wyciągu po ekstrakcji 0,01 molowym kwasem octowym na chromatografii jonowym z detektorem konduktometrycznym METROHM [13].

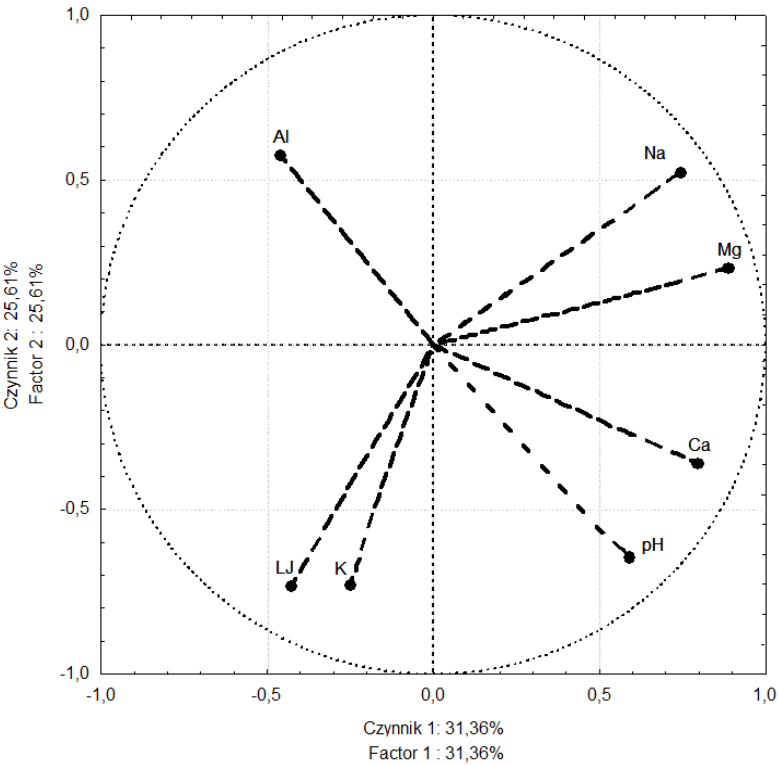
Wyniki i dyskusja

Odnosząc się do badań własnych wykonanych w laboratorium Politechniki Świętokrzyskiej, dotyczących stężenia sodu [mg/100 g] i potasu [mg/100 g] w glebach woj. świętokrzyskiego oraz analiz statystycznych (rys. 2; tab. 4), zaproponowano wskaźnik zasolenia gleby, definiowany jako iloraz zawartości sodu do potasu (Na/K). Przy stężeniach sodu wyższych od stężenia potasu iloraz przekracza wartość jeden, oznacza to bardzo niekorzystny wpływ na napowietrzenie systemu korzeniowego i przyswajalność składników pokarmowych przez rośliny.

Wskaźnik zasolenia (Na/K) w sierpniu 2012 r. kształtował się w zakresie 0,039-3,406 i został przekroczony, względem wartości jeden, w 4 punktach badawczych (rys. 3; tab. 4). W październiku 2012 r. kształtował się w zakresie 0,324-3,089; został przekroczony w 11 miejscowościach (rys. 3; tab. 4). Najniższy wskaźnik zasolenia w okresie sierpień-październik zwiększył się dwudziestokrotnie przy bardzo niewielkim spadku wartości maksymalnej. Generalnie czas jesieni, po zbiorach upraw rolnych, wykazał przekroczenie wskaźnika zasolenia gleby (w stosunku do sierpnia) ponad 2,5-krotne.

Odczyn gleb w okresie badawczym - lato i jesień 2012 - mieścił się w bardzo szerokim zakresie pH: latem 3,09-8,51; a jesienią obejmował wartości od 4,11-7,68. W badanych okresach pH gleby wzrosło w 75% obszarach badawczych, natomiast tylko w 45% pH, jednostkowo, przekroczyło zakres kwasowości z lekko kwaśnego do obojętnego. Na pozostałych glebach wzrost nastąpił w tym samym przedziale.

Analizując odczyn badanych prób w czasie i miejscach, przekroczenia wskaźnika zasolenia gleby (WZG), dotyczyły gleb o charakterze lekko kwaśnym i kwaśnym (4,73-6,06) po zbiorach letnich. Sezon jesieni obejmował zmiany w całym zakresie kwasowości pH 4,11-7,45.



Rys. 2. Konfiguracja wektorów ładunków czynnikowych analizowanych zmiennych (Al, Na, Mg, Ca, K, pH, LJ) względem dwóch pierwszych składowych głównych (I i II)

Fig. 2. Configuration of factor loadings vectors for analyzed variables (Al, Na, Mg, Ca, K, pH, LJ) relative to the first two principal components (I and II)

Tabela 4

Wartości wskaźnika zasolenia w miejscach pobierania próbek gleby (rys. 3)

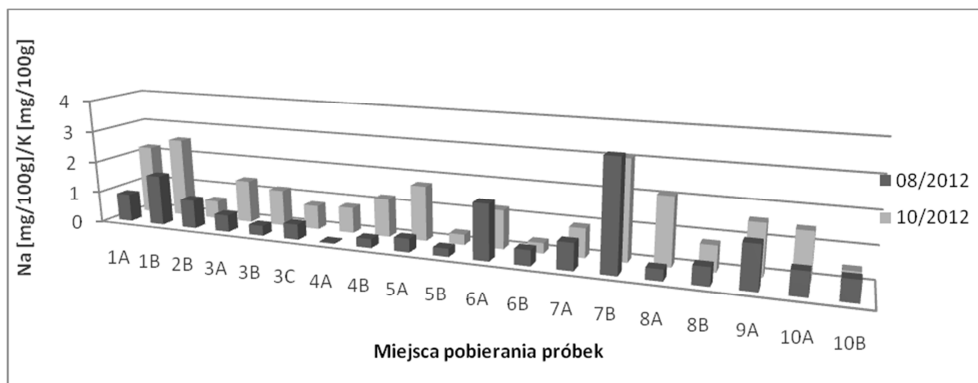
Table 4

The values of salinity indicator in locations of soil sampling (Fig. 3)

Termin pobrania próby			Termin pobrania próby			Termin pobrania próby		
08/2012			10/2012			08/2012		
Na [mg/100 g]			Na [mg/100 g]			Na [mg/100 g]		
K [mg/100 g]			K [mg/100 g]			K [mg/100 g]		
Miejsce próby	Na/K	Na/K	Miejsce próby	Na/K	Na/K	Miejsce próby	Na/K	Na/K
1A	0,895	2,212	4A	0,039	0,823	7A	0,837	0,910
1B	1,607	2,543	4B	0,283	1,219	7B	3,406	3,089
2A	0,488	0,770	5A	0,425	1,735	8A	0,348	2,107
2B	0,919	0,582	5B	0,253	0,327	8B	0,564	0,796
3A	0,542	1,367	6A	1,742	1,220	9A	1,346	1,582
3B	0,319	1,161	6B	0,484	0,324	10A	0,742	1,474
						10B	0,661	0,468

Z rysunku 2 wynika, że wzrost stężenia wapnia oraz pH prowadzi do spadku stężenia glinu. Natomiast wzrost stężenia sodu lub magnezu ma wpływ na zmniejszenie się stężenia potasu i wartości liczby jodowej. Ponadto, wzrost pH prowadzi do wzrostu stężenia wapnia.

Wzrost pH i przekroczenie WZG odnotowano na glebach płowych i brunatnych. Do uzyskania niniejszych wyników przyczyniła się zróżnicowana budowa geologiczna podłoża, jak również zależności pomiędzy występującymi pierwiastkami glebowymi oraz akumulacją opadów atmosferycznych i topniejący wiosną śnieg (rys. 2).



Rys. 3. Wartości wskaźnika zasolenia gleby (Na/K) w dwóch okresach pozbiorowych: sierpień 2012 r. i październik 2012 r.

Fig. 3. The values of salinity indicator (Na/K) in the two post-harvest periods: August 2012 and October 2012

Podsumowanie i wnioski

- Gleby na obszarach badawczych w cyklu wegetacyjnym 2012 r. w 45% wykazują odczyn kwaśny (pH 4,6-5,5).
- Średnie wartości pH w kwietniu i sierpniu były równe 5,5; w październiku średnia wartość pH wzrosła do 6,4.
- Iloraz zawartości Na/K jako wskaźnika zasolenia po letnich zbiorach, w sierpniu, został przekroczony na 25% obszaru badanego, w październiku o 55%. Obrazuje on niekorzystny wpływ na napowietrzenie systemu korzeniowego i przyswajalności składników pokarmowych przez rośliny.
- Wzrost pH i przekroczenia wskaźnika zasolenia dominują na glebach płowych i brunatnych w regionie środkowym i północno-zachodnim województwa.

Literatura

- [1] Filipek T, Skowrońska M. Aktualnie dominujące przyczyny oraz skutki zakwaszenia gleb użytkowanych rolniczo w Polsce. *Acta Agrophys.* 2013;20(2):283-294. <http://produkcja.ipan.lublin.pl/uploads/publishing/files/Filipek-283-294.pdf>.
- [2] Perczak A, Waśkiewicz A, Goliński P. Metal pollution of surface water from Wielkopolska region. *Ecol Chem Eng A.* 2015;22(3):285-296. DOI: 10.2428/ecea.2015.22(3)23.
- [3] Kłosowska K., Reakcje roślin na stres solny. *Kosmos - Problemy Nauk Biologicznych.* 2010;59(3-4):539-549. <http://kosmos.icm.edu.pl/PDF/2010/539.pdf>.

- [4] Broszura Informacyjna nr 4, Zasolenie i akumulacja sodu. Soil Atlas of Europe -ESDAC - European Commission (Salinisation) 2005:80-128.
- [5] Siyal AA, Siyal AG, Abro ZA. Salt affected soils their identification and reclamation. Pakistan J Appl Sci. 2002;2(5):537-540. DOI: 10.3923/jas.2002.537.540.
- [6] Widłak M. Ocena zawartości glinu wymiennego i wybranych parametrów gleb województwa świętokrzyskiego. Proc ECoPol. 2013;7(1):413-420. DOI: 10.2429/proc.2013.7(1) 056.
- [7] Filipek T, Chwil S, Domańska J, Kaczor S, Kozłowska-Stawska J. Chemia rolna: Podstawy teoretyczne i analityczne. Lublin: Wyd Akad Roln; 2006.
- [8] Sparks DL. Bioavailability of soil potassium. In: Huang PM, Li Y, Sumner ME, editors. Handbook of Soil Sciences: Resource Management and Environmental Impacts, Second Edition. Boca Raton: CRC Press; 2011(2):11-37-11-47.
- [9] Burzyńska I. Potas w glebie, roślinności i płytkich wodach gruntowych na tle zróżnicowanego użytkowania. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie. 2012;1(37):49-58. http://www.itep.edu.pl/wydawnictwo/woda/zeszyt_37_2012/artysty/Burzynska.pdf
- [10] Shen J, Yuan L, Zhang J, Li H, Bai Z, Chen X, et al. Phosphorus dynamics: From soil to plant. American Society of Plant Biologists. 2011;156(3):997-1005. DOI: 10.1104/pp.111.175232.
- [11] Munns R, James RA, Läuchli A. Approaches to increasing the salt tolerance of wheat and other cereals. J Exp Bot. 2006;57:1025-1043. DOI/ 10.1093/jxb/erj100.
- [12] Xiong L, Zhu JK. Salt tolerance. In: Somerville CR, Meyerowitz EM, editors. The Arabidopsis book. Rockville: American Society of Plant Biologists; 2002. MD. DOI: 10.1199/tab.0048.
- [13] Bożyk M, Stróżyk M. Ocena wpływu wapnowania osadów ściekowych na wymywalność metali ciężkich. Archiw Gosp Odpad Ochr Środ. 2014;16(4):135-140. <http://awmep.org/?journal=ago&page=article&op=view&path%5B%5D=402>.

NATURAL INDICATOR OF SOIL SALINITY

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

Abstract: The aim of the study was to evaluate sodium and potassium content in selected soils of Świętokrzyskie province. Due to the growing problem of soil salinity in the context of growing plants, the natural indicator of salinity has been determined. The soil salinity adversely affects all life processes of plant organisms limiting nutrient and water uptake. The study involved 10 municipalities of Świętokrzyskie province with varying acidity of the soil in the mineral layer. The study shows that the tested soil areas have an increased concentration of sodium, which leads to substitution of potassium in the plant. Using the indicator of salinity defined by the quotient of sodium to potassium (Na/K) may indicate the effects of lack of proper aeration of root system and nutrients assimilation by plants.

Keywords: mineral soil, soil pH, soil elements, soil salinity effects, natural salinity indicator

Agnieszka WOLNA-MARUWKA¹, Monika JAKUBUS² i Joanna JORDANOWSKA³

ROLA PREPARATU ECO TABS™ W STABILIZACJI OSADÓW ŚCIEKOWYCH CZ. II: OCENA WŁAŚCIWOŚCI MIKROBIOLOGICZNYCH OSADÓW

ECO TABS™ PREPARATION ACTION IN STABILIZATION OF SEWAGE SLUDGE

PART II: ASSESSMENT OF MICROBIOLOGICAL PROPERTIES OF SLUDGE

Abstrakt: Powstające w procesach oczyszczania ścieków osady poddawane są najczęściej stabilizacji w otwartych komorach fermentacyjnych w celu zmniejszenia ich podatności do zagniwania oraz zmniejszenia ilości organizmów chorobotwórczych. Zawartość składników organicznych w osadach ściekowych (ok. 80% s.m. w osadzie surowym) jest czynnikiem determinującym stosowanie biopreparatów w celu przyspieszenia procesu biodegradacji masy organicznej. Biopreparaty tworzy się na bazie odpowiednio dobranych szczepów rodzimych lub allochtonicznych drobnoustrojów. Poddaje się je starannej selekcji, a następnie wprowadza do danych warunków środowiskowych. Z uwagi na aspekty praktyczne biopreparaty komercyjne wykazują szereg zalet, przede wszystkim są łatwe w pozyskaniu, magazynowaniu, jak również w dozowaniu. W skład biopreparatów, których zadaniem jest optymalizacja rozkładu materii organicznej, należą bakterie rodzaju *Pseudomonas* oraz *Bacillus*. Ich cechą charakterystyczną jest niezwykle bogactwo nietypowych szlaków metabolicznych, wysokie zdolności adaptacyjne do różnych warunków środowiskowych, wytwarzanie endospor w przypadku *Bacillus* sp., degradacja złożonych i często toksycznych substancji, w tym również fakultatywne przełączanie aparatu metabolicznego na warunki beztlenowe (w przypadku *Pseudomonas* sp.). Celem przeprowadzonych badań było monitorowanie zmian liczebności heterotroficznych bakterii właściwych i grzybów pleśniowych, jak również poziomu aktywności dehydrogenaz w osadzie ściekowym po zastosowaniu biopreparatów ECO TABS™ POND TABLETS oraz ECO TABS™ ECO GRANULAR SHOCK. Obiektem badań były dwie frakcje osadu ściekowego pobieranego z otwartej komory fermentacyjnej, znajdujące się na terenie mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych we Wrześni. Do komory fermentacyjnej w okresie od 27 kwietnia do 25 czerwca 2014 roku (codziennie) aplikowano 15 sztuk ECO TABS™ POND TABLETS i 15 sztuk ECO TABS™ ECO GRANULAR SHOCK firmy ECO TABS™ Europe. Już na początku eksperymentu zaobserwowano rozdział całej mieszaniny na 2 frakcje: cięższą opadającą na dół zbiornika i lżejszą unoszącą się w jego górnej części. W związku z tym do analiz mikrobiologicznych i biochemicznych pobierano próbki z obu frakcji jednocześnie, co 12-14 dni w kolejnych, sześciu terminach i po 25 dniach w ostatnim terminie badań (termin I - 27 kwietnia 2014, II - 5 maja, III - 22 maja, IV - 4 czerwca, V - 16 czerwca, VI - 30 czerwca, VII - 25 lipca 2014). Analizy mikrobiologiczne przeprowadzono z zastosowaniem metody płytkowej Kocha i polegały na oznaczeniu ogólnej liczebności bakterii heterotroficznych i grzybów pleśniowych. Osad ściekowy poddano również analizie biochemicznej, która polegała na określeniu metodą spektrofotometryczną poziomu aktywności dehydrogenaz. Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że zaaplikowanie biopreparatów ECO TABS™ POND TABLETS oraz ECO TABS™ ECO GRANULAR SHOCK przyczyniło się do istotnie statystycznego wzrostu ogólnej liczby heterotroficznych bakterii właściwych, grzybów pleśniowych, jak również poziomu aktywności dehydrogenaz w osadzie, pochodzącym zarówno z dolnej, jak i górnej części komory fermentacyjnej. Najsilniejsze namnażanie się mikroorganizmów oraz najwyższą ich aktywność odnotowano w ostatnich, trzech terminach analiz. Ponadto wykazano, że wyższą liczebnością oraz aktywnością analizowanych drobnoustrojów charakteryzowała się dolna frakcja osadu ściekowego.

Słowa kluczowe: biopreparat, mikroorganizmy, osad ściekowy, stabilizacja

¹ Katedra Mikrobiologii Ogólnej i Środowiskowej, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Szydlowska 50, 60-656 Poznań, email: amaruwka@up.poznan.pl

² Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gruntów, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Szydlowska 50, 60-656 Poznań

³ Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji we Wrześni Sp. z o.o., ul. Miłosławska 8, 62-300 Września

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

Wstęp

Osady ściekowe ze względu na skład fizykochemiczny, a szczególnie dużą zawartość substancji organicznej zasiedlone są przez zróżnicowaną mikroflorę tworzącą swoistą biocenozę. W jej skład wchodzi zarówno wirusy, jak i bakterie, grzyby pleśniowe i ich formy przetrwalne, a ponadto jaja helmintów [1]. Wśród drobnoustrojów izolowanych z osadów ściekowych występują zarówno mikroorganizmy patogenne dla człowieka, jak i saprofityczne. Ich podstawową rolę w stabilizowanym osadzie ściekowym jest mineralizacja materii organicznej [2-4].

Z osadów ściekowych najczęściej izoluje się gram-ujemne bakterie: *Proteus*, *Shigella*, *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Enterobacter agglomerans*, *Aeromonas hydrophila*, jak również *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Staphylococcus*, *Brocadia*, *Kuenenia*, *Lophomonas*, *Nitrosomonas*, *Azotobacter*, *Achromobacter*, *Flavobacterium* i *Micrococcus* [5, 6]. Grzyby pleśniowe obok bakterii są jednymi z ważniejszych przedstawicieli mikroflory biorącej udział w mineralizacji materii organicznej [7]. Są organizmami szeroko rozpowszechnionymi w świecie, rozwijają się wszędzie tam, gdzie w podłożu znajdują dostateczną ilość substancji odżywczych. Z przeglądu literatury wynika, że najczęściej z osadów ściekowych izolowane są gatunki: *Fusarium*, *Arthroderma*, *Penicilium*, *Mucor*, *Rhizopus*, *Phialophora richardsiae*, *Geotrichum candidum*, *Epidermophyton*, *Cryptococcus neoformans*, *Trichospor*, jak również dermatofity: *Trichophyton* czy *Candida* [8-10].

Podstawowym procesem w gospodarce osadami ściekowymi jest proces stabilizacji, który zapobiega procesowi gnicia, wydzielania odorów, czy też przyczynia się do zmniejszenia lub całkowitej eliminacji mikroorganizmów patogennych. Obecnie w polskich oczyszczalniach ścieków dominują konwencjonalne systemy stabilizacji osadów ściekowych, takie jak fermentacja beztlenowa, oparta na fermentacji metanowej [11].

Fermentacja metanowa jest to złożony proces przebiegający przy udziale zróżnicowanych populacji drobnoustrojów pod względem pokarmowym, ale synergistycznie zależnych od siebie [12].

Biologicznym wskaźnikiem aktywności drobnoustrojów w danym środowisku są zdaniem Brzezińskiej i Włodarczyk [13] dehydrogenazy. Substratami biorącymi udział w reakcjach katalizowanych przez wyżej wymieniony enzymy są proste węglowodany, zaś poziom aktywności enzymów świadczy o obecności fizjologicznie żywych mikroorganizmów. W warunkach tlenowych są one przenoszone przez szereg pośredników na elementy łańcucha oddechowego, a ostatecznie na tlen, natomiast w warunkach beztlenowych funkcję akceptora pełnią utlenione formy nieorganiczne, takie jak NO_3^- , Mn(IV) [14].

Dehydrogenazy według wyżej wymienionych autorów wykazują aktywność tylko w żywych komórkach. Ponadto cechą charakterystyczną niniejszych enzymów jest zdolność do korelacji z zawartością materii organicznej podłoża.

Z badań Dąbek-Szreniawskiej i in. [15] oraz Mocek-Płóćniak [16] wynika, że poziom aktywności enzymatycznej mikroorganizmów uzależniony jest nie tylko od zawartości substratu, ale również od ilości zakumulowanych metali ciężkich i jonów wodorowych (pH) w środowisku.

Obecnie w celu zoptymalizowania tempa biodegradacji substancji organicznej w stabilizowanych osadach ściekowych, jak również usuwania ksenobiotyków

podejmowane są próby wykorzystania preparatów przygotowanych na bazie wyselekcjonowanych mikroorganizmów oraz ich form przetrwanych [17]. Przykładem mogą być produkty ECO TABS™, sporządzane na bazie bakterii z rodzaju *Bacillus* oraz *Pseudomonas*, które zdaniem producenta poprzez produkcję licznych enzymów przyczyniają się do intensyfikacji rozkładu związków powierzchniowo czynnych, węglowodorów oraz innych chemikaliów.

Celem przeprowadzonych badań było monitorowanie zmian liczebności heterotroficznych bakterii właściwych i grzybów pleśniowych, jak również poziomu aktywności dehydrogenaz w osadzie ściekowych, po zastosowaniu biopreparatów ECO TABS™ POND TABLETS oraz ECO TABS™ ECO GRANULAR SHOCK.

Material i metody

Obiekt badań

Obiektem badań był osad pobierany z otwartej komory fermentacyjnej (OKF) o pojemności 3100 m³, znajdującej się na terenie mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych we Wrześni (52,320°N i 17,579°E). Szczegółowy opis obiektu badań przedstawiono w I części pracy zatytułowanej „Wpływ preparatu ECO TABS™ na właściwości chemiczne osadów ściekowych” [18].

Do komory codziennie aplikowano 15 sztuk ECO TABS™ POND TABLETS i 15 sztuk ECO TABS™ ECO GRANULAR SHOCK firmy ECO TABS™ Europe. Doświadczenie trwało od 27 kwietnia do 25 czerwca 2014 roku. Już na początku eksperymentu zaobserwowano rozdział całej mieszaniny na 2 frakcje: cięższą opadającą na dół zbiornika i lżejszą unoszącą się w jego górnej części. W związku z tym do analiz mikrobiologicznych i biochemicznych pobierano próbki z obu frakcji jednocześnie, co 12-14 dni w kolejnych sześciu terminach i po 25 dniach w ostatnim terminie badań (termin I - 27 kwietnia 2014 r., II - 5 maja, III - 22 maja, IV - 4 czerwca, V - 16 czerwca, VI - 30 czerwca, VII - 25 lipca 2014 r.). Pobranie próbek odbywało się za pomocą czepaka o pojemności 1000 cm³ na wysięgniku teleskopowym. Probki były pobierane zgodnie z normą PN-EN ISO 5667-13:2004 [19] z głębokości 1 m pod powierzchnią osadu (G) oraz z dna komory (D).

Jednocześnie przed rozpoczęciem dodawania preparatów ECO TABS (27 kwietnia 2014 r.) kontrolnie z komory fermentacyjnej pobrano próbki osadów ściekowych niezbędne do przeprowadzenia analiz mikrobiologicznych.

Charakterystyka produktów

ECO TABS™ POND TABLETS oraz ECO TABS™ ECO GRANULAR SHOCK to wielofunkcyjne preparaty w postaci tabletek oraz proszku, zawierające inokulum wyspecjalizowanych szczepów bakterii z rodzaju *Pseudomonas* i *Bacillus* w ilości ponad 5 miliardów szczepów na gram produktu, a także mieszaninę nadwęglanu sodu, węglanu disodu, związku z nadtlenkiem wodoru (2:3), monohydrat laktozy i środek powierzchniowo czynny.

Szczegółowy opis biopreparatów przedstawiono w I części pracy zatytułowanej „Wpływ preparatu ECO TABS™ na właściwości chemiczne osadów ściekowych” [18].

Analizy mikrobiologiczne i biochemiczne

Analizy enzymatyczne zastosowane w doświadczeniu polegały na oznaczeniu w pobranych próbkach osadu aktywności dehydrogenaz metodą spektrofotometryczną. Poziom aktywności dehydrogenaz oznaczano, używając jako substratu 1% TTC (chlorek trójfenyloctetrazolu), po 24-godzinnej inkubacji w temperaturze 30°C, przy długości fal 485 nm. Aktywność enzymu wyrażano w $\mu\text{mol TPF} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m. osadu} \cdot 5 \text{ h}^{-1}$ [20].

Analizy mikrobiologiczne w kolejnych terminach trwania doświadczenia przeprowadzone zostały w oparciu o metodę płytkową Kocha i polegały na oznaczeniu, przy użyciu podłoża wybiórczych liczebności jednostek tworzących kolonie (jtk), heterotroficznych bakterii właściwych i grzybów pleśniowych. Liczbę bakterii heterotroficznych oznaczono na podłożu agar standard firmy Merck po 24-godzinnej inkubacji w temperaturze 35°C [21]. Grzyby pleśniowe hodowano na podłożu Martina [22] w temperaturze 28°C przez 5 dni. Warunki beztlenowe uzyskiwano za pomocą systemu Anaerocult® (firma Merck).

Statystyczne opracowanie uzyskanych wyników badań

Doświadczenie prowadzono w układzie dwuczynnikowym, natomiast wyniki opracowano statystycznie metodą analizy wariancji, a istotność różnic średnich oceniono testem Tukeya (program STATISTICA 11.0).

Wyniki i dyskusja

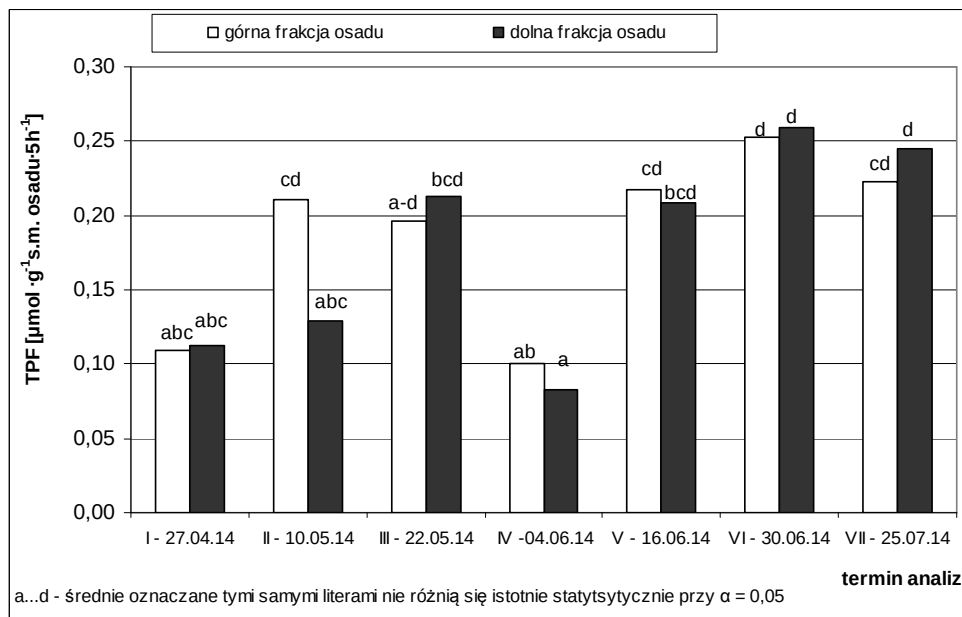
Wyniki przedstawionych badań mają charakter pionierski, co potwierdza wnikliwa analiza krajowych i zagranicznych pozycji literaturowych, dotyczących zastosowania biopreparatów w stabilizacji osadów ściekowych. Brak jest bowiem jakichkolwiek doniesień naukowych informujących o wpływie preparatu ECO TABS™ na stan mikrobiologiczny i enzymatyczny stabilizowanych osadów ściekowych.

Analiza poziomu dehydrogenaz w danym środowisku pozwala zdaniem Mocek-Płóćniak [16] na sformułowanie wniosków odnośnie do zawartości substancji organicznej podłoża oraz aktywności metabolicznej mikroorganizmów, dlatego niezwykle istotne wydaje się monitorowanie poziomu ich aktywności w stabilizowanych osadach ściekowych.

Analizując wyniki badań enzymatycznych (rys. 1), wykazano, że poziom aktywności dehydrogenaz w trakcie trwania doświadczenia stopniowo wzrastał (z wyjątkiem terminu IV - 4 czerwca 2014 r.), osiągając wartości maksymalne w VI terminie badań (30 czerwca 2014 r.).

Wahania aktywności omawianych enzymów w doświadczeniu związane były najprawdopodobniej z wartościami temperatury otoczenia. Według Bielińskiej i in. [23], temperatura obok wartości pH i wilgotności podłoża jest jednym z czynników istotnie oddziałujących na poziom aktywności enzymatycznej.

Z badań Kopera i Piotrowskiej [24] wynika, że poziom aktywności enzymatycznej gleby zależał w dużym stopniu od pory roku. Według wyżej wymienionych autorów enzymy są stosunkowo aktywne wiosną i latem, zaś jesienią następuje zmniejszenie ich aktywności.



Rys. 1. Zmiany aktywności dehydrogenaz w osadzie ściekowym

Fig. 1. The changes of dehydrogenases activity in sewage sludge

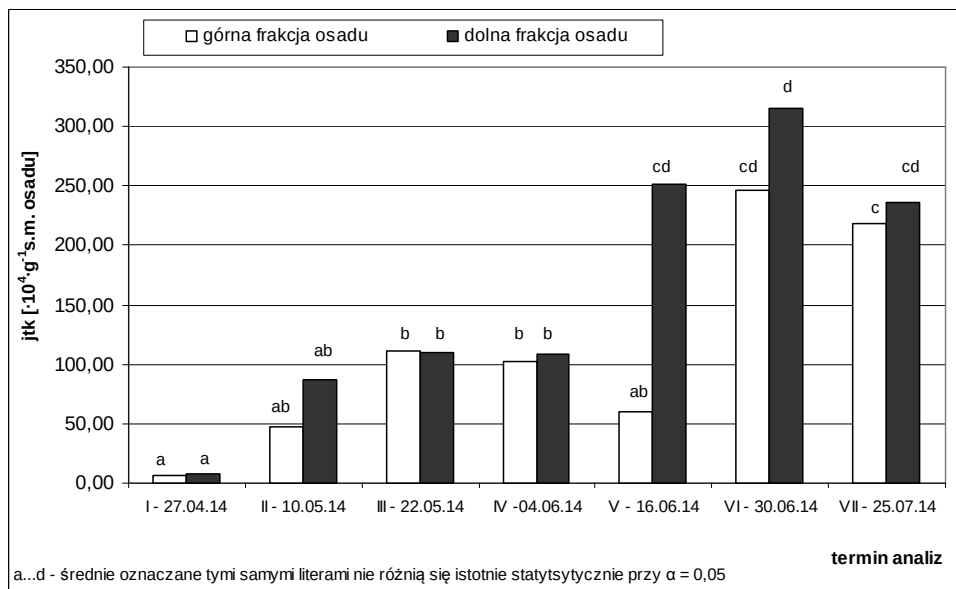
Innym czynnikiem wpływającym na różnice w poziomie aktywności dehydrogenaz w analizowanych frakcjach osadu ściekowego w trakcie trwania doświadczenia mogły być zmiany w dostępności węgla organicznego lub też pojawienie się wtórnych metabolitów, inhibujących aktywność badanych enzymów. Z badań Bielińskiej i in. [25] wynika, że dehydrogenazy charakteryzuje duża wrażliwość na niektóre stężenia metali ciężkich, PCB czy PAH.

Zdaniem Nannipieri i in. [26], drobnoustroje poprzez produkcję pozakomórkowych polisacharydów i innych metabolitów komórkowych zmieniają właściwości podłoża, a tym samym wpływają na kształtowanie się populacji innych mikroorganizmów.

Obserwując zmiany liczebności heterotroficznych bakterii właściwych (rys. 2) oraz grzybów pleśniowych (rys. 3) w analizowanych frakcjach osadu, analogicznie jak w przypadku dehydrogenaz w IV terminie badań, zaobserwowano zmniejszenie ich namnażania się.

Dwuczynnikowa analiza wariancji wykazała ponadto, iż rodzaj frakcji osadu ściekowego w zastosowanych terminach badań nie miał istotnie statystycznie ($\alpha = 0,05$) wpływu na poziom aktywności dehydrogenaz. Ponadto zaobserwowano, że zastosowane preparaty ECO TABS™ POND TABLETS oraz ECO TABS™ ECO GRANULAR SHOCK przyczyniły się do istotnie statystycznego wzrostu aktywności dehydrogenaz jedynie w dolnej frakcji osadu ściekowego w dwóch ostatnich terminach analiz (VI i VII).

Najliczniejszą grupą drobnoustrojów w analizowanym osadzie były bakterie właściwe (*Eubacteriae*), ich liczebność w trakcie trwania doświadczenia utrzymywała się na poziomie 10^4 jtk na gram suchej masy osadu (rys. 2).



Rys. 2. Zmiany ogólnej liczby heterotroficznych bakterii w osadzie ściekowym

Fig. 2. The changes of the total number of heterotrophic bacteria in sewage sludge

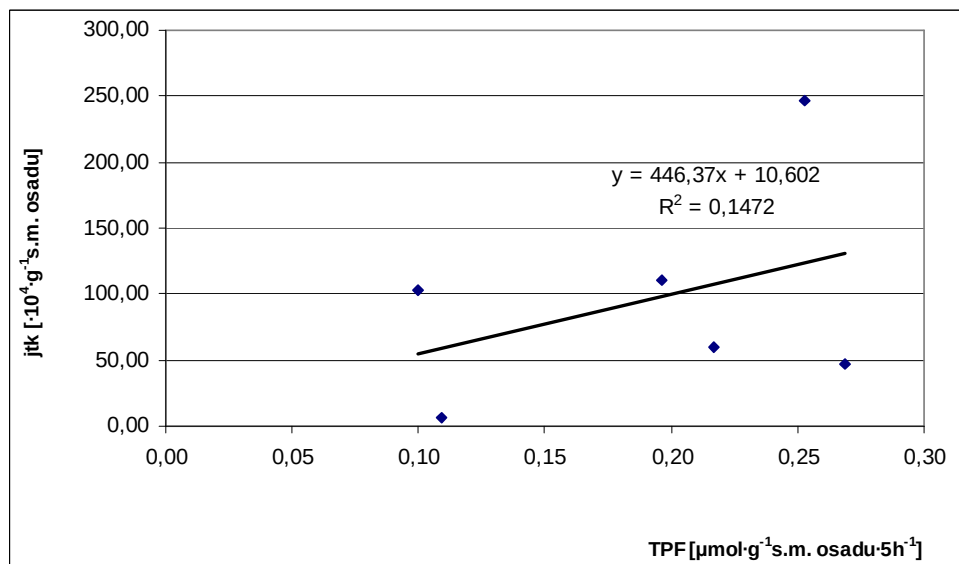
Dzięki bakteriom możliwe jest usuwanie ze ścieków substancji biogenych [27], w tym różnego rodzaju związków organicznych [28]. Zdaniem Błaszczyka i Krzyśko-Łupickiej [10], im bardziej zróżnicowany jest skład mikroorganizmów w osadzie, tym bardziej efektywny jest rozkład rozmaitych związków. Natomiast skład i liczebność drobnoustrojów w osadach związane są nierozdzielnie z ilością i dostępnością materii organicznej, tlenu i obciążeniem osadu.

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że zastosowanie preparatów ECO TABS™ POND TABLETS oraz ECO TABS™ ECO GRANULAR SHOCK spowodowało wzrost ogólnej liczby bakterii w obu frakcjach osadu - górnej i dolnej w kolejnych terminach badań (rys. 2).

W I terminie analiz (27 kwietnia 2014 r.) zaobserwowano większą liczebność heterotroficznych bakterii właściwych w dolnej frakcji osadu niż w górnej. Silniejsze namnażanie się bakterii w wyżej wymienionej części komory obserwowane było we wszystkich okresach, w których dokonywano analiz, z wyjątkiem terminu III (22 maja 2014 r.).

Istotnie statystycznie różnice ($\alpha = 0,05$) w liczebności omawianych mikroorganizmów w osadzie, w zależności od miejsca jego pobrania, odnotowano jedynie w V terminie analiz (16 czerwca 2014 r.). W pozostałych okresach poboru próbek różnice w liczebności

bakterii były zauważalne, lecz nieistotne statystycznie. Można jedynie domniemywać, że silniejsze namnażanie się omawianych mikroorganizmów w dolnej części komory wynikało z większej zawartości materii organicznej, która ze względu na ciężar cząsteczek opadała na dno komory.



Rys. 3. Zależność pomiędzy aktywnością dehydrogenaz a liczebnością bakterii w górnej części komory fermentacyjnej

Fig. 3. Correlation between the dehydrogenases activity and the bacteria number in the upper parts of the fermentation chamber

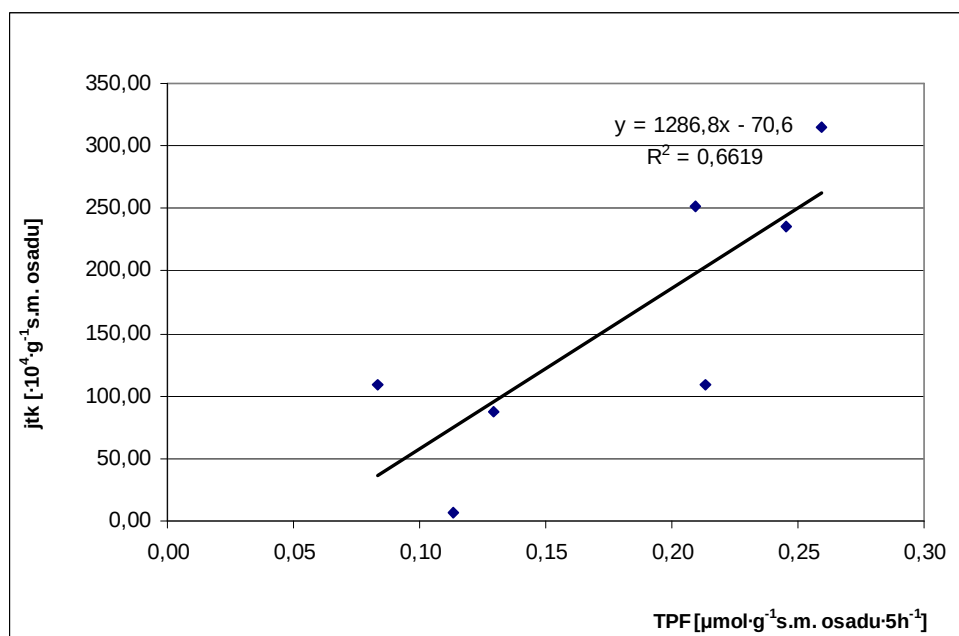
Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała ponadto, że głównym czynnikiem determinującym liczebności bakterii właściwych w osadzie był termin poboru próbek. Analogicznie jak w przypadku aktywności dehydrogenaz, najwyższą liczebność omawianych mikroorganizmów odnotowano 30 czerwca 2014 roku (termin VI).

Przeprowadzone badania wykazały ponadto stopniowe zwiększanie się liczebności bakterii właściwych w trakcie trwania eksperymentu, korelujące dodatnio z poziomem aktywności dehydrogenaz w osadzie, jednakże jedynie w dolnej części komory (rys. 3 i 4). Z badań Kuziemskiej [29] wynika, że aktywność wyżej wymienionych enzymów w danym środowisku związana jest z metabolizmem oddechowym drobnoustrojów, przede wszystkim bakterii i promieniowców.

Weryfikacja pozycji literaturowych dotyczących analiz mikrobiologicznych prowadzonych w trakcie stabilizacji osadów ściekowych w warunkach beztlenowych wykazała brak kompleksowych badań mykologicznych prowadzonych w wyżej wymienionych warunkach.

Grzyby pleśniowe są grupą mikroorganizmów odgrywającą istotną rolę w stabilizacji osadów ściekowych. Ich rozbudowany aparat enzymatyczny (amylazy, lipazy, celulazy,

proteazy, ksylanazy, pektynazy, fosfatazy) sprawia, że potrafią przekształcać związki organiczne nawet w trudnych warunkach (suche, kwaśne i mało żyzne podłoże), umożliwiając w ten sposób bakteriom przeprowadzanie kolejnych etapów mineralizacji materii organicznej [30-32]. Należy pamiętać, że w przeważającej mierze grzyby pleśniowe są organizmami tlenowymi, stąd też niewielka ich liczebność w analizowanych frakcjach osadu ściekowego (rys. 5). Powyższe obserwacje potwierdzają badania Worwąg i in. [33]. Z badań Lombard i Dowell [34] wynika, że w warunkach beztlenowych rozwijają się pleśnie z rodzaju *Mucor*, *Rhizopus*, *Amylomyces*.



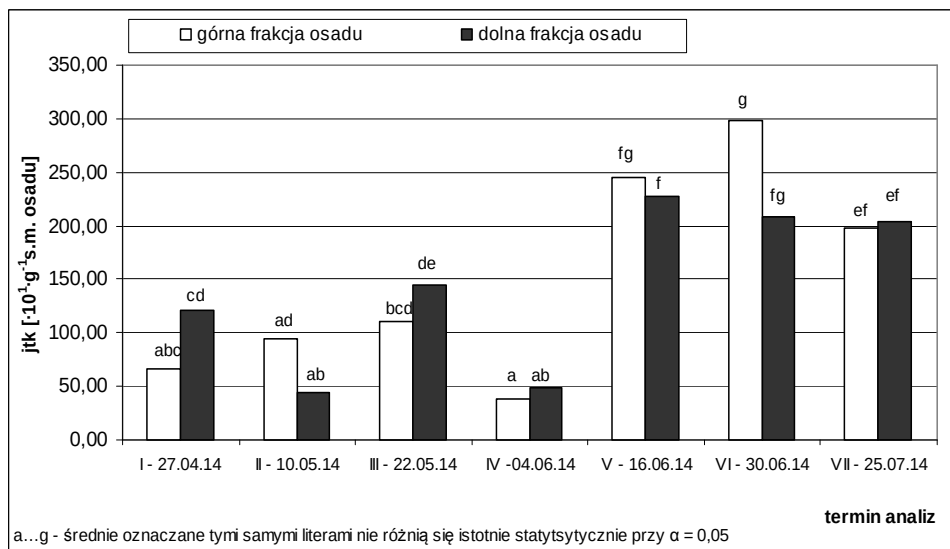
Rys. 4. Zależność pomiędzy aktywnością dehydrogenaz a liczebnością bakterii w dolnej części komory fermentacyjnej

Fig. 4. Correlation between the dehydrogenases activity and the bacteria number in the lower parts of the fermentation chamber

Podobnie jak w przypadku ogólnej liczby heterotroficznych bakterii właściwych kształtowały się zmiany liczebności grzybów pleśniowych w trakcie trwania doświadczenia (rys. 5).

Najsilniejsze namnażanie się omawianych mikroorganizmów zaobserwowano również w trzech ostatnich terminach analiz. Do wzrostu poziomu liczebności grzybów pleśniowych w danym środowisku zdaniem Jezierskiej-Tys i Frąc [35] mogą przyczynić się korzystne zmiany w środowisku ich bytowania, tj. podwyższenie wartości pH, zmiana wartości temperatury i wilgotności oraz poprawa warunków powietrzno wodnych.

Przeprowadzona dwuczynnikowa analiza wariancji wykazała istotny statystycznie ($\alpha = 0,05$) wpływ zarówno terminu analiz, jak i miejsca poboru próbek osadu (dolna lub górna frakcja osadu ściekowego) na namnażanie się grzybów.



Rys. 5. Zmiany ogólnej liczby grzybów pleśniowych w osadzie ściekowym

Fig. 5. The changes of the total number of moulds in sewage sludge

Nie zaobserwowano jednak w analizowanych terminach, analogicznie jak w przypadku ogólnej liczby bakterii, tendencji do silniejszego namnażania się omawianych mikroorganizmów w osadzie pochodzącym z dolnej części komory.

Ponadto wykazano, że zastosowane preparaty ECO TABS™ POND TABLETS oraz ECO TABS™ ECO GRANULAR SHOCK przyczyniły się do istotnie statystycznego wzrostu liczebności grzybów pleśniowych w obu frakcjach osadu.

Wnioski

1. Zaaplikowanie preparatów ECO TABS™ POND TABLETS oraz ECO TABS™ ECO GRANULAR SHOCK przyczyniło się do istotnie statystycznego wzrostu ogólnej liczby heterotroficznych bakterii właściwych, grzybów pleśniowych, jak również poziomu aktywności dehydrogenaz w osadzie pochodzącym zarówno z dolnej, jak i górnej części komory fermentacyjnej.
2. Najsilniejsze namnażanie się mikroorganizmów oraz najwyższą ich aktywność odnotowano w ostatnich trzech terminach analiz (16 czerwca - 25 lipca 2014 r.).
3. Wyższą liczebnością oraz aktywnością analizowanych drobnoustrojów charakteryzowała się dolna frakcja osadu ściekowego.

Literatura

- [1] Budzińska K, Jurek A, Szejniuk B, Wroński G. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń bakteriologicznych w procesach oczyszczania ścieków z zastosowaniem stawów biologicznych. *Rocz Ochr Środ.* 2011;13(2):1519-1530. http://ros.edu.pl/images/roczniki/archive/pp_2011_096.pdf.
- [2] Estrada IB, Aller A, Aller F, Gomez X, Moran A. The survival of *Escherichia coli*, faecal coliforms and Enterobacteriaceae in general in soil treated with sludge from wastewater treatment plants. *Bioresour Technology.* 2004;93(2):181-189. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15051081>.
- [3] Piotrowska M, Wolna-Maruwka A. Stan sanitarny osadów ściekowych pochodzących z wybranych oczyszczalni ścieków województwa wielkopolskiego. *Nauka Przyroda Technologie.* 2010;4(6):#92. http://www.npt.up-poznan.net/pub/art_4_92.pdf.
- [4] Sun YH, Luo YM, Wu LH, Li ZG, Song J, Christie P. Survival of faecal coliforms and risks in soils treated with municipal sewage sludges. *Environ Geochem Health.* 2006;628:97-101. DOI: 10.1007/s10653-005-90.
- [5] Lin H, Ong SL, Ng WJ, Khan E. Monitoring of bacterial morphology for controlling filamentous overgrowth in an ultracompact biofilm reactor. *Water Environ Res.* 2004;76(5):413-424. <http://www.ingentaconnect.com/content/wef/wer/2004/00000076/00000005/art00005>.
- [6] Ceprowski M, Krajewski JA. Czynniki szkodliwe dla zdrowia występujące w oczyszczalniach ścieków komunalnych. *Medycyna Pracy.* 2003;54(1):73-80. http://test.imp.lodz.pl/upload/kasia/czy_szkod_kom.pdf.
- [7] Wolna-Maruwka A, Piotrowska M, Niżewski P. Zmiany liczebności grzybów pleśniowych oraz aktywności proteolitycznej osadu ściekowego kompostowanego w warunkach kontrolowanych. *Nauka Przyroda Technologie.* 2010;4(1):#6. http://www.npt.up-poznan.net/pub/art_4_6.pdf.
- [8] Ulfik K. Studies of keratinolytic and keratinophilic fungi in sewage sludge by means of a multi-temperature hair baiting method. *Polish J Environ Stud.* 2003;12(4):461-466. <http://www.pjoes.com/pdf/12.4/461-466.pdf>.
- [9] Tawfik MM, Rawa BH. Degradation of keratin substrates by fungi isolated from sewage sludge. *Mycopathologia.* 2002;154(4):85189. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12206319>.
- [10] Błaszczak K, Krzyśko-Lupicka T. Różnorodność mikrobiologiczna osadów ściekowych. *Proc ECOpole.* 2013;7(2):451-466. DOI: 10.2429/proc.2013.7(2)059.
- [11] Borkowski S. Tlenowa stabilizacja termofilna osadów ściekowych. *Ochr Środ.* 2000;4(79):21-25. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2000/Borowski_4-2000.pdf.
- [12] Worwag M, Bień J, Zawieja I. Zespoły mikroorganizmów w procesach beztlenowej stabilizacji osadów. *Proc ECOpole.* 2010;4(2):515-522. http://tchie.uni.opole.pl/ecoproc10b/WorwagBien_PECO10_2.pdf.
- [13] Brzezińska M, Włodarczyk T. Enzymy wewnątrzkomórkowych przemian redoks (oksydoreduktazy). *Acta Agrophys. Rozprawy i monografie.* 2005;3:11-26. http://www.old.acta-agrophysica.org/artykuly/acta_agrophysica/ActaAgr_120_2005_0_3_11.pdf.
- [14] Kieliszewska-Rokicka B. Enzymy glebowe i ich znaczenie w badaniach aktywności mikrobiologicznej gleby. W: Dahm H, Pokojaska-Burdziej A, redaktorzy. *Drobnoustroje środowiska glebowego, aspekty fizjologiczne, biochemiczne, genetyczne.* Toruń: Wyd Adam Marszałek; 2001:37-47.
- [15] Dąbek-Szreniawska M, Zimon A, Wyczółkowski AI. Aktywność enzymów w procesie amonifikacji w glebie z dodatkiem azotowych substancji organicznych. *Acta Agroph. Rozprawy i monografie.* 2006;8(1):23-33. http://www.old.acta-agrophysica.org/artykuly/acta_agrophysica/ActaAgr_139_2006_1_8_23.pdf.
- [16] Mocek-Plóćiniak A. Wykorzystanie aktywności enzymatycznej do oceny wpływu antropogenicznych zmian wywołanych przez metale ciężkie w środowisku glebowym. *Nauka Przyroda Technologie.* 2010;4(6):#86. http://www.npt.up-poznan.net/pub/art_4_86.pdf.
- [17] Wiechetek A, Turek-Szytów J, Choiński D, Georgi M, Miksch K. Wpływ substratu na zmiany aktywności lipolitycznej i parametry osadu czynnego. *Biotechnologia.* 2008;3(82):159-173. http://www.pfb.info.pl/files/kwartalnik/3_2008/12.%20wiechetek.pdf.
- [18] Jakubus M, Wolna-Maruwka A, Jordanowska J. Rola preparatu ECO TABS™ w stabilizacji osadów ściekowych Cz. I: Ocena składu chemicznego osadów. *Proc ECOpole.* 2015;9(2):615-625. DOI: 10.2429/proc.2015.9(2)072.
- [19] PN-EN ISO 5667-13:2004 Jakość wody-Pobieranie próbek-Część 13: Wytyczne dotyczące pobierania próbek osadów z oczyszczalni ścieków i stacji uzdatniania wody. <http://sklep.pkn.pl/pn-en-iso-5667-13-2011e.html>.
- [20] Thalmann A. Zur Methodik der Bestimmung der Dehydrogenase Aktivität in Boden Mittels Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC). *Landwirtsch. Forsch.* 1968;21:249-258.

- [21] Merck-Polska. 101621 Standard count agar for microbiology. 2004;1.
- [22] Martin JP. Use of acid, rose bengal and streptomycin in the plate method for estimating soil fungi. *Soil Sci.* 1950;69:215-232. DOI: 10.1097/00010694-195003000-00006.
- [23] Bielińska EJ, Futa B, Mocek A. Wpływ zabiegów agrotechnicznych na funkcjonowanie krajobrazu rolniczego. *Inż Roln.* 2008;12:10(108):7-15. <http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-article-BAR0-0042-0079>.
- [24] Koper J, Piotrowska A. Aktywność enzymatyczna gleby płowej w zależności od uprawy roślin w zmianowaniu i monokulturze. *Roczniki Glebozn.* 1996;33:89-100. http://ssa.ptg.sggw.pl/files/artykuly/1996_47/1996_tom_47_nr_3-4/tom_47_nr_3-4_89-100.pdf.
- [25] Bielińska EJ, Kołodziej B, Sugier D. Relationship between organic carbon content and the activity of selected enzymes in urban soils. *J Geochem Exploration.* 2013;129:52-56. <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-bef77512-7224-364a-b2b3-2d82992bf2fd>.
- [26] Nannipieri P, Ascher J, Ceccherini T, Landi L, Pierrat-Ornela G, Renella G. Microbial diversity and soil functions. *European J Soil Sci.* 2003;54:655-670. http://www.suelos.org.ar/publicaciones/vol_25n1/25_1_nannipieri_89_97.pdf.
- [27] Shah MP. Exploited application of pyrosequencing in microbial diversity of activated sludge system of common effluent treatment plants. *American J Microbiol Res.* 2014;2(5):157-165. <http://pubs.sciepub.com/ajmr/2/5/6/index.html>.
- [28] Lenart A, Kowalska A. Wykorzystanie osadu czynnego w oczyszczaniu ścieków. *Kosmos. Problemy Nauk Biol.* 2012;61(4):677-689. <http://kosmos.icm.edu.pl/PDF/2012/677.pdf>.
- [29] Kuziemska B. Aktywność dehydrogenaz w glebie zanieczyszczonej niklem. *Ochrona Środ Zasob Natur.* 2012;5:104-105. http://www.ios.edu.pl/pol/pliki/nr52/nr_52_105.pdf.
- [30] Hassen A, Belguith K, Jedidi N, Cherif A, Cherif M, Boudabous A. Microbial characterization during composting of municipal solid waste. *Bioresour Technology.* 2001;80(3):217-225. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11601546>.
- [31] Janda K, Falkowski J. Termofilny grzyb *Thermomyces lanuginosus*: występowanie i właściwości. *Postępy Mikrobiologii.* 2003;42(1):55-66. <http://www.pm.microbiology.pl/web/archiwum/vol4212003055.pdf>.
- [32] Śwędryńska D, Zielewicz W, Śwędryński A, Starzyk J, Wolna-Maruwka A. Wpływ biokondycjonera glebowego Soleflor na stan środowiska mikrobiologicznego gleby oraz żywotność i plonowanie kupkówki pospolitej (*Dactylis glomerata* L.). *Rocz Ochr Środ.* 2015;17(2):1320-1338. http://ros.edu.pl/images/roczniki/2015/079_ROS_V17_R2015.pdf.
- [33] Worwag M, Brzeska K, Zawieja I, Bień J. Stabilizacja beztlenowa osadów ściekowych pochodzących z przemysłu celulozowo-papierniczego. *Proc ECOpole.* 2008;2(2):493-498.
- [34] Lombard GL, Dowell VR. Anaerobic growth of molds isolated from fermentation starters used for foods in Asian countries. *Mycologia.* 1985;77(3):390-400. <http://naldc.nal.usda.gov/download/24049/PDF>.
- [35] Jezierska-Tys S, Frąć M. Badanie nad wpływem osadu z oczyszczalni ścieków mleczarskich na aktywność mikrobiologiczną i biochemiczną gleby. *Acta Agrophys. Rozprawy i monografie.* 2008;3:14-25. http://www.old.acta-agrophysica.org/artykuly/acta_agrophysica/ActaAgr_160_2008_0_3_0.pdf.

ECO TABS™ PREPARATION ACTION IN STABILIZATION OF SEWAGE SLUDGE

PART II: ASSESSMENT OF MICROBIOLOGICAL PROPERTIES OF SLUDGE

¹Department of General and Environmental Microbiology, Poznan University of Life Sciences

²Department of Soil Science and Land Protection, Poznan University of Life Sciences

³Water and Sewage Company in Wrzesnia Ltd

Abstract: Sludge produced in sewage treatment processes is usually stabilized in open fermentation chambers in order to reduce its rotting tendency and to reduce the amount of pathogenic organisms. The content of organic components in sewage sludge (about 80% of dry weight in raw sludge) is a factor that determines the use of biopreparations to accelerate the process of organic mass degradation. Biopreparations are based on appropriately selected native or allochthonous microorganisms. They are carefully selected to match the environmental conditions. Due to practical aspects commercial biopreparations exhibit a wide range of advantages - above all, they can be easily acquired, stored and dosed. *Pseudomonas* and *Bacillus* are the bacterial genera used as

components in biopreparations. They are responsible for optimisation of decomposition of organic matter. They are characterised by unique richness of atypical metabolic pathways, high adaptability to different environmental conditions, formation of endospores (*Bacillus* sp.), degradation of complex and usually toxic substances and facultative switching of the metabolic apparatus to anaerobic conditions (*Pseudomonas* sp.). The aim of the study was to monitor variation in the population of heterotrophic eubacteria and moulds and to monitor dehydrogenases activity in sewage sludge after the application of ECO TABS™ POND TABLETS and ECO TABS™ ECO GRANULAR SHOCK biopreparations. The research objects were two fractions of sewage sludge collected from an open fermentation chamber located in a biomechanical sewage treatment plant in Września, Poland. From 27 April to 25 June 2014 15 pieces of ECO TABS™ POND TABLETS and 15 pieces of ECO TABS™ ECO GRANULAR SHOCK (ECO TABS™ Europe) were applied daily to the fermentation chamber. As early as the beginning of the experiment we observed that the mixture had split into two fractions: a heavier fraction, which dropped to the bottom of the container and a lighter fraction, which floated in the upper part of the container. In view of this fact, samples for microbiological and biochemical analyses were collected from both fractions simultaneously, every 12-14 days at six consecutive terms and after 25 days at the last term of the research (term I - 27 April 2014, II - 5 May, III - 22 May, IV - 4 June, V - 16 June, VI - 30 June, VII - 25 July 2014). The microbiological analyses consisted in applying Koch's plate technique to determine the total number of heterotrophic bacteria and moulds. The sewage sludge was also analysed biochemically, where spectrophotometry was applied to determine the level of dehydrogenases activity. The research findings revealed that the application of ECO TABS™ POND TABLETS and ECO TABS™ ECO GRANULAR SHOCK biopreparations caused a statistically significant increase in the total number of heterotrophic bacteria and moulds. The biopreparations also increased dehydrogenases activity in the sludge collected both from the upper and lower parts of the fermentation chamber. The greatest proliferation of microorganisms and their highest activity was observed at the last three terms of analyses. Apart from that, the lower fraction of the sewage sludge proved to have greater populations of the microorganisms under study and the microorganisms were more active.

Keywords: biopreparation, microorganisms, sewage sludge, stabilization

Olga ZHUK¹ i Agnieszka ROMBEL-BRYZEK¹

ODDZIAŁYWANIE KADMU I KWASU SALICYLOWEGO NA AKTYWNOŚĆ METABOLICZNĄ *Lepidium sativum* L.

EFFECT OF CADMIUM AND SALICYLIC ACID ON METABOLIC ACTIVITY IN *Lepidium sativum* L.

Abstrakt: Kadm (Cd) jest metalem ciężkim, który w wyniku działań człowieka stał się głównym zanieczyszczeniem środowiska. Charakteryzuje się wysoką toksycznością dla wszystkich organizmów żywych. Symptodem toksyczności kadmu dla roślin są przede wszystkim zmiany morfologiczne, ograniczenie procesów fotosyntezy oraz stres oksydacyjny. Efekt zwiększenia odporności na stres można uzyskać, stosując różne związki egzogenne. Do takich związków należy między innymi kwas salicylowy (SA). Celem niniejszej pracy jest ocena wpływu kwasu salicylowego na stres metaboliczny u pieprzycy siewnej *Lepidium sativum* wywołany wzrastającymi stężeniami kadmu. W liściach pieprzycy siewnej oznaczano ilości białka, chlorofilu i produktów peroksydacji lipidów (TBARS) oraz aktywność peroksydazy, jednego z enzymów charakterystycznych dla stresu oksydacyjnego. Wyniki badań ujawniły, że kadm w stężeniu 200 mg/dm³, zgodnie z oczekiwaniami, negatywnie oddziaływał na wzrost i rozwój pieprzycy siewnej. Jednocześnie badania potwierdziły wpływ kwasu salicylowego na zwiększenie odporności na stres oksydacyjny u pieprzycy siewnej wywołany kadmem. Zastosowanie SA przed moczeniem nasion w roztworze kadmu zwiększyło stężenie białka w liściach w porównaniu do prób traktowanych wyłącznie kadmem, choć nie osiągało stężenia jak w próbie kontrolnej. SA natomiast skutecznie znosił ujemny wpływ kadmu na zawartość chlorofilu *a* i *b*. Ponadto zwiększał aktywność peroksydazy, choć zastosowana dawka (1 g/dm³) nie była w stanie całkowicie zahamować procesu peroksydacji lipidów.

Słowa kluczowe: kadm, kwas salicylowy, *Lepidium sativum*

Wstęp

Kadm jest pierwiastkiem należącym do grupy metali ciężkich, słabo rozpowszechnionym w skorupie ziemskiej. Najczęściej występuje w minerałach rud cynku i ołowiu. W sposób naturalny kadm jest uwalniany do atmosfery podczas wietrzenia skał, pożarów lasów i erupcji wulkanów [1]. W wyniku działań człowieka kadm stał się głównym zanieczyszczeniem środowiska naturalnego. Szacuje się, że uwalnianie kadmu do atmosfery sięga 30 tys. ton rocznie. Spośród wielu antropogenicznych źródeł kadmu do najważniejszych należą procesy spalania, cementownie, przemysł metalurgiczny i wydobywczy. Ważnym źródłem kadmu w glebie są również nawozy sztuczne [2].

Kadm jest powszechnie uznawany za metal pozbawiony roli biologicznej i jednocześnie toksyczny nawet w niewielkich ilościach dla wszystkich organizmów żywych [3]. Jednak w świetle ostatnich doniesień okazało się, że jony kadmu mogą pełnić rolę kofaktora anhidrazy węglanowej u morskiej okrzemki *Thalassiosira weissflogii*, co jest prawdopodobnie odpowiedzią na ubogie zasoby jonów metali w ekosystemach oceanów [4, 5].

Kadm jest pobierany przez rośliny głównie przez system korzeniowy i łatwo transportowany do wyższych części roślin [6]. Symptodem toksyczności kadmu są przede

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

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

wszystkim zmiany morfologiczne, stąd obserwuje się wyraźne zahamowanie wzrostu, zmniejszenie powierzchni i chlorozę liści, brązowienie i zniekształcenie korzeni [7].

Toksyczne działanie kadmu u roślin ujawnia się głównie hamowaniem aktywności enzymów zaangażowanych w biosyntezie chlorofilu, co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia ilości barwników fotosyntetycznych w komórkach roślinnych i ograniczenia procesów fotosyntezy. Ponadto jony kadmu nasilają w komórkach roślin stres oksydacyjny. Zwiększona produkcja reaktywnych form tlenu prowadzi do utlenienia białek, lipidów oraz kwasów nukleinowych. Efektem tych zmian są zaburzenia przepuszczalności błon komórkowych i wyciek jonów z komórki, zahamowanie aktywności enzymów, spadek podziałów komórkowych i uszkodzenie DNA [7-9].

Jedną z najważniejszych reakcji roślin na wpływ niekorzystnych czynników o różnym charakterze jest zwiększenie zawartości w komórkach sygnałnych cząsteczek, jonów, stres-fitohormonów i metabolitów. Należą do nich aktywne formy tlenu (RFT), tlenek azotu (NO), wapń, kwasy salicylowy (SA) i abscysynowy (ABA), prolamina, prolina i inne związki. Systemy sygnalizacyjne funkcjonują jako jednolita sieć. Najnowsze badania sugerują, że podwyższony poziom kluczowych elementów sygnalizacyjnych może powodować aktywację całego systemu sygnałowego lub jego znacznej części. Oznacza to, że efekt zwiększenia odporności na stres można uzyskać za pomocą różnych związków egzogennych, które są zdolne do aktywowania sieci sygnalizacyjnej, a tym samym reakcji obronnej [10-15]. Stwarza to dodatkowe możliwości wykorzystania adaptogenów o szerokim spektrum działania. Do takich związków przede wszystkim należy kwas salicylowy. SA jest endogennym fitohormonem fenolowym, który jest zaangażowany w różne procesy fizjologiczne. Jednocześnie, SA chroni rośliny przed czynnikami abiotycznymi - ogranicza szkodliwy wpływ zasolenia, temperatury i suszy oraz zmniejsza akumulację RFT, aktywuje dysmutazę ponadtlenkową (SOD), peroksydazę i inne drogi obrony enzymatycznej i nieenzymatycznej [16, 17].

Celem niniejszej pracy jest ocena wpływu kwasu salicylowego na stres metaboliczny u pieprzycy siewnej *Lepidium sativum* wywołany wzrastającymi stężeniami kadmu. Wpływ na procesy metaboliczne u pieprzycy siewnej jonów kadmu i SA wykazano poprzez oznaczenie ilości białka, chlorofilu, produktów peroksydacji lipidów (TBA) oraz aktywności peroksydazy, jednego z enzymów charakterystycznych dla stresu oksydacyjnego. Najczęściej w praktyce wykorzystuje się dwie metody stosowania adaptogenów: przedposiewowe moczenie nasion i opryskiwanie rosnących roślin. Uważa się, że przedposiewowa obróbka nasion jest bardziej skuteczna, dlatego w niniejszej pracy zastosowano moczenie nasion w roztworze SA przed zastosowaniem roztworów kadmu.

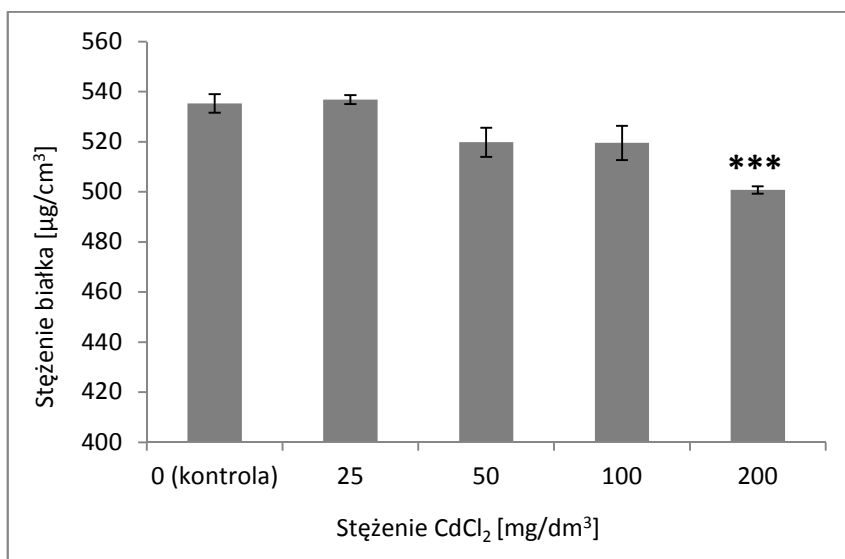
Materiały i metody badań

W celu oceny przeciw stresowego efektu SA pierwszym etapem badań było określenie oddziaływania jonów kadmu na procesy metaboliczne roślin. Nasiona moczone 12 godzin w roztworach chlorku kadmu o stężeniach 25, 50, 100 i 200 mg/dm³. Próbę kontrolną stanowiły nasiona moczone w wodzie demineralizowanej. W drugim wariantcie doświadczenia nasiona moczone w roztworze SA o stężeniu 1 g/dm³, w trzecim zaś nasiono najpierw moczone 12 godzin w roztworze SA, a następnie po wysuszeniu w roztworach kadmu.

Po 2-tygodniowej uprawie pieprzycy siewnej w liściach roślin oznaczano zawartość białka zmodyfikowaną metodą Lowry'ego [18], stosując jako standard surowiczą albuminę wołową, oraz chlorofilu *a* i *b* metodą ekstrakcji acetonowej [19]. W celu oznaczenia stresu oksydacyjnego w badanych roślinach oznaczano produkty reaktywne z kwasem tiobarbiturowym (TBARS), metodą Heath i Packer [20], uważane za nieenzymatyczne markery procesu peroksydacji lipidów. Aktywność peroksydazy gwajakolowej oznaczano w reakcji gwajakolu z nadtlenkiem wodoru [21].

Wyniki i ich omówienie

W wyniku moczenia nasion w roztworach kadmu o zróżnicowanym stężeniu (25-200 mg/dm³) zaobserwowano zależny od stężenia Cd spadek stężenia białek w liściach 2-tygodniowej pieprzycy siewnej. Wraz ze wzrostem stężenia CdCl₂ stwierdzono mniejsze stężenie białka w badanych próbkach w odniesieniu do kontroli (rys. 1).

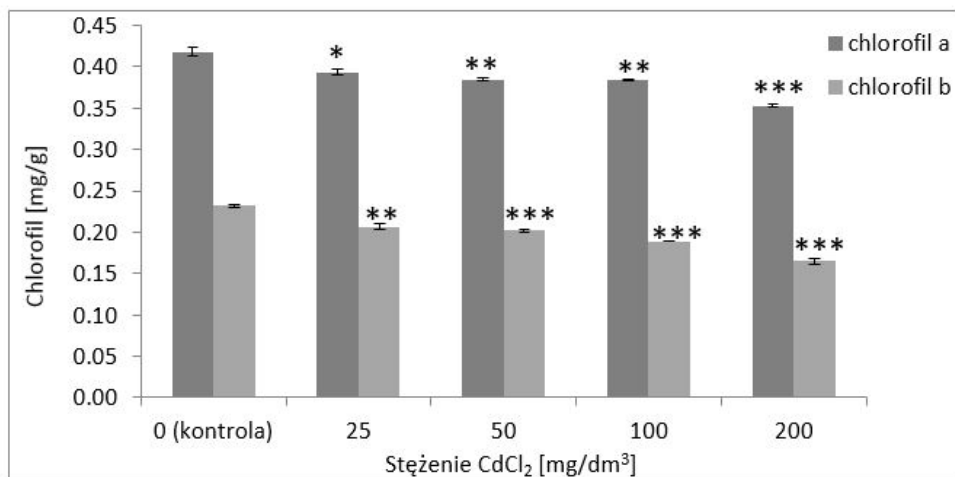


Rys. 1. Zawartość białka w liściach pieprzycy po zastosowaniu soli kadmu (wykres przedstawia średnią $\pm$ odchylenie standardowe), *** - poziom istotności $p < 0,001$ (test Studenta)

Fig. 1. The protein content in the leaves of garden cress after use of cadmium salt (graph represents the mean $\pm$ standard deviation), *** - significance level $p < 0.001$ (Student's test)

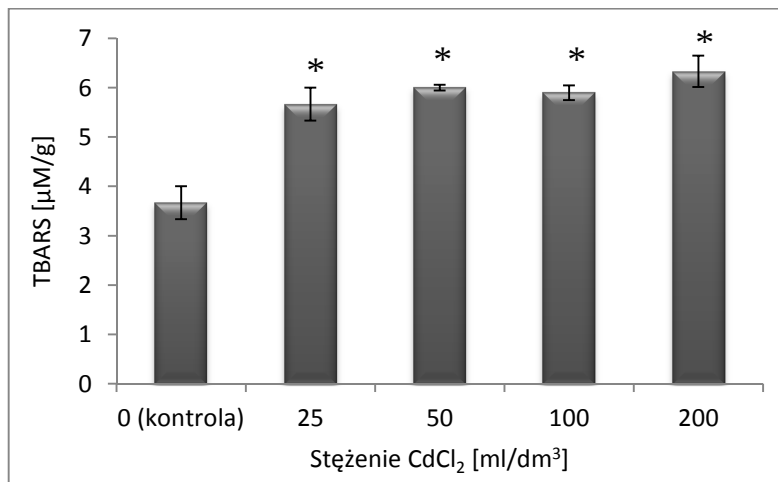
W próbach poddanych działaniu największego stężenia jonów kadmu (200 mg/dm³) odnotowano najniższe stężenie białka ($500,72 \pm 1,52 \mu\text{g/cm}^3$), przy stężeniu kadmu od 25-100 mg/dm³ nie wykazano istotnej statystycznej różnicy między kontrolą a badanymi próbkami.

Zastosowanie roztworów kadmu podczas przedposiewowego moczenia nasion niekorzystnie wpływało na syntezę chlorofilu *a* i *b* (rys. 2).



Rys. 2. Zawartość chlorofilu w liściach pieprzycy siewnej po zastosowaniu soli kadmu: * - poziom istotności $p < 0,05$ (test Studenta), ** - poziom istotności $p < 0,01$ (test Studenta), *** - poziom istotności $p < 0,001$ (test Studenta)

Fig. 2. The chlorophyll content in leaves of garden cress after use of cadmium salt: * - significance level $p < 0.05$ (Student's test), ** - significance level $p < 0.01$ (Student's test), *** - significance level $p < 0.001$ (Student's test)



Rys. 3. Zawartość produktów peroksydacji lipidów (TBARS) w liściach pieprzycy siewnej po zastosowaniu soli kadmu, * - poziom istotności $p < 0,05$ (test Studenta)

Fig. 3. The lipid peroxidation products (TBARS) in leaves of garden cress after use of cadmium salt, * - significance level of $p < 0.05$ (Student's test)

Wyniki badań wykazują istotne statystycznie ($p < 0,001$) obniżenie zawartości zarówno chlorofilu *a*, jak i *b*, jednak wzrost stosunku pomiędzy *a/b* wraz ze zwiększeniem stężenia kadmu wskazuje na większe hamowanie syntezy chlorofilu *b*.

Wiadomo, że sole metali ciężkich mogą inicjować procesy wolnorodnikowe w roślinach i innych obiektach biologicznych. Te procesy indukują zaburzenie metabolizmu komórkowego, m.in. równowagi oksydacyjno-antyoksydacyjnej, co skutkuje zmianami w strukturze cząsteczek biologicznych - białek, lipidów, węglowodanów i kwasów nukleinowych. Uszkodzenia oksydacyjne wyrażają się poprzez peroksydację lipidów oraz uratę integralności błony komórkowej [7, 9, 22]. Analizując proces peroksydacji lipidów pod wpływem traktowania nasion różnymi stężeniami soli kadmu, zauważono, że zawartość TBARS w liściach jest znacznie wyższa w próbach badanych w porównaniu z kontrolą i wzrastała wraz ze stężeniem CdCl_2 (rys. 3).

Peroksydaza glutationowa (POX) (E.C.1.11.1.9.) należy do tak zwanej „enzymatycznej triady”, zabezpieczającej komórkę przez procesami wolnorodnikowymi. W następnym etapie badań oceniano zmianę aktywności peroksydazy w liściach pieprzycy siewnej pod wpływem jonów kadmu. Miarą aktywności peroksydazy była zmiana szybkości procesu enzymatycznego. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

Aktywność peroksydazy w liściach *Lepidium sativum* po zastosowaniu soli kadmu

Tabela 1

Peroxidase activity in the leaves of *Lepidium sativum* after use of cadmium salt

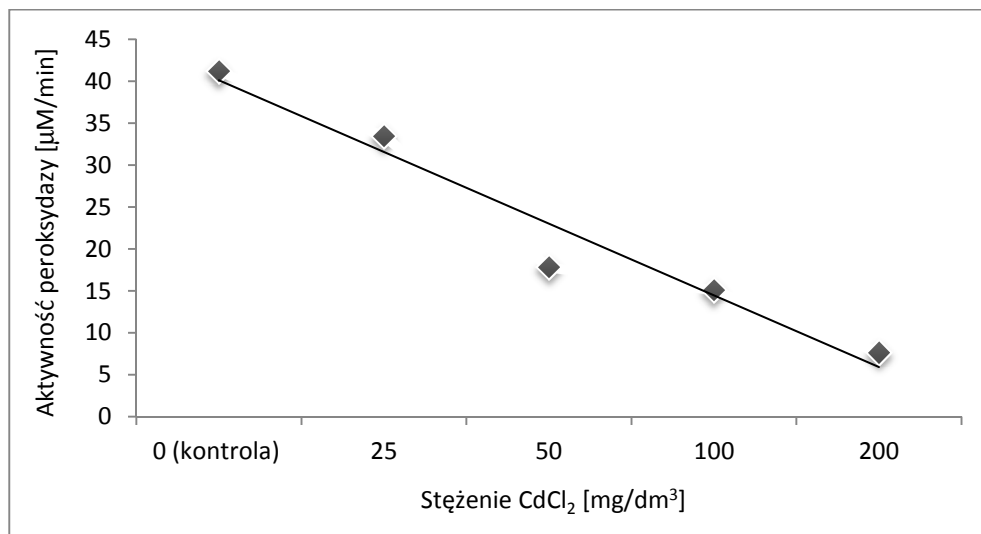
Table 1

Próba	V [$\mu\text{M}/\text{min}$]
kontrola	$41,16 \pm 0,72$
kadm $25 \text{ mg}/\text{dm}^3$	$33,39 \pm 0,61$
kadm $50 \text{ mg}/\text{dm}^3$	$17,80 \pm 1,76$
kadm $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$	$15,04 \pm 0,49$
kadm $200 \text{ mg}/\text{dm}^3$	$7,60 \pm 0,14$

Z danych zawartych w tabeli 1 wynika, że jony kadmu powodują inhibicję badanych procesów enzymatycznych. Analiza statystyczna danych wykazała istotny wpływ jonów kadmu na szybkość procesu katalizowanego przez peroksydazę. Przy najwyższej zastosowanej dawce kadmu aktywność enzymu spada 5-krotnie w stosunku do próby kontrolnej. Z analizy wariancji jednoczynnikowej wynika, że siła wpływu badanego czynnika wynosi 97%. Zależność zmiany szybkości procesu enzymatycznego prowadzonego przez peroksydazę od stężenia stosowanego kadmu jest wprost liniowa (rys. 4).

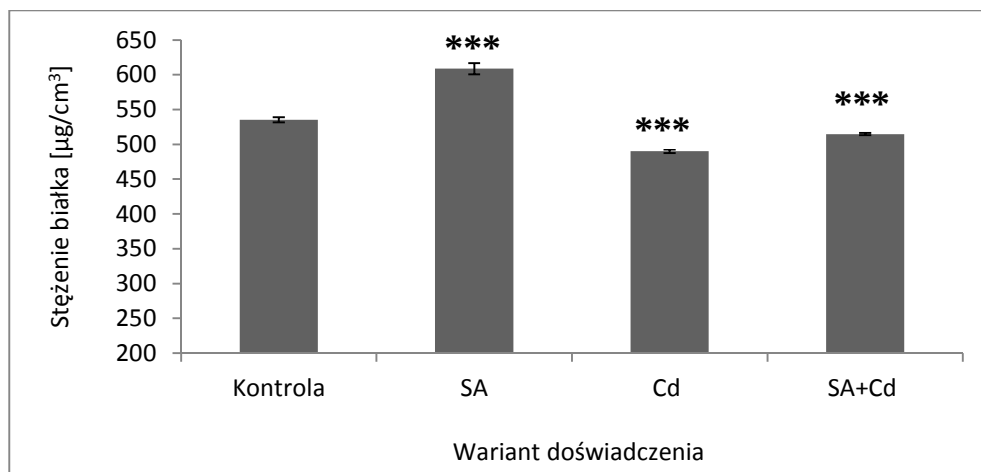
Otrzymane wyniki badań pozwoliły na przeprowadzenie kolejnych wariantów doświadczenia - oceny przeciwstresowego efektu kwasu salicylowego. Jedynie kadm w stężeniu $200 \text{ mg}/\text{dm}^3$ wykazał istotne statystycznie zmiany w procesach metabolicznych roślin, dlatego dalej ocenie poddano tylko wzajemne oddziaływanie SA w stężeniu $1 \text{ g}/\text{dm}^3$ i kadmu $200 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Traktowanie nasion SA powodowało stymulację procesów kiełkowania i wzrostu siewek w porównaniu do prób, których nasiona moczo w wodzie i roztworach CdCl_2 , co może być związane z szybkim procesem kumulacji SA w nasionach [16, 17].



Rys. 4. Zależność szybkości procesu katalizowanego przez peroksydazę od stężenia zastosowanej soli kadmu

Fig. 4. Speed ratio process catalyzed by peroxidase in the according to concentration of the cadmium salt



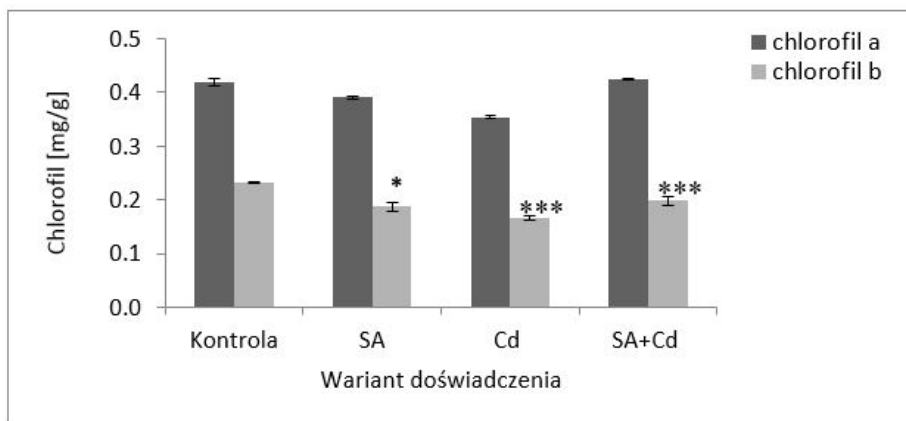
Rys. 5. Stężenie białka w liściach pieprzycy po zastosowaniu kwasu salicylowego (SA) i kadmu (Cd), *** - poziom istotności $p < 0,001$ (test Studenta)

Fig. 5. The protein concentration in the leaf of garden cress after use of salicylic acid (SA) and cadmium (Cd), *** - significance level $p < 0.001$ (Student' test)

SA powodował wzrost ilości białka w porównaniu z kontrolą ($p \leq 0,001$), jednak wstępne traktowanie nasion roztworem kwasu salicylowego poprzedzające moczenie w roztworze kadmu nie wykazało istotnego wpływu na dany parametr. Stężenie białka

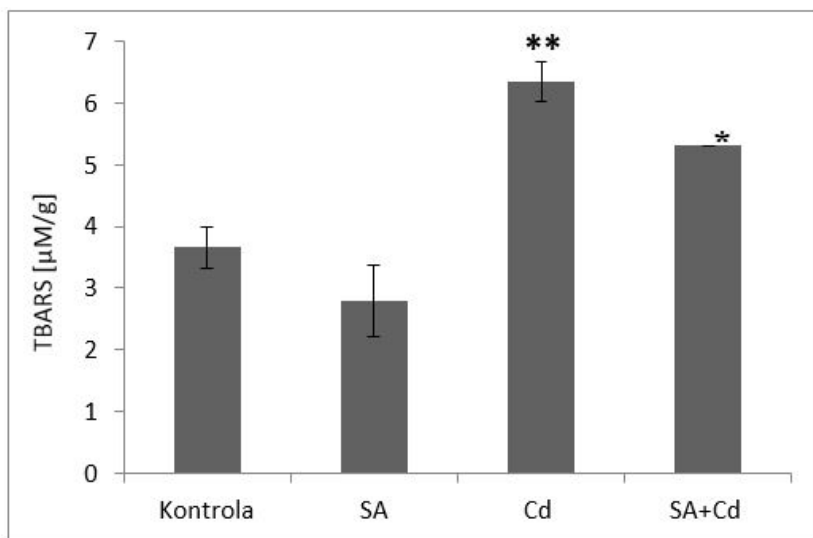
było niższe niż w próbie kontrolnej, ale jednocześnie statystycznie wiarygodnie wyższe po zastosowaniu tylko kadmu (rys. 5).

Kwas salicylowy wpłynął również na zawartość w liściach chlorofilu (rys. 6).



Rys. 6. Stężenie chlorofilu w liściach pieprzycy po zastosowaniu kwasu salicylowego (SA) i kadmu (Cd): * - poziom istotności $p < 0,05$, *** - poziom istotności $p < 0,001$

Fig. 6. The chlorophyll concentration in the leaf of garden cress after use of salicylic acid (SA) and cadmium (Cd): * - significance level $p < 0.05$, *** - significance level $p < 0.001$



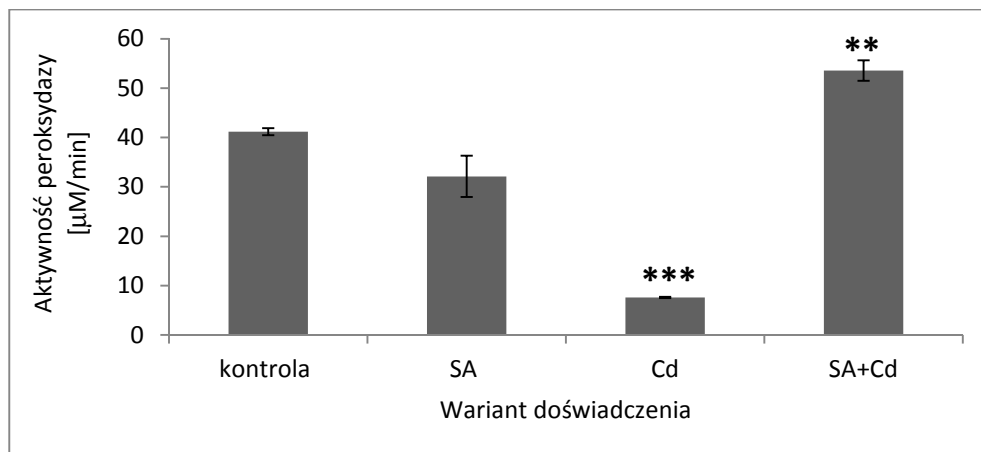
Rys. 7. Zawartość reaktywnych produktów peroksydacji lipidów (TBARS) w liściach pieprzycy siewnej po zastosowaniu kwasu salicylowego (SA) i kadmu (Cd): * - poziom istotności $p < 0,05$, ** - poziom istotności $p < 0,01$

Fig. 7. The lipid peroxidation products (TBARS) in the leaf of garden cress after use of salicylic acid (SA) and cadmium (Cd): * - significance level $p < 0.05$, ** - significance level $p < 0.001$

Średnia zawartość chlorofilu *a* w próbie poddanej działaniu SA była analogiczna do ilości, którą zawierała próba kontrolna, jednak ilość chlorofilu *b* nieznacznie spadła ($p \leq 0,05$). W stosunku do zawartości chlorofilu po traktowaniu nasion kadmem w stężeniu 200 mg/dm^3 SA skutecznie znosi wpływ kadmu, aktywując syntezę chlorofilu *a* i *b* (rys. 6).

Kwas salicylowy nie wpłynął na proces peroksydacji lipidów w porównaniu z próbą kontrolną. Obniżenie zawartości TBARS w liściach pod wpływem SA (rys. 7) było nieistotne statystycznie. Próba poddana działaniu kwasu salicylowego, a następnie kadmu wykazuje statystycznie wiarygodny wzrost stężenia reaktywnych produktów z kwasem tiobarbiturowym (TBARS) w stosunku do kontroli i SA, jednak istotnie obniża poziom w porównaniu z nasionami potraktowanych kadmem.

Badanie aktywności peroksydazy po działaniu SA nie wykazało istotnej różnicy w porównaniu z kontrolą (rys. 8). Próba poddana działaniu SA, a następnie kadmu wykazuje aktywność peroksydazy na wysokim poziomie. Otrzymany wynik świadczy o tym, że kwas salicylowy zwiększył aktywność enzymu po zatruciu nasion roztworem kadmu.



Rys. 8. Aktywność peroksydazy w liściach *Lepidium sativum* po zastosowaniu kwasu salicylowego (SA) i kadmu (Cd): ** - poziom istotności $p < 0,01$, *** - poziom istotności $p < 0,001$

Fig. 8. Peroxidase activity in the leaves of *Lepidium sativum* after use of salicylic acid (SA) and cadmium (Cd): ** - significance level $p < 0.01$, *** - significance level $p < 0.001$

Podsumowanie i wnioski

W prezentowanych badaniach oceniano wpływ przedposiewowego moczenia nasion w roztworze kwasu salicylowego na stres metaboliczny u pieprzycy siewnej *Lepidium sativum* wywołany wzrastającymi stężeniami kadmu. Badania przeprowadzono w trzech wariantach; w pierwszym nasiona pieprzycy siewnej moczone jedynie w roztworach chlorku kadmu, w drugim tylko w roztworze SA, natomiast w trzecim zastosowano moczenie zarówno w roztworze SA, jak i w roztworze chlorku kadmu.

Wyniki badań ujawniły, że kadm, zgodnie z oczekiwaniami, negatywnie oddziałował na aktywność metaboliczną u pieprzycy siewnej. Stwierdzono istotne statystycznie

zmniejszenie w liściach pieprzycy ilości białka, chlorofilu *a* i *b*, a także spadek aktywności peroksydazy i jednocześnie wzrost produktów peroksydacji lipidów.

Przeprowadzone badania potwierdziły wpływ kwasu salicylowego na zwiększenie odporności na stres oksydacyjny u pieprzycy siewnej wywołany kadmem. Zastosowanie SA przed moczeniem nasion w roztworze kadmu istotnie statystycznie zwiększyło stężenie białka w liściach w porównaniu do prób traktowanych wyłącznie kadmem, choć nie znosiło całkowicie negatywnego wpływu kadmu. SA natomiast skutecznie znosił ujemny wpływ kadmu na zawartość chlorofilu *a* i *b*. Kwas salicylowy chronił również rośliny przed stresem oksydacyjnym wywołanym kadmem. Zwiększał istotnie statystycznie aktywność peroksydazy, pierwszego mechanizmu obronnego komórek przez czynnikami stresogennymi, choć zastosowana dawka (1 g/dm³) nie była w stanie całkowicie zahamować procesu peroksydacji lipidów.

Literatura

- [1] Kaczyńska A, Zajączkowski M, Grzybiak M. Toksyczny wpływ kadmu na rośliny i człowieka. *Ann Acad Med Gedan.* 2015;45:65-70. www.ptfarm.pl/pub/File/Farmacja%20Polska/2010/04-2010/02%20%20Kadm.pdf
- [2] Gellego SM, Rena LB, Barcia RA, Azpilicueta CE, Iannone MF, Rosales MD. Unravelling cadmium toxicity and tolerance in plant: Insight into regulatory mechanism. *Environ Exp Bot.* 2012;83:33-46. DOI: 10.1016/j.envexpbot.2012.04.006.
- [3] Jadia CD, Fulekar MH. Phytoremediation of heavy metals: Recent techniques. *Afr J Biotechnol.* 2009;8:921-928. http://www.academicjournals.org/article/article1379770637_Jadia%20and%20Fulekar.pdf.
- [4] Alterio V, Langella E, De Simone G, Monti SM. Cadmium-containing carbonic anhydrase CDCA1 in marine diatom *Thalassiosira weissflogii*. *Mar Drugs.* 2015;13:1688-1697. DOI: 10.3390/md13041688.
- [5] Lane TW, Saito MA, George GN, Pickering IJ, Prince RC, Morel FM. Biochemistry: a cadmium enzyme from a marine diatom. *Nature.* 2005;5:435-442. DOI: 10.1038/435042a.
- [6] Smolders E. Cadmium uptake in plants. *Int J Occup Med Environ Health.* 2001;14:177-183. www.imp.lodz.pl/upload/oficyna/artykuly/.../Smol10-02-01.pdf.
- [7] Gill SS, Khan NA, Tuteja N. Cadmium at high dose perturbs growth, photosynthesis and nitrogen metabolism while at low dose it up regulates sulfur assimilation and antioxidant machinery in garden cress (*Lepidium sativum* L.). *Plant Sci.* 2012;182:112-120. DOI: 10.1016/j.plantsci.2011.04.018.
- [8] Xu Q, Min H, Cai S, Fu Y, Sha S, Xie K, et al. Subcellular distribution and toxicity of cadmium in *Potamogeton crispus* L. *Chemosphere.* 2012;89:114-120. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.04.046.
- [9] Monteiro C, Santos C, Pinho S, Oliveira H, Pedrosa T. Cadmium-induced cyto- and genotoxicity are organ-dependent in lettuce. *Chem Res Toxicol.* 2012;25:1423-1434. DOI: 10.1021/tx300039t.
- [10] Mittler R, Vanderauwera S, Gollery M, Van Breusegem F. Reactive oxygen gene network of plants. *Trends Plant Sci.* 2004;9:490-498. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tplants.2004.08.009>.
- [11] Foreman J, Demidchik V, Bothwell JHF. Reactive oxygen species produced by NADPH oxidase regulate plant cell growth. *Nature.* 2003;422:442-446. DOI: 10.1038/nature01485.
- [12] Kwak JM, Nguyen V, Schroeder JI. The role of reactive oxygen species in hormonal responses. *Plant Physiol.* 2006;141:323-329. DOI: 10.1104/pp.106.079004.
- [13] Jones MA, Raymond MJ, Yang Z, Smirnov N. NADPH oxidase-dependent reactive oxygen species formation required for root hair growth depends on ROP GTPase. *J Exp Bot.* 2007;58:1261-1270. DOI: 10.1093/jxb/erl279.
- [14] Potocky M, Jones MA, Bezvoda R, Smirnov N, Zarsky V. Reactive oxygen species produced by NADPH oxidase are involved in pollen tube growth. *New Phytol.* 2007;174:742-751. DOI: 10.1111/j.1469-8137.2007.02042.x.
- [15] Mullineaux PM, Rausch T. Glutathione, photosynthesis and the redox regulation of stress-responsive gene expression. *Photosynth Res.* 2005;86:459-474. DOI: 10.1007/s11120-005-8811-8.
- [16] Mei L, Daud MK, Ullah N, Ali S, Khan M, Malik Z, et al. Pretreatment with salicylic acid and ascorbic acid significantly mitigate oxidative stress induced by copper in cotton genotypes. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2015;22:9922-9931. DOI: 10.1007/s11356-015-4075-9.

- [17] Zhang Y, Xu S, Yang S, Chen Y. Salicylic acid alleviates cadmium-induced inhibition of growth and photosynthesis through upregulating antioxidant defense system in two melon cultivars (*Cucumis melo* L.). *Protoplasma*. 2015;252:911-24. DOI: 10.1007/s00709-014-0732-y.
- [18] Dulley JR, Grieve PA. A simple technique for eliminating interference by detergents in the Lowry methods of protein determination. *Anal Biochem*. 1975;64:136-141. DOI: 10.1016/0003-2697(75)90415-7.
- [19] Arnon DI. Copper enzymes in isolated chloroplasts, polyphenoloxidase in *Beta vulgaris*. *Plant Physiol*. 1949;24:1-5. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC437905/pdf/plntphys00263-0011.pdf>.
- [20] Heath RL, Packer L. Photoperoxidation in isolated chloroplast. I. Kinetics and stoichiometry of fatty acid peroxidation. *Arch Biochem Biophys*. 1968;125:189-198. DOI: 10.1016/0003-9861(68)90654-1.
- [21] Smiri M, Jelali N, Ghoul JE. Role for plant peroxiredoxin in cadmium chelation. *J Plant Interact*. 2013;8:255-262. DOI: 10.1080/17429145.2012.711489.
- [22] Stohs SJ, Bagchi D. Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions. *Free Radic Bio Med*. 1995;18:321-336. DOI: 10.1016/0891-5849(94)00159-H.

EFFECT OF CADMIUM AND SALICYLIC ACID ON METABOLIC ACTIVITY IN *Lepidium sativum* L.

Chair of Biotechnology and Molecular Biology, University of Opole

Abstract: Cadmium (Cd) is a heavy metal, which due to human activities has become a major environmental pollution. It has high toxicity for all living organisms. The symptoms of toxicity of cadmium in plants are primarily morphological changes, reduction of photosynthesis and oxidative stress. The effect of increasing the stress resistance can be obtained using a variety of exogenous compounds. Such compounds include salicylic acid (SA). The aim of this study is to evaluate the effect of salicylic acid on metabolic stress with garden cress *Lepidium sativum* caused by increasing concentrations of cadmium. In the leaves of garden cress were determined the protein and the chlorophyll concentration, the amount of lipid peroxidation products (TBARS) and peroxidase activity, one of the enzymes characteristic for oxidative stress. The results revealed that the cadmium concentration of 200 mg/dm³, as expected, adversely affected the growth and development of garden cress. At the same time our studies confirmed the effect of salicylic acid to increase the resistance to oxidative stress in garden cress caused by cadmium. The use of SA before soaking the seeds in a solution of cadmium increased concentration of the protein in the leaves as compared to samples treated only cadmium but could not be achieved as the concentrations in the control. On the other hand SA effective endured negative effect of cadmium on the content of chlorophyll *a* and *b*. In addition, SA increased peroxidase activity, although the dose (1 g/dm³) was not able to completely stop the process of lipid peroxidation.

Keywords: cadmium, salicylic acid, *Lepidium sativum*

Varia

INVITATION FOR ECOPOLE'16 CONFERENCE

CHEMICAL SUBSTANCES IN ENVIRONMENT



We have the honour to invite you to take part in the 25th annual Central European Conference ECOpole'16, which will be held in 5-8 October 2016 (Wednesday-Saturday) in Hotel Antalowka in Zakopane, PL.

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

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

The Conference language is English.

Contributions to the Conference will be published as:

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

Additional information one could find on Conference website

ecopole.uni.opole.pl

The deadline for sending the Abstracts is **15th July 2016** and for the papers: **1st October 2016**. The actualized list (and the Abstracts) of the Conference contributions accepted for presentation by the Scientific Board, one can find (starting from **31st July 2016**) on the Conference website.

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

The Conference fee is 450 € (covering hotel, meals and transportation during the Conference). It could be reduced (to 300 €) for young people actively participating in the Forum of Young Scientists. But the colleague has to deliver earlier the paper based on his/her contribution (deadline is on 15.08.2016), and a recommendation of his/her Professor. Fees transferred after **1st September 2016** are 10% higher. Please, fill in the Registration Form and send it via email or fax.

At the Reception Desk each participant will obtain abstracts of the Conference contributions as well as the Conference Programme recorded on electronic media (the Programme will be also published on the ECOpole'16 website).

After the ECOpole'16 Conference **it will be possible to publish electronic version of presented contributions** (oral presentations as well as posters) on this site.

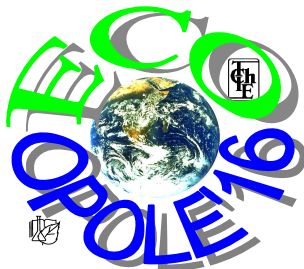
Further information is available from:

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Chairperson of the Organising Committee
of ECOpole'16 Conference
University of Opole
email: maria.waclawek@o2.pl
and mrajfur@o2.pl
phone +48 77 401 60 42
fax +48 77 401 60 51

Conference series

1. 1992 Monitoring'92 Opole
2. 1993 Monitoring'93 Turawa
3. 1994 Monitoring'94 Pokrzywna
4. 1995 EKO-Opole'95 Turawa
5. 1996 EKO-Opole'96 Kędzierzyn Koźle
6. 1997 EKO-Opole'97 Duszniki Zdrój
7. 1998 CEC ECOpole'98 Kędzierzyn Koźle
8. 1999 CEC ECOpole'99 Duszniki Zdrój
9. 2000 CEC ECOpole 2000 Duszniki Zdrój
10. 2001 CEC ECOpole'01 Duszniki Zdrój
11. 2002 CEC ECOpole'02 Duszniki Zdrój
12. 2003 CEC ECOpole'03 Duszniki Zdrój
13. 2004 CEC ECOpole'04 Duszniki Zdrój
14. 2005 CEC ECOpole'05 Duszniki Zdrój
15. 2006 CEC ECOpole'06 Duszniki Zdrój
16. 2007 CEC ECOpole'07 Duszniki Zdrój
17. 2008 CEC ECOpole'08 Piechowice
18. 2009 CEC ECOpole'09 Piechowice
19. 2010 CEC ECOpole'10 Piechowice
20. 2011 CEC ECOpole'11 Zakopane
21. 2012 CEC ECOpole'12 Zakopane
22. 2013 CEC ECOpole'13 Jarnóltówek
23. 2014 CEC ECOpole'14 Jarnóltówek
24. 2015 CEC ECOpole'15 Jarnóltówek

**ZAPRASZAMY
DO UDZIAŁU W ŚRODKOWOEUROPEJSKIEJ KONFERENCJI**



**SUBSTANCJE CHEMICZNE W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM
w dniach 5-8 X 2016 w hotelu Antałówka w Zakopanem**

Będzie to **dwudziesta piąta z rzędu** konferencja poświęcona badaniom podstawowym oraz działaniom praktycznym dotycząca różnych aspektów ochrony środowiska przyrodniczego. Doroczne konferencje ECOpole mają charakter międzynarodowy i za takie są uznane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Obrady konferencji ECOpole'16 będą zgrupowane w czterech Sekcjach:

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

Materiały konferencyjne będą opublikowane w postaci:

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

Termin nadsyłania angielskiego i polskiego streszczenia o objętości 0,5-1,0 strony (wersja cyfrowa) planowanych wystąpień upływa w dniu 15 lipca 2016 r., a artykułów - 1 października 2016 r. Lista prac zakwalifikowanych przez Radę Naukową konferencji do prezentacji będzie sukcesywnie publikowana od 31 lipca 2016 r. na tej stronie. Aby praca (dotyczy to także streszczenia, które powinno mieć tytuł w językach polskim i angielskim, słowa kluczowe w obydwu językach) przedstawiona w czasie konferencji mogła być opublikowana, jej tekst winien być przygotowany zgodnie z wymaganiami stawianymi artykułom drukowanym w czasopismach *Ecological Chemistry and Engineering* ser. A oraz S, które są dostępne w wielu bibliotekach naukowych w Polsce i zagranicą. Zalecenia te są również umieszczone na stronie internetowej Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej

tchie.uni.opole.pl

Koszt uczestnictwa w konferencji wynosi 1800 zł (w tym 23% VAT) i pokrywa opłatę za udział, koszt noclegów i wyżywienia oraz materiały konferencji. Opłata dla

magistrantów i doktorantów oraz młodych doktorów biorących aktywny udział w Forum Młodych może być zmniejszona przez Radę Naukową konferencji do 1200 zł, przy zachowaniu takich samych świadczeń. Osoby te winny dodatkowo dostarczyć: artykuły na podstawie swoich wystąpień (do 15.08.2016 r.). Jest także wymagana opinia opiekuna naukowego. Prosimy o dokonywanie wpłat na konto Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej w Banku Śląskim:

BSK O/Opole Nr 65 1050 1504 1000 0005 0044 3825

Wpłaty dokonane po 1 września 2016 są o 10% wyższe. Prosimy o wypełnienie Formularza zgłoszeniowego i przesłanie go emailiem.

Po konferencji, na podstawie wystąpień zostaną wydane artykuły w półroczniku *Proceedings of ECOpole*. Artykuły te winny być przesłane do **1 października 2016 r.** Wszystkie nadsyłane prace podlegają zwykłej procedurze recenzyjnej. Streszczenia oraz program konferencji zostaną wydane na CD-ROM-ie, który otrzyma każdy z uczestników podczas rejestracji. Program będzie także zamieszczony na tej stronie.

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

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek

Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego Konferencji ECOpole'16

Wszelkie uwagi i zapytania można kierować na adres:

maria.waclawek@o2.pl lub mrajfur@o2.pl

tel. 77 401 60 42 lub fax 77 401 60 51

GUIDE FOR AUTHORS ON SUBMISSION OF MANUSCRIPTS

A digital version of the Manuscript addressed:

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

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

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

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

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

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

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

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

Generally, a standard scientific paper is divided into:

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

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

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

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

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

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

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

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

References cited chronologically should follow the examples given below:

- [1] Lowe DF, Oubre CL, Ward CH. Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation. A Technology Practices Manual. Boca Raton: Lewis Publishers; 1999.
- [2] Fasino CR, Carino M, Bombelli F. Oxidant profile of soy standardized extract. In: Rubin R, Stryger CS, editors. Joint Meeting 2001 - Book Abstracts 2001 Year of Natural Products Research. New York: Harper and Row; 2001.
- [3] Wosiński S. Effect of composition and processing conditions of ceramic and polymer composites on the electric field shielding ability [PhD Thesis]. Poznań: Poznan University of Technology; 2010.
- [4] Trapido M, Kulik N, Veressinina Y, Munter R. Water Sci Technol. 2009;60:1795-1801. DOI: 10.2166/wst.2009.585.
- [5] Cañizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo MA, Sáez C. Chemosphere. 2007;67:832-838. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.064.
- [6] Hakala M, Nygård K, Manninen S, Huitari S, Buslaps T, Nilsson A, et al. J Chem Phys. 2006;125:084504-1-7. DOI: 10.1063/1.2273627.
- [7] Kowalski A. Statistical calibration of model solution of analytes. Chem Didact Ecol Metrol. Forthcoming 2017.

Please remember that every sign in the references counts.

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

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

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

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

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

ZALECENIA DOTYCZĄCE PRZYGOTOWANIA MANUSKRYPTÓW

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tytuły czasopism należy skracać zgodnie z zasadami przyjętymi przez amerykańską *Chemical Abstracts Service*, a w przypadku polskich publikacji niepodawanych przez CAS należy stosować

skrót zgodnie z zaleceniami Biblioteki Narodowej. Autor może, jeżeli uważa to za wskazane, podawać też tytuł cytowanych artykułów z czasopism.

Literaturę prosimy zamieszczać wg poniższych przykładów:

- [1] Lowe DF, Oubre CL, Ward CH. Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation. A Technology Practices Manual. Boca Raton: Lewis Publishers; 1999.
- [2] Fasino CR, Carino M, Bombelli F. Oxidant profile of soy standardized extract. In: Rubin R, Stryger CS, editors. Joint Meeting 2001 - Book Abstracts 2001 Year of Natural Products Research. New York: Harper and Row; 2001.
- [3] Wosiński S. Effect of composition and processing conditions of ceramic and polymer composites on the electric field shielding ability [PhD Thesis]. Poznań: Poznan University of Technology; 2010.
- [4] Trapido M, Kulik N, Veressinina Y, Munter R. Water Sci Technol. 2009;60:1795-1801. DOI: 10.2166/wst.2009.585.
- [5] Cañizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo MA, Sáez C. Chemosphere. 2007;67:832-838. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.064.
- [6] Hakala M, Nygård K, Manninen S, Huitari S, Buslaps T, Nilsson A, et al. J Chem Phys. 2006;125:084504-1-7. DOI: 10.1063/1.2273627.
- [7] Kowalski A. Statistical calibration of model solution of analytes. Chem Didact Ecol Metrol. Forthcoming 2017.

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

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

PRZYGOTOWANIE DO DRUKU

Zdzisława Tasarz

Lucyna Żyła

SKŁAD KOMPUTEROWY

Aleksander Zaremba

PROJEKT OKŁADKI

Marcin Smuda

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