

Anna CHRZAN¹, Maria MARKO-WORŁOWSKA¹ i Tomasz ŁACIAK²

ZANIECZYSZCZENIE GLEBY I KORY SOSNY METALAMI CIĘŻKIMI W PARKU KRAJOBRAZOWYM SKAŁKI TWARDOWSKIEGO W KRAKOWIE

CONTAMINATION OF SOIL AND PINE BARK BY HEAVY METALS IN SKAŁKI TWARDOWSKIEGO LANDSCAPE PARK IN KRAKOW

Abstrakt: Do oceny zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi pobierano próbki glebowe w ok. 40-letnim zagajniku sosnowym oraz na pobliskiej łące w Parku Skałki Twardowskiego w Krakowie, należącym do Bielańsko-Tynieckiego Parku Krajobrazowego. W zagajniku pobierano również korę martwicową sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.). Badano stan środowiska, określając odczyn gleby, jej wilgotność, zawartość metali ciężkich oraz pH i zawartość metali w korze sosny pozyskanej w pobliżu miejsca pobierania próbek gleby. Stwierdzono, iż gleby badanych stanowisk wykazywały odczyn słabo zasadowy, zaś wilgotność była nieznacznie większa na łące. Natomiast wyniki dotyczące kory sosen z zagajnika wskazują na jej znaczne zakwaszenie (pH 3,33÷3,97). Koncentracja metali, takich jak Pb, Zn i Cd była większa w glebie zagajnika sosnowego, natomiast Cu nieznacznie większa na łące. W glebie łąki, a także w glebie zagajnika ilość kadmu przekraczała prawie dwukrotnie normę, a zawartość pozostałych metali była zgodna z normą. Zawartość miedzi w korze sosny była porównywalna do zawartości w glebie, podczas gdy ilość Pb, Cd i Zn w korze była mniejsza niż w glebie.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, kora sosny, pH gleby, pH kory sosny

Nasilające się zanieczyszczenia gleb na skutek emisji do środowiska różnorodnych zanieczyszczeń wywołują wiele niekorzystnych zmian w glebie, które przejawiają się m.in. jej zakwaszeniem lub alkalizacją, zasoleniem, naruszeniem równowagi jonowej, a także wzrostem koncentracji metali ciężkich. Spośród komponentów środowiska przyrodniczego gleba jest głównym ośrodkiem akumulacji wielu substancji chemicznych, w tym również zanieczyszczeń. Podobnie jak w przypadku procesów zakwaszania, stopień skażenia gleb metalami ciężkimi jest uzależniony od ich odporności wynikającej z pojemności sorpcyjnej.

Dzięki kompleksowi sorpcyjnemu oraz intensywnej wymianie materii i energii z pozostałymi komponentami środowiska gleby są w stanie zatrzymać substancje chemiczne, przemieszczające się drogą wodną i atmosferyczną [1]. W ten sposób gleby w procesie obiegu zanieczyszczeń spełniają rolę filtru ochronnego dla związków dostających się do wód przy jednoczesnym coraz większym ich zanieczyszczeniu.

Właściwości fizykochemiczne gleb wpływają na pobieranie przez rośliny różnych pierwiastków i ich włączanie w system łańcucha pokarmowego. Spośród nich odczyn gleb ma największe znaczenie dla akumulacji metali ciężkich w roślinach. Większa wartość pH (>6,5) zdecydowanie zmniejsza ilość łatwo rozpuszczalnych form metali w glebie i ogranicza ich pobieranie oraz gromadzenie przez rośliny [2]. W środowisku kwaśnym rośliny mogą pobierać duże ilości tych pierwiastków (szczególnie kadmu, cynku i niklu) nawet z gleb mało zanieczyszczonych [3].

¹ Zakład Ekologii, Badań Łowieckich i Ekoturystyki, Instytut Biologii, Uniwersytet Pedagogiczny, ul. Podbrzezie 3, 31-054 Kraków, tel. 12 662 67 02, email: chrzan@ap.krakow.pl, mmw@ap.krakow.pl

² Zakład Kręgowców i Biologii Człowieka, Instytut Biologii, Uniwersytet Pedagogiczny, ul. Podbrzezie 3, 31-054 Kraków, tel. 12 662 67 24, email: tlaciak@ap.krakow.pl

Wyjątkowo czułym biowskaźnikiem zanieczyszczenia środowiska jest kora martwicowa sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.) - najczęstszego w Polsce drzewa, z którego łatwo można pobrać jej zewnętrzną warstwę [4]. Do oceny poziomu skażenia wykorzystywane są m.in. takie właściwości fizykochemiczne kory, jak odczyn jej wodnych wyciągów oraz zdolność absorbowania niektórych pierwiastków chemicznych.

We właściwościach fizykochemicznych kory, przede wszystkim w odczynie, zachodzą wyraźne zmiany pod wpływem zanieczyszczonego powietrza oddziałującego przez wiele lat na drzewa [5, 6]. Odczyn kory jest również zależny od gatunku, wieku, zdrowotności drzew, a także gleby, na której rosną.

Celem badań było określenie stopnia zakwaszenia oraz kumulacji Pb, Cd, Cu i Zn w glebie i korze martwicowej sosny na stanowiskach położonych na terenie chronionym w Parku Skałki Twardowskiego, należącym do Bielańsko-Tynieckiego Parku Krajobrazowego w Krakowie.

Materiał i metodyka

Do badań pobierano próbki glebowe w ok. 40-letnim zagajniku sosnowym i na pobliskiej łące w Parku Krajobrazowym Skałki Twardowskiego w Krakowie oraz korę martwicową sosen rosnących w tym zagajniku. Zbadano odczyn gleby, jej wilgotność, odczyn pH kory sosny oraz określono zawartość ołowiu, kadmu, cynku i miedzi w glebie i korze sosny.

Próbki glebowe pobierano w sezonie jesiennym 2008 roku ramą Morrisa o wymiarach 25 cm x 25 cm, wbijając ją do 10 cm w głąb profilu glebowego. Z każdego stanowiska, tj. z zagajnika sosnowego i łąki, pobierano po 16 próbek, których odczyn badano bezpośrednio w terenie za pomocą pH-metru.

W zagajniku sosnowym, z którego pobierano glebę, pozyskiwano również korę martwicową z czterech około czterdziestoletnich drzew o pierśnicy 50 do 55 cm, oddalonych od siebie o ok. 2 do 4 m. Korę pozyskiwano z pnia na wysokości 1,5 m od gruntu, po cztery próbki z każdego drzewa. Określenie toksyczności kory przeprowadzono, oceniając jej odczyn (wartość pH), a następnie wyznaczano zawartość ołowiu, kadmu, miedzi i cynku.

W celu określenia wartości pH próbki kory suszono w temperaturze 65°C w ciągu 3 godzin, a następnie rozdrabniano w moździerzu i mielono na proszek w młynku udarowym. Z każdej próbki odważano po 2 g sproszkowanej kory i zalewano 8 cm³ wody destylowanej. Po 48 godzinach mierzono odczyn pH-metrem typu WTW 330.

Analizy chemiczne dotyczące metali ciężkich przeprowadzono, wyznaczając zawartość ogólnych form ołowiu, kadmu, miedzi i cynku metodą AAS. Wysuszone próbki kory oraz gleby (2,5 g) poddawano procesowi mineralizacji. W tym celu zalewano wysuszoną korę i osobno glebę 3 cm³ 65% kwasu azotowego, a następnie podgrzewano do temperatury 120°C i pozostawiano na okres 4 godzin. Po czym przesączano próbki. Przesącz przelano do kolbek miarowych i dopełniano wodą destylowaną do objętości 25 cm³. W tak przygotowanych roztworach oznaczano zawartość metali ciężkich na absorcyjnym spektrofotometrze atomowym (AAS firmy Cole-Parmer, BUCK 200A).

Wyniki

Gleby na badanych stanowiskach w Parku Krajobrazowym Skałki Twardowskiego wykazywały odczyn słabo zasadowy od 7,36 do 7,78 (tab. 1). Wilgotność gleby na łące wynosiła 28,6% i była o kilka procent większa niż w glebie zagajnika (tab. 1).

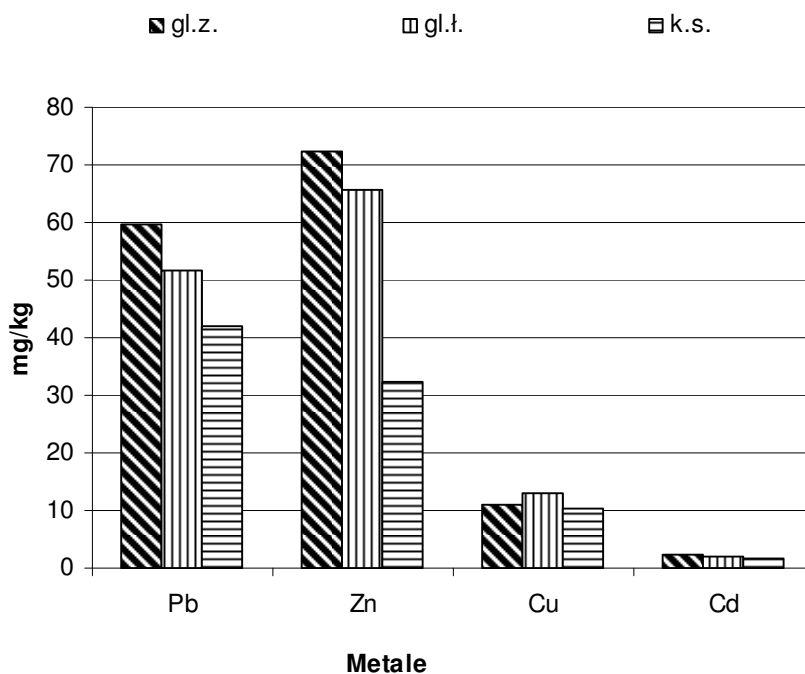
Wilgotność gleby oraz pH gleby i kory sosny na badanych stanowiskach

Tabela 1

Dampness and pH of the soil and pine bark in the studied localities

Table 1

Parametry	Gleba zagajnika	Gleba łąki	Kora sosny
pH	7,65 (7,56÷7,74)	7,57 (7,36÷7,78)	3,71 (3,31÷3,97)
Wilgotność [%]	20,95 (20,2÷21,7)	28,55 (25,2÷31,9)	-



gl.z. - gleba zagajnika, gl.ł. - gleba łąki, k.s. - kora sosny

Rys. 1. Zawartość metali ciężkich w glebie i korze sosny

Fig. 1. Content of heavy metals in the soil and in the pine bark

Wyniki dotyczące kory ok. 40-letnich sosen z zagajnika wskazują natomiast na jej znaczne zakwaszenie. Odczyn analizowanej kory sosen z badanego zagajnika wahał się od pH 3,33 do 3,97, pomimo tego, że gleba z tego miejsca miała odczyn lekko zasadowy, wynikający z jej usytuowania na wapiennym podłożu (tab. 1).

Koncentracja takich metali, jak Pb, Zn i Cd, była większa w glebie zagajnika sosnowego, natomiast Cu nieznacznie większa na łące w parku krajobrazowym (rys. 1).

Według Kabata-Pendias i współprac. [7], graniczna zawartość metali w glebach, zawierających zanieczyszczenia pochodzenia antropogenicznego, wynosi 70 mg Pb, 150 mg Zn, 1 mg Cd na kg. Otrzymane wyniki badań tylko w odniesieniu do kadmu charakteryzują się przekroczeniem zawartości wskazanych przez Kabatę-Pendias [7]. W glebie zagajnika odnotowano ponad 2-krotne przekroczenie normy, a na łące prawie dwukrotne (tab. 2).

Tabela 2

Zawartość [mg/kg] metali ciężkich w glebie i korze sosny

Table 2

Content of heavy metals in the soil and in the pine bark [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]

Stanowisko	Pb	Zn	Cu	Cd
Gleba zagajnika	59,628	72,469	10,847	2,317
Gleba łąki	51,705	65,721	13,055	1,904
Kora sosny	41,856	32,372	10,231	1,556
Wartości graniczne [6]	70	150	-	1

Zawartość ołowiu i cynku w korze sosny była znacznie mniejsza niż w glebie, na której rosły badane drzewa. W korze sosny stwierdzono 10,231 mg/kg miedzi i jej zawartość była porównywalna do zawartości w glebie zagajnika (tab. 2).

Najmniejszą zawartość kadmu stwierdzono w korze sosny. Wynosiła ona około 1,556 mg na kg, lecz według Kabaty-Pendias również była to wartość nieznacznie przekroczona. Zawartość kadmu w korze sosen z zagajnika była nieznacznie niższa niż w glebie zagajnika i łąki w Parku Krajobrazowym Skałki Twardowskiego (tab. 2, rys. 1). Kadm jest stosunkowo łatwo i intensywnie pobierany przez rośliny, na ogół proporcjonalnie do stężenia w środowisku [8].

Wnioski

- W glebie najczęściej ma miejsce większa kumulacja ołowiu, kadmu i cynku niż w korze martwicowej sosny.
- Odczyn kory sosny wskazywał na dużo większe jej zakwaszenie niż gleby, w której sosny rosły.

Literatura

- [1] Malinowska E.: *Degradacja gleby w warunkach zanieczyszczenia środowiska*. Ekopartner, 1991, (1-2), 39-42.
- [2] Gruca-Królikowska S. i Waclawek W.: *Metale w środowisku. cz. II. Wpływ metali ciężkich na rośliny*. Chem. Dydakt. Ekol. Metrol., 2006, **11**(1-2), 41-54.
- [3] Lipińska J.: *Wpływ wybranych właściwości gleby na zawartość metali ciężkich w warzywach*. Zesz. Nauk. Akad. Podlas. w Siedlcach, Seria: Rolnictwo, 2000, **57**, 151-157.
- [4] Szczepanowicz B. i Gawroński S.: *Wodne wyciągi kory sosny jako wskaźnik zanieczyszczenia atmosfery*. Sylwan, 2000, **144**(2), 107-118.
- [5] Santamaría J.M. i Martín A.: *Tree bark as a bioindicator of air pollution in Navarra, Spain*. Water, Air, Soil Pollut., 1997, **98**(3-4), 378-381.
- [6] Kowalkowski A.: *Wskaźniki ekochemicznego stanu gleb leśnych zagrożonych przez zakwaszenie*. Regional. Monit. Środow. Przyrod., 2002, **3**, 31-43.

- [7] Kabata-Pendias A. i in.: Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb - metale ciężkie, siarka i WWA. PIOŚ. Bibliot. Monit. Środow., Warszawa 1995, 41.
- [8] Kabata-Pendias A. i Pendias H.: Biogeochemia pierwiastków śladowych. WN PWN, Warszawa 1993.

CONTAMINATION OF SOIL AND PINE BARK BY HEAVY METALS IN SKAŁKI TWARDOWSKIEGO LANDSCAPE PARK IN KRAKOW

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

Abstract: In order to evaluate pollution of the environment the soil samples were taken in around 40-year old pine grove as well as in the meadow situated nearby, in Skałki Twardowskiego Landscape Park, that is a part of Bielańsko-Tyniecki Landscape Park. In the grove, necrotic bark of the common pine (*Pinus sylvestris* L.) was taken as well. The environmental condition was analyzed owing to the determination of reaction of the soil, its humidity, content of heavy metals, pH and content of the metals in the pine bark obtained near the area where the soil samples were taken. It was detected that the soils of the researched areas had slightly alkaline reaction, whereas humidity was slightly higher in the meadow. What is more, the analysis of the results concerning the pine barks from the grove indicates considerable acidity (pH 3.33÷3.97). The concentration of the metals such as Pb, Zn and Cd was higher in the soil of pine grove, while Cu slightly higher in the meadow. In meadow and grove soil content of Cd was almost two times above the norm, whereas content of the other metals complied with norms. The content of Cu in bark pine was similar to content of Cu in soil, while content of Pb, Cd and Zn in bark was lower than it was in the soil.

Keywords: heavy metals, necrotic bark of pine, pH soil, pH bark pine

Filip DONIGIEWICZ¹, Maciej WADOWSKI¹, Tomasz SKIBA¹, Krystyna HOFFMANN¹
i Józef HOFFMANN¹

BADANIA NAD ZATĘŻANIEM EKSTRAKCYJNEGO KWASU FOSFOROWEGO NA POTRZEBY OTRZYMYWANIA FOSFORANÓW PASZOWYCH

STUDY ON THE CONCENTRATION OF WET PROCESS PHOSPHORIC ACID FOR FEED PHOSPHATES RECEIVING REQUIREMENTS

Abstrakt: Kwas fosforowy jest bardzo ważnym surowcem wykorzystywanym w przemyśle chemii nieorganicznej, w szczególności do produkcji nawozów sztucznych oraz fosforanów paszowych. Obecnie najczęściej wykorzystywaną metodą produkcji kwasu fosforowego jest metoda mokra (proces dwuwodnianowy). Polega ona na działaniu kwasem siarkowym na mineralne fosforany, w wyniku czego powstaje ekstrakcyjny kwas fosforowy i fosfogips. Kwas fosforowy, który służy do przeróbki na nawozy sztuczne, nie wymaga oczyszczania, natomiast wszystkie inne zastosowania tego kwasu, szczególnie do otrzymywania fosforanów paszowych, wymagają usunięcia zanieczyszczeń kadmu, rtęci, ołowiu oraz arsenu. Zateżając ekstrakcyjny kwas fosforowy, nie tylko podnosimy stężenie tlenu fosforu(V), ale również pozbywamy się części zanieczyszczeń, pochodzących z surowców użytych przy jego produkcji. Badania prowadzono w celu uzyskania możliwie dużego stężenia kwasu fosforowego, który umożliwia wykorzystanie go do produkcji fosforanu jednowapniowego. Zateżanie kwasu fosforowego zmniejsza zawartość związków fluoru, krzemu i siarki. Badania nad zateżaniem ekstrakcyjnego kwasu fosforowego wykonano w warunkach laboratoryjnych. Wraz ze wzrostem stężenia tlenu fosforu(V) obserwowano wzrost pienienia się roztworu oraz ilości wydzielającego się gazowego tetrafluorku krzemu. Tak otrzymany zateżony kwas fosforowy wykorzystywano w eksperymentach otrzymywania fosforanu paszowego. Z badań wynika, że zastosowany kwas powinien być odpowiednio zateżony, użycie kwasu o mniejszych stężeniach sprawia, że otrzymany fosforan paszowy ma dużą wilgotność, co utrudnia dalsze wykorzystanie go w produkcji mieszanek paszowych.

Słowa kluczowe: zateżanie, ekstrakcyjny kwas fosforowy, fosforany paszowe

Kwas fosforowy jest jednym z ważniejszych produktów przemysłu nieorganicznego, który wykorzystuje się głównie do produkcji nawozów sztucznych oraz fosforanów paszowych. Szeroko stosuje się go jako surowiec w produktach chemii gospodarczej, przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, a także do wyrobu ochronnych powłok metali i kitów porcelanowych.

Kwas fosforowy w przemyśle otrzymuje się, wykorzystując dwie metody. Pierwszą z nich jest metoda termiczna, która dzieli się na jedno- i dwustopniową. Polega ona na utlenianiu fosforu w obecności nadmiaru powietrza do pięciotlenku fosforu(V), a następnie uwodnieniu P_2O_5 do kwasu fosforowego. Drugą metodą produkcji H_3PO_4 jest metoda mokra, którą ze względu na stopień uwodnienia powstającego w procesie siarczanu wapnia dzieli się na anhydrytową, półwodnianową i dwuwodnianową [1]. Jest to metoda polegająca na działaniu kwasu siarkowego na surowiec fosforowy (apatyt, fosforyt). Podczas produkcji kwasu fosforowego tą metodą otrzymuje się jako produkt odpadowy fosfogips - siarczan wapnia o różnym stopniu uwodnienia i zanieczyszczeń pochodzących z surowca fosforowego, pozostałości surowca, który nie uległ rozkładowi oraz różnych półproduktów rozkładu. Fosfogips jest produktem trudnym do zagospodarowania. Jest stosowany

¹ Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, email: jozef.hoffmann@pwr.wroc.pl

w budownictwie, drogownictwie, do produkcji siarczanu amonowego itp. Znane są również próby zastosowania go, ze względu na zawartość nieodmytego kwasu fosforowego, jako nawozu o małej zawartości fosforu w najbliższej okolicy zakładu produkcyjnego [2].

W wielu procesach przemysłowych wykorzystuje się kwas fosforowy o dużym stężeniu i małej zawartości zanieczyszczeń, jakie zapewnia metoda termiczna, jednakże ze względów technologicznych i ekonomicznych metoda ta została wyparta przez metodę mokrą, w której otrzymuje się tzw. ekstrakcyjny kwas fosforowy o stężeniu ok. 30% mas. P_2O_5 . To stężenie jest często niewystarczające, dlatego też kwas poddaje się dalszej obróbce, polegającej na jego zateżeniu, które prowadzi się za pomocą bezprzeponowego ogrzewania gorącymi gazami spalinowymi w aparatach o konstrukcji podobnej do aparatów Gaillarda lub ogrzewając kwas przeponowo w wyparce Svensona. Proces zateżenia jest kłopotliwy i kosztowny ze względu na zużytą energię i silne właściwości korozyjne kwasu [2].

Przy produkcji fosforanów paszowych duże znacznie, ze względu na zawartość zanieczyszczeń w końcowym produkcie, ma rodzaj użytego kwasu. W zależności od zastosowanego surowca ekstrakcyjny kwas fosforowy charakteryzuje się zmienną ilością zanieczyszczeń, nieporównywalnie większą niż kwas fosforowy wyprodukowany metodą termiczną, który może być bezpośrednio użyty do produkcji soli fosforanowych, przeznaczonych do celów paszowych. Ekstrakcyjny kwas fosforowy, głównie ze względu na zbyt dużą zawartość fluoru, siarczanów oraz arsenu, przed zastosowaniem do produkcji fosforanów paszowych musi zostać oczyszczony.

Metodyka badań

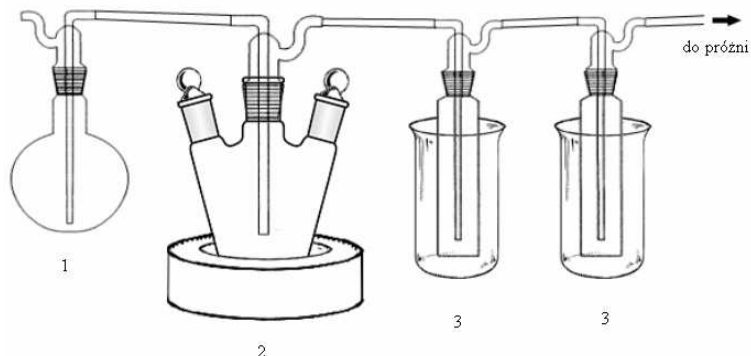
W badaniach jako surowce wykorzystywano przemysłowo otrzymane ekstrakcyjne kwasy fosforowe o następujących stężeniach [% mas.] P_2O_5 : 24,98, 41,63 oraz 49,88.

We wszystkich próbkach oznaczono zawartość fosforu jako pięciotlenku fosforu(V) zgodnie z Polską Normą PN-ISO 3706:2002, następnie oznaczono gęstość kwasów fosforowych za pomocą piknometru Gay-Lussaca. Powyższe dane wykorzystywano do obliczenia odpowiedniej objętości wody, która odparowując pozwoliłaby osiągnąć stężenie 61% mas. P_2O_5 .

Próbkę kwasu fosforowego o objętości 1500 cm³ oraz dodatki (CaO (26,25 g) i SiO₂ (23,72 g), pozwalające na równoczesne usunięcie zanieczyszczeń F⁻, SO₄²⁻ z kwasu fosforowego), ogrzewano w reaktorze trójszajnym, połączonym z dwiema płuczkami. Płuczki zestawiono w układzie szeregowym chłodzonym wodą. Do reaktora podłączono „płuczkę bezpieczeństwa” zapobiegającą wydostaniu się mieszaniny poza układ, jeżeli wystąpi niedrożność przewodów aparatury spowodowana przez osadzanie się krzemionki (rys. 1). Roztwór ogrzewano do momentu uzyskania wcześniej obliczonej objętości mieszaniny. Po ochłodzeniu roztworu produkt przeniesiono do lejów Imhoffa w celu sedimentacji osadu. Tak zateżony i oddzielony od osadu kwas analizowano na zawartość fosforu zgodnie z Polską Normą PN-ISO 3706:2002.

Otrzymany ekstrakcyjny zateżony kwas fosforowy wykorzystywano do wytwarzania fosforanu jednowapniowego. W eksperymentach otrzymywania fosforanów paszowych zbadano wpływ stężenia P_2O_5 w kwasie na zawartość zanieczyszczeń oraz wilgotność produktu. Fosforany paszowe otrzymywano w warunkach laboratoryjnych metodą niskotemperaturową, neutralizując kwas fosforowy tlenkiem oraz węglanem wapnia,

poprzez ucieranie w moździerzu porcelanowym [3, 4]. Oznaczenie siarczanów wykonano zgodnie z Polską Normą PN-93/C-84300.11 Metody badań soli fosforowych - Oznaczenie zawartości siarczanów, natomiast zawartość fluoru badano, wykorzystując jonoselektywną elektrodę firmy ORION.

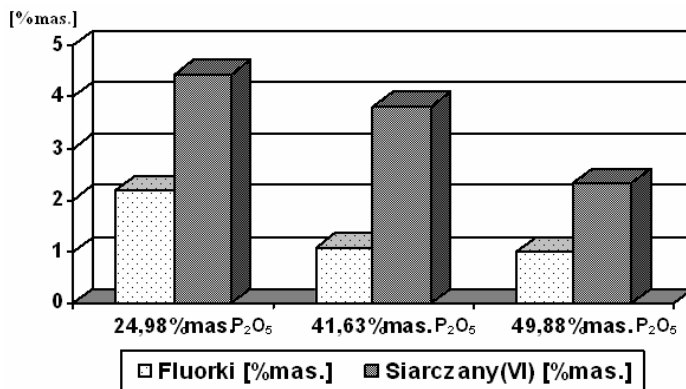


Rys. 1. Schemat aparatury do zatężania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego: 1 - „płuczka bezpieczeństwa” o poj. 1000 cm³, 2 - reaktor trójszyjny o poj. 2000 cm³ wraz z koszem grzejnym, 3 - płuczka o poj. 500 cm³ z płaszczem chłodzącym o poj. 2000 cm³

Fig. 1. Diagram of equipment for the condensation of wet process phosphoric acid: 1 - „safety washer” vol. of 1000 cm³, 2 - three-neck reactor vol. of 2000 cm³ with a basket heater, 3 - washer vol. of 500 cm³ with the cooling jacket vol. of 2000 cm³

Wyniki

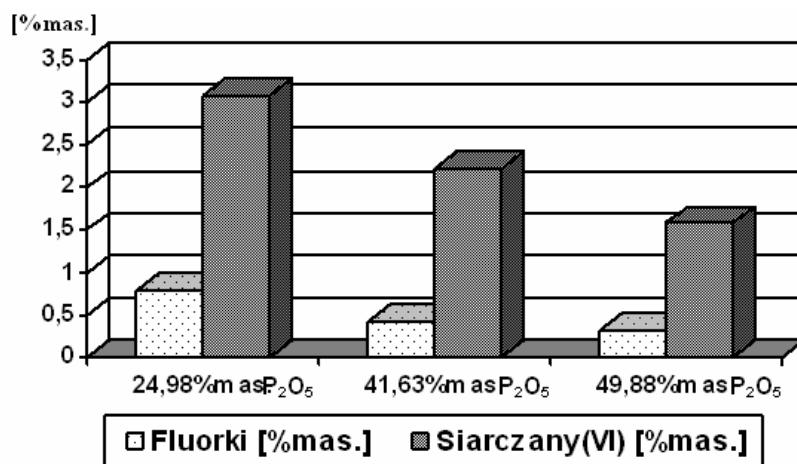
Badane kwasy fosforowe charakteryzowały się bardzo zróżnicowaną zawartością siarczanów(VI) od 2,32 do 4,44% mas. oraz fluorków od 0,993 do 2,18% mas. Największą zawartość zanieczyszczeń stwierdzono w kwasie o stężeniu P₂O₅ równym 24,98% mas. (rys. 2).



Rys. 2. Zestawienie zawartości siarczanów [% mas.] i fluoru [% mas.] w badanych kwasach fosforowych o różnym stężeniu P₂O₅ przed ich zatężaniem

Fig. 2. Summary of the contents of sulfates [mass %] and fluorine [mass %] in analyzed phosphoric acids of different concentrations of P₂O₅ before their condensation

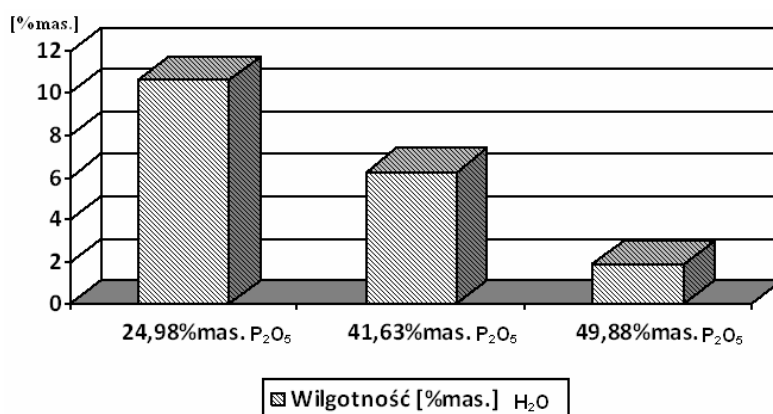
Badania wykazały, że kwasy fosforowe po zatężeniu zawierają znacznie mniej zanieczyszczeń. Zawartość siarczanów(VI) wynosi odpowiednio w zatężonych kwasach od 1,58 do 3,08% mas., natomiast fluorków od 0,318 do 0,78% mas. (rys. 3).



Rys. 3. Zestawienie zawartości siarczanów [% mas.] i fluorków [% mas.] w badanych kwasach fosforowych o różnym stężeniu P_2O_5 po ich zatężeniu

Fig. 3. Summary of the contents of sulfates [mass %] and fluorine [mass %] in analyzed phosphoric acids of different concentrations of P_2O_5 after their condensation

Wzrost stężenia pięciotlenku fosforu(V) w zatężonym kwasie spowodował spadek wilgotności w próbkach fosforanu jednowapniowego otrzymanego z badanych kwasów (rys. 4).



Rys. 4. Zestawienie zawartości wilgotności w próbkach fosforanu jednowapniowego wyprodukowanego z kwasów fosforowych o różnym stężeniu P_2O_5

Fig. 4. Summary of moisture content in samples of monocalcium phosphate produced from phosphoric acids of different concentrations of P_2O_5

Tabela 1

Zestawienie wyników zatężania kwasów fosforowych

Table 1

Summary of the results of phosphoric acid condensation

Zawartość P ₂ O ₅ w kwasie fosforowym		Zawartość zanieczyszczeń w kwasie fosforowym			
		Siarczany		Fluorki	
Jednostka	%mas. P ₂ O ₅	%mas. SO ₄	Stosunek [%] SO ₄ /P ₂ O ₅	%mas. F	Stosunek [%] F/P ₂ O ₅
Przed zatężaniem	24,98	4,44	17,77	2,18	8,73
	41,63	3,82	9,18	1,07	2,57
	49,88	2,32	4,65	0,99	1,98
Po zatężaniu	24,98	3,08	12,33	0,78	3,12
	41,63	2,21	5,31	0,42	1,01
	49,88	1,58	3,17	0,32	0,64
Zmiana zawartości zanieczyszczenia	24,98	30,63	30,63	64,22	64,22
	41,63	42,15	42,15	60,93	60,93
	49,88	31,90	31,90	67,98	67,98

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Zatężanie ekstrakcyjnego kwasu fosforowego z jednoczesnym usuwaniem zanieczyszczeń poprzez zastosowanie tlenków wapnia i krzemu pozwala na zmniejszenie ich ilości.
2. Wraz ze wzrostem stężenia kwasu maleje zawartość siarczanów(VI), co umożliwia wykorzystanie go do produkcji fosforanów paszowych.
3. Zatężanie kwasu powoduje zmniejszenie zawartości wody w próbce fosforanu jednowapniowego, co poprawia jego właściwości mechaniczne i umożliwia dalsze wykorzystanie w produkcji mieszanek paszowych.
4. Badania wykazały, że dodatek tlenku wapnia oraz tlenku krzemu pozwala oczyścić zatężony kwas z fluorków o 60,93÷67,98% oraz z siarczanów od 30,63 do 42,15%.

Literatura

- [1] Kępiński J.: Technologia chemiczna nieorganiczna. PWN, Warszawa 1975.
- [2] Schroeder J.: Technologia związków fosforowych. PWN, Warszawa 1955.
- [3] Hoffmann J., Hoffmann K. i Borowiec M.: Przem. Chem., 2009, **88**(4), 380-384.
- [4] Hoffmann J., Hoffmann K., Borowiec M. i Huculak M.: Polish J. Chem., 2009, **11**(1), 16-19.

STUDY ON THE CONCENTRATION OF WET PROCESS PHOSPHORIC ACID FOR FEED PHOSPHATES RECEIVING REQUIREMENTS

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

Abstract: Phosphoric acid is a very important raw material used in inorganic chemistry, in particular for the production of chemical fertilizers and fodder phosphates. Currently most used method is the production of phosphoric acid by the wet method (dihydrate process). This would involve action on the mineral phosphates with sulfuric acid, result of this process is wet process phosphoric acid and phosphogypsum. Phosphoric acid, which is used for treatment for fertilizers does not require cleaning, and all other uses of this acid, especially to receive the feed phosphates, require the removal of pollutants to a greater or lesser extent. Condensation of wet process

phosphoric acid not only increase the concentration of phosphorus oxide(V), but also disposes the part of the pollutants coming from raw materials used in its production. The study was conducted for obtaining the high concentration of phosphoric acid, which allows it to use in the manufacture of monocalcium phosphate. Condensation of the phosphoric acid reduced the content of fluorine, silicon and sulphur compounds. Studies on the condensation of the wet process phosphoric acid were performed in the laboratory. With the increase in the concentration of phosphorus oxide(V) observed an increase in the foaming solution and the quantity of gas evolved silicon tetrafluoride. The latter condensed phosphoric acid was used in the experiments for obtaining feed phosphate. The research shows that the acid used should be concentrated, the use of lower concentrations of acid, making obtained feed phosphate has received high humidity which makes it difficult to continue to use it in the production of compound feed.

Keywords: concentration, wet process phosphoric acid, feed phosphates

Anetta DRZENIECKA-OSIADACZ¹ i Paweł NETZEL¹

OCENA ROZKŁADU WYSOKOŚCI INWERSJI NAD WROCŁAWIEM NA PODSTAWIE SONDAŻU AKUSTYCZNEGO

ASSESSMENT OF SPATIAL VARIABILITY OF THE INVERSION LAYER DEPTH OVER WROCLAW CITY ON A BASE OF ACOUSTIC SOUNDING

Abstrakt: Sondaż akustyczny z wykorzystaniem SODARów (SODAR - *SOund Detection And Ranging*) dostarcza w sposób ciągły wiarygodnych informacji o stanie warstwy granicznej atmosfery oraz o równowadze termodynamicznej. Monitoring z wykorzystaniem sodaru pozwala na określenie występowania, czasu trwania i zasięgu inwersji termicznych. Jest to kluczowa informacja dla oceny możliwości rozprzestrzeniania zanieczyszczeń powietrza. Od ponad dwudziestu lat w Zakładzie Klimatologii i Ochrony Atmosfery prowadzone są badania dotyczące warstwy granicznej atmosfery, m.in. z wykorzystaniem sondażu akustycznego, oraz jej związku z jakością powietrza. W ramach projektu badawczego „Zróżnicowanie przestrzenne warstwy granicznej atmosfery na przykładzie Wrocławia i Krakowa” przeprowadzono w wybranych typach pogody pomiary z wykorzystaniem monostatycznego pionowego minisodarów dopplerowskiego. Pomiary prowadzone były w układzie patrolowym w dziesięciu punktach na terenie miasta Wrocławia. Głównym ich celem było określanie zasięgu i zmienności przygruntowej inwersji termicznej. Wstępne wyniki pomiarów prowadzonych podczas nocy radiacyjnych wskazują na zróżnicowanie przestrzenne wysokości inwersji przygruntowej nad Wrocławiem sięgające do 80 m przy średnim jej zasięgu wynoszącym 200 m. Wydaje się, że zmiany wysokości zasięgu inwersji związane były z szorstkością terenu, charakterem zabudowy, zorientowaniem punktu pomiarowego w stosunku do centrum miasta. Na zróżnicowanie to mają również wpływ warunki pogodowe, w tym cyrkulacja atmosferyczna. Wzrost prędkości wiatru powyżej 3÷4 m·s⁻¹ oraz rozwój zachmurzenia w piętrach niskim i średnim powoduje zmniejszenie zmienności przestrzennej inwersji przygruntowej.

Słowa kluczowe: atmosferyczna warstwa graniczna, inwersja temperatury, zróżnicowanie przestrzenne, sodar, Wrocław

Wiedza o strukturze termicznej granicznej warstwy atmosfery jest bardzo ważna dla oceny rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń. Zjawiska inwersji termicznej, a co za tym idzie występowanie warstw hamujących, znacznie zmieniają warunki, w jakich odbywa się transport zanieczyszczeń.

Jedną z metod oceny struktury termicznej atmosfery i detekcji występowania oraz zasięgu inwersji termicznych jest sondaż akustyczny. SODAR (*Sound Detection And Ranging*) to akustyczny odpowiednik powszechnie stosowanych radarów. Emituje on impuls akustyczny, a następnie rejestruje rozpraszanie dźwięku na strukturach termicznych w atmosferze. Zarejestrowany obraz umożliwia ocenę występowania zjawisk inwersji termicznej [1-3].

Badania warstwy granicznej atmosfery z wykorzystaniem sodarów cieszą się popularnością od ponad 30 lat. W Zakładzie Klimatologii i Ochrony Atmosfery Uniwersytetu Wrocławskiego pierwszy SODAR zaczął pracować w 1984 roku i od tego czasu nastąpił rozwój badań warstwy granicznej we Wrocławiu [4-6]. Prace wykonane w ramach projektu badawczego „Zróżnicowanie przestrzenne warstwy granicznej

¹ Zakład Klimatologii i Ochrony Atmosfery, Instytut Geografii i Rozwoju Regionalnego, Uniwersytet Wrocławski, ul. Koszuby 6-8, 51-670 Wrocław, tel. 71 372 94 97, fax 71 372 94 98, email: drzanett@meteo.uni.wroc.pl, netzel@meteo.uni.wroc.pl

atmosfery na przykładzie Wrocławia i Krakowa” umożliwiły rozszerzenie metodyki sondażu akustycznego o sondaż prowadzony w sposób mobilny w kilku punktach wybranych miast.

Głównym celem pomiarów prowadzonych w ten sposób było określanie zasięgu i zmienności przygruntowej inwersji termicznej w ujęciu przestrzennym.

Metody pomiarów i dane

Głównym narzędziem do oceny zasięgu i struktury inwersji przygruntowej wykorzystanym w realizowanym projekcie był sodar mobilny. Jest to sodar zamocowany na przyczepie samochodowej umożliwiającej łatwe przewożenie go z miejsca na miejsce. Wykorzystywany do badań instrument to monostatyczny sodar dopplerowski pracujący z częstotliwością 3750 Hz. Parametry sodaru zawiera tabela 1.

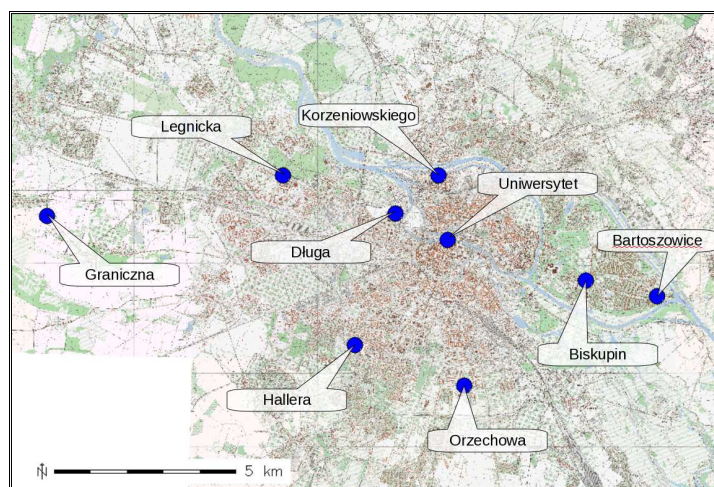
Parametry mobilnego monostatycznego sodaru dopplerowskiego

Tabela 1

Parameters of mobile monostatic doppler sodar

Table 1

Parametr	Wartość	Jednostka
Częstotliwość akustyczna	3750	[Hz]
Moc elektryczna	400	[W]
Zasięg sondażu	350	[m n.p.g.]
Rozdzielczość pionowa	2	[m]
Częstotliwość sondowań	0,5	[Hz]
Masa sodaru z przyczepą	ok. 200	[kg]



Rys. 1. Rozkład przestrzenny punktów pomiarowych we Wrocławiu

Fig. 1. Spatial localisation of sounding places in Wrocław

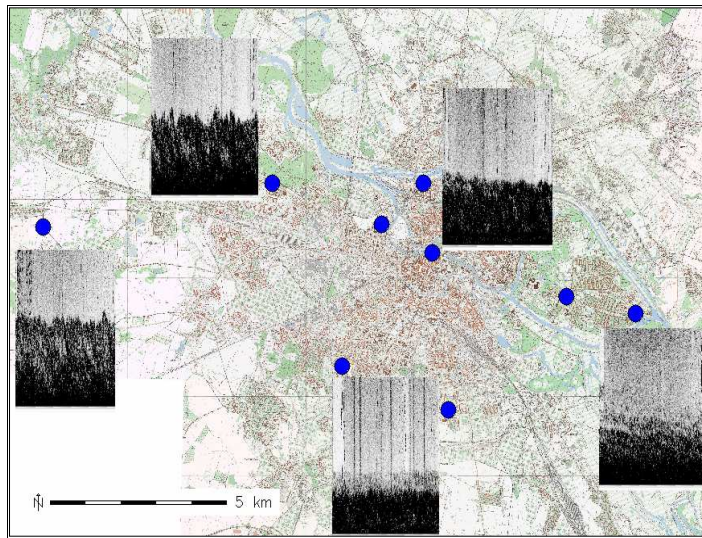
Pomiary prowadzono w systemie patrolowym. Sondowania rozpoczynano co najmniej godzinę po zachodzie słońca po stwierdzeniu ukształtowania się stabilnej inwersji przygruntowej.

Wytypowano 9 punktów rozlokowanych na terenie miasta Wrocławia, charakteryzujących się różnym typem użytkowania terenu i gęstości zabudowy. Lokalizacja wybranych punktów przedstawiona jest na rysunku 1.

W trakcie sesji pomiarowej, w każdym z wybranych punktów, prowadzony był sondaż akustyczny trwający 10 minut. Taki reżim pomiarowy pozwalał, uwzględniając czasy przejazdu z punktu do punktu, na zakończenie całej sesji pomiarowej w czasie ok. 3 godzin.

Pomiary zarówno na stacji bazowej (Obserwatorium Zakładu Klimatologii i Ochrony Atmosfery UW), jak i na pierwszym punkcie pomiarowym (Bartoszewice) wykonywane były dwukrotnie w czasie sesji.

Przykłady rejestrów soderowych uzyskanych w czasie sesji pomiarowej przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Przykłady rejestrów soderowych zebranych w czasie sesji pomiarowej - 3.04.2009

Fig. 2. Examples of registograms collected during session - 3.04.2009

W prezentowanych rejestrach poziom zaczernienia ilustruje siłę sygnału odbitego od struktur termicznych, tym samym uzyskuje się informację o gradiencie temperatury oraz zasięgu i charakterze inwersji.

Otrzymane rejestracje soderowe były analizowane w celu oceny zasięgu inwersji przygruntowej. Analizę prowadzono na podstawie statystyki obrazu, wykorzystując program Octave (program OpenSource zgodny z programem Matlab). Wyniki sprowadzono do jednego momentu w czasie.

Dla otrzymanych wyników obliczano różnice pomiędzy wysokością zarejestrowaną w stacji bazowej (Obserwatorium Zakładu Klimatologii i Ochrony Atmosfery, Biskupin) a wysokościami zarejestrowanymi w pozostałych punktach pomiarów. Ponadto obliczano procentowy stosunek zmiany wysokości.

Przykładowe wyniki dla sesji przeprowadzonej dn. 3 kwietnia 2009 r. zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Pionowy zasięg inwersji przygruntowej - 3.04.2009

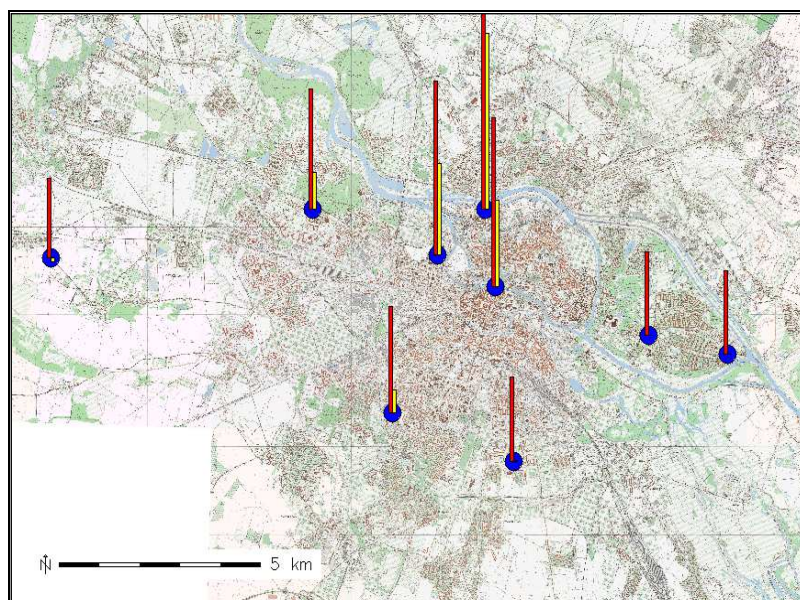
Table 2

Vertical range of temperature inversion - 3.04.2009

Lokalizacja	2009.04.03			
	H [m]	DH [m]	P [%]	DP [%]
Bartoszewice	84,00	0,00	100,00	0,00
Orzechowa	85,02	1,02	101,21	1,02
Hallera	107,52	23,51	127,99	23,51
Graniczna	80,44	0,00	95,76	0,00
Legnicka	120,43	36,43	143,37	36,43
Długa	175,45	91,45	208,87	91,45
Korzeniowskiego	261,27	177,27	311,04	177,27
Uniwersytet	170,21	86,21	202,63	86,21
Bartoszewice	84,00	0,00	100,00	0,00

H - wysokość, DH - różnica wysokości, DP - procentowa różnica wysokości

Wyniki otrzymane w ten sposób zlokalizowano na mapie i przedstawiono w postaci kartogramu - rysunek 3.



Rys. 3. Przestrzenny rozkład zasięgu pionowego inwersji [m] - 3.04.2009

Fig. 3. Spatial distribution of temperature inversion vertical range [m] - 3.04.2009

Podsumowanie

Wykorzystanie sodaru mobilnego pozwala na określenie rozkładu przestrzennego inwersji temperatury. Sesje powtórzono kilkakrotnie w różnych porach roku, starając się utrzymać rytm comiesięczny. Mobilny sondaż akustyczny prowadzony jest w warunkach pogody antycyklonalnej, charakteryzujących się niewielką prędkością wiatru

i zachmurzeniem, co pozwala na określenie wpływu użytkowania terenu na rozwój warstwy o równowadze stałej. W 2009 roku trudno było zachować taki rytm ze względu na dynamikę zmian pogody w okresie letnim.

Rejestracje sodarowe uzupełniane są o ciągłą rejestrację temperatury powietrza na 2 m n.p.g. na trasie przejazdu sodaru w systemie patrolowym. Ponadto w warunkach umożliwiających wloty balonowe przeprowadzane są jednocześnie pomiary pionowego profilu temperatury i wiatru balonem meteorologicznym na uwięzi.

Tak zorganizowane sesje pomiarowe pozwalają w sposób szczegółowy określić strukturę warstwy granicznej. Otrzymane wyniki wskazują na dominującą rolę lokalnego pokrycia i ukształtowania terenu. Kolejnym czynnikiem wpływającym na zróżnicowanie inwersji na obszarze miasta jest kierunek i prędkość wiatru.

Rezultatem końcowym prowadzonych badań ma być ciągły, przestrzenny model wysokości inwersji przygruntowej nad miastem.

Literatura

- [1] Netzel P., Stano S. i Zarębski M.: *Monostacyjny pionowy sodar dopplerowski VDS*. Wiad. IMGW, 1995, **18**(3-4), 119-125.
- [2] Walczewski J.: *Development of SODAR and acoustic soundings of the atmosphere in Poland*. Z. Meteorol., 1989, **B39**(3), 129-141.
- [3] Walczewski J.: *20 lat polskiego sonaru*. Wiad. IMGW, 1999, **22**, 5-19.
- [4] Pyka J.L.: *Pierwsze wyniki badań meteorologicznych przy pomocy sodaru we Wrocławiu*. Przegł. Geofiz., A, 1988, **6**, 157-166.
- [5] Pyka J.L.: *Warunki termiczne warstwy granicznej we Wrocławiu w świetle pomiarów sodarowych*. Acta Univ. Wratislaviensis, Prace I.G., ser. A, 1991, **5**, 275-287
- [6] Pyka J.L., Piasecki J., Ropuszyński P. i Pflitsch A.: *Pionowa struktura termiczna i prędkość pionowa powietrza warstwy granicznej w warunkach miejskich w świetle rejestracji sodarowych*. Dokum. Geogr. IGiPZ PAN, 2001, **23**, 101-118.

ASSESSMENT OF SPATIAL VARIABILITY OF THE INVERSION LAYER DEPTH OVER WROCLAW CITY ON A BASE OF ACOUSTIC SOUNDING

Department of Climate and Atmosphere Protection, Wrocław University

Abstract: Acoustic sounding using SODAR system (SODAR - *Sound Detection And Ranging*) provide a unique opportunity to get the continuous and reliable information about structure of the Atmospheric Boundary Layer and about thermodynamic state of the lower part of the atmosphere. The Sodar monitoring enables to estimate of occurrence, duration and range of temperature inversion. This type of information has key meaning for estimating the ability of the atmosphere to disperse the pollution. The researches concerning on state of the atmospheric boundary layer have been conducted in Department of Climate and Atmosphere Protection, Wrocław University for over 20 years. Within Research Project "The spatial variability of the Atmospheric Boundary Layer over Wrocław and Krakow" were conducted the measurements involving monostatic Doppler minisodar. The measurement carried out during the weather characterized by low wind and low cloud cover. The data about inversion depth was gather during mobile measurements in 10 points located in different land-use areas. The main aim of these measurements was to determinate the depth of the ground based thermal inversion and its spatial variations. The preliminary results of acoustic sounding indicated the difference up to 80 m, whilst the average range of inversion was about 200 m. It seems, that roughness of surface, character of the built-up area and distance and direction in relation to center of city had the main meaning. Beyond the local factors, the weather conditions were very important, eg circulation. Increase of wind speed above the 3-4 m·s⁻¹ and developing the low and middle layer cloud caused decrease in spatial variation of the inversion depth.

Keywords: atmospheric boundary layer, inversion, spatial variability, sodar, Wrocław

Barbara HERMAN¹, Robert BICZAK¹, Piotr RYCHTER¹ i Marek KOWALCZUK^{1,2}

DEGRADACJA WYBRANYCH SYNTETYCZNYCH POLIESTRÓW W WARUNKACH KOMPOSTOWANIA PRZEMYSŁOWEGO: WPŁYW NA WŁAŚCIWOŚCI KOMPOSTU I FITOTOKSYCZNOŚĆ

DEGRADATION OF SELECTED SYNTHETIC POLYESTERS IN THE INDUSTRIAL COMPOST HEAP: EFFECT ON COMPOST PROPERTIES AND PHYTOTOXICITY

Abstrakt: W warunkach kompostowania przemysłowego poddano degradacji wybrane syntetyczne poliestry: poliester alifatyczny - poli(L-laktyd)(PLLA) oraz alifatyczno-aromatyczny kopoliester: kwas tereftalowy/kwas adypinowy/1,4-butanodiol - produkt handlowy o nazwie Ecoflex[®]. Po dwóch tygodniach degradacji materiałów polimerowych dokonano analizy kompostów. Nie stwierdzono znacznych różnic właściwości fizykochemicznych (pH, gęstość objętościowa, sucha masa, substancje organiczne, konduktancja) kompostów, w których ulegały degradacji badane materiały polimerowe w porównaniu do kompostów kontrolnych. Dla badanych próbek kompostu w warunkach laboratoryjnych przeprowadzono test wzrostu roślin na jęczmieniu jarym (*Hordeum vulgare*), rzodkiewce (*Raphanus sativus* L. subvar. *radicula* Pers) oraz rzeżusze ogrodowej (*Lepidium sativum* L.). Na podstawie testu fitotoksyczności nie stwierdzono niekorzystnego wpływu kompostów, w których degradowały poliestry na wzrost i rozwój roślin.

Słowa kluczowe: poliestry syntetyczne, biodegradacja, kompost przemysłowy, ekotoksyczność

W ostatnich latach na świecie ogromnie wzrasta produkcja i zastosowanie tworzyw sztucznych [1, 2], aktualnie ich globalne zużycie wynosi przeszło 200 mln ton i rośnie rocznie około 5% [2]. Dynamiczny wzrost produkcji tworzyw sztucznych jest ściśle związany z ich powszechnym, wielokierunkowym stosowaniem, które w dużym stopniu wiąże się z ich trwałością - dobrą odpornością na działanie czynników środowiskowych. Niestety, wzrost produkcji tworzyw sztucznych powoduje jednocześnie wzrost ilości odpadów, przy czym większość odpadów syntetycznych niedegradowalnych polimerów trafia na składowiska [3-5]. Szacuje się, że na składowiska trafia 40% całkowitej produkcji materiałów polimerowych [6], co powoduje znaczny udział tworzyw sztucznych w ogólnej ilości komunalnych odpadów stałych, szacowany na poziomie około 20÷30% ich całkowitej objętości [7].

Odpady z tworzyw sztucznych uznawane są jako jedne z najbardziej kłopotliwych kategorii odpadów [7], stanowiących duże zagrożenie dla środowiska naturalnego [5, 8]. Trwałość tworzyw sztucznych, cecha korzystna z punktu widzenia wytwarzania i użytkowania, staje się ich wadą po wykorzystaniu. Tradycyjne tworzywa sztuczne są najczęściej niedegradowalne i przez wiele lat zalegają na składowiskach [3-8]. Rozwiązaniem tego problemu może być zastąpienie powszechnie stosowanych, prawie niedegradowalnych tworzyw sztucznych polimerami biodegradowalnymi [6-11]. Termin biodegradowalny jest stosowany do opisanie tych materiałów, które są degradowane

¹ Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, email: r.biczak@ajd.czyst.pl, b.herman@ajd.czyst.pl, p.rychter@ajd.czyst.pl

² Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, ul. Marii Curie-Skłodowskiej 34, 41-800 Zabrze, email: cchpmk@bachus.ck.gliwice.pl

w wyniku działania enzymów wytwarzanych przez mikroorganizmy (bakterie, grzyby). Biodegradacja może przebiegać w warunkach tlenowych i beztlenowych. [1, 12-14]. Jedną z metod utylizacji odpadów z biodegradowalnych materiałów polimerowych jest kompostowanie [3, 4, 10, 13-17]. W procesie kompostowania, który jest procesem mikrobiologicznym zachodzącym w warunkach tlenowych, końcowymi produktami rozkładu materiału biodegradowalnego są: H_2O , CO_2 i biomasa [3, 4, 14, 17]. Do polimerów biodegradowalnych zaliczane są zarówno polimery naturalne pochodzenia roślinnego i zwierzęcego (polisacharydy, białka), polimery wytwarzane przez mikroorganizmy (poli(3-hydroksymaślan), polimery, których monomery są pochodzenia naturalnego (poli(kwas mlekowy), jak i polimery syntetyczne (poli(alkohol winylowy), poli(kwas glikolowy), polikaprolakton [12, 18-21].

Wśród odpadów tworzyw sztucznych znaczną część (około 40%) stanowią odpady opakowaniowe [5]. W Unii Europejskiej problematyka gospodarki opakowaniami i odpadami opakowaniowymi została uregulowana w Dyrektywie 94/62/EC, w której to kompostowanie uwzględnia się jako metodę recyklingu organicznego opakowań użytkowych. Odpady opakowaniowe przetwarzane w celu otrzymania kompostu powinny być biodegradowalne [4, 11, 14, 16, 20]. Z Dyrektywą 94/62/EC zharmonizowana jest norma EN 13432:2000 (PN-EN 13432:2002), która określa wymagania dotyczące opakowań przydatnych do odzysku przez kompostowanie i biodegradację [22]. Zgodnie z tą normą opakowania i materiały opakowaniowe mogą być przydatne do odzysku organicznego, jeżeli ulegają biodegradacji i rozdrobieniu podczas obróbki biologicznej bez negatywnego wpływu na ten proces oraz jeżeli nie wykazują negatywnego wpływu na jakość uzyskanego kompostu [2, 11, 14, 16, 22, 23]. W celu oceny ekotoksyczności norma nakazuje wykonanie testu wzrostu roślin na próbkach badanego kompostu w odniesieniu do kompostu wzorcowego, używając co najmniej dwóch gatunków roślin wyższych [14, 22, 24]. Wśród wielu dostępnych na rynku polimerowych materiałów kompostowalnych, przydatnych do produkcji opakowań, znajdują się syntetyczne poliestry, w tym polilaktydy i Ecoflex[®] [1, 12, 15, 23, 25].

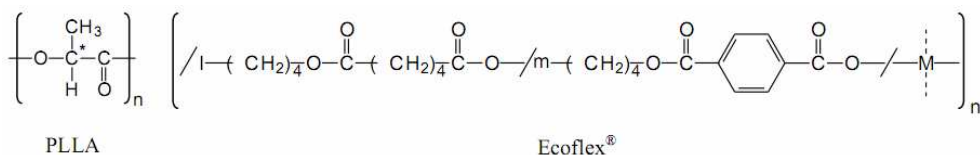
Celem niniejszej pracy była ocena wpływu degradacji w warunkach kompostowania przemysłowego wybranych dwóch poliestrów syntetycznych - poli(L-laktydu) i Ecofleksu[®] - na jakość kompostu, a w szczególności ocena eko(fito)toksyczności uzyskanego kompostu.

Metodyka badań

W przeprowadzonym eksperymencie badano wpływ degradacji poliestru alifatycznego poli(L-laktydu) (PLLA) - produkt firmy Galactic oraz kopoliestru alifatyczno-aromatycznego: kwas tereftalowy/kwas adypinowy/1,4-butanodiol - produkt handlowy „Ecoflex[®]” firmy BASF (rys. 1) na jakość kompostu.

Badane materiały polimerowe poddano degradacji w kompoście przemysłowym na terenie Stacji Segregacji Surowców Wtórnych i Kompostowni Odpadów Organicznych w Zabrze. Próbki badanych poliestrów w postaci żyłek (o średnicy około 1 mm i długości około 10 cm) zostały umieszczone w specjalnie zaprojektowanych koszach wykonanych ze stali nierdzewnej (o wymiarach 68×20×21 cm), w wydzielonym fragmencie przyzmy kompostowej, na głębokości jednego metra [15]. Po dwóch tygodniach inkubowania badanych materiałów polimerowych w przyzmy kompostowej pobrano do analizy próbki

kompostów z klatek (PLLA - kompost A i Ecoflex[®] - kompost B) oraz próbki kompostów kontrolnych (czystych), w których nie degradowały polimery (odpowiednio kompost A0 i kompost B0).



Rys. 1. Struktura chemiczna poli(L-laktydu) (PLLA) [26] i kopoliestru alifatyczno-aromatycznego Ecoflex[®] [25]
 Fig. 1. Chemical structure of poly(L-lactide acid) (PLLA) [26] and of the aliphatic-aromatic copolyester Ecoflex[®] [25]

Oceny jakości kompostu dokonano na podstawie analizy wybranych właściwości fizykochemicznych kompostów oraz poprzez określenie efektu ekotoksycznego dla roślin wyższych zgodnie z normą PN-EN 13432 [22]. Zawartość substancji organicznej (całkowita ilość składników kompostu, które w temp. 500±10°C przechodzą w stan lotny), oraz pH oznaczono zgodnie z normą PN-Z-15011-3:2001 [27], zawartość suchej masy według normy PN-EN 13040:2002 [28], gęstość objętościową próbki wilgotnej według Mohee i Mudhoo [29], a konduktancję jako wskaźnik zawartości elektrolitów rozpuszczalnych w wodzie (wyciąg w stosunku objętościowym 1:5) zgodnie z normą PN-EN 13038:2002 [30]. Badanie ekotoksyczności przeprowadzono na trzech roślinach: jęczmień jary (*Hordeum vulgare*), rzodkiewka (*Raphanus sativus* L. subvar. *radicula* Pers) oraz rzeżucha ogrodowa (*Lepidium sativum* L.). Zgodnie z normą PN-EN 13432 [22], przygotowano mieszaniny podłoża z 25 i 50% udziałem objętościowym kompostów, w których degradowały materiały polimerowe i kompostów kontrolnych. Oznaczono wschody roślin, plon świeżej masy oraz suchą masę roślin, a także określono wizualnie zmiany, takie jak: zahamowanie wzrostu, chloroza, nekroza.

Omówienie wyników badań

W przeprowadzonym eksperymencie nie odnotowano znacznego wpływu biodegradacji badanych polimerów: poliestru alifatycznego - poli(L-laktydu) (PLLA) oraz alifatyczno-aromatycznego kopoliestru - Ecoflex[®] na jakość kompostu.

Tabela 1

Zmiany właściwości kompostów (średnia ± SD) po degradacji PLLA (kompost A) i Ecofleksu[®] (kompost B) w odniesieniu do kompostów kontrolnych (A0 i B0)

Table 1

Changes of the compost properties (mean ± SD) after degradation of PLLA (compost A) and Ecoflex[®] (compost B) as compared with control compost (A0 and B0)

Próbka kompostu	Gęstość objętościowa [kg/m ³]	Substancje organiczne [% s.m.]	Sucha masa [%]	pH	Przewodność EC [μS/cm]
Kompost A0	405 ± 27	39,71 ± 1,27	70,69 ± 4,25	7,55 ± 0,19	723 ± 30
Kompost A	381 ± 21	37,96 ± 1,66	75,09 ± 1,39	7,77 ± 0,13	703 ± 19
Kompost B0	534 ± 22	34,09 ± 1,95	55,41 ± 1,66	7,58 ± 0,08	1043 ± 42
Kompost B	529 ± 18	30,77 ± 1,72	56,18 ± 0,39	7,65 ± 0,02	980 ± 35

SD - odchylenie standardowe/standard deviation

Zmiany wybranych właściwości fizykochemicznych kompostów, w których inkubowano badane polimery, przedstawia tabela 1.

Degradacja poli(L-laktydu) i Ecofleksu[®] w niewielkim stopniu wpłynęła na badane właściwości fizyczne i chemiczne kompostu. Gęstość objętościowa, sucha masa, poziom substancji organicznych, pH oraz przewodność kompostów, w których degradowały polimery, były zbliżone w odniesieniu do tych parametrów kompostów kontrolnych (tab. 1).

Ocenę fitotoksyczności kompostów określono, porównując wschody i plon świeżej masy roślin rosnących na podłożach (z 25% i 50% udziałem objętościowym kompostów), w których degradowały badane polimery ze wschodami i plonem świeżej masy roślin rosnących na podłożach z kompostami kontrolnymi. Wyniki efektów ekotoksycznych dla jęczmienia jarego, rzodkiewki i rzeżuchy ogrodowej przedstawia tabela 2. Na podstawie normy EN 13432 [22] uznaje się, że badany kompost nie wykazuje ekotoksyczności, jeżeli wskaźnik wykiełkowanych nasion oraz wzrost masy roślinnej nie jest niższy niż 90% w stosunku do roślin rosnących na podłożach z udziałem kompostu kontrolnego. Wyniki uzyskane w tym zakresie (tab. 2) jednoznacznie dowodzą braku fitotoksyczności kompostów, w których degradowały badane materiały polimerowe PLLA i Ecoflex[®]. Nie odnotowano także znacznych różnic w poziomie suchej masy roślin. W przeprowadzonym eksperymencie nie zaobserwowano widocznych różnic w wyglądzie roślin, nie stwierdzono zahamowania wzrostu oraz zmian chloro- i nekrotycznych roślin, które rosły na podłożach z udziałem kompostów wyprodukowanych z użyciem materiałów polimerowych w porównaniu z obiektami kontrolnymi (rys. 2).

Uzyskane wyniki dotyczącymi poli(L-laktydu) pokrywają się z doniesieniami literaturowymi, pokazującymi, że PLLA nie wykazuje niekorzystnego wpływu na proces kompostowania i jakość kompostu [31] oraz że produkty degradacji inkubowanego w glebie PLLA nie mają wpływu na wzrost i rozwój roślin wyższych [15, 32]. Wyniki uzyskane w przeprowadzonym eksperymencie wykazały także brak niekorzystnego wpływu degradacji kopoliestru Ecoflex[®] na właściwości kompostu oraz jego ekotoksyczność. Doniesienia literaturowe [10, 25] oparte na testach ekotoksyczności, wykonanych z zastosowaniem *Daphnia magna*, wskazują jedynie na nieistotny efekt toksyczny spowodowany produktami pośrednimi degradacji Ecofleksu[®].

Tabela 2

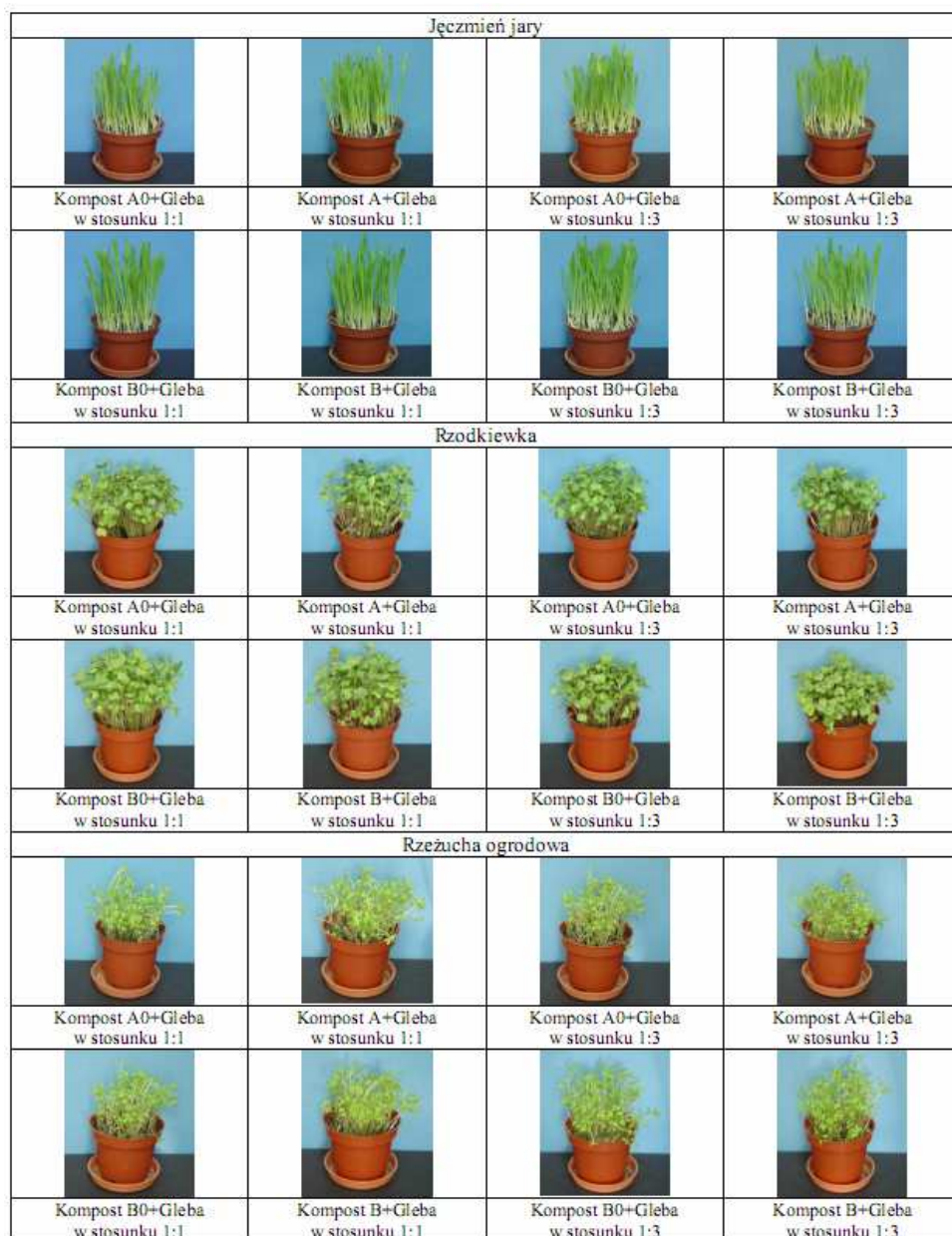
Zmiany wybranych parametrów w teście fitotoksyczności kompostów (średnia \pm SD) po degradacji PLLA (kompost A) i Ecofleksu[®] (kompost B) w odniesieniu do kompostów kontrolnych (A0 i B0)

Table 2

Changes of selected parameters in phytotoxicity test of the compost (mean \pm SD) after degradation of PLLA (compost A) and of Ecoflex[®] (compost B) as compared with control compost (A0 and B0)

Test fitotoksyczności	Liczba nasion wysianych	Liczba nasion wykiełkowanych (wschody)	Wschody w stosunku do kontroli	Plon świeżej masy [g/wazon]	Plon s.m. w stosunku do kontroli	Sucha masa roślin [% s.m.]
Jęczmień jary						
Kompost A0+Gleba w stosunku 1:1	100	85 \pm 5	100%	5,21 \pm 0,12	100%	7,65 \pm 0,19
Kompost A+Gleba w stosunku 1:1	100	89 \pm 4	105%	5,54 \pm 0,29	106%	7,42 \pm 0,10

Kompost A0+Gleba w stosunku 1:3	100	86 ± 5	100%	6,47 ± 0,18	100%	7,53 ± 0,16
Kompost A+Gleba w stosunku 1:3	100	88 ± 4	102%	6,36 ± 0,20	98%	7,42 ± 0,41
Kompost B0+Gleba w stosunku 1:1	100	91 ± 5	100%	6,57 ± 0,28	100%	8,12 ± 0,12
Kompost B+Gleba w stosunku 1:1	100	94 ± 4	103%	6,43 ± 0,40	98%	7,98 ± 0,03
Kompost B0+Gleba w stosunku 1:3	100	90 ± 4	100%	6,66 ± 0,30	100%	7,75 ± 0,02
Kompost B+Gleba w stosunku 1:3	100	91 ± 3	101%	6,57 ± 0,24	99%	7,91 ± 0,14
Rzodkiewka						
Kompost A0+Gleba w stosunku 1:1	150	140 ± 4	100%	11,54 ± 0,79	100%	6,81 ± 0,44
Kompost A+Gleba w stosunku 1:1	150	139 ± 4	99%	11,00 ± 0,39	95%	8,15 ± 0,51
Kompost A0+Gleba w stosunku 1:3	150	135 ± 4	100%	10,13 ± 0,45	100%	6,77 ± 0,32
Kompost A+Gleba w stosunku 1:3	150	140 ± 4	104%	10,45 ± 0,32	103%	8,09 ± 0,07
Kompost B0+Gleba w stosunku 1:1	150	146 ± 3	100%	12,62 ± 0,60	100%	7,57 ± 0,48
Kompost B+Gleba w stosunku 1:1	150	145 ± 3	99%	12,40 ± 0,46	98%	6,51 ± 0,61
Kompost B0+Gleba w stosunku 1:3	150	142 ± 7	100%	10,85 ± 0,27	100%	7,35 ± 0,33
Kompost B+Gleba w stosunku 1:3	150	143 ± 5	101%	12,14 ± 0,35	112%	7,32 ± 0,27
Rzezucha ogrodowa						
Kompost A0+Gleba w stosunku 1:1	250	173 ± 7	100%	5,03 ± 0,09	100%	4,94 ± 0,78
Kompost A+Gleba w stosunku 1:1	250	181 ± 7	105%	5,57 ± 0,27	111%	5,06 ± 0,41
Kompost A0+Gleba w stosunku 1:3	250	170 ± 6	100%	4,99 ± 0,27	100%	5,33 ± 0,25
Kompost A+Gleba w stosunku 1:3	250	175 ± 12	103%	5,12 ± 0,22	103%	5,26 ± 0,20
Kompost B0+Gleba w stosunku 1:1	250	170 ± 8	100%	4,97 ± 0,59	100%	6,01 ± 0,62
Kompost B+Gleba w stosunku 1:1	250	175 ± 10	103%	5,15 ± 0,24	104%	5,17 ± 0,42
Kompost B0+Gleba w stosunku 1:3	250	180 ± 9	100%	5,41 ± 0,27	100%	5,46 ± 0,24
Kompost B+Gleba w stosunku 1:3	250	174 ± 7	97%	5,08 ± 0,10	94%	5,49 ± 0,55



Rys. 2. Fotografie cyfrowe siewek jęczmienia jarego, rzodkiewki i rzeżuchy ogrodowej testu wzrostu roślin: po degradacji PLLA (kompost A) i Ecoflexu® (kompost B) w odniesieniu do kompostów kontrolnych (A0 i B0)

Fig. 2. Digital photographs of spring barley, radish and cress seedlings in plant growth test for compost after degradation of PLLA (compost A) and of Ecoflex® (compost B) as compared with control compost (A0 and B0)

Podsumowanie

Degradacja w warunkach kompostowania przemysłowego zarówno poliestru alifatycznego - poli(L-laktydu), jak i alifatyczno-aromatycznego kopoliestru - Ecofleksu[®] nie miała wpływu na badane właściwości fizykochemiczne kompostu. Na podstawie testu fitotoksyczności nie stwierdzono jakiegokolwiek niekorzystnego wpływu kompostów uzyskanych z udziałem PLLA i Ecofleksu[®] na wzrost i rozwój badanych roślin.

Literatura

- [1] Avella M., De Vlieger J.J., Errico M.E., Fischer S., Vacca P. i Volpe M.G.: *Food Chem.*, 2005, **93**, 467-474.
- [2] Siracusa V., Rocculi P., Romani S. i Rosa M.D.: *Trends in Food Sci.&Technol.*, 2008, **19**, 634-643.
- [3] Lau A.K., Cheuk W.W. i Lo K.V.: *J. Environ. Manage.*, 2009, **90**, 668-671.
- [4] Mikołajska A., Rajkiewicz M. i Świerż-Motysia B.: *Elastomery*, 2007, **11**(1), 3-9.
- [5] Łuksa A., Olędzka E. i Sobczak M.: *Elastomery*, 2005, **9**(5), 30-36.
- [6] Tan F.T., Cooper D.G., Marić M. i Nicell J.A.: *Polym. Degrad. Stab.*, 2008, **93**, 1479-1485.
- [7] Ishigaki T., Sugano W., Nakanishi A., Tateda M., Ike M. i Fujita M.: *Chemosphere*, 2004, **54**, 225-233.
- [8] Shah A.A., Hasan F., Hameed A. i Ahmed S.: *Biotechnol. Adv.*, 2008, **26**, 246-265.
- [9] Yang H.S., Yoon J.S. i Kim M.N.: *Polym. Degrad. Stab.*, 2005, **87**, 131-135.
- [10] Müller R.J., Kleeberg I. i Deckwer W.D.: *J. Biotechnol.*, 2001, **86**, 87-95.
- [11] Avella M., Bonadies E., Martuscelli E. i Rimedio R.: *Polym. Test.*, 2001, **20**, 517-521.
- [12] Avérous L.: *J. Macromol. Sci.*, 2004, **C44**(3), 231-274.
- [13] Iovino R., Zullo R., Rao M.A., Cassar L. i Gianfreda L.: *Polym. Degrad. Stab.*, 2008, **93**, 147-157.
- [14] Żakowska H.: *Recykling odpadów opakowaniowych*. COBRO, Warszawa 2005.
- [15] Adamus G., Dacko P., Musioł M., Sikorska W., Sobota M., Biczak R., Herman B., Rychter P., Krasowska K., Rutkowska M. i Kowalczyk M.: *Polimery*, 2006, **51**(7-8), 539-546.
- [16] Ren X.: *J. Clean. Product.*, 2003, **11**, 27-40.
- [17] Davis G. i Song J.H.: *Ind. Crops Prod.*, 2006, **23**, 147-161.
- [18] Kaczmarek H. i Bajer K.: *Polimery*, 2008, **53**(9), 631-638.
- [19] Krzan A., Hemjinda S., Miertus S., Corti A. i Chiellini E.: *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, **91**, 2819-2833.
- [20] Davis G.: *Materials Character.*, 2003, **51**, 147-157.
- [21] Rychter P., Biczak R., Herman B., Smyła A., Kurcok P., Adamus G. i Kowalczyk M.: *Biomacromolecules*, 2006, **7**(11), 3125-3131.
- [22] EN 13432:2000: *Packaging. Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation. Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging.* (PN-EN 13432:2002: *Opakowania. Wymagania dotyczące opakowań przydatnych do odzysku przez kompostowanie i biodegradację. Program badań i kryteria oceny do ostatecznej akceptacji opakowań*).
- [23] Kale G., Auras R., Singh P.S. i Narayan R.: *Polym. Test.*, 2007, **26**, 1049-1061.
- [24] Degli-Innocenti F., Bellia G., Tosin M., Kapanen A. i Itävaara M.: *Polym. Degrad. Stab.*, 2001, **73**, 101-106.
- [25] Witt U., Einig T., Yamamoto M., Kleeberg I., Deckwer W.D. i Müller R.J.: *Chemosphere*, 2001, **44**, 289-299.
- [26] Johnson C.M., Sugiharto A.B. i Roke S.: *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **449**, 191-195.
- [27] PN-Z-15011-3:2001: *Kompost z odpadów komunalnych. Oznaczenie: pH, zawartości substancji organicznej, węgla organicznego, azotu, fosforu i potasu.*
- [28] PN-EN 13040:2002: *Środki poprawiające glebę i podłoża uprawowe. Przygotowanie próbki do analiz chemicznych i fizycznych, oznaczenie zawartości suchej masy, wilgotności oraz gęstości objętościowej próbki laboratoryjnie zagęszczonej.*
- [29] Mohee R. i Mudhoo A.: *Powder Technol.*, 2005, **155**, 92-99.
- [30] PN-EN 13038:2002: *Środki poprawiające glebę i podłoża uprawowe. Oznaczenie przewodności elektrycznej właściwej.*
- [31] Itävaara M., Karjomaa S. i Selin J.F.: *Chemosphere*, 2002, **46**, 879-885.
- [32] Kim M.N., Shin J.H. i Im S.S.: *J. Polym. Environ.*, 2003, **11**(3), 101-105.

DEGRADATION OF SELECTED SYNTHETIC POLYESTERS IN THE INDUSTRIAL COMPOST HEAP: EFFECT ON COMPOST PROPERTIES AND PHYTOTOXICITY

Institute of Chemistry, Environmental Protection and Biotechnology, Jan Dlugosz University
Centre of Polymer and Carbon Materials, Polish Academy of Sciences

Abstract: The degradation process of selected synthetic polyester: aliphatic polyester poly(L-lactide) PLLA and aliphatic-aromatic copolyester terephthalic acid/1,4-butanediol/adipic acid under the trade mark Ecoflex® in industrial compost heap has been performed. The basic parameters of compost after 14 days degradation of polymers have been evaluated. It can be concluded that there is almost no polymeric sample effect on the measured compost parameters (pH, bulk density, conductivity and content of dry mass and organic matter) as compared with control medium. Plant growth test for compost after degradation of polyesters using barley (*Hordeum Vulgare*), as well as common radish (*Raphanus sativus* L. subvar. *Radicula* Pers.) and cress (*Lepidium sativum* L.) in laboratory conditions was performed. On the basis of the results of phytotoxicity test, no harmful effect of post-degradation compost, on the selected plants growth has been noticed.

Keywords: synthetic polyesters, biodegradation, industrial compost heap, ecotoxicity

Hanna JAWORSKA¹, Halina DĄBKOWSKA-NASKRĘT¹ i Katarzyna SAWILSKA²

WPLYW PYŁÓW CEMENTOWYCH NA NIEKTÓRE WŁAŚCIWOŚCI GLEB ORAZ STAN DRZEWOSTANÓW SOSNOWYCH W OTOCZENIU ZAKŁADÓW CEMENTOWO-WAPIENNICZYCH „LAFARGE” W BIELAWACH

INFLUENCE OF CEMENT DUST ON SOME PROPERTIES OF SOILS AND THE CONDITION OF PINE FOREST STANDS IN THE SURROUNDINGS OF “LAFARGE-CEMENT” POLAND IN BIELAWY

Abstrakt: Celem podjętych badań była ocena wpływu pyłów cementowo-wapienniczych na niektóre właściwości gleb oraz na stan drzewostanów sosnowych w otoczeniu Zakładów Cementowo-Wapienniczych „Lafarge” w Bielawach. Badania przeprowadzono na próbkach pochodzących z dwóch profili gleb uprawnych: gleba bielcowa właściwa (P1), zlokalizowana na skraju lasu sosnowego, i gleba płowa typowa (P2) - oddalona o 200 m od lasu mieszanego, leżąca w pobliżu emitora. Materiał roślinny stanowiły igły z drzewostanów sosnowych położonych w sąsiedztwie pól uprawnych, z których pochodziły próbki glebowe. W próbkach glebowych oznaczono uziarnienie, odczyn, C-organiczny, kationową pojemność sorpcyjną oraz zawartość CaCO₃. Ocenę materiału roślinnego (po segregacji wg wieku igieł) przeprowadzono za pomocą programu komputerowego Digishape (Cortex Nova 2005). Analizowane gleby charakteryzują się uziarnieniem odpowiadającym piaskom słabo gliniastym (P1) i piaskom gliniastym (P2). Badane gleby mają odczyn lekko kwaśny (pH_{KCl} 5,6÷6,5). Poziomy powierzchniowe charakteryzują się wyraźnie większymi wartościami pH, co wynika ze wzbogacenia tych poziomów w CaCO₃. Zawartość próchnicy w poziomach Ap była typowa dla gleb badanego regionu i wynosiła 1,14 g·kg⁻¹ (P1) i 0,78 g·kg⁻¹ (P2). Z analizy biometrycznej igieł sosnowych wynika, że ich powierzchnia oraz długość maleją z biegiem lat, natomiast szerokość rośnie. Materiał roślinny pochodzący z drzew rosnących bliżej emitora charakteryzuje się znacznie mniejszą powierzchnią asymilacyjną. Igły sosnowe były w tym przypadku krótsze i węższe.

Słowa kluczowe: pył cementowy, gleba, sosna pospolita (*Pinus sylvestris* L.)

Przemysł cementowo-wapienniczy emituje do atmosfery duże ilości pyłów, które nie są zaliczane do substancji toksycznych, ale naruszają one stan biologiczny środowiska. Jest to głównie emisja zanieczyszczeń o charakterze alkalicznym, która wpływa na zmiany obejmujące całe ekosystemy. Narusza właściwości chemiczne gleb, wywołując przede wszystkim zmianę odczynu oraz zmiany składu gatunkowego organizmów żywych. Powoduje zmiany w drzewostanie przez obniżenie wydajności fotosyntezy, transpiracji oraz poziomu chlorofilu [1]. W miarę przedłużającego się działania pyłów alkalicznych powstaje efekt podobny do przewapnowania gleb [2]. Jednym z biowskaźników zanieczyszczenia środowiska jest sosna zwyczajna (*Pinus sylvestris* L.), która jest gatunkiem charakterystycznym dla strefy klimatyczno-glebowo-roślinnej Polski [3-5].

Celem podjętych badań była ocena wpływu pyłów cementowo-wapienniczych na niektóre właściwości gleb oraz na stan drzewostanów sosnowych w otoczeniu Zakładów Cementowo-Wapienniczych „Lafarge” w Bielawach.

¹ Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, ul. Bernardyńska 6, 85-029 Bydgoszcz, tel. 52 374 95 03, email: hjawor@utp.edu.pl

² Katedra Botaniki i Ekologii, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, ul. S. Kaliskiego 7, 85-789 Bydgoszcz, tel. 52 340 80 51

Materiał i metody

Materiał badawczy stanowiły próbki glebowe pochodzące z dwóch profili gleb uprawnych: gleba bielnicowa właściwa P1 zlokalizowana na skraju lasu sosnowego i gleba płowa typowa P2 - oddalona o 200 m od lasu mieszanego, leżąca w pobliżu emitora. Materiał roślinny stanowiły igły z drzewostanów sosnowych położonych w sąsiedztwie pól uprawnych, z których pochodziły próbki glebowe. W próbkach glebowych, pobranych z każdego z wydzielonych poziomów genetycznych, oznaczono uziarnienie, odczyn, C-organiczny, kationową pojemność sorpcyjną oraz zawartość CaCO_3 metodami stosowanymi w laboratoriach gleboznawczych. Ocenę materiału roślinnego (po segregacji wg wieku igieł) przeprowadzono za pomocą programu komputerowy Digishape (Cortex Nova 2005).

Wyniki i ich omówienie

Analizowane gleby charakteryzują się zmienną miąższością poziomów genetycznych oraz różnicami w przejściach między nimi, co wskazuje na zróżnicowaną intensywność procesów glebotwórczych w nich zachodzących. Gleba bielnicowa właściwa P1 ma uziarnienie odpowiadające piaskom słabogliniastym (wg PN-R-04033), a gleba płowa typowa P2- piaskom gliniastym (tab. 1). W obu profilach dominuje frakcja piasku, a zawartość iltu koloidalnego ($\varnothing < 0,002$ mm) wzrasta wraz z głębokością (od 5 do 16%). Badane gleby mają odczyn lekko kwaśny (pH_{KCl} 5,6÷6,5). Poziomy powierzchniowe charakteryzują się wyraźnie większymi wartościami pH, co wynika ze wzbogacenia tych poziomów w CaCO_3 (tab. 2), którego źródłem mogą być pyły o charakterze alkalicznym emitowane przez Zakłady [6, 7]. W poziomie Ap profilu P2 jego zawartość wynosiła 5,9% i malała w poziomach głębszych. W profilu P1 zawartość CaCO_3 była $< 1\%$, co wynikać może ze znacznego oddalenia od emitora. Materiał macierzysty gleb występujących w otoczeniu Zakładów „Lafarge” nie zawiera CaCO_3 , a stwierdzona jego obecność, głównie w poziomach powierzchniowych, wskazuje na jego antropogeny charakter [8]. Zawartość próchnicy (tab. 2) w poziomach Ap wynosiła - 1,14 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ P1 oraz 0,78 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ P2 i była typowa dla gleb badanego regionu [8].

Uziarnienie gleb wg PN-R-04033

Tabela 1

Soil texture PN-R-04033

Table 1

Poziom Horizon	Miąższość Depth [cm]	Procentowa zawartość frakcji o \varnothing [mm] The percentage of the particle fractions of \varnothing [mm]					
		2÷0,1	0,1÷0,05	0,05÷0,02	0,02÷0,005	0,005÷0,002	< 0,002
P1							
Ap	0÷35	78	11	3	2	1	5
Ees	35÷50	80	8	3	2	1	6
Bhfe	50÷120	90	6	3	1	-	-
C	<120	78	6	2	2	1	11
P2							
Ap	0÷38	73	11	6	3	1	6
Eet	38÷93	89	4	1	1	-	5
Bt	93÷120	72	9	2	3	2	12
C	<120	53	15	7	7	2	16

Właściwości fizykochemiczne gleb

Tabela 2

Physico-chemical properties of soil

Table 2

Poziom Horizon	Miąższość Depth [cm]	pH		Hh [mmol(+) \cdot kg ⁻¹]	CaCO ₃ [%]	C-org. [g \cdot kg ⁻¹]	S [mmol(+) \cdot kg ⁻¹]	T [mmol(+) \cdot kg ⁻¹]	V [%]
		H ₂ O	KCl						
P1									
Ap	0÷35	6,26	6,44	3,40	<1	6,6	49,4	49,7	99
Ees	35÷50	6,21	6,39	2,20	<1	-	11,5	13,7	83
Bhfe	50÷120	6,23	6,49	3,00	<1	-	74,5	77,9	95
C	<120	6,21	6,29	4,10	<1	-	67,5	71,6	94
P2									
Ap	0÷38	6,22	6,40	1,90	5,9	4,5	113,6	117,0	97
Eet	38÷93	6,02	6,51	1,50	5,0	-	25,5	27,0	94
Bt	93÷120	5,99	5,89	2,60	<1	-	78,0	80,6	96
C	<120	6,12	5,90	6,70	<1	-	108,0	114,7	94

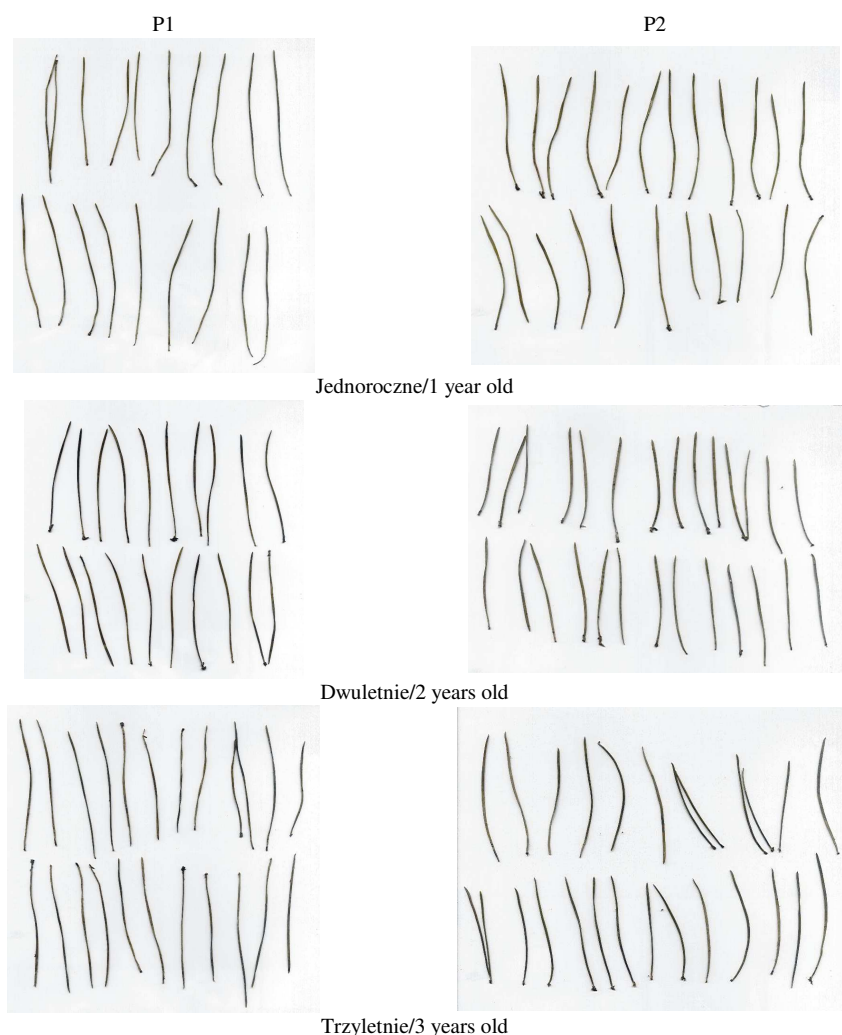
Hh - kwasowość hydrolityczna/hydrolytic acidity; S - suma kationów zasadowych/exchangeable cations; T - pojemność kompleksu sorpcyjnego/cation exchange capacity; V - stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami/saturation of cation exchange

O podatności gleb na degradację decydują: uziarnienie, zasobność w próchnicę i w CaCO₃, odczyn oraz właściwości sorpcyjne [9]. Pojemność sorpcyjna badanych gleb jest zróżnicowana między profilami. W profilu P1 przyjmuje wartości w zakresie od 13,7 do 71,6 mmol(+) \cdot kg⁻¹, a w profilu P2 - od 27,0 do 117,0 mmol(+) \cdot kg⁻¹. W poziomach eluwalnych badanych gleb wartości pojemności sorpcyjnej są najmniejsze (tab. 2), co związane jest z zawartością C-organicznego oraz frakcji iłu koloidalnego w poszczególnych poziomach genetycznych analizowanych profili. Stopień wysycenia zasadami badanych gleb jest wysoki (83÷97%) i zmniejsza się w głąb profilu (tab. 2), przyjmując najniższe wartości w poziomach eluwalnych. Obliczone wskaźniki: kationowa pojemność sorpcyjna, stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami oraz suma kationów zasadowych w badanych profilach są wyraźnie wyższe w glebie płowej typowej P2 niż w bielcowej właściwej P1, co wskazuje na większą pojemność kompleksu sorpcyjnego profilu P2.

Wpływ pyłów na roślinność zależy od ich składu chemicznego, stopnia kumulacji oraz od ich średnicy [10]. Pyły cementowe zawierają cząstki, których średnica nie przekracza 30 μ m [11]. Aparaty szparkowe mają średnicę 8÷10 μ m, stąd niebezpieczeństwo zaczopowania ich otworów oraz przenikania cząstek pyłowych do wnętrza tkanek liścia [1].

Dominującym gatunkiem porastającym teren wokół Zakładów jest sosna zwyczajna (*Pinus sylvestris* L.) z niewielkim udziałem brzozy brodawkowatej (*Betula pendula* Roth) [12]. Pyły cementowe opadające na okoliczne drzewostany powodują widoczne jasne naloty [13]. Ocenę wpływu pyłów cementowych emitowanych przez Zakłady „Lafarge” w Bielawach na okoliczne drzewostany oparto na analizie igieł sosnowych. Pobrane igły sosnowe podzielono na igły jednoroczne, dwuletnie i trzyletnie (rys. 1). W tak przygotowanym materiale, wg programu Digishape, zostały obliczone następujące parametry: powierzchnia, szerokość i długość igieł. Materiał roślinny z punktu P2

charakteryzuje się znacznie niższymi wartościami wyliczonych parametrów od igieł z punktu P2 (tab. 3). Jednoroczne igły z P1 są dłuższe i mają większą powierzchnię niż z punktu P2. Porównując igły dwu- i trzyletnie z obu punktów, można zauważyć, że ich powierzchnia i długość zmniejszają się. Z analizy biometrycznej igieł sosnowych wynika, że powierzchnia oraz długość igieł maleją z biegiem lat, natomiast szerokość rośnie. Materiał roślinny pochodzący z drzew rosnących bliżej emitora charakteryzuje się znacznie mniejszą powierzchnią asymilacyjną. Igły sosnowe były w tym przypadku krótsze i węższe. Różnice w przedstawionych parametrach wynikają z lokalizacji punktów badawczych względem emitora.



Rys. 1. Igły sosnowe z punktów badawczych

Fig. 1. Pine needles from investigated area

Tabela 3

Morfologia igieł sosnowych

Table 3

Morphology of the pine needles

Wiek igieł Age of the needles	Powierzchnia Surface [mm ²]	Szerokość Width [mm]	Długość Length [mm]
P1			
I	256,13	1,43	82,18
II	250,32	1,45	80,10
III	208,96	1,48	74,04
P2			
I	169,39	1,20	63,35
II	171,59	1,58	51,98
III	158,17	1,34	59,13

Podatność badanych gleb na degradację (uziarnienie, odczyn, wzbogacenie w CaCO₃) oraz wyraźne zmiany morfologiczne drzewostanów sosnowych (zapylenie drzewostanów) wskazują na konieczność monitorowania środowiska w sąsiedztwie zakładów cementowo-wapienniczych.

Podsumowanie

Przeprowadzona ocena wpływu pyłów cementowych emitowanych przez Zakłady Cementowo-Wapiennicze „Lafarge” w Bielawach wykazała, że okoliczne gleby odznaczają się uziarnieniem piasków słabo gliniastych, niską próchniczością oraz odczynem lekko kwaśnym i wzbogaceniem poziomów powierzchniowych w węglan wapnia, które dotyczy profilu położonego bliżej emitora. Gleba płowa typowa P2 odznaczała się większą pojemnością kompleksu sorpcyjnego. Uziarnienie, odczyn, zawartość C-organicznego w badanych glebach pozwalają uznać je za gleby lekkie o dużej podatność na degradację. Analiza biometryczna igieł sosny wskazuje na wyraźne zmiany morfologiczne: powierzchnia oraz długość igieł maleją z biegiem lat, natomiast szerokość rośnie. Materiał roślinny pochodzący z drzew rosnących bliżej emitora charakteryzuje się znacznie mniejszą powierzchnią asymilacyjną.

Literatura

- [1] Juda-Rezler K.: Oddziaływanie zanieczyszczeń powietrza na środowisko. Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2000.
- [2] Prusinkiewicz Z. i Puchalski T.: Ekologiczne podstawy siedliskoznawstwa leśnego. PWRiL, Warszawa 1990.
- [3] Ceitel J., Sienkiewicz A. i Zientarski J.: *Przydatność gatunków drzewiastych do przebudowy drzewostanów w zasięgu emisji zakładów azotowych*. Roczn. Akad. Roln., CCCXXXI, Poznań 2001.
- [4] Dmuchański W. i Bytnerowicz A.: *Monitoring environmental pollution in Poland by chemical analysis of Scots pine (Pinus sylvestris L.) needles*. Environ. Pollut., 1995, **87**, 87-104.
- [5] Jokinen J., Karjalainen R. i Kumala A.: *Combined use of biological indicators and dispersion models in air pollution monitoring*. Aquilo Ser. Bt., 1983, **19**, 49-54.
- [6] Adams F.: *Soil acidity and liming*. Sec. ed. Amer. Soc. Agronomy S.S.S. Amer. Spec. Publ. Madison, USA, 1984, **12**, 211-268.
- [7] Nettleton W.D.: *Occurrence, characteristics and genesis of carbonate, gypsum and silica accumulation*. S.S.S.A. Spec. Public., Soil Sci. Soc. Amer. J., Madison, USA, 1991, **26**, 149-162.
- [8] Dąbkowska-Naskręt H., Jaworska H. i Długosz J.: *The influence of cement dust on lead contents in soils near the cement plant Lafarge-Cement Poland S.A.* Ecol. Chem. Eng. A, 2006, **13**(12), 1353-1359.

- [9] Pokojka U.: *Długotrwałe skutki działania emisji przemysłowych na gleby leśne*. „Las Polski” UMK, 1987, 8, 48-53.
- [10] Mandre M. i Ots K.: *Growth and biomass partitioning of 6-year-old spruces under alkaline dust impact*. Water, Air, Soil Pollut., 1999, 114, 34-39.
- [11] Farmer A.: *Effects of particulates*. [In:] Air Pollut. Plant Life, J.B. Bell and M. Treshow (ed.). J. Wiley Ltd., 2002.
- [12] Klimek A. i Seniczak S.: *Mechowce (Acari, Oribatida) glebowe młodników sosnowych w rejonie oddziaływania zanieczyszczeń kombinatu cementowo-wapienniczego „Kujawy” w Bielawach*. Zesz. Nauk. 210, Zootechnika 29, 1997, 89-104.
- [13] Jaworska H. i Zalewski W.: *Wstępne badania nad wpływem pyłów emitowanych przez kombinat wapienno-cementowy „Kujawy” a niektóre właściwości gleb i drzewostany sosnowe w otoczeniu*. Biul. Infor., Opole, 1990, XVII, 5(192), cz. 1, 5-17.

INFLUENCE OF CEMENT DUST ON SOME PROPERTIES OF SOILS AND THE CONDITION OF PINE FOREST STANDS IN THE SURROUNDINGS OF “LAFARGE-CEMENT POLAND” IN BIELAWY

Department of Soil Science and Soil Protection, University of Technology and Life Sciences

Abstract: The aim of the study was to characterize the impact of cement lime dust emitted from the “Lafarge” factory in Bielawy on selected soil properties and estimate the condition of pine forest stands from the surrounding area. Soil samples from two soil profiles: typical podzolic soil (profile P1) located on the edge of pine forest and arable lessive soil (profile P2) located 200 m from the forest, were investigated. Plant material contained pine needles of different age. Conifer needles morphology has been performed using Digishape (Cortex Nova, 2005) program. Analysed soils were classified to sandy, slightly alkaline soils. In surface horizons the content of CaCO₃ was in the range 1÷5,9%. Morphological analysis of pine needles showed that the surface area and the length of needles decreases with the age, but the width of the needles increases. Needles sampled from the vicinity of the cement factory have had much lower surface area; the length and width were smaller, too. The data from the study and the susceptibility to degradation of the soils due to their sandy texture, pH and CaCO₃ contents as well as significant changes in the morphology of pine needles indicate the necessity of monitoring the surroundings of “Lafarge” factory in Bielawy.

Keywords: cement dust, soil, pine (*Pinus silvestris* L.)

Łukasz KORDON¹, Józef HOFFMANN¹ i Krystyna HOFFMANN¹

IDENTYFIKACJA ZWIĄZKÓW ODOROTWÓRCZYCH W PROCESACH WYKORZYSTUJĄCYCH SUROWCE FOSFOROWE

IDENTIFICATION OF ODORS SUBSTANCES IN PROCESSES USING THE PHOSPHATE ORES

Abstrakt: W polskim ustawodawstwie istnieje bardzo dotkliwa dla obywateli i przedsiębiorców luka dotycząca regulacji prawnych związanych z uciążliwością zapachową. Po przeprowadzeniu analizy publikowanych projektów aktów prawnych i literatury z tego zakresu stwierdzono, że „ustawa odorowa” w kształcie proponowanym przez administrację państwową nie może wejść w życie. Jako przykład gałęzi przemysłu będącej przyczyną powstawania uciążliwości zapachowej wybrano procesy produkcyjne, wykorzystujące surowce fosforanowe ze szczególnym uwzględnieniem produkcji superfosfatu prostego. W celu scharakteryzowania problemu dokonano analizy doniesień literaturowych dotyczących diagenety i składu fosforytów pod kątem obecnej w nich fazy organicznej, z której w czasie produkcji nawozu powstają odoranty. W celu określenia obecności konkretnych związków odorotwórczych pobrano próbki gazów wylotowych z instalacji produkującej superfosfat prosty. Próbkę te zanalizowano metodą TD-GC/MS pod kątem identyfikacji lotnych związków organicznych. Zidentyfikowano ponad 80 różnych związków, a wśród nich: dużo alkanów, cykloalkanów, aromatów i organicznych związków siarki. Najprawdopodobniej za złowonność gazów wylotowych w największym stopniu odpowiedzialne są właśnie związki siarki. Ze względu na znikome informacje dotyczące właściwości złowonnych mieszanin różnych związków nie można wykluczyć wpływu innych składników na zapach analizowanych gazów wylotowych. Ostatecznie ze względu na brak danych w dostępnej literaturze zaproponowano przeprowadzenie kompleksowych badań dotyczących związków organicznych w produkcji superfosfatu prostego. Z prognoz dotyczących wykorzystywania surowców fosforowych wynika, że w ciągu następnych kilku dekad czeka nas wzrost produkcji mineralnych nawozów fosforowych. Dlatego należy jak najszybciej uporać się z problematyką uciążliwości zapachowej.

Słowa kluczowe: odory, superfosfat, lotne związki organiczne

Odoranty to bardzo szerokie pojęcie, ponieważ związki złowonne są bardzo rozbudowaną grupą związków chemicznych. Związki te w większości różnią się zapachem, a ich mieszaniny mogą mieć bardzo zróżnicowane i często niemożliwe do przewidzenia zapachy. Właśnie dlatego obecność substancji złowonnych w powietrzu stwarza wiele problemów, począwszy od ich identyfikacji i określenia ich stężenia, a skończywszy na wyborze metody ich neutralizacji. Wraz ze wzrastającym rozwojem przedsiębiorstw produkcyjnych wzrasta liczba skarg ludności kierowanych do różnych instytucji państwowych, związanych ze złą jakością powietrza. Problem ten stał się więc bardzo dotkliwy, a brak dobrych projektów dających jego rozwiązanie tylko pogłębia tę trudną sytuację. W polskim ustawodawstwie jest widoczna luka, ponieważ w tej chwili nie istnieje ustawa kompleksowo regulująca problemy związane z obecnością odorantów w powietrzu. Proponowane rozwiązania dotyczące dopuszczalnych stężeń odorantów w powietrzu, a co za tym idzie - sformułowania odpowiednich norm i przepisów, korzystają z wyników analizy zapachu przez komisję złożoną z osób odpowiednio przeszkolonych i o dużej wrażliwości na zapachy. Pomiar stężenia polega na identyfikacji zapachu w próbce badanej

¹ Instytut Technologii i Nawozów Mineralnych, Wydział Chemii, Politechnika Wroclawska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, email: jozef.hoffman@pwr.wroc.pl

przez 50% członków komisji. Pomiar powtarza się kilkakrotnie, jednak dalej pozostaje on zależny od subiektywnej oceny członków komisji. Taka ocena według ostatnich założeń do projektu „ustawy odorowej” ma być podstawą do nakładania kar na przedsiębiorców lub nawet wstrzymywania produkcji czy zamykania zakładów przez władze samorządów lokalnych. Nie podano, kto i w jaki sposób może weryfikować decyzje samorządowców i sprawować nad nimi kontrolę. Według założeń do projektu ustawy, władze lokalne przed wprowadzeniem restrykcji w stosunku do danego przedsiębiorstwa nawet nie będą musiały konsultować się ze specjalistami w dziedzinie uciążliwości zapachowej. Ustawie w takim kształcie sprzeciwia się Konfederacja Pracodawców Polskich, ponieważ może spowodować ona więcej dodatkowych problemów niż korzyści. Kolejne projekty czy nawet założenia proponowane przez Ministerstwo Środowiska powinny zawierać jakieś alternatywne rozwiązania takiej patowej sytuacji, czerpiąc pomysły z gotowych i funkcjonujących już „ustaw odorowych”, obowiązujących przykładowo w Holandii czy w Japonii. Jednak nie tylko sposób określania dopuszczalnych stężeń odorantów w powietrzu jest barierą w osiągnięciu celu. Kolejnym problemem są koszty przeprowadzenia badań pilotażowych, wyposażenia laboratoriów i dokonania modernizacji instalacji produkcyjnych, będących źródłami odorów. Doniesienia literaturowe podają, że Polskę w tej chwili nie stać na wprowadzenie radykalnych usprawnień w tej dziedzinie [1-3].

Prawna ochrona jakości powietrza w większości krajów polega na przyjęciu jednostki odniesienia charakteryzującej ilość substancji odorotwórczej w powietrzu. W Unii Europejskiej używa się europejskiej jednostki zapachowej ou_E opisanej w normie EN 13725:2003. Ocena stopnia uciążliwości odorantów jest również powszechnie związana z wyznaczeniem dopuszczalnej wartości emisji przez różnego rodzaju źródła odorantów oraz modelowaniem dyspersji związków odorotwórczych w powietrzu. Natomiast standardy zapachowej jakości powietrza określają dopuszczalny poziom stężenia odoranta w powietrzu; odpowiednio dla wyznaczonych stężeń podaje się częstość ich przekraczania w skali roku często jako percentyl stężeń średnich w odniesieniu do jednej godziny [4, 5].

Prace nad standaryzacją metod pomiarowych obowiązujących w olfaktometrii są w różnych krajach prowadzone przez cały czas, ale często są inaczej ukierunkowane, dlatego obowiązujące przepisy różnią się od siebie nawet wewnątrz Unii Europejskiej. Prawo w tej dziedzinie nie będzie usystematyzowane dopóki nie powstanie szybka możliwość oceny zapachu niezależniająca ustawodawców od często subiektywnych wyników badań członków komisji określających stężenie odorantów w powietrzu za pomocą węchu. Być może rozwiązaniem przyniesie opracowanie elektronicznego czujnika określającego stężenie zapachowe zwanego potocznie „elektronicznym nosem”. Prace nad takim czujnikiem trwają w wielu krajach, jednak nie opracowano jeszcze uniwersalnego czujnika identyfikującego stężenie zapachowe w każdych warunkach. Jest to związane z bardzo skomplikowanym mechanizmem odczuwania, identyfikowania i zapamiętywania zapachów przez człowieka, który to mechanizm nie został jeszcze dokładnie poznany. Jak widać, opracowanie prawa w pełni adekwatnego do specyfiki problemu jest niezwykle trudne i może zająć jeszcze kilka, jak nie kilkanaście lat ciężkiej naukowej i specjalistycznej pracy.

W niniejszym opracowaniu skupiono się na problematyce uciążliwości zapachowej towarzyszącej produkcji superfosfatu prostego. Głównym surowcem do produkcji superfosfatu prostego są fosforyty, które zawierają pewne ilości związków organicznych. Właśnie z tych związków organicznych w czasie reakcji fosforytów z kwasem siarkowym

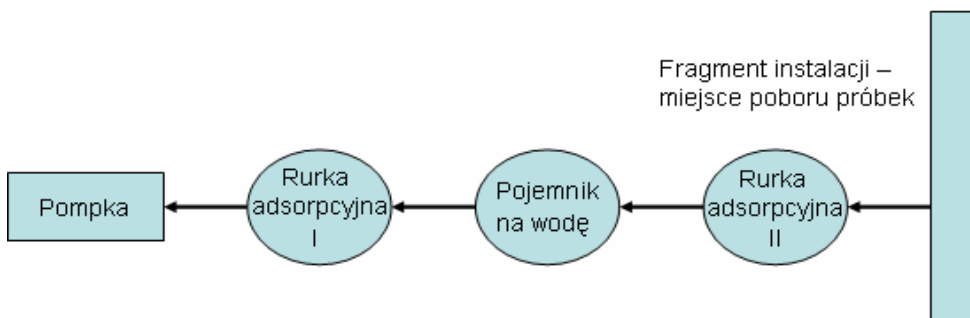
powstają lotne związki odorotwórcze, będące przyczyną spadku jakości powietrza w otoczeniu zakładów produkujących nawozy z superfosfatów.

Zawartość związków organicznych w fosforytach waha się w granicach od około 0,3 do ponad 1,7%. Około jedna piąta związków organicznych jest rozpuszczalna, fazę nierozpuszczalną tworzą związki o charakterze kerogennym. Kerogenne związki są geopolimerami, czyli niejednorodną fazą organiczną składającą się z komponentów o charakterze alifatycznym, aromatycznym, estrowym lub nawet lipidowym. Część z nich zawiera duże ilości siarki, azotu i tlenu, a ich właściwości pozwalają na tworzenie się kompleksów metaloorganicznych [6].

Westerlich i współprac. [7] przeprowadzili analizę związków organicznych zawartych w fosforytach tunezyjskich. Związki organiczne wyekstrahowano z próbek fosforytów do roztworów chlorku metylu i octanu etylu. Tak powstałe mieszaniny zanalizowano metodami GC/MS. Wykryto około 80 różnych związków, w tym m.in. węglowodory alifatyczne, parafiny, aromaty, węglowodory, zawierające rozgałęzione łańcuchy węglowe, cykoalkany, estry, tiole, związki heterocykliczne, kwasy tłuszczowe, aminy, kwasy karboksylowe, dużo związków zawierających siarkę oraz nawet steroidy i wiele innych. Poddano również tej samej analizie chromatograficznej próbki roztworu kwasu siarkowego. Okazało się, że kwas siarkowy również „wnosi” ze sobą związki organiczne, takie jak parafiny i estry. Nie są to jednak związki potencjalnie odorotwórcze.

Metodyka badań

Próbki gazowe pobrano z instalacji produkującej nawozy z superfosfatu prostego. Pobrano je w czasie normalnego dnia pracy za pomocą złożonego na miejscu układu o schemacie przedstawionym na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat układu do pobierania próbek

Fig. 1. Scheme of sample collection system

Rurka pierwsza była wypełniona adsorbentem Carbosieve SIII do adsorpcji bardzo lotnych związków nC_2 - nC_5 , a rurka druga była wypełniona adsorbentem Tenax TA/Carbograph1TD, przeznaczonym do wyłapywania związków nC_2 - nC_{26} . Próbki pobierano ze stałą szybkością przepływu równą $100\text{ cm}^3/\text{min}$ przez 60 min. Następnie pobrano również próbki gazów do dwóch plastikowych pojemników. Pobieranie próbek wykonano w dwóch powtórzeniach. Pojemniki z gazem i rurki z zaadsorbowanym gazem

zabezpieczono i oddano do analizy metodą TD-GC/MS, czyli chromatografią gazową z wykorzystaniem detektora przewodnościowo-cieplnego połączoną ze spektroskopią mas. Umożliwia ona analizę jakościową i ilościową lotnych związków w próbkach gazowych. Do wykonania analiz wcześniej pobranych próbek wykorzystano aparat zawierający kolumnę chromatograficzną HP-VOC (60 m; 0,2 mm; 1,1 μm) z zimną pułapką U-T6SUL Inert Sulphur Trap ($\text{C}_2\text{-C}_{12}$). Badania prowadzono z początkową temperaturą 40°C narastającą o 5°C co minutę do 200°C przy przepływie gazu inertnego (He) przez kolumnę z szybkością przepływu równą 0,9 cm^3/min i stosunkiem masy analizowanej molekule (m) do liczby ładunków elementarnych (z), które niósł z sobą jon, $m/z = 15 \div 200$ z wykorzystaniem tzw. zimnej pułapki [8, 9].

Wyniki

Najliczniejszą grupą związków w gazach wylotowych procesu produkcji superfosfatu prostego są alkanany, których sumaryczne stężenie wynosi 3,970 mg/m^3 . Kolejną liczną grupą związków są cykloalkany o sumarycznym stężeniu 1,189 mg/m^3 . Następne dwie grupy związków: aromaty i związki siarki są tak samo liczne, ale aromaty występują w większym stężeniu 0,657 mg/m^3 , a związki siarki w mniejszym równym 0,529 mg/m^3 (tab. 1). Właśnie to związki siarki są postrzegane jako odorotwórcze. Interesujący wydaje się fakt, że wśród nich można wyróżnić tylko dwa disulfidy. Podczas badań wykonanych przez Kosmider i współprac. na instalacji produkującej kwas fosforowy [4] wykazano, że najbardziej znaczącą grupą związków zawierających siarkę były właśnie disulfidy. Różnice te mogą wynikać z odmiennych charakterów produkcji kwasu fosforowego i superfosfatów, w których tylko reakcja kwasu siarkowego z surowcem fosforanowym zachodzi w ten sam sposób. Możliwe, że odory powstają też w późniejszych etapach produkcji kwasu fosforowego. Rozbieżności w składzie gazów wylotowych również wynikają z wykorzystania różnych surowców fosforanowych. Fosforyty zawierają przecież całą gamę związków organicznych, których ilość i skład zależy od miejsca i okresu formowania się tych skał [2].

Związki siarki zidentyfikowane w badanych próbkach

Tabela 1

Table 1

The sulfur chemicals identified in analyzed samples

Lp.	Czas retencji [min]	Nazwa związku	Stężenie [mg/m^3]
1	6,99	sulfid dimetylu	0,019
2	9,50	metylotioetan	0,064
3	11,48	2-metylotiopropian	0,096
4	12,97	1-metylotiopropian	0,052
5	14,54	disulfid dimetylu	0,042
6	15,46	2-metylotiobutan	0,083
7	18,72	2-metylotetrahydrotiofen	0,033
8	19,05	2-metylo-3-metylotiobutan	0,020
9	19,92	2,5-dimetylotetrahydrotiofen	0,045
10	20,08	2,5-dimetylotetrahydrotiofen	0,028
11	24,20	disulfid metylobutylowy	0,057
		Sumaryczne stężenie	0,529

Westerilch i współprac. oraz Blazy i współprac., badając fosforyty, nie wykazali obecności wyżej pokazanych związków w ich fazie organicznej. Świadczy to o słuszności postawionej przez Westerilcha i współprac. tezy, mówiącej o powstawaniu odorantów w procesie reakcji kwasu siarkowego z fosforytami [6, 7].

Ostatecznie ze względu na brak danych w dostępnej literaturze zaproponowano przeprowadzenie kompleksowych badań dotyczących związków organicznych w produkcji superfosfatu prostego. Należałoby przeprowadzić analizę fazy organicznej w surowcu fosforanowym, następnie gazów wylotowych w czasie produkcji nawozu z wcześniej analizowanego surowca. Kolejnym krokiem mogłaby być analiza zawartości związków organicznych w gotowym produkcie. Takie kompleksowe badania mogłyby być pomocne w ocenie wpływu składników fazy organicznej fosforytów na powstawanie odorantów w różnych fazach produkcji nawozu. Wyniki byłyby również interesujące dla osób zajmujących się metodami dezodoryzacji odorantów w przemyśle fosforanowym, ponieważ dałyby możliwość nowego spojrzenia na problemy z nią związane. Mogłoby to zaowocować powstaniem nowych rozwiązań w celu usprawnienia technik neutralizowania odorantów w przemyśle wykorzystującym surowce fosforanowe.

Z prognoz dotyczących wydobycia surowców fosforanowych, a co za tym idzie ich wykorzystania, wynika, że ze względu na rosnący popyt na żywność w ciągu następnych kilku dekad czeka nas wzrost produkcji m.in. nawozów fosforanowych. Odnawialne metody pozyskiwania fosforanów są jeszcze nieopłacalne w stosunku do wydobycia. Dlatego też przy wzroście produkcji superfosfatów w niedalekiej przyszłości wzrośnie też emisja odorantów. Pokazuje to, jak ważne są prace nad regulacjami prawnymi i dezodoryzacją w tym zakresie. W tym opracowaniu wykazano, gdzie są największe nieścisłości dotyczące kompleksowego podejścia do identyfikacji odorantów w przemyśle wykorzystującym surowce fosforowe i przeciwdziałania skutkom ich obecności w powietrzu. Zaproponowano również możliwości ich rozwiązania. Z wielu wyżej opisanych względów można stwierdzić, że problematyka uciążliwości zapachowej jest bardzo ważna dla każdego rozwijającego się społeczeństwa i wymaga jak najszybszego i sprawnego uregulowania.

Literatura

- [1] Norma PN-EN 13725:2007; Jakość powietrza. Oznaczenie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej.
- [2] Chojnicki D. i Zdrajkowski P.: *Przeciwdziałanie uciążliwości zapachowej*. Jakość Zarządz. Środow., 2008, 2(7), 26-27.
- [3] Założenia dla przygotowania projektu ustawy o przeciwdziałaniu uciążliwości zapachowej. Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2008.
- [4] Kosmider J., Mazur-Chrzanowska B. i Wyszyński B.: *Odory*. WN PWN, Warszawa 2002.
- [5] Krajewska B. i Kośmider J.: *Standardy zapachowej jakości powietrza*. Ochr. Powiet. Probl. Odpad., 2005, 3, 77-82.
- [6] Blazy P. i Bouhaouss A.: *Removal of organic matter in Moroccan Youssoufia phosphate by flash calcination*. Miner. Metallurg. Proc., 2005, 22(2), 107-115.
- [7] Westerlich S., Jagodziński T.S., Paterkowski W. i Jagodzińska E.: *Determination of organic compounds from phosphoric acid production by the extraction method*. Polish J. Chem. Tech., 2005, 7(4), 55-59.
- [8] Gryglewicz G., Gryglewicz S., Kruszyński D. i Rutkowski P.: *Nowe metody i technologie w produkcji przemysłowej, rolnej i gospodarce komunalnej*. Przebieg pracy. Zakład Materiałów Polimerowych i Węglowych, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2009.

- [9] Hoffmann J., Gryglewicz G., Hoffmann K. i Gryglewicz S.: *Concentration of odoriferous substances for analysis of their content in Fertilizer plants*, Modern Chem. Technol. Agric. Environ. Protect., 2008, **9**, 537-542.

IDENTIFICATION OF ODORS SUBSTANCES IN PROCESSES USING THE PHOSPHATE ORES

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

Abstract: There is no kind of odor control law in Polish legislation. Therefore Polish citizens and many branches of industry have got problems which are connected with the influence of volatile chemical substances which effect the air quality. Polish government attempts of solving this situation by proposing suitable projects were rejected by industry and scientist. The phosphate ores manufacturing especially superphosphate production was chosen as an example of a branch of industry which is a source of odors. To characterize odor problem in the light of superphosphate production the waste gases were analyzed and the results were compared in reference to professional literature. The gas samples were taken in FOSFAN SA company during superphosphate production and analyzed using TD-GC/MS method. There were identified over 80 volatile organic compounds like alkanes, cycloalkanes and aromatic compounds. Probably the most significant influence for odor perception is connected with presence of sulfur volatile organic compounds. In addition to lack of professional data connected with smell of gas mixture consisted with different particles there is no possibility to exclude the influence of other particles for human smell perception. Finally the new method of further research was proposed. This research includes not only analysis of organic matter in waste gases but also in phosphate ores and superphosphate fertilize. To receive comparable results the whole research should be provided during the same day of production. This sort of research could give an solution for deodorization and preventing the decrease of air quality. It could be also helpful to develop new law projects. It is predicted that in the future the production of superphosphate fertilize will increase. Thereby the greater amount of odors will be released into the atmosphere. That is why further research combined with creating well functioning odor control law is so important to be established.

Keywords: odors, superphosphate, volatile organic compounds

Grzegorz ŁAGÓD¹, Ireneusz KRUKOWSKI¹, Marcin WIDOMSKI¹
i Zbigniew SUCHORAB¹

MODEL BIODEGRADACJI ZANIECZYSZCZEŃ W KANALIZACJI GRAWITACYJNEJ UWZGLĘDNIAJĄCY WYMIANĘ BIOMASY POMIĘDZY BŁONĄ BIOLOGICZNĄ A ŚCIEKAMI

MODEL OF WASTEWATER BIODEGRADATION IN GRAVITATIONAL SEWER CONCERNING BIOMASS EXCHANGE BETWEEN BIOFILM AND SEWAGE

Abstrakt: Cytowane w literaturze przedmiotu modele biodegradacji ścieków w kanalizacji w warunkach tlenowych najczęściej uwzględniają tylko biomasę zawieszoną w ściekach. Sytuacja tego typu ma miejsce w nowych kolektorach, świeżo oddanych do użytku oraz w przypadkach katastrofalnych dla błony biologicznej - na przykład po całkowitym wymyciu biofilmu lub po jego kontakcie ze ściekami zawierającymi substancje trujące dla biomasy. Jak wynika z badań obiektów rzeczywistych, ważnym czynnikiem w rozważanym procesie jest błona biologiczna. W niektórych przypadkach jej udział w biodegradacji ścieków może być większy niż biomasy zawieszanej. Dzieje się tak podczas przepływów z niewielkimi naprężeniami ścinającymi i przy małej wysokości napełnienia przewodu kanalizacyjnego. Rozbudowa modelu lokalnego o procesy zachodzące w błonie biologicznej pozwala uzyskać porównywalną jakość wyników jak w modelu bez jej uwzględnienia przy możliwym jednoczesnym zmniejszeniu ilości rozważanych frakcji hydrolizujących - z trzech do dwóch. Dodatkowym elementem uwzględnionym w modelu jest również temperatura, ważna ze względu na fakt, iż wpływa na aktywność enzymatyczną mikroorganizmów.

Słowa kluczowe: kanalizacja grawitacyjna, modelowanie biodegradacji ścieków, jakość ścieków, osad czynny, błona biologiczna

Zarówno badania literaturowe, jak również badania terenowe, prowadzone przez autorów na obiektach rzeczywistych sugerują, iż ważnym czynnikiem w procesie biodegradacji ścieków w systemach kanalizacyjnych jest błona biologiczna [1-6]. W niektórych przypadkach jej udział w biodegradacji zanieczyszczeń może być większy niż biomasy zawieszanej. Dzieje się tak podczas przepływów z niewielkimi naprężeniami ścinającymi i przy małej wysokości napełnienia przewodu kanalizacyjnego. Rozbudowa podstawowego modelu lokalnego biodegradacji ścieków [7, 8] o procesy zachodzące w błonie biologicznej pozwala uzyskać porównywalną jakość wyników przy możliwym jednoczesnym zmniejszeniu ilości rozważanych frakcji hydrolizujących - z trzech do dwóch. Dodatkowym elementem uwzględnionym w modelu jest również temperatura ścieków, ważna ze względu na to, iż wpływa na aktywność enzymatyczną mikroorganizmów.

Opis modelu bazowego

Hydroliza zanieczyszczeń w kanalizacji grawitacyjnej

Rozważając hydrolizę n frakcji zawiesiny (każda z nich hydrolizuje z inną szybkością) w ściekach pod wpływem enzymów zarówno biomasy zawieszanej, jak i błony biologicznej dla danej temperatury, można napisać następujące wyrażenie na szybkość p tego procesu [4]:

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 81 538 43 22, email: G.Lagod@wis.pol.lublin.pl

$$\rho_{h,n} = k_{h,n} \frac{X_{S_n}/X_{B_z}}{K_{X_n} + X_{S_n}/X_{B_z}} \frac{S_O}{K_O + S_O} \left(X_{B_z} + \varepsilon X_{B_f} \frac{A_{B_f}}{V} \right) \alpha^{(T-20)} \quad (1)$$

gdzie: $k_{h,n}$ - stała szybkości hydrolizy dla n-tej frakcji zawiesiny [d^{-1}], K_{X_n} - stała nasycenia dla hydrolizy n-tej frakcji [$g \text{ ChZT} \cdot g \text{ ChZT}^{-1}$], X_{S_n} - stężenie n-tej frakcji hydrolizującej [$g \text{ ChZT} \cdot m^{-3}$], X_{B_z} - stężenie biomasy zawieszonyj [$g \text{ ChZT} \cdot m^{-3}$], X_{B_f} - stężenie biomasy w błonie biologicznej [$g \text{ ChZT} \cdot m^{-2}$], S_O - stężenie tlenu rozpuszczonego w ściekach [$g \text{ O}_2 \cdot m^{-3}$], K_O - stała nasycenia dla tlenu rozpuszczonego w ściekach [$g \text{ O}_2 \cdot m^{-3}$], A_{B_f}/V - powierzchnia zwilżona błony biologicznej/objętość ścieków = R_h^{-1} [m^{-1}], ε - stała wydajności dla biomasy błony biologicznej [-], α - współczynnik temperaturowy dla procesów w ściekach [-], T - temperatura [$^{\circ}C$].

Przyrost biomasy heterotroficznej w błonie biologicznej

W celu opisanja szybkości wzrostu biomasy heterotroficznej błony biologicznej w warunkach tlenowych można użyć modelu deterministycznego, korzystającego z informacji zawartych w [4, 9]:

$$\rho_f = k_{1/2} S_O^{1/2} \frac{Y_{H_f}}{1 - Y_{H_f}} \frac{S_S}{K_{S_f} + S_S} \frac{A_{B_f}}{V} \alpha_f^{(T-20)} \quad (2)$$

gdzie: $k_{1/2}$ - stała szybkości rzędu $1/2$ dla powierzchniowego zużycia tlenu rozpuszczonego przez błonę biologiczną [$g \text{ O}_2^{1/2} \cdot m^{-1/2} \cdot d^{-1}$], Y_{H_f} - stała wydajności dla X_{B_f} (współczynnik ekonomiczny) [$g \text{ ChZT} \cdot g \text{ ChZT}^{-1}$], K_{S_f} - stała nasycenia dla rozpuszczonej frakcji biodegradowalnej w błonie biologicznej [$g \text{ ChZT} \cdot m^{-3}$].

Tego typu opis wymaga określenia minimalnej liczby kinetycznych i stechiometrycznych współczynników, nie jest również powiązany bezpośrednio z hydrodynamiką przewodu, gdyż zakłada stan ustalony grubości błony biologicznej.

Przyrost biomasy heterotroficznej zawieszonyj w ściekach

Wzrost biomasy heterotroficznej zawieszonyj w ściekach limitowany jest ilością dostępczej rozpuszczonej frakcji biodegradowalnej oraz tlenu rozpuszczonego w ściekach. Korzystając z modelu ASM No. 1 [10], szybkość wzrostu ρ_z można zapisać następująco:

$$\rho_z = \mu_H \frac{S_S}{K_S + S_S} \frac{S_O}{K_O + S_O} X_{B_z} \alpha^{(T-20)} \quad (3)$$

gdzie: K_S - stała nasycenia dla rozpuszczonej frakcji biodegradowalnej [$g \text{ ChZT} \cdot m^{-3}$], μ_H - maksymalna specyficzna szybkość wzrostu biomasy heterotroficznej [d^{-1}].

Energja utrzymania biomasy heterotroficznej w warunkach tlenowych

Rozważania w tym zakresie obejmują energję potrzebną do przeprowadzania procesów życiowych biomasy w ściekach. Wynika z tego, iż pobieranie składników pokarmowych oraz tlenu nie powoduje przyrostu masy mikroorganizmów. Wspomniana energja jest pobierana z rozpuszczonej biodegradowalnej frakcji ChZT, zaś w przypadku jej braku - na drodze respiracji endogennej. Można to zapisać w następujący sposób [4]:

$$\rho_{ut} = q_m \frac{S_o}{K_o + S_o} X_{Bz} \alpha^{(T-20)} \quad (4)$$

gdzie q_m - wymagana energia utrzymania [d^{-1}].

Reaeracja ścieków w kanalizacji grawitacyjnej

Stopień natlenienia ścieków ma kluczowe znaczenie dla tlenowych procesów biodegradacji zanieczyszczeń, przeprowadzanych przez biomasę heterotroficzną bytującą w systemie kanalizacyjnym. Stopień ten zależy głównie od stężenia tlenu w powietrzu ponad swobodnym zwierciadłem ścieków, pola powierzchni kontaktu ścieków i powietrza oraz właściwości hydrodynamiczne przepływu. Równanie opisujące reaerację ścieków w przewodach kanalizacji grawitacyjne, uwzględniające dodatkowo temperaturę oraz właściwości ścieków, bywa zapisywane jako [4, 5, 8, 11, 12]:

$$\rho_{rea} = \alpha K_L a(20) (\beta S_{OS} - S_o) \alpha_r^{(T-20)} \quad (5)$$

gdzie: ρ_{rea} - prędkość transferu tlenu [$g \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$], $K_L a$ - ogólny współczynnik transferu tlenu [d^{-1}], S_{OS} - stężenie saturacji tlenu rozpuszczonego w ściekach [$g \cdot m^{-3}$], α - współczynnik uwzględniający wpływ detergentów, zwykle około 0,95 [-], α_r - współczynnik wpływu temperatury na reaerację, zwykle przyjmowany około 1,024 [-], β - współczynnik uwzględniający różnicę rozpuszczalności tlenu w ściekach i czystej wodzie, zwykle w zakresie 0,8÷0,95 [-].

Tabela 1

Zintegrowana macierz procesowa - model koncepcyjny wraz z kinetyką i stechiometrią biodegradacji ścieków dla biomasy heterotroficznej zawieszonej w ściekach oraz w postaci błony biologicznej, uwzględniający reaerację, na podstawie [2, 4]

Table 1

Integrated process matrix - model concept, process kinetics and stoichiometry for sewage biodegradation caused by biofilm and suspended biomass, considering also reaeratrion [2, 4]

j	Proces	Komponent i					Szybkość procesu ρ_j
		1(S_s)	2(X_{S1})	3(X_{S2})	4(X_{Bz})	5(- S_o)	
1	reaeracja					-1	ρ_{rea}
2	wzrost tlenowy Bz	-1/ Y_{Hz}			1	(1- Y_{Hz})/ Y_{Hz}	ρ_z
3	energia utrzymania	-1			-1*	1	ρ_{ut}
4	wzrost tlenowy Bf	-1/ Y_{Hf}			1	(1- Y_{Hf})/ Y_{Hf}	ρ_f
5	hydroliza, frakcja 1	1	-1				ρ_h n = 1
6	hydroliza, frakcja 2	1		-1			ρ_h n = 2

* - jeżeli S_s jest niewystarczające, to niezbędna ilośći ChZT potrzebna na pokrycie energii utrzymania pobierana jest z biomasy (respiracja endogenna).

Stężenie saturacji tlenu rozpuszczonego w ściekach w równowadze z atmosferą można obliczyć według wzoru (6) [4], zaś wzór empiryczny na ogólny współczynnik transferu tlenu można zapisać jak we wzorze (7) [3, 7]:

$$S_{OS} = \frac{P - p_s}{760 - p_s} (14,652 - 0,41022 T + 0,00799 T^2 - 0,0000773 T^3) \quad (6)$$

$$K_L a = 0,86(1 + 0,2 Fr^2) (sU)^{3/8} H^{-1} \quad (7)$$

gdzie: P - ciśnienie [mmHg], p_s - ciśnienie pary nasyconej w temperaturze T [mmHg], T - temperatura [$^{\circ}\text{C}$], Fr - liczba Frouda [-], U - prędkość średnia [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$], s - spadek dna kanału [$\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$], H - średnia głębokość hydrauliczna, czyli A/B [m].

Opisane procesy tlenowej biodegradacji ścieków dla biomasy w fazie zawieszonyj oraz błonie biologicznej można zapisać w postaci zintegrowanej macierzy procesowej (tab. 1).

Wymiana biomasy pomiędzy błoną biologiczną a zawiesiną w ściekach

Wymywanie biomasy z błony biologicznej pokrywającej zwilżoną powierzchnię przewodów kanalizacyjnych jest ważnym czynnikiem wpływającym zarówno na parametry błony biologicznej (grubość, ukształtowanie powierzchni, gęstość właściwa, skład gatunkowy biomasy), jak i na procesy w niej zachodzące. Podczas oddziaływania w miarę stałych naprężeń ścinających - przy wyrównanym w czasie napełnianiu przewodu kanalizacyjnego ustala się stan, w którym ciągle wymywanie biomasy z błony biologicznej równoważone jest przez jej przyrost. Jednak, co jakiś czas, zależnie od warunków lokalnych - kilka razy w roku, miesiącu, tygodniu lub dobie, błona biologiczna narażona jest na działania większych niż standardowe naprężeń ścinających.

Błona biologiczna adaptuje swoje właściwości do naprężeń występujących uprzednio przez dłuższy czas w danym przekroju, jest więc wskazane, aby podczas modelowania jej wzrostu i erozji uwzględniać warunki, w jakich się rozwijała, co można zapisać w następujący sposób [3]:

$$\rho_{wy} = k_{wy} \mu_H L_f^2 \left(\frac{\tau - \tau_{min}}{\tau_{min}} \right)^{2.5} \quad (8)$$

gdzie: ρ_{wy} - szybkość wymywania biomasy z błony biologicznej [$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$], k_{wy} - współczynnik szybkości wymywania [$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$], μ_H - maksymalna specyficzna szybkość wzrostu heterotrofów [d^{-1}], L_f - grubość błony biologicznej wyrażana jako iloraz biomasy na powierzchni błony biologicznej i jej gęstości, $X_{Bf} / \rho_{V,Bf}$ [m], τ - aktualne naprężenia ścinające [$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$], τ_{min} - minimalne naprężenia ścinające [$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$].

We wzorze (8) uwzględniona jest szybkość wzrostu mikroorganizmów heterotroficznych, gdyż to głównie one warunkują przyrost błony biologicznej, będąc jednocześnie bardziej wrażliwymi na wymywanie niż martwe lub nieożywione części błony biologicznej. Wyrażenie w nawiasie z równania (8) jest uproszczonym odzwierciedleniem warunków, w jakich narastała błona biologiczna [3, 13]. Parametr L_f występujący we wzorze w zależności wykładniczej powoduje, iż w modelu błona biologiczna nie przyrasta bez ograniczeń oraz nie ulega całkowitemu wymyciu.

W warunkach rzeczywistych istnieje możliwość zaszczepiania nowego przewodu kanalizacyjnego biomasą, która wytworzy błonę biologiczną. Zjawisko to daje się wyjaśnić poprzez osadzanie na powierzchni zwilżonej przewodu kanalizacyjnego biomasy mikroorganizmów zawieszonyj w toni ścieków, co można zapisać w następujący sposób [3]:

$$\rho_{os} = k_{os} X_{Bz} \quad (9)$$

gdzie: ρ_{os} - szybkość osadzania biomasy heterotroficznej [$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$], k_{os} - specyficzna szybkość osadzania [d^{-1}], X_{Bz} - stężenie biomasy w przepływających ściekach [$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$].

Na podstawie danych dostępnych w literaturze [3, 14, 15] można zbudować macierz procesu wymiany biomasy pomiędzy błoną biologiczną a biomasą zawieszoną w ściekach (tab. 2). Prezentowana macierz opisuje sytuację, w której rozważane jest tylko wymywanie biomasy heterotroficznej z błony biologicznej - pozostałe składniki błony nie są wymywane bądź błona traktowana jest jak układ jednorodny, składający się tylko i wyłącznie z biomasy heterotroficznej.

Tabela 2
Model koncepcyjny procesu wymiany masy pomiędzy błoną biologiczną a biomasą zawieszoną w ściekach [3, 5]

Table 2
Model concept for biomass exchange between biofilm and heterotrophic biomass suspended in sewage [3, 5]

j	Proces	Komponent i		Szybkość procesu ρ_j
		X_{Bz} [$g \cdot m^{-3}$]	X_{Bf} [$g \cdot m^{-2}$]	[$g \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$]
1	wymywanie	1	$-O_z/A$	$\rho_{wy} \tanh Lf \cdot 10^3$
2	osadzanie	-1	O_z/A	ρ_{os}

Wyrażenie „tanh” powoduje powolne przybliżanie się występującego z nim współczynnika do zera, gdy spadnie on poniżej jedności. Zostało ono umieszczone w macierzy procesu, aby uwzględnić fakt, iż zawsze w nierównościach i szczelinach przewodu kanalizacyjnego pozostaje pewna ilość biomasy. Biomasa ta pozwala nawet po wydarzeniach katastrofalnych dla błony biologicznej na jej odbudowę po pewnym czasie, zaś model staje się bardziej stabilny.

Macierz procesowa z wymianą biomasy pomiędzy błoną biologiczną a ściekami

Równania wymiany biomasy pomiędzy błoną biologiczną a przepływającymi ściekami można zaprezentować w formie zintegrowanej macierzy procesowej (tab. 1) i zapisać ją w zmodyfikowanej postaci (tab. 3).

Tabela 3
Model koncepcyjny wraz z kinetyką i stechiometrią biodegradacji ścieków, uwzględniający reakerację oraz wymianę biomasy pomiędzy błoną biologiczną a biomasą heterotroficzną zawieszoną w ściekach [5]

Table 3
Model concept, process kinetics and stoichiometry for sewage biodegradation caused by biofilm and suspended biomass, considering biomass exchange between biofilm and heterotrophic biomass suspended in sewage [5]

j	Proces	Komponent i						Szybkość procesu ρ_j
		1(S_s)	2(X_{S1})	3(X_{S2})	4(X_{Bz})	5(X_{Bf})	6($-S_o$)	
1	reaeracja						-1	ρ_{rea}
2	wzrost tlenowy Bz	$-1/Y_{Hz}$			1		$(1-Y_{Hz})/Y_{Hz}$	ρ_z
3	energia utrzymania X_{Bz}	-1			-1^*		1	ρ_{ut}
4	wzrost tlenowy Bf	$-1/Y_{Hf}$				R_h	$(1-Y_{Hf})/Y_{Hf}$	ρ_f
5	energia utrzymania X_{Bf}	-1				$-R_h^*$	1	$\rho_{ut, f}$
6	wymywanie X_{Bf}				1	$-O_z/A$		ρ_{wy} (tab. 2)
7	osadzanie X_{Bz}				-1	O_z/A		ρ_{os} (tab. 2)
8	hydroliza, frakcja 1	1	-1					ρ_h n = 1
9	hydroliza, frakcja 2	1		-1				ρ_h n = 2

* - jeżeli S_s jest niewystarczające, to niezbędna ilość ChZT potrzebna w zakresie energii utrzymania pobierana jest z biomasy (respiracja endogenna) dla obu frakcji - zawieszonej oraz osiadłej wyrażana w [$g \cdot m^{-3}$].

Podsumowanie

Chociaż w opisanej na wstępie pracy zintegrowanej macierzy procesowej (tab. 1) znajdowały się procesy przyrostu zarówno biomasy zawieszonyj, jak i błony biologicznej, to jednak ich skutki były wyrażane sumarycznie jako zmiana stężenia biomasy heterotroficznej w jednostkowej objętości ścieków. Aby możliwe było śledzenie zmiany w czasie, osobno dla biomasy zawieszonyj w ściekach i osobno dla biofilmu, należy zintegrowaną macierz procesową wzbogacić o dodatkowy komponent, czyli biomasę heterotroficzną w błonie biologicznej X_{Bf} . W związku z tym istnieje konieczność opisu wymiany masy pomiędzy tym komponentem a biomasą zawieszonyj w ściekach X_{Bz} . Można to osiągnąć poprzez wprowadzenie do modelu biodegradacji ścieków dwóch nowych procesów - wymywania błony biologicznej oraz osadzania biomasy na powierzchni zwilżonyj ścianek kanału, które zostały opisane w tabeli 2. Modyfikacji wymaga także opis procesu pozyskiwania substratów do zaspokajania wymaganej energii utrzymania - należy w tym przypadku osobno rozważać biomasę zawieszonyj w ściekach i błonę biologiczną. Wspomniane zmiany powodują konieczność modyfikacji współczynnika stechiometrycznego dla wzrostu biomasy heterotroficznej w błonie biologicznej oraz dla pobieranej z niej energii utrzymania przy niedoborze substancji rozpuszczonej, gdyż w obecnej postaci modelu komponent X_{Bf} wyrażony jest za pomocą jednostki [$g \cdot m^{-2}$].

Literatura

- [1] Hvitved-Jacobsen T., Vollertsen J. i Nielsen P.H.: *Koncepcja procesu i modelu dla przemian mikrobiologicznych zachodzących w ściekach w kanalizacjach grawitacyjnych*. Materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej. Usuwanie związków biogennych ze ścieków. Kraków 1997, 227-239.
- [2] Hvitved-Jacobsen T., Vollertsen J. i Nielsen P.H.: *A process and model concept for microbial wastewater transformations in gravity sewers*. Water Sci. Technol., 1998, **37**(1), 233-241.
- [3] Huisman J.L.: *Transport and transformation process in combined sewers*. IHW Schriftenreihe, 2001, **10**, 1-180.
- [4] Hvitved-Jacobsen T.: *Sewer Processes Microbial and Chemical Process Engineering of Sewer Networks*. CRC PRESS, Boca Raton, London, New York, Washington 2002.
- [5] Łągód G.: *Modelowanie procesów biodegradacji ścieków w kolektorach kanalizacji grawitacyjnej*. Praca doktorska, Lublin 2007.
- [6] Łągód G., Hanzel J., Kopertowska A., Jilati A., Pliżga O. i Jaromin K.: *Kanalizacja grawitacyjna jako bioreaktor i układ dynamiczny*. Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska PAN. III Kongres Inżynierii Środowiska, Lublin 2009, tom 2, **59**, 91-97.
- [7] Łągód G. i Sobczuk H.: *Modelowanie wpływu napętnienia kolektora kanalizacji grawitacyjnej na przebieg tlenowych procesów biodegradacji ścieków*. Proc. of ECOpole, 2007, **1**(1/2), 181-186.
- [8] Łągód G., Sobczuk H. i Suchorab Z.: *Błona biologiczna w kanalizacji grawitacyjnej i jej wpływ na biodegradację ścieków*. Proc. of ECOpole, 2009, **3**(1), 179-184.
- [9] Almeida M.C., Butler D. i Davies J.W.: *Modelling in-sewer changes in wastewater quality under aerobic conditions*. Water Sci. Technol., 1999, **39**(9), 63-71.
- [10] Henze M., Grady C.P.L. Jr., Gujer W., Marais G.v.R. i Tatsuo T.: *Activated sludge model no. 1*, Scientific and Technical Report no.1. International Association on Water Pollution Research and Control, 1987.
- [11] Nielsen P.H., Raunkjær K., Norsker N.H., Jensen N.A. i Hvitved-Jacobsen T.: *Transformation of wastewater in sewer systems*. Water Sci. Technol., 1992, **25**(6), 17-31.
- [12] Raunkjær K., Hvitved-Jacobsen T. i Nielsen P.H.: *Transformation of organic matter in a gravity sewer*. Water Environ. Res., 1995, **67**(2), 181-188.
- [13] van Loosdrecht M.C.M., Tjihuis L. i Wijdieks A.M.S.: *Population distribution in aerobic biofilms on small suspended particles*. Water Sci. Technol., 1995, **32**(8), 35-34.
- [14] DeBeer D., Stoodley P. i Lewandowski Z.: *Liquid flow and mass transport in heterogeneous biofilms*. Water Res., 1996, **30**(11), 2761-2765.

- [15] Tjihuis L., Hijman B., van Loosdrecht M.C.M. i Heijnen J.J.: *Influence of detachment, substrate loading and reactor scale on the formation of biofilms in airlift reactors*. Appl. Microbiol. Biotechnol., 1996, **45**(1-2), 7-17.

MODEL OF WASTEWATER BIODEGRADATION IN GRAVITATIONAL SEWER CONCERNING BIOMASS EXCHANGE BETWEEN BIOFILM AND SEWAGE

Environmental Engineering Faculty, Lublin University of Technology

Abstract: The models of aerobic sewage biodegradation inside the sanitation system, cited in the literature reports, usually concern only the suspended biomass. This situation occurs in newly built conduits, just put into service and after dangerous events for biofilm - eg biofilm removal by flushing wastewater or its contact with sewage containing poisonous substances. The studies conducted at real objects show that biofilm is an important factor in the considered process. In some cases, its participation in sewage biodegradation may be higher than the contribution of a suspended biomass. This situation may be observed during the sewage flow at low shear stress and low height of sanitation pipe filling. The extension of local model covering the biofilm processes enables to obtain the comparable quality of results as in the case of the model not covering these processes but allowing to reduce the number of hydrolyzing fractions, from three to two. The sewage temperature, important because it influences the enzymatic activity of microorganisms is the additional element considered in this model.

Keywords: gravity sewerage, modeling of sewage biodegradation, wastewater quality, activated sewage sludge, biofilm

Maria MARKO-WORŁOWSKA¹ i Anna CHRZAN¹

WPLYW ANTROPOPRESJI NA PEDOFAUNĘ ŁĄKI I LASU W PARKU KRAJOBRAZOWYM W KRAKOWIE ZAKRZÓWKU

IMPACT OF ANTHROPOPRESSURE ON MEADOW AND FOREST PEDOFAUNA IN LANDSCAPE PARK IN KRAKOW-ZAKRZOWEK

Abstrakt: Konsekwencją akumulacji metali ciężkich w glebie (występujących w warunkach naturalnych w ilościach śladowych) jest dezaktywacja biologiczna środowiska, przejawiająca się między innymi ograniczeniem procesów rozkładu substancji organicznych poprzez zmniejszenie zagęszczenia, różnorodności i aktywności mikroorganizmów oraz pedofauny. W celu oceny wpływu zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi określono wybrane parametry fizykochemiczne i biologiczne gleby łąki i zagajnika w parku krajobrazowym. Stwierdzono, że gleby badanych siedlisk wykazywały odczyn lekko alkaliczny, natomiast stężenie Cd, Pb i Zn było wyższe w glebie lasu sosnowego, ale tylko w przypadku kadmu w obydwu siedliskach przekraczało normę. W glebie łąki stwierdzono znacznie większe zagęszczenie i różnorodność badanych grup pedofauny. W 1 m² gleby łąkowej stwierdzono 4928, zaś w glebie leśnej 3264 osobniki. Najbardziej zróżnicowane na łące były larwy *Diptera*, bowiem w ich obrębie wyodrębniono przedstawicieli 10 rodzin. W glebie lasu odnotowano przedstawicieli 4 rodzin larw *Diptera*.

Słowa kluczowe: pedofauna, zagęszczenie, różnorodność, metale ciężkie, larwy *Diptera*

Zwierzęta glebowe dzięki ich rozlicznym powiązaniom mają duże znaczenie w procesach glebotwórczych, mineralizacji, ale również humifikacji martwej materii organicznej. W wyniku aktywnego poszukiwania przez nie pokarmu formy przetrwalnikowe i wegetatywne bakterii i grzybów są rozprzestrzeniane głównie jako niestrawione resztki pokarmu tych zwierząt. W ten sposób mikroorganizmy mają możliwość zasiedlania nowych skupisk materii organicznej. Rozdrabnianie i mieszanie przez bezkręgowce glebowe dopływającej do gleby materii organicznej ma również ogromne znaczenie dla jej udostępniania mikroorganizmom [1]. Poprzez swoją aktywność ruchową pedofauna (głównie mezo- i makrofauna) wpływa także na agregatową strukturę gleby, na rozmiary porów i kanalików, decydując o możliwości wchłaniania, utrzymywania i magazynowania wody przez glebę. W związku z tym wielu autorów określa ją mianem „inżynierów gleby”. Uważa się, że materia dopływająca do gleby przechodzi przynajmniej raz przez przewód pokarmowy tych zwierząt i że ich odchody tworzą praktycznie całą warstwę próchnicy glebowej [2].

Mezo- i makrofauna glebowa w niektórych ekosystemach stanowi ok. 7,5% biomasy całej fauny, a jej liczebność w 1 m² gleb łąkowych wg Blaira i współprac. [3] dochodzi do 54 000 osobników. W przeciętnej glebie różnych ekosystemów lądowych stwierdzono ok. 150 *Lumbricidae* w 1 m² gleby, zaś zagęszczenie pozostałej makrofauny (większość larw *Coleoptera* i innych *Insecta*, w tym też imagines *Formicidae*, a także *Aranea*) może dochodzić do kilkuset na m². Natomiast zagęszczenie mezofauny, tj. *Collembola*, *Acarina* oraz drobnych larw *Diptera*, dochodzi do kilkudziesięciu tysięcy [2, 3]. Dzięki temu, że podobne zespoły bezkręgowców występują w wielu rodzajach gleb bardzo licznie oraz przez to, że granice zespołów mogą być łatwo i jasno zdefiniowane, pedofauna jest często

¹ Zakład Ekologii, Badań Łowieckich i Ekoturystyki, Instytut Biologii, Uniwersytet Pedagogiczny, ul. Podbrzezie 3, 31-054 Kraków, tel. 12 662 67 05, email: mmw@ap.krakow.pl, chrzan@ap.krakow.pl

stosowana w badaniach nad wpływem zanieczyszczeń na gleby [4, 5]. Różnorodna działalność ludzka wpływa na jakość ekosystemów, m.in. powodując, że w obrębie pedofauny mogą następować duże zmiany w zagęszczeniu, ilości biomasy lub różnorodności gatunkowej i genetycznej. Wielu badaczy pokazuje drastyczne obniżenie liczebności i różnorodności gatunkowej w obrębie pedofauny w efekcie stosowania pestycydów oraz skażenia gleby metalami ciężkimi [5, 6]. Wykazano, iż szczególnie wrażliwe na zanieczyszczenia są skąposzczety i larwy większości owadów, dlatego że wilgotna powierzchnia ich ciała pozwala na dyfuzję zanieczyszczeń rozpuszczonych w roztworze glebowym do wnętrza ich tkanek.

Konsekwencją akumulacji metali ciężkich w glebie (występujących w warunkach naturalnych w ilościach śladowych) jest dezaktywacja biologiczna środowiska, przejawiająca się między innymi ograniczeniem procesów rozkładu substancji organicznych poprzez zmniejszenie zagęszczenia, różnorodności i aktywności mikroorganizmów oraz pedofauny. W związku z tym ważna jest ocena zmian zagęszczenia, biomasy i różnicowania tych zwierząt, które zachodzą w wyniku różnorodnej działalności człowieka.

Materiał i metodyka

Do oceny wpływu antropopresji na podsystem glebowy zbadano wybrane parametry fizykochemiczne, tj. wilgotność gleby i jej odczyn, oraz biologiczne, tj. zagęszczenie, różnorodność mezo- i makrofauny, zagęszczenie i biomasę oraz zróżnicowanie w obrębie larw *Diptera* występujących w glebie łąki i zagajnika w parku krajobrazowym. Wybrano 2 typy siedlisk na terenie Bielańsko-Tynieckiego Parku Krajobrazowego:

1. Łąka w Krakowie Zakrzówku
2. Zagajnik sosnowy - ok. 40-letni usytuowany obok łąki, bliżej ok. kilkadziesiąt metrów niż łąka od traktu komunikacyjnego.

Na badanych stanowiskach pobierano jesienią 2008 r. serie próbek za pomocą ramy Morissa o wymiarach 25 cm x 25cm. Wbijano ją w głąb profilu glebowego do głębokości ok. 10 cm. Każda seria składała się z 16 prób o łącznej powierzchni 1 m². Bezkręgowce wyplaszano metodą dynamiczną w zmodyfikowanym aparacie Tullgrena. Po oznaczeniu wyekstrahowanej mezo- i makrofauny szczegółowej analizie poddano jej zróżnicowanie i zagęszczenie. Zbadano wilgotność, temperaturę oraz pH gleby, a także oznaczono zawartość ołowiu, kadmu, cynku i miedzi za pomocą absorpcyjnego spektrofotometru atomowego (AAS firmy Cole-Parmer, BUCK 200A).

Wyniki i ich omówienie

Analiza odczynu wykazała, iż badane gleby miały lekko alkaliczny odczyn, bowiem wartość pH mieściła się w zakresie od 7,38 do 7,78 (tab. 1). W tym przypadku odczyn nie mógł być czynnikiem wpływającym na szczególne zwiększenie się ruchliwości metali w badanych gruntach, ponieważ tylko małe pH gleby zwiększa przyswajalność metali ciężkich (zwłaszcza Pb i Cd) przez organizmy glebowe [7, 8].

Wilgotność gleby łąkowej była średnio ok. 8% większa niż gleby zagajnika, zatem w tym przypadku może ona być elementem wpływającym na różnice w zagęszczeniu, różnorodności badanej grupy pedofauny (tab. 1).

Ogólna charakterystyka gleby i pedofauny

Tabela 1

General characteristics of soil and pedofauna

Table 1

Parametry		Zagajnik	Łąka
Zagęszczenie pedofauny [liczba os./m ²]		3264	4928
Różnorodność pedofauny (liczba grup systematycznych)		17	19
Różnorodność larw <i>Diptera</i> (liczba rodzin)		4	11
Biomasa larw <i>Diptera</i> [mg s.m./m ²]		14,77	398,33
pH gleby	wartość średnia	7,65	7,57
	zakres	(7,56÷7,74)	(7,36÷7,78)
Wilgotność gleby [%]	wartość średnia	20,95	28,55
	zakres	(20,2÷21,7)	(25,2÷31,9)

Odnotowano także różnice w zawartości Cd, Pb, Zn i Cu. W glebie zagajnika ogólna ilość kadmu, ołowiu i cynku była większa niż w glebie łąki, natomiast miedzi było więcej w glebie zagajnika (tab. 2). Z badań wynika, że tylko ilość kadmu w obydwu siedliskach przekraczała normę ustaloną dla gleb, czyli 1 mg/kg. Jednak w przypadku łąki ilość Cd była nieco mniej niż dwa razy większa od normy, zaś w zagajniku było go prawie dwa i pół razy więcej (tab. 2).

Zawartość metali ciężkich w glebie badanych stanowisk [mg/kg]

Tabela 2

Content of heavy metals in soil of areas analysed [mg/kg]

Table 2

	Pb	Zn	Cu	Cd
Zagajnik	59,628	72,469	10,847	2,317
Łąka	51,705	65,721	13,055	1,904

Kadm i ołów należą do pierwiastków bardzo silnie wpływających na środowisko, także na właściwości gleb, rośliny oraz zdrowie ludzi i zwierząt, a duże zanieczyszczenie gleby kadmem i ołowiem prowadzi do zmian właściwości gleby, w tym właściwości biologicznych [7, 8]. Uzyskane wyniki dotyczące fauny wskazują na ten wpływ. Analizowane siedliska oprócz różnic w zagęszczeniu, różnorodności mezo- i makrofauny wykazują również różnice w obrębie larw *Diptera* (tabele 3 i 4).

Zawartość analizowanych metali w badanych siedliskach korelowała z liczebnością i różnorodnością badanej fauny. W glebie łąki stwierdzono większą koncentrację Cd, Pb i Zn w porównaniu z zagajnikiem, i to właśnie w 1 m² gleby łąki odnotowano największe (4928 osobników) zagęszczenie badanych zwierząt. Także tu zaobserwowano największe zróżnicowanie mezo- i makrofauny (tab. 3). Szczególnie wyraźnie widać to na przykładzie larw *Diptera*, które poddano szczegółowym badaniom dotyczącym zróżnicowania pod względem liczebności różnych rodzin w ich obrębie, a także ich zagęszczenia i biomasy. Stwierdzono, że w glebie łąki występuje dużo większe ich zróżnicowanie, zagęszczenie i dużo większa biomasa larw w porównaniu z zagajnikiem (tab. 4).

Tabela 3

Zagęszczenie [l. os./m²] i wskaźnik dominacji [%] pedofauny

Table 3

Density [sp. no./m²] and indicator of domination [%] of pedofauna

Grupa systematyczna	Zagajnik		Łąka	
	[l. os./m ²]	[%]	[l. os./m ²]	[%]
<i>Lumbricidae</i>	8	0,25	16	0,32
<i>Symphyla</i>	24	0,74		
<i>Lithobius sp.</i>	56	1,72	48	0,97
<i>Geophilus sp.</i>	48	1,47	24	0,49
<i>Julus sp.</i>	16	0,49		
<i>Coleoptera imagines</i>				
<i>Staphylinidae</i>	8	0,25	40	0,81
<i>Carabidae</i>			8	0,16
<i>Ptilidae</i>	40	1,22		
<i>Coleoptera larvae</i>	72	2,21	40	0,81
<i>Thysanoptera</i>	56	1,72	8	0,16
<i>Gastropoda</i>			8	0,16
<i>Isopoda</i>	16	0,49	8	0,16
<i>Diptera imagines</i>	16	0,49	16	0,32
<i>Diptera larvae</i>	32	0,98	200	4,06
<i>Formicidae</i>	32	0,98	56	1,14
<i>Collembola</i>	1200	36,76	1920	38,96
<i>Pseudoscorpionidae</i>	16	0,49		
<i>Protura</i>	24	0,74	16	0,32
<i>Aranea</i>			8	0,16
<i>Acarina</i>	1552	47,55	2456	49,84
<i>Lepidoptera imagines</i>			8	0,16
<i>Lepidoptera larvae.</i>			32	0,65
<i>Dermoptera</i>			16	0,32
<i>Homoptera larvae.</i>	48	1,47		
Łącznie	3264		4928	

Tabela 4

Zagęszczenie i biomasa larw *Diptera*

Table 4

Density and biomass of *Diptera* larvae

Nazwa rodziny	Zagajnik		Łąka	
	[l. os./m ²]	[mg s.m./m ²]	[l. os./m ²]	[mg s.m./m ²]
<i>Cecidomyiidae</i>	8	2,11	32	10,56
<i>Chironomidae</i>			16	7,39
<i>Limoniidae</i>			16	17,39
<i>Syrphidae</i>			8	4,22
<i>Dolichopodidae</i>	8	4,22	16	9,5
<i>Ceratopogonidae</i>	8	4,22	40	17,95
<i>Phryneidae</i>			8	6,34
<i>Stratiomyidae</i>			8	89,76
<i>Tipulidae</i>			16	40,92
<i>Lonchaeidae</i>	8	4,22	40	194,3
Suma	32	14,77	200	398,33

Także wskaźnik dominacji wskazuje na większy udział tych larw w zespole pedofauny łąki (tab. 3)

Głównymi źródłami punktowych, a także obszarowych zanieczyszczeń gleb metalami ciężkimi są przede wszystkim pyły emitowane przez huty metali nieżelaznych, spalanie węgla, a także zanieczyszczenia motoryzacyjne. Ilość zanieczyszczeń emitowanych przez pojazdy mechaniczne poza natężeniem ruchu uzależniona jest głównie od oddalenia od drogi i ukształtowania terenu. Zagrożenie roślinie wraz z natężeniem ruchu i ogranicza się na ogół do szerokości około 150 m po obu stronach jezdni [7]. W przypadku prezentowanych badań obok przemysłu, spalania węgla, duży wpływ ma motoryzacja. Jest to prawdopodobnie jedna z przyczyn większej koncentracji kadmu, ołowiu i cynku w glebie zagajnika, bowiem jest on położony niżej niż łąka oraz bliżej od ruchliwej ulicy Tynieckiej.

Literatura

- [1] Wolters V.: *Invertebrates control of soil organic matter stability*. Biol. Fertil. Soils. 2000, **31**, 1-19.
- [2] Wojewoda D., Kajak A. i Szanser M.: *Rola mezo- i makrofauny w funkcjonowaniu gleby*. Kosmos, 2002, **1**(254), 105-114.
- [3] Blair J.M., Tood T.C. i Callahan M.A.: *Responses of grassland soil of invertebrates to natural and anthropogenic disturbances*. [w:] *Invertebrates as Webmasters in Ecosystems*. D.C. Coleman, P.F. Hendrix (red.). CABI Publishing, Walingford, New York 2000, 255-269.
- [4] Rusek J.: *Soil invertebrate species diversity in natural and disturbed environments*. [w:] *Invertebrates as Webmasters in Ecosystems*. D.C. Coleman, P.F. Hendrix (red.). CABI Publishing, Walingford, New York 2000, 233-252.
- [5] Chrzan A. i Marko-Worłowska M.: *Wpływ metali ciężkich zanieczyszczających glebę na zagęszczenie i różnorodność fauny glebowej*. Proc. ECOpole, 2008, **2**(2), 429-431.
- [6] Gillet S. i Ponge J.F.: *Changes in species assemblages and diets of Collembola along a gradient of metal pollution*. Appl. Soil Ecol., 2003, **22**, 127-138.
- [7] Dziadek K. i Waclawek W.: *Metale w środowisku. Cz. I. Metale ciężkie (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) w środowisku glebowym*. Chem. Dydakt. Ekol. Metrol., 2005, **10**(1-2), 33-44.
- [8] Wyszowska J. i Wyszowski M.: *Effect of cadmium and magnesium on microbiological activity in soil*. Polish J. Environ., 2002, **5**(11), 585-591.

IMPACT OF ANTHROPOPRESSURE ON MEADOW AND FOREST PEDOFAUNA IN LANDSCAPE PARK IN KRAKOW-ZAKRZOWEK

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

Abstract: The consequence of accumulation of heavy metals (that can be detected in trace content in natural conditions) in soil is biological deactivation of environment manifesting in limitation of processes of organic substances decomposition by decreasing density, diversity and activity of the microorganisms and pedofauna. In order to evaluate the impact of pollution of environment by heavy metals a few chosen physiochemical parameters of meadow and grove soil in Landscape Park were detected. It was noted that soil of researched areas had slightly alkaline reaction, whereas concentration of Cd, Pb and Zn was higher in pine forest soil, however only concentration of Cd in both areas was above the norm. In the soil of the meadow considerably higher density and diversity of groups of pedofauna analyzed was detected. In 1 m² of meadow soil 4928 specimen were noted, while 3264 in forest soil. In the meadow *Diptera* larvae was the most diverse group, since within its order 10 families were isolated. In forest soil specimen of 4 *Diptera* larvae families were noted.

Keywords: pedofauna, density, diversity, heavy metal, *Diptera* larvae

Andrzej PLAK¹, Piotr BARTMIŃSKI¹ i Ryszard DĘBICKI¹

WPLYW TRANSPORTU PUBLICZNEGO NA ZAWARTOŚĆ WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH W GLEBACH SĄSIADUJĄCYCH Z ULICAMI LUBLINA

INFLUENCE OF PUBLIC TRANSPORT ON THE CONTENT OF CHOSEN HEAVY METALS IN SOILS NEIGHBOURING LUBLIN STREETS

Abstrakt: Podjęto próbę oceny stopnia zanieczyszczenia metalami ciężkimi Cu, Cd, Pb, Zn wybranych ciągów komunikacyjnych Lublina oraz wpływu trakcji trolejbusowej (zbudowanej z niez izolowanych drutów miedzianych) i poruszających się po niej pojazdów na zawartość form ogólnych i dostępnych miedzi. Zaplanowane badania porównawcze umożliwił fakt otwarcia nowych szlaków trolejbusowych w Lublinie, co zostało uwzględnione przy wyborze punktów badawczych. Zawartość ogólna miedzi w analizowanych glebach wahała się od 9,6 do 208,6 mg/kg, ołowiu od 11,3 do 167 mg/kg, kadmu od 0,02 do 4,9 mg/kg, a cynku od 22,9 do 300,6 mg/kg. Udział form dostępnych dla roślin w puli ogólnej metali ciężkich stanowił dla miedzi od 6,7 do 35,3%, ołowiu od 7,4 do 36,2%, kadmu od 3,3 do 90,1%, a dla cynku 1,7 do 10,7%. Stanowiska zlokalizowane przy trasach z nowymi liniami trolejbusowymi charakteryzowały się mniejszą zawartością ogólną tego pierwiastka w porównaniu do szlaków komunikacyjnych charakteryzujących się kilkudziesięcioletnim użytkowaniem. Całkowite stężenia Cu, Cd, Pb, Zn nie przekroczyły zawartości granicznych metali ciężkich dla gruntów zaliczanych do grupy C, zamieszczonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (DzU 02.165.1359 z dn. 04.10.2002 r.).

Słowa kluczowe: metale ciężkie, zanieczyszczenie gleby, transport publiczny

Wzrost mobilności ludności w ostatnich dziesięcioleciach skutkuje większą presją motoryzacji na środowisko przyrodnicze. Transport samochodowy stanowi ważne źródło zanieczyszczenia metalami ciężkimi gleb sąsiadujących ze szlakami komunikacyjnymi. Pochodzą one m.in. z emisji gazów z silników spalinowych, a także ścierania opon, okładzin tarcz hamulcowych, dodatków metali ciężkich do olejów jako środków uszlachetniających itp. Jest to szczególnie ważne w obrębie miast, gdzie ruch nie jest płynny i charakteryzuje się dużym natężeniem, ponadto występuje duże zapylenie i zaburzony jest także transport powietrza. Do najważniejszych zanieczyszczeń związanych z ruchem samochodowym należy ołów - składnik powszechnie używanej do niedawna benzyny etylizowanej. Zanieczyszczenia motoryzacyjne są groźniejsze niż przemysłowe, ponieważ rozprzestrzeniają się w stosunkowo dużych stężeniach, na niewielkich wysokościach, w bezpośredniej strefie oddychania ludzi, zwierząt i roślin [1, 2].

Zawartość metali ciężkich (zwłaszcza takich pierwiastków, jak ołów, miedź, cynk czy kadm) w glebach można traktować jako wskaźnik uciążliwości dróg dla środowiska [3, 4]. Dodatkowo w obrębie Lublina istnieje gęsta sieć trakcji trolejbusowej zbudowanej z niez izolowanych drutów miedzianych. W ostatnich latach została ona rozbudowana i swoim obszarem objęła nowe dzielnice Lublina. Trolejbusy nie wymagają budowy specjalnych torowisk, gdyż poruszają się płynnie wśród innych pojazdów, jednak podczas jazdy następuje ścieranie powierzchniowej warstwy trakcji elektrycznej.

¹ Zakład Gleboznawstwa, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, ul. Akademicka 19, 20-033 Lublin, email: aplak@biotop.umcs.lublin.pl

Celem pracy była ocena stopnia zanieczyszczenia metalami ciężkimi Cu, Cd, Pb i Zn wybranych ciągów komunikacyjnych Lublina oraz wpływu trakcji trolejbusowej (zbudowanej z nieizolowanych drutów miedzianych) i poruszających się po niej pojazdów na zawartość form ogólnych i dostępnych miedzi. Okazją do przeprowadzenia tego projektu badawczego było otwarcie nowych szlaków trolejbusowych w Lublinie, co zostało uwzględnione przy wyborze punktów badawczych. Jednocześnie dało to możliwość przeprowadzenia badań porównawczych gleb sąsiadujących z trakcjami trolejbusowymi o kilkudziesięcioletniej historii i zupełnie nowymi liniami trolejbusowymi oraz wybranymi trasami komunikacyjnymi, gdzie nie ma trakcji trolejbusowej.

Materiał i metody

Do badań wytypowano 18 stanowisk, zróżnicowanych zgodnie z założonymi celami badawczymi. W każdym z miejsc pobrano 2 reprezentatywne powierzchniowe próbki glebowe (20÷30 cm od krawędzi jezdni i w odległości 2 m). Oznaczono: pH w 1 M KCl potencjometrycznie, węgiel organiczny metodą Tiurina, sumę kationów wymiennych o charakterze zasadowym po zsumowaniu zawartości Ca, Mg, K i Na ekstrahowanych z gleby 1 M octanem amonu, a oznaczonych techniką AAS, kwasowość hydrolityczną metodą Kapena. Formy Pb, Cu, Cd i Zn dostępne dla roślin ekstrahowano metodą Lindsey i Norvell, mineralizację próbek w celu uzyskania zawartości ogólnej metali ciężkich przeprowadzono wodą królewską, a oznaczono techniką AAS [5, 6].

Omówienie i analiza wyników badań

Analiza chemiczna gleb (tab. 1) wykazała odczyn obojętny do zasadowego i jednocześnie mało zróżnicowany w zakresie od 6,74 do 7,38. Kwasowość hydrolityczna Hh przyjmowała małe wartości (od 0,45 do 1,13 cmol(+)/kg). Gleby charakteryzowały się również dobrymi właściwościami buforującymi. Pojemność sorpcyjna T wykazuje duże zróżnicowanie i przyjmuje wartości od 12,33 do 102,57 cmol(+)/kg. Kompleks sorpcyjny charakteryzuje się niemal pełnym wysyceniem kationami zasadowymi z dominującym udziałem kationów wapnia (tab. 1). Taka charakterystyka sumy kationów zasadowych z wyraźniej zaznaczonym udziałem sodu, oprócz wapnia, świadczy o wpływie chemicznych środków służących do odśnieżania dróg.

Tabela 1

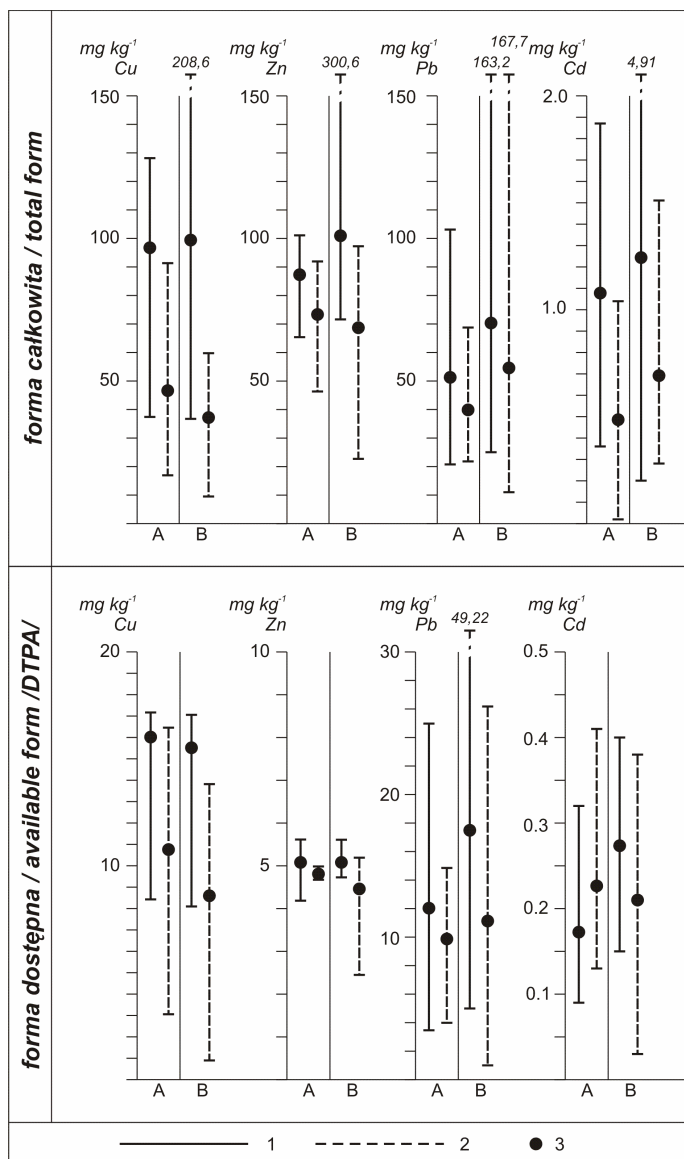
Wybrane właściwości gleb

Table 1

Selected characteristics of analyzed soils

Dane statystyczne Statistical data	pH 1 M KCl	C _{org} [%]	Hh [cmol(+)/kg ⁻¹]	S [cmol(+)/kg ⁻¹]	T [cmol(+)/kg ⁻¹]
min.	6,74	0,52	0,45	11,88	12,33
śr. / mean value	7,0	2,54	0,81	31,04	31,85
max	7,38	4,58	1,5	101,97	102,57

Badane powierzchniowe poziomy gleb wykazywały zróżnicowaną zawartość węgla organicznego (od 8,7 do 45,8 g/kg). Zawartość miedzi w analizowanych glebach wahała się od 9,6 do 208,6 mg/kg, ołowiu od 11,3 do 167, mg/kg, kadmu od 0,02 do 4,9 mg/kg, a cynku od 22,9 do 300,6 mg/kg.



Rys. 1. Zawartość całkowita i formy dostępne wybranych metali ciężkich w analizowanych glebach: 1 - zakresy zawartości dla punktów ze starą trakcją, 2 - zakresy zawartości dla punktów z nową trakcją, 3 - wartości średnie, A - punkty przy krawędzi jezdni, B - punkty w odległości 2 m od jezdni

Fig. 1. Total content and available forms of selected heavy metals in soils analyzed: 1 - range of concentrations for points with old traction, 2 - range of concentrations for points with new traction, 3 - mean values, A - points close to roads, B - points located 2 m from roads

Udział form dostępnych dla roślin w puli ogólnej metali ciężkich stanowił dla miedzi od 6,7 do 35,3%, ołowiu od 7,4 do 36,2%, kadmu od 3,3 do 90,1%, a dla cynku 1,7 do

10,7%. Średnie zawartości ogólne metali ciężkich (Cu, Cd, Pb i Zn) układają się według następującego szeregu $Zn > Cu > Pb > Cd$, natomiast średnie zawartości form dostępnych badanych metali wykazują największe stężenia miedzi, a najmniejsze kadmu ($Cu > Pb > Zn > Cd$).

Z uwagi na stosunkowo małe zróżnicowanie koncentracji pierwiastków w formach dostępnych dla roślin w punktach zlokalizowanych przy krawędzi jezdni i oddalonych o 2 m można stwierdzić, że wpływ odległości od źródła emisji jest niezauważalny. W odmienny sposób, z wyraźnym zróżnicowaniem koncentracji oznaczanych metali ciężkich, charakteryzują się formy ogólne. Analogicznie, jak wskazuje większość autorów, zawartość metali ciężkich zmniejsza się wraz z oddalaniem od trasy komunikacyjnej [4, 7, 8]. Ocenę poziomu zanieczyszczenia Cu, Cd, Pb i Zn w badanych glebach przeprowadzono, korzystając z granicznych zawartości metali ciężkich zamieszczonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (DzU 02.165.1359 z dn. 04.10.2002 r.). Nie stwierdzono przekroczeń zawartości granicznych miedzi, ołowiu, kadmu i cynku dla gruntów zaliczanych do grupy C, obejmującej tereny przemysłowe, użytki kopalne i tereny komunikacyjne. Badane gleby zawierały te pierwiastki w ilościach określanych jako dopuszczalne dla tej grupy gleb. W jednym punkcie badawczym (pkt 18) obserwowana jest nieznacznie podwyższona zawartość miedzi i ołowiu.

Uzyskane wyniki badań wskazują na wpływ transportu trolejbusowego na zawartość ogólną miedzi w glebach sąsiadujących z trakcją elektryczną. Stanowiska zlokalizowane przy trasach z nowymi liniami trolejbusowymi charakteryzowały się mniejszą zawartością ogólną tego pierwiastka. Podobne tendencje można zaobserwować również, analizując rozkład koncentracji form dostępnych dla roślin. Gleby pobrane z punktów badawczych zlokalizowanych przy trasach z nowo powstałą trakcją trolejbusową w większości charakteryzowały się mniejszą koncentracją miedzi w porównaniu do punktów pobranych przy trasach komunikacyjnych, gdzie trakcje trolejbusowe istniały od kilkudziesięciu lat. Ponadto na podstawie zróżnicowanego położenia punktów badawczych można stwierdzić wpływ transportu drogowego na zawartość oznaczonych metali ciężkich w glebach znajdujących się w sąsiedztwie tras komunikacyjnych. Stwierdzono, że większe nagromadzenie badanych metali ciężkich występuje na ogół w próbkach powierzchniowych gleb zlokalizowanych w sąsiedztwie tras, gdzie trakcje trolejbusowe istniały od kilkudziesięciu lat i nie były remontowane czy przebudowywane. Niższe koncentracje metali ciężkich oznaczono w punktach, gdzie w ostatnich latach wykonano gruntowne remonty tras (łącznie z pasami zieleni), bądź na nowo powstałych arteriach komunikacyjnych. Średnie zawartości form ogólnych badanych metali w glebach zlokalizowanych przy nowo oddanych bądź gruntownie remontowanych drogach Lublina wyniosły odpowiednio: Cu 35,56 mg/kg, Cd 0,6 mg/kg, Pb 33,55 mg/kg i Zn 66,98 mg/kg, podczas gdy w sąsiedztwie starych szlaków komunikacyjnych koncentracje ich wyniosły: Cu 97,29 mg/kg, Cd 1,11 mg/kg, Pb 65,87 mg/kg i Zn 95,14 mg/kg (rys. 1). Analogiczne prawidłowości wystąpiły dla form dostępnych dla roślin, tu w glebach zlokalizowanych przy nowo oddanych bądź gruntownie remontowanych drogach Lublina wyniosły odpowiednio: Cu 8,6 mg/kg, Cd 0,2 mg/kg, Pb 8,59 mg/kg i Zn 4,61 mg/kg, podczas gdy w sąsiedztwie starych szlaków komunikacyjnych koncentracje wyniosły: Cu 15,71 mg/kg, Cd 0,23 mg/kg, Pb 15,17 mg/kg i Zn 5,06 mg/kg.

Podsumowanie i wnioski

1. Transport trolejbusowy wpływa na zawartość form ogólnych i dostępnych miedzi w glebach sąsiadujących z trakcją elektryczną. Stanowiska zlokalizowane przy trasach z nowymi liniami trolejbusowymi charakteryzowały się mniejszą zawartością ogólną tego pierwiastka w porównaniu do szlaków komunikacyjnych charakteryzujących się kilkudziesięcioletnim użytkowaniem.
2. Całkowite stężenia Cu, Cd, Pb nie przekroczyły zawartości granicznych miedzi, ołowiu, kadmu i cynku dla gruntów zaliczanych do grupy C, obejmującej tereny przemysłowe, użytki kopalne i tereny komunikacyjne, zamieszczone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (DzU 02.165.1359 z dn. 04.10.2002 r.), jednakże występujące tu przekroczenia koncentracji Cu, Pb i Zn tła geochemicznego wskazują, że badane obszary są pod silnym działaniem antropopresji.
3. Udział form dostępnych dla roślin w puli ogólnej metali ciężkich charakteryzował się dużym zróżnicowaniem, co utrudnia stwierdzenie, który z badanych metali ciężkich charakteryzował się największą mobilnością.
4. Zawartość metali ciężkich w formach ogólnych zmniejsza się wraz z oddalaniem od krawędzi jezdni, natomiast koncentracje Cu, Cd, Pb i Zn w formach dostępnych dla roślin nie wykazują tak wyraźnej tendencji.

Literatura

- [1] Klimowicz Z. i Melke J.: Roczn. Glebozn., 2000, **51**(3/4), 37-46.
- [2] Maciejewska A. i Skłodowski P.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1995, **418**(1), 271-280.
- [3] Niesiobędzka K. i Krajewska E.: Ochr. Środow. Zasob. Natural., 2007, **31**, 278-283.
- [4] ISO 11466: International Standart, Soil quality-extraction of trace elements soluble in *aqua regia*. First edition, Geneve 1995.
- [5] Lindsay W.L. i Norvell W.A.: Soil Sci. Soc. Amer. J., 1978, **42**, 421-435.
- [6] Kabata-Pendias A. i Pendias H.: Biogeochemia pierwiastków śladowych. WN PWN, Warszawa 1999.
- [7] Olajire A.A. i Ayodele E.T.: Environ. Int., 1997, **23**(1), 91-101.
- [8] Czarnowska K. i Bednarz I.: Roczn. Glebozn., 2000, **51**(3/4), 29-36.

INFLUENCE OF PUBLIC TRANSPORT ON THE CONTENT OF CHOSEN HEAVY METALS IN SOILS NEIGHBOURING LUBLIN STREETS

Department of Soil Science, Institute of Earth Sciences, Maria Curie-Skłodowska University in Lublin

Abstract: An attempt was made to evaluate a contamination of soils neighbouring chosen communication routes by Cu, Cd, Pb, Zn, as well as trolley bus traction influence (made of non-isolated copper cable) on the content of total and available forms of copper. Benchmark investigation was possible because of opening new trolley bus routes in Lublin, what was considered during choosing research points. Total copper content in analyzed soils amounted from 9.6 to 208.6 mg · kg⁻¹, lead from 11.3 to 167.0 mg · kg⁻¹, cadmium from 0.02 to 4.9 mg · kg⁻¹, and zinc from 22.9 to 300.9 mg · kg⁻¹. The share of forms available for plants in total pool of heavy metals counted for copper from 6.7 to 35.3%, for lead from 7.4 to 36.2%, cadmium from 3.3 to 90.1%, and for zinc from 1.7 to 10.7%. Research points situated close to streets with new trolley bus traction was characterized by lower content of this element in relation to communication routes with longstanding using. Total concentrations of Cu, Cd, Pb and Zn did not exceed border content of heavy metals for grounds qualified to group C, according to the Order of the Minister of Environment on quality standards of soil and ground.

Keywords: heavy metals, soil contamination, public transport

Oktawia PLIŻGA¹, Piotr WOŚ¹ i Grzegorz ŁAGÓD¹

BADANIA BIOINDYKACYJNE PEKTONU WYBRANYCH URZĄDZEŃ MIEJSKIEJ OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW „HAJDÓW”

BIOINDICATION RESEARCHES ON PECTON IN CHOSEN FACILITIES OF WASTEWATER TREATMENT PLANT “HAJDÓW”

Abstrakt: Na potrzeby kontroli procesu osadu czynnego, realizowanego w oczyszczalniach ścieków, wykorzystywać można wyniki analiz fizykochemicznych i/lub biologicznych. Badane parametry fizykochemiczne stanowią zawsze jedynie fragment charakterystyki oczyszczanych ścieków, natomiast organizmy zasiedlające urządzenia oczyszczalni reagują na wszystkie substancje zawarte w ściekach. Odnosi się to zarówno do organizmów osadu czynnego, jak i pektonu stanowiącego specyficzną błonę biologiczną występującą na powierzchniach urządzeń stykających się ze ściekami. Ponadto metody bioindykacyjne obejmują znaczny przedział czasu oddziaływania ścieków na organizmy żywe, podczas gdy analizy fizykochemiczne informują jedynie o sytuacji w chwili pobierania próbek. W bioindykacji informację na temat warunków procesowych panujących w poszczególnych urządzeniach oczyszczalni uzyskać można, stosując kilka powiązanych ze sobą indeksów i wskaźników biocenotycznych. Można także poszukiwać korelacji pomiędzy nimi a fizykochemicznymi wskaźnikami zanieczyszczeń. Prezentowana praca przedstawia wyniki badań bioindykacyjnych zgrupowań pektonu, prowadzonych w kolejnych urządzeniach ciągu technologicznego miejskiej oczyszczalni ścieków „Hajdów”. Obliczone indeksy i wskaźniki biocenotyczne zaprezentowane zostały na tle wybranych fizykochemicznych wskaźników zanieczyszczeń.

Słowa kluczowe: jakość ścieków, bioindykacja, osad czynny, błona biologiczna, pekton

Pekton jest zespołem mikroorganizmów w formie błony biologicznej, zasiedlającej powierzchnię ciał stałych zanurzonych w wodzie. W jego skład wchodzi: bakterie (*Bacteriophyta*), grzyby mikroskopowe (*Fungi*), glony (*Algae*), pierwotniaki (*Protozoa*) oraz zwierzęta wielokomórkowe (*Metazoa*) [1-6]. Mikroflora pektonu (bakterie i grzyby) rozkłada substancje organiczne na związki proste, natomiast mikrofauna (pierwotniaki, wrotki i nicienie), odżywiając się bakteriami i grzybami, reguluje ich liczebność w biocenozie [4, 6-10].

Zróżnicowane zgrupowania pektonu zasiedlające urządzenia oczyszczalni wykazują zdolność wykorzystywania różnorodnych substratów i tym samym usuwania ich ze ścieków oraz zdolność przystosowywania się do zmieniających się warunków środowiskowych.

Powiązania pomiędzy zespołami organizmów błony biologicznej (pektonu) kształtują się podobnie jak w osadzie czynnym [1, 4, 7, 10, 11]. Biofilm charakteryzuje się jednak znaczną różnorodnością organizmów w poszczególnych ogniwach łańcucha pokarmowego heterotrofów.

Przemiany substratów w osiadłej biomacie pektonu przebiegają zarówno w warunkach tlenowych, niedotlenionych, jak i beztlenowych. Polegają one na utlenianiu oraz mineralizacji związków organicznych zawartych w ściekach przy udziale mikroorganizmów. Mikroorganizmy te zużywają związki zawarte w ściekach jako materiał energetyczny i budulcowy, dzięki temu następuje przyrost masy błony biologicznej.

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 81 538 43 22, email: G.Lagod@wis.pol.lublin.pl

Metoda bioindykacji na podstawie występowania w pektonie przedstawicieli konkretnych gatunków nie daje informacji w możliwie krótkim czasie na temat funkcjonowania poszczególnych elementów oczyszczalni ścieków. Dzieje się tak ze względu na potrzebną dużą liczbę specjalistów, którzy mogliby zidentyfikować i przyporządkować do gatunku każdego osobnika. Dlatego też w tej pracy, korzystając z najnowszych trendów w badaniach na świecie [12], posłużono się grupami morfologiczno-funkcjonalnymi [10, 13-16]. Podstawowym kryterium wyznaczenia tych grup była szybkość oraz łatwość identyfikacji osobników, osiągnięta przez osobę identyfikującą po podstawowym przygotowaniu i przeszkoleniu. Należy podkreślić, że identyfikacja mikroorganizmów do gatunków nawet dla specjalisty może być dość czasochłonnym zadaniem.

W tej pracy starano się ustalić i sprawdzić, czy istnieją ewentualne związki pomiędzy parametrami technologicznymi oczyszczalni bądź wskaźnikami zanieczyszczenia a występowaniem wyodrębnionych grup morfologiczno-funkcjonalnych.

Materiał i metody

Materiałem badań były próbki pektonu pobierane z 11 stanowisk zlokalizowanych w oczyszczalni ścieków „Hajdów”. Były to następujące punkty pobierania: I. wlot do komory przed kratami, II. wylot z komory za kratami, III. wlot do komory przed piaskownikiem, IV. wylot z komory za piaskownikiem, V. wylot za osadnikiem wstępnym, VI. wlot do komory beztlenowej bioreaktora, VII. wlot do komory niedotlenionej, VIII. wlot do komory tlenowej bioreaktora, IX. wylot z komory tlenowej bioreaktora, X. wylot za osadnikiem wtórnym, XI. wylot do rzeki Bystrzycy.

Miejsca pobrania próbek oznaczone cyframi rzymskimi oraz liczebności poszczególnych grup morfologiczno-funkcjonalnych oznaczonych cyframi arabskimi przedstawiono w tabeli 1. Pobranie serii próbek miało miejsce 26.07.2006 roku (godz. 9.00). Badania wykonywane były w środę ze względu na możliwość uzyskania od dyrekcji oczyszczalni wartości parametrów technologicznych, które w tym dniu były standardowo kontrolowane.

Pobrane próbki pektonu umieszczano w butelkach, a następnie zalewano do około 1/3 objętości zdekantowanymi ściekami pochodzącymi z miejsca pobrania próbek. Po przeniesieniu do laboratorium próbki poddawane były analizie mikroskopowej oraz były archiwizowane. Preparaty analizowane były za pomocą standardowego mikroskopu optycznego na światło przechodzące w jasnym polu widzenia o powiększeniu 250 oraz 400x. Badania obejmowały wykonanie z każdej próbki preparatu, gdzie każdorazowo, w co najmniej 10 polach widzenia wykonywano po dwa zdjęcia oraz jeden 10-sekundowy film. W analizowanych polach widzenia identyfikowano mikroorganizmy, przypisując je do wyodrębnionych grup morfologiczno-strukturalnych. Wykonywane w tym samym czasie zdjęcia i sekwencje wideo umożliwiają powtórny weryfikację wyników zliczeń bądź też powtórne analizy w przypadku rozszerzenia lub wprowadzenia zmian w obranych grupach m-f.

Na podstawie zliczonych organizmów obliczono wskaźniki i indeksy biocenotyczne [14, 16, 17]. Były to kolejno:

Względna liczebność (obfitość) i-tej grupy morfologiczno-funkcjonalnej:

$$\Pi_i = \frac{n_i}{n_T} \quad (1)$$

gdzie: Π_i - udziały frakcyjne osobników zliczanych w grupach, n_i - liczba poszczególnych osobników w grupie morfologiczno-funkcjonalnej, n_T - suma osobników we wszystkich grupach morfologiczno-funkcjonalnych.

Indeks Shannona:

$$H = -\sum_{i=1}^{S^*} \Pi_i \log_2 \Pi_i \quad (2)$$

gdzie: H - indeks bioróżnorodności obliczony na podstawie grup morfologiczno-funkcjonalnych, S^* - liczba grup morfologiczno-funkcjonalnych.

Indeks równości:

$$V = \frac{H}{H_{\max}} \quad (3)$$

gdzie: V - indeks równości, H_{\max} - wartość, którą indeks Shannona przyjąłby, gdyby wszystkie grupy morfologiczno-funkcjonalne miały taką samą liczbę osobników.

Wartość H_{\max} :

$$H_{\max} = \log_2 S^* \quad (4)$$

Wskaźnik MacArthura:

$$E = z^H \quad (5)$$

gdzie: E - wskaźnik sprawiedliwości MacArthura, z - podstawa użytego logarytmu (w prezentowanej pracy logarytmu dwójkowego).

Wskaźnik proporcjonalności:

$$P = \frac{E}{S^*} \cdot 100 \quad (6)$$

gdzie P - wskaźnik proporcjonalności.

W celu ułatwienia analizy uzyskanych wyników wykonano wizualizację graficzną w postaci wykresów radarowych. Pozwala ona na prostsze w interpretacji porównanie zmian w czasie wskaźników zanieczyszczeń oraz indeksów biocenotycznych mierzonych w tym samym obiekcie. Umożliwia także śledzenie zmian tych wskaźników i indeksów w różnych obiektach oczyszczalni. Z uwagi na wygodę prezentowania wskaźnika proporcjonalności (P) na wykresie radarowym (rys. 1) pominięto mnożenie członu E/S^* przez współczynnik 100. Wartości wskaźników zanieczyszczeń przed umieszczeniem na wykresach radarowych zostały przeskalowane (\log_2) w celu uzyskania łatwiejszego porównania ze wskaźnikami i indeksami biocenotycznymi.

Wyniki i ich omówienie

Uzyskane wyniki badań przedstawiono w tabelach 1-3 oraz na rysunku 1. Dane zamieszczone w tabeli 1 opisują ilościowe rozmieszczenie mikroorganizmów w poszczególnych urządzeniach ciągu technologicznego oraz obrazują tendencje w zmianach liczebności występujących grup morfologiczno-funkcjonalnych w zależności

od urządzenia. Dane te wskazują, iż wiciowce dominowały w urządzeniach części mechanicznej oczyszczalni, natomiast okrzemki były dominantami w próbach pektonu pochodzącego z urządzeń części biologicznej oczyszczalni oraz kanału odprowadzającego oczyszczone ścieki do odbiornika.

Tabela 1
Liczebność grup morfologiczno-funkcjonalnych dla kolejnych punktów pobierania zlokalizowanych w urządzeniach oczyszczalni ścieków „Hajdów”

Table 1
Abundances of morphological-functional groups in particular facilities of the “Hajdów” WWTP

Punkt pobrania	Liczebność organizmów w obrębie grup morfologiczno-funkcjonalnych									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I				88			6	1		2
II				65		4				
III				43		2				
IV			2	65	3		2	1	3	
V			49	93				59		64
VI	3		6	38	6		3			4
VII	2		11	18	12		2	34		93
VIII	3		2		6		2	3		189
IX	6	1	1		10	1	4	1		36
X			54					154		178
XI			2		2	1	1	28		297

Grupy morfologiczno-funkcjonalne: 1. Orzęski osiadłe, 2. Orzęski pełzające, 3. Orzęski pływające, 4. Wiciowce, 5. Korzenionózki, 6. Nicienie, 7. Wrotki, 8. Zielonice, 9. Grzyby, 10. Okrzemki.

Tabela 2 przedstawia wartości indeksów i wskaźników biocenotycznych opracowywanych na podstawie tabeli 1. Są to kolejno: indeks Shannona (H), wartość, którą indeks Shannona przyjąłby, gdyby wszystkie grupy morfologiczno-funkcyjne miały taką samą liczbę osobników (H_{max}), indeks równomierności (V), wskaźnik MacArthura (E), wskaźnik proporcjonalności (P) i liczba grup morfologiczno-funkcjonalnych (S^*).

Tabela 2
Wartości indeksów i wskaźników biocenotycznych obliczone dla próbek pektonu na podstawie liczebności grup m-f

Table 2
Values of biocenotic indices developed on abundance of pecton m-f group

Punkt pobrania	Indeksy i wskaźniki biocenotyczne					
	H	H_{max}	V	E	P	S^*
I	0,559	2,000	0,280	1,474	0,368	4
II	0,319	1,000	0,319	1,248	0,624	2
III	0,262	1,000	0,262	1,199	0,600	2
IV	0,919	2,585	0,356	1,891	0,315	6
V	1,958	2,000	0,979	3,885	0,971	4
VI	1,774	2,585	0,686	3,421	0,570	6
VII	1,954	2,807	0,696	3,874	0,553	7
VIII	0,566	2,585	0,219	1,480	0,247	6
IX	1,859	3,000	0,620	3,629	0,454	8
X	1,441	1,585	0,909	2,715	0,905	3
XI	0,581	2,585	0,225	1,496	0,249	6

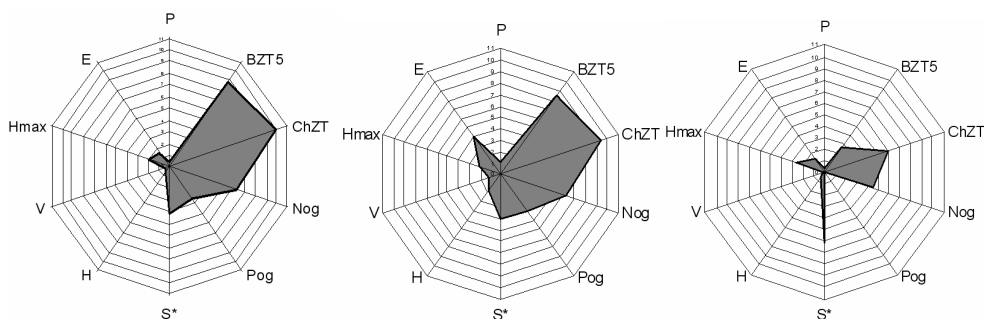
Tabela 3

Wskaźniki zanieczyszczeń i ich przeliczone wartości

Table 3

Pollution indicators and their calculated values

Punkt pobrania	Wskaźniki	Wartość wskaźnika	Wartość przeliczana
I	BZT ₅ [g m ⁻³]	470	8,877
	ChZT [g m ⁻³]	1020	9,994
	N _{og.} [g m ⁻³]	75,07	6,230
	P _{og.} [g m ⁻³]	11,5	3,524
V	BZT ₅ [g m ⁻³]	367	8,520
	ChZT [g m ⁻³]	699	9,449
	N _{og.} [g m ⁻³]	75,64	6,241
	P _{og.} [g m ⁻³]	14,5	3,858
XI	BZT ₅ [g m ⁻³]	11	3,459
	ChZT [g m ⁻³]	108	6,755
	N _{og.} [g m ⁻³]	25,64	4,680
	P _{og.} [g m ⁻³]	2,71	1,438



Rys. 1. Wskaźniki zanieczyszczeń oraz wskaźniki i indeksy biocenotyczne obliczone dla I, V, oraz XI stanowiska przedstawione w postaci wykresu radarowego

Fig. 1. Pollution indicators and biocenotic indices measured for I, V and XI place of sampling, presented as a radar graph

Zestawienie wartości wskaźników biocenotycznych (tab. 2, rys. 1) oraz wskaźników zanieczyszczeń (tab. 3, rys. 1) pozwala stwierdzić, że na początku ciągu technologicznego (część mechaniczna), gdzie wskaźniki BZT₅, ChZT, N_{og.}, P_{og.} przyjmują duże wartości, bogactwo grup morfologiczno-funkcjonalnych S* (tab. 2) jest nieduże, gdyż wynosi od 2 do 6. Wzdłuż ciągu technologicznego następuje oczyszczenie ścieków i obniżenie poziomu wskaźników zanieczyszczeń (tab. 3), co ma odzwierciedlenie w wartości S*, która w komorach bioreakcji przyjmuje wartości od 6 do 8 grup.

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie badań prowadzonych na obiektach ciągu technologicznego oczyszczalni ścieków „Hajdów” w dniu 26.07.06 r. można sformułować następujące wnioski:

- Badany materiał biologiczny (pekton) pozwala na wyróżnienie w swoim składzie dziesięciu grup morfologiczno-funkcjonalnych możliwych do identyfikacji już po podstawowym przeszkoleniu.

- W badanym materiale stwierdzono jednoczesne występowanie od dwóch do ośmiu z dziesięciu wyróżnionych grup morfologiczno-funkcjonalnych. Najwięcej stwierdzono ich w komorach bioreakcji. Najmniej na wlocie do oczyszczalni i w piaskowniku.
- W ciągu technologicznym oczyszczania ścieków można wyróżnić swoistego rodzaju strefy, które charakteryzują się odpowiednimi wartościami wskaźników i indeksów biocenotycznych oraz parametrów technologicznych.
- Biomonitoring wykorzystujący mikroskopową analizę pektonu pozwala dostrzec zmiany zachodzące w procesie oczyszczania ścieków bez konieczności podziału identyfikowanych organizmów na gatunki, co stanowi dużą oszczędność czasu.
- Charakterystyka zmian parametrów ścieków, wykorzystująca metodę bioindykacji za pomocą pektonu, nie zawsze jest zgodna z charakterystyką analizy fizykochemicznej ścieków w pełnej skali technicznej. Dzieje się tak ze względu na dużą zmienność parametrów technologicznych i wskaźników zanieczyszczeń w czasie, zaś w oczyszczalni badania fizykochemiczne wykonywane są jako średniobowe.

Literatura

- [1] Eikelboom D.H. i van Buijsen H.J.J.: *Microscopic Sludge Investigation Manual*, 2nd edition. TNO Research Institute for Environmental Hygiene, Delft 1983.
- [2] Klimowicz H.: *Znaczenie mikrofauny przy oczyszczaniu ścieków osadem czynnym*. Zakł. Wyd. Instytutu Kształtowania Środowiska, Warszawa 1983.
- [3] Salvado H., Garcia M.P. i Amigo J.M.: *Capability of ciliated protozoa as indicators of effluent quality in activated sludge plants*. *Water Res.*, 1995, **29**, 1041-1050.
- [4] Buck H.: *Mikroorganizmy w osadzie czynnym*. Seidel-Przywiecki, Szczecin 1999.
- [5] Eikelboom D.H.: *Process Control of Activated Sludge Plants by Microscopic Investigation*. IWA Publishing, London 2000.
- [6] Bitton G.: *Wastewater microbiology*. John Wiley & Sons Inc, Hoboken, New Jersey 2005.
- [7] Hartmann L.: *Biologiczne oczyszczanie ścieków*. Wyd. Instalator Polski, Warszawa 1996.
- [8] Allan J.D.: *Ekologia wód płynących*. WN PWN, Warszawa 1998.
- [9] Evans G.M. i Furlong J.C.: *Environmental Biotechnology*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester 2003.
- [10] Łągód G., Jaromin K., Kopertowska A., Pliżga O., Lefanowicz A. i Woś P.: *Bioindicative studies of pecton in selected facilities of the Hajdów Wastewater Treatment Plant - a case study*. [In:] *Environment Engineering III*, L. Pawłowski, M. Dudzińska i A. Pawłowki (eds.). CRC Press/Balkema, Taylor & Francis Group, London 2010, 455-461.
- [11] Kańska Z., Grabińska-Loniewska A., Łębkowska M. i Rzechowska E.: *Ćwiczenia laboratoryjne z biologii sanitamej - część II*. Oficyna Wyd. Polit. Warszawskiej, Warszawa 2001.
- [12] Oliver I. i Beattie A.J.: *A possible method for the rapid assessment of biodiversity*. *Conserv. Biol.*, 1993, **7**, 562-568.
- [13] Łągód G., Malicki J., Chomczyńska M. i Montusiewicz A.: *Interpretation of the results of wastewater quality biomonitoring using saprobes*. *Environ. Eng. Sci.*, 2007, **24**(7), 873-879.
- [14] Montusiewicz A., Malicki J., Łągód G. i Chomczyńska M.: *Estimating the Efficiency of Wastewater Treatment in Activated Sludge Systems by Biomonitoring*. *Environ. Eng.*, Taylor & Francis Group, London 2007, 47-54.
- [15] Łągód G. i Sobczuk H.: *The number and size of samples required to measure the saprobe population at various pollutant concentrations in sewage*. *Arch. Environ. Protect.*, 2008, **34**(3), 281-285.
- [16] Chomczyńska M., Montusiewicz A., Malicki J. i Łągód G.: *Application of saprobes for bioindication of wastewater quality*. *Environ. Eng. Sci.*, 2009, **26**(2), 289-295.
- [17] Łągód G., Chomczyńska M., Malicki J. i Montusiewicz A.: *Quantitative methods of description, estimation and comparison of microorganism communities in urban sewer systems*. *Ecol. Chem. Eng.*, 2006, **13**(3-4), 255-263.

BIOINDICATION RESEARCHES ON PECTON IN CHOSEN FACILITIES OF WASTEWATER TREATMENT PLANT “HAJDÓW”

Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: For the activated sludge process control in wastewater treatment plants, the results of physical-chemical and biological analyses may be used. The physical-chemical parameters describe only partial characteristics of the purified sewage, while the organisms settling inside plant facilities generally respond to the whole spectrum of substances present in sewage. It is true for activated sludge as well as for pecton which is a specific biofilm covering the surfaces of all technological devices being in contact with the sewage. Moreover bioindicative methods cover the considerable time period of sewage influences on the living organisms of process factor, when the physical-chemical analyses inform only about the current situation, existing in the moment of sampling. In bioindication, quite complete information pertaining to the process conditions may be acquired by the application of several mutually connected biotic indices. Correlations between these indices and physical-chemical indicators of contamination may also be sought for. The paper present the results of the above-mentioned bioindicative measurements performed on the pecton of subsequent facilities of the technological line at the “Hajdów” municipal wastewater treatment plant, Lublin, Poland. The calculated indicators and biotic indices have been presented on the background of physical-chemical indicators.

Keywords: wastewater quality, bioindication, activated sewage sludge, biofilm, pecton

Ewa RADZIEMSKA¹, Piotr OSTROWSKI¹, Adam CENIAN² i Mirosław SAWCZAK²

OBRÓBKA CHEMICZNA, TERMICZNA ORAZ LASEROWA W RECYKLINGU OGNIW I MODUŁÓW FOTOWOLTAICZNYCH Z KRZYSTALICZNEGO KRZEMU

CHEMICAL, THERMAL AND LASER TREATMENT IN RECYCLING OF PHOTOVOLTAIC SOLAR CELLS AND MODULES FROM CRYSTALLINE SILICON

Abstrakt: W ostatnich latach systemy fotowoltaiczne stają się bardzo popularne na całym świecie jako korzystne dla środowiska rozwiązanie problemów energetycznych. Zagadnienie zagospodarowania zużytych elementów systemów fotowoltaicznych, których ilość w przyszłości może być znaczna, nie zostało do tej pory opracowane. Konieczne jest znalezienie optymalnej metody recyklingu i ponownego wykorzystania wycofanych z użycia elementów składowych systemów PV. W artykule przedstawiono wybrane sposoby prowadzenia recyklingu zużytych lub uszkodzonych modułów i ogniw fotowoltaicznych oraz praktyczne wyniki prac eksperymentalnych z wykorzystaniem metod: chemicznych, termicznych oraz techniki laserowej. Opisano wady i zalety stosowanych technik, pomocne przy optymalizowaniu metody recyklingu dla zastosowań komercyjnych. Proces recyklingu modułów PV wymaga zastosowania dwóch zasadniczych etapów: separacji ogniw PV i oczyszczania ich powierzchni. W procesie separacji ogniw wchodzące w skład modułu PV zostają rozdzielone w efekcie zastosowania procesów termicznych lub chemicznych. W następnej fazie ogniwa poddaje się procesowi, w którym usuwa się niepożądane warstwy: antyrefleksyjną, metalizację oraz złącze n-p, aby uzyskać podłoże krzemowe, nadające się do powtórnego zastosowania. Etap oczyszczania powierzchni krzemowych ogniw PV prowadzono z zastosowaniem obróbki chemicznej oraz techniki laserowej.

Słowa kluczowe: ogniwa fotowoltaiczne, krzem, recykling, energia słoneczna, odnawialne źródła energii

Początki produkcji modułów fotowoltaicznych (PV) na skalę komercyjną sięgają lat 80. XX wieku. Producenci modułów PV udzielają na nie (w zależności od fabryki) gwarancji na 20-30 lat, a więc moduły PV wytworzone w latach 80. powinny zostać poddane recyklingowi w bieżącej dekadzie, a wytworzone w 2000 roku należy skierować do recyklingu w latach 2020-2030. Szczególnie trudnym problemem jest opracowanie optymalnej technologii i duży koszt inwestycyjny instalacji do recyklingu. Zagadnienie to jest szczególnie interesujące ze względu na ograniczoną podaż czystego krzemu do produkcji ogniw PV i - co za tym idzie - konieczność jego odzyskiwania.

Proces recyklingu modułów PV wymaga zastosowania dwóch zasadniczych etapów:

1 - separacja ogniw PV

W procesie tym ogniwa wchodzące w skład komercyjnego modułu PV zostały rozdzielone w wyniku zastosowania procesów termicznych lub chemicznych.

2 - oczyszczanie powierzchni ogniw PV

W procesie tym oddzielone ogniwa z modułów PV poddano procesowi oczyszczenia, w którym usunięto niepożądane warstwy (antyrefleksyjną, metalizację oraz złącze n-p), umożliwiając odzyskanie podłoża krzemowego nadającego się powtórnego zastosowania.

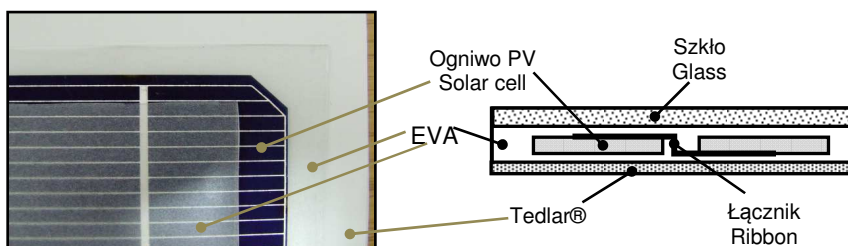
¹ Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, tel. 58 347 18 74, email: ewa.klugmann-radziemska@pg.gda.pl

² Instytut Maszyn Przepływowych, Polska Akademia Nauk, ul. J. Fiszer 14, 80-233 Gdańsk

Etap oczyszczania powierzchni krzemowych ogniw PV prowadzono z zastosowaniem obróbki chemicznej i techniki laserowej.

Separacja krzemowych ogniw słonecznych z wyeksploatowanych i uszkodzonych modułów PV

W procesie produkcji modułów PV określona liczba ogniw krzemowych jest hermetyzowana z wykorzystaniem takich materiałów, jak kopolimer EVA, Tedlar®, szkło. Hermetyzacja ogniw PV ma na celu ochronę ich przed szkodliwym oddziaływaniem atmosferycznym oraz uszkodzeniami mechanicznymi. Hermetyzowanie z wykorzystaniem kopolimeru EVA polega na jego umieszczeniu zarówno nad, jak i pod ogniwami, natomiast Tedlar® stanowi ochronę tylną modułu. Dodatkowo na stronie frontowej modułu PV stosuje się pokrycie szklane (rys. 1).



Rys. 1. Hermetyzacja ogniw PV

Fig. 1. Encapsulation of PV cells

W celu odzyskania ogniw krzemowych z uszkodzonych modułów PV należy poddać moduł procesowi delaminacji [1]. W procesie tym następuje usunięcie EVA i oddzielenie takich materiałów, jak: szkło, Tedlar®, aluminiowa rama, stal, miedź, tworzywa sztuczne. Własności kopolimeru EVA zostały szeroko opisane w pracy [2]. Proces delaminacji realizowano dwoma sposobami, stosując:

- obróbkę chemiczną,
- obróbkę termiczną.

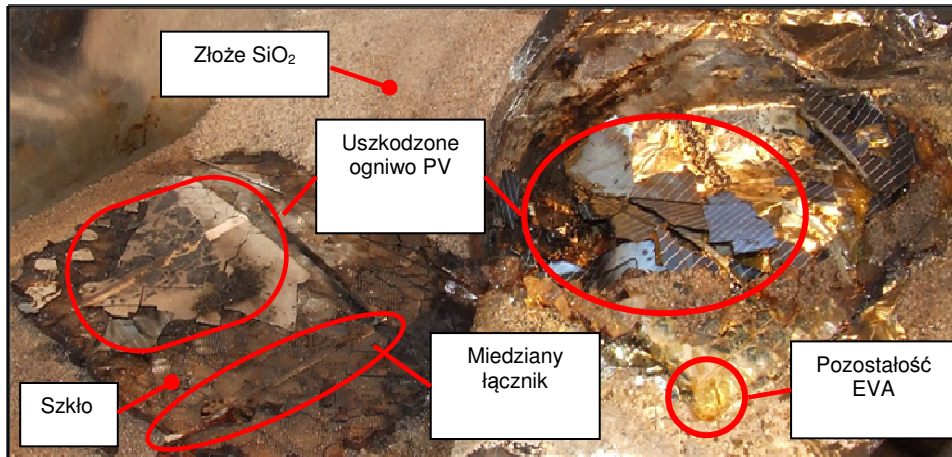
Obróbka chemiczna w recyklingu modułów PV

W wyniku przeprowadzonej delaminacji chemicznej z zastosowaniem tetrahydrofuranu (THF) możliwe było rozdzielanie materiałów z uszkodzonego modułu PV. Wydajność zastosowanej obróbki chemicznej okazała się niewystarczająca. Zbyt długi czas trwania procesu, prowadzący do pożądaných efektów, przy dość wysokiej cenie użytego rozpuszczalnika, nie daje szans dla zastosowań komercyjnych recyklingu ogniw i modułów PV i z tego względu zaproponowano i przeprowadzono próby z zastosowaniem obróbki termicznej.

Obróbka termiczna w recyklingu modułów PV

W celu separacji krzemowych ogniw fotowoltaicznych z uszkodzonego modułu PV umieszczono go w złożu SiO_2 , a następnie podgrzewano złożo, zwiększając jego

temperaturę. Na rysunku 2 przedstawiono uszkodzone, eksploatowane przez wiele lat ogniwo fotowoltaiczne po procesie delaminacji.



Rys. 2. Delaminacja termiczna uszkodzonego modułu PV

Fig. 2. The process of the removing of PV module encapsulation

W porównaniu do obróbki chemicznej czas procesu jest znacznie krótszy, nie występuje również problem utylizacji zużytego rozpuszczalnika. Wadą obróbki termicznej jest natomiast emisja gazów podczas rozkładu termicznego kopolimeru EVA. Niemniej ta metoda, zważywszy na jej prostotę i wysoką wydajność, może być stosowana w komercyjnych instalacjach recyklingu modułów PV.

Wnioski

Porównując zastosowaną obróbkę chemiczną z termiczną, stwierdzono, iż do procesu delaminacji znacznie wygodniejsza w użyciu jest obróbka termiczna. Uzyskuje się większą wydajność przy umiarkowanym nakładzie energetycznym. Natomiast wydajność obróbki chemicznej jest stosunkowo mała, czas trwania procesu znacznie dłuższy, co obniża wydajność. Koszt stosowanych odczynników chemicznych, zważywszy na ich znaczne ilości, jest duży. W przypadku obróbki chemicznej należy uwzględnić dodatkowe koszty unieszkodliwiania zużytych roztworów.

Oczyszczanie powierzchni ogniw PV

Kolejnym - po separacji ogniw - etapem recyklingu modułów i ogniw PV z krystalicznego krzemu jest odzysk czystego krzemu. W celu odzyskania podłoża krzemowego z wyeksploatowanych, zużytych lub uszkodzonych ogniw PV zastosowano dwie metody: obróbkę chemiczną oraz technikę laserowego oczyszczania powierzchni.

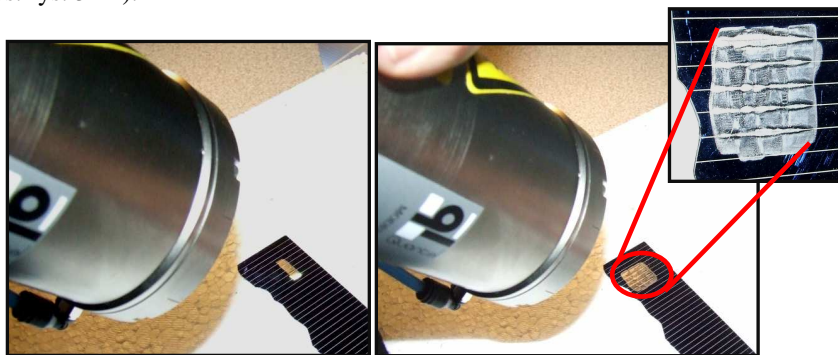
Obróbka chemiczna krzemowych ogniw PV

Po odseparowaniu ogniw krzemowych z modułów PV w celu odzyskania czystego krzemu należy usunąć z niego warstwy nałożone w procesach produkcyjnych,

w kolejności: elektrodę przednią, elektrodę tylną, warstwę antyrefleksyjną (ARC) oraz złącze n-p. W celu odzyskania podłoża krzemowego opracowano proces chemiczny usuwania poszczególnych warstw, znajdujących się na powierzchni ogniwa. Podstawowym problemem jest dobór odpowiedniego składu mieszanin trawiących, ich stężeń oraz optymalnej temperatury prowadzenia procesu.

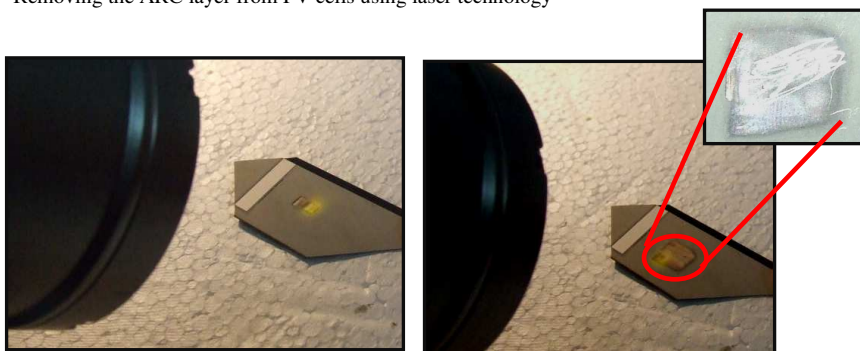
Zastosowanie techniki laserowej do oczyszczania powierzchni ogniw PV

Do badań wybrano dwa typy ogniw PV wykonanych z krzemu - próby usuwania niepożądanych warstw wykonano dla mono- i polikrystalicznych ogniw fotowoltaicznych. Próby prowadzono z użyciem lasera neodymowego impulsowego o długości fali $\lambda = 1064$ nm Nd:YAG (*Yttrium Aluminum Garnet* - granat itrowo-aluminiowy), częstotliwości do 120 Hz, energii wiązki do 300 mJ w impulsie, czasie trwania impulsu 10 ns. Możliwe było usunięcie aluminiowej metalizacji tylnej oraz warstwy ARC z ogniw PV (rys. rys. 3 i 4).



Rys. 3. Usuwanie warstwy ARC z ogniwa PV z wykorzystaniem techniki laserowej

Fig. 3. Removing the ARC layer from PV cells using laser technology



Rys. 4. Usuwanie metalizacji tylnej z ogniwa PV z wykorzystaniem techniki laserowej

Fig. 4. Removing the back metallization of the PV cells, using laser technology

Porównując zastosowane metody, stwierdzono, iż znacznie korzystniejsze jest zastosowanie obróbki chemicznej. Ze względu na czasochłonność i małą wydajność oraz znaczne koszty wykorzystania obróbki laserowej należy raczej doskonalić i optymalizować

procesy chemiczne usuwania niepożądaných warstw z ogniw PV. Szacunkowy czas oczyszczania powierzchni krzemowego ogniw PV z zastosowaniem wiązki laserowej wynosi około 1 min/cm², podczas gdy przy zastosowaniu obróbki chemicznej w ciągu tego samego czasu możliwe jest oczyszczenie całej powierzchni odzyskiwanego ogniw PV. Do chemicznego oczyszczania powierzchni ogniw PV możliwe jest stosowanie mieszanin trawiących: HF/HNO₃/H₂O, H₂SiF₆/HNO₃/H₂O czy H₂SiF₆/HNO₃/C₂H₄O₂ [3].

Wnioski

Próby znalezienia rozwiązania coraz ważniejszego zadania zagospodarowania zużytych, wyeksploatowanych czy likwidowanych urządzeń PV przy zachowaniu minimalnym obciążen dla środowiska naturalnego i uzyskania pewnych efektów ekonomicznych i ekologicznych stały się przyczyną przeprowadzenia prac eksperymentalnych.

Wykonane w ramach badań próby separacji ogniw PV z uszkodzonych i zużytych modułów PV, a następnie usuwania kolejnych warstw z ogniw PV w celu odzyskania czystego krzemu pokazały, iż recykling modułów PV jest możliwy.

Separacja ogniw z uszkodzonych modułów PV z zastosowaniem odczynników chemicznych jest nieekonomiczna, znacznie lepszym rozwiązaniem jest zastosowanie procesów termicznych. Natomiast zastosowanie techniki laserowej na etapie usuwania warstw z ogniw PV w porównaniu z obróbką chemiczną jest niekorzystne. Optymalnym rozwiązaniem jest zatem stosowanie obróbki termicznej od separacji ogniw z modułów PV oraz obróbki chemicznej do usuwania metalizacji, kontaktów, warstwy ARC i złącza n-p.

Literatura

- [1] Radziemska E. i Ostrowski P.: *Recycling of silicon in the PV industry*. Ecol. Technol., 2009, **17**(2), 47-52.
- [2] Czanderna A.W. i Pern F.J.: *Encapsulation of PV modules using ethylene vinyl acetate copolymer as a pottant: A critical review*. Solar Energy Mater. Solar Cells, 1996, **43**, 101-181.
- [3] Radziemska E., Seramak T., Ostrowski P.: *Pure silicon recovering from photovoltaic modules*. Advan. Mater. Sci., 2008, **8**(4), 28-34.

CHEMICAL, THERMAL AND LASER TREATMENT IN RECYCLING OF PHOTOVOLTAIC SOLAR CELLS AND MODULES FROM CRYSTALLINE SILICON

Chemical Faculty, Gdansk University of Technology

Abstract: In recent years, photovoltaic power generation systems have been gaining unprecedented attention as an environmentally beneficial method to solve the energy problem. From the economic point view the pure silicon, which can be recapture from the used cells, is the most important material due to its cost and shortage. In the article selected methods of used or damaged module and cells recycling and experimental results are presented. Advantages and disadvantages of these techniques are described, what could be helpful during the optimization of the method. The recycling process of PV module consists of two main steps: separation of cells and its refining. During the first step cells are separated due to the thermal or chemical methods usage. Next, the separated cells are refining. During this process useless layers are removed: antireflection, metallization and p-n junction layer, for silicon base - ready to the next use - gaining. This refining step was realized with the use of chemical and laser treatment as well.

Keywords: recycling, solar energy, silicon, photovoltaic solar cells, renewable energy

Ewa RADZIEMSKA¹, Piotr OSTROWSKI¹, Helena JANIK¹, Krzysztof LESZKOWSKI¹
i Przemysław SIELICKI¹

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH KOPOLIMERU EVA POD KĄTEM RECYKLINGU MODUŁÓW FOTOWOLTAICZNYCH

RESEARCH ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF EVA COPOLYMER FOR RECYCLING OF PHOTOVOLTAIC MODULES

Abstrakt: Ogniwa fotowoltaiczne zamyka się w warstwach ochronnych, chroniących je przed szkodliwym oddziaływaniem atmosferycznym. Proces umieszczania ogniw PV w warstwie ochronnej określa się mianem laminowania modułu. Obecnie w procesie laminowania ogniw wykorzystuje się tworzywa sztuczne, polimery (termoplasty). Najczęściej stosowany jest do tego celu kopolimer etylenu z octanem winylu (EVA), który wytwarzany jest w postaci cienkiej folii o grubości nieprzekraczającej kilkuset mikrometrów. Chroni on ogniwa przed szkodliwym oddziaływaniem czynników atmosferycznych. W celu przeprowadzenia recyklingu - odzyskania i powtórnego zastosowania krzemu, z którego wytworzono ogniwa PV - należy oddzielić je z warstw ochronnych. Przed recyklingiem ogniw PV konieczny jest zatem proces umożliwiający delaminację (oddzielenie) ogniw od kopolimeru EVA. W celu opracowania wydajnego i taniego procesu delaminowania wyeksploatowanych, uszkodzonych lub niespełniających wymagań jakościowych modułów PV przeprowadzono badania właściwości fizycznych, chemicznych i mechanicznych tego kopolimeru. Rozważono dwa sposoby usuwania warstwy EVA z ogniw PV: obejmujące procesy chemiczne oraz termiczne.

Słowa kluczowe: ogniwa fotowoltaiczne, kopolimery, EVA, recykling, odnawialne źródła energii

Ogniwa fotowoltaiczne zamyka się w warstwach ochronnych, chroniących je przed szkodliwym oddziaływaniem atmosferycznym. Proces umieszczania ogniw PV w warstwie ochronnej określa się mianem laminowania. W przeszłości pierwsze ogniwa w celu ochrony ich przed wilgocią umieszczano w powłokach wykonanych z żywic epoksydowych, niekiedy stosowano także gęste masy plastyczne, na przykład kit.

Obecnie w procesie laminowania ogniw wykorzystuje się tworzywa sztuczne, polimery - termoplasty. Najczęściej wykorzystuje się do tego celu kopolimer EVA. Kopolimer ten wytwarzany jest w postaci cienkiej folii, jej grubość z reguły nie przekracza kilkuset mikrometrów. Chroni ona ogniwa przed szkodliwym oddziaływaniem atmosferycznym. Chroni ogniwa głównie przed wnikaniem wilgoci, zabezpiecza powierzchnię ogniw i kontaktów elektrycznych przed utlenianiem. W tabeli 1 przedstawiono strukturę kopolimeru EVA.

W celu przeprowadzenia recyklingu - odzyskania i powtórnego zastosowania krzemu, z którego wytworzono ogniwa PV - należy oddzielić je z warstw ochronnych. Przed recyklingiem ogniw PV konieczny jest zatem proces umożliwiający delaminację (oddzielenie) ogniw od kopolimeru EVA. W celu opracowania wydajnego i taniego procesu delaminowania wyeksploatowanych, uszkodzonych czy niespełniających wymagań jakościowych modułów PV przeprowadzono szereg badań właściwości fizycznych, chemicznych i mechanicznych tego kopolimeru. Rozważono dwa sposoby usuwania warstwy EVA z ogniw PV obejmujących procesy chemiczne oraz termiczne.

¹ Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, tel. 58 347 18 74, email: ewa.klugmann-radziemska@pg.gda.pl

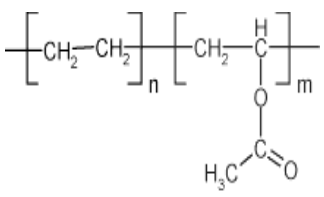
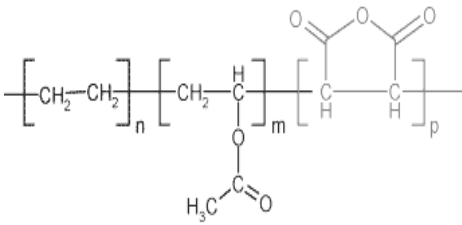
Kopolimer EVA pokrywa powierzchnię ogniw od ich części przedniej, charakteryzuje się on dużą transparentnością w odróżnieniu od Tedlaru®, który stanowi pokrycie tylne i jest nieprzezroczysty. Ponadto kopolimer EVA charakteryzuje się dużą odpornością na korozję naprężeniową i promieniowanie UV, produkowany jest między innymi przez firmę DuPont, która złożyła zgłoszenia patentowe w 1956 roku i wprowadziła ten materiał na rynek pod nazwą Elvax.

Struktura chemiczna kopolimeru EVA

Tabela 1

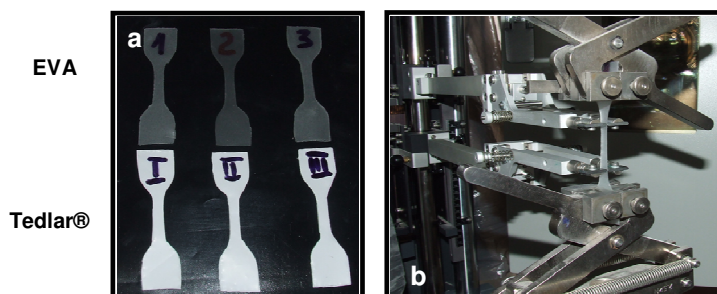
Chemical structure of copolymer EVA

Table 1

Kopolimer etylenu z octanem winylu Ethylene vinyl acetate copolymers	Terpolimer etylenu z octanem winylu Ethylene vinyl acetate terpolymers
<p>STRUKTURA</p> 	<p>STRUKTURA</p> 
<p>EVATANE® Comonomer content: 18 to 40% in weight</p>	<p>OREVAC®T Comonomer content: Vinyl Acetate 9 to 28% in weight</p>

Własności wytrzymałościowe EVA oraz Tedlaru®

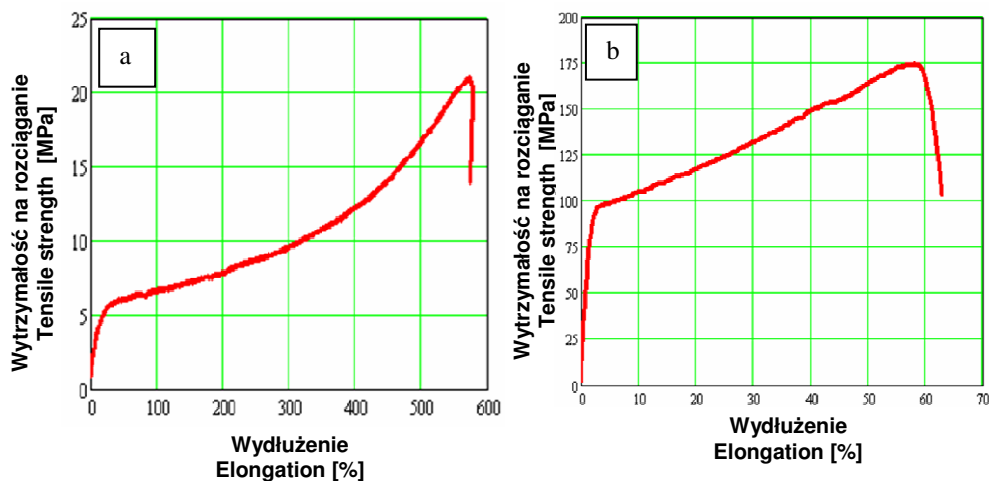
Pomiary wytrzymałości na rozciąganie prowadzono z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020 z ekstensometrem mechanicznym (rys. 1) przy szybkości rozciągania 50 mm/min w temperaturze pokojowej.



Rys. 1. Widok: a) przygotowanych próbek, b) zamocowanej próbki EVA w szczękach maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020 podczas próby rozciągania

Fig. 1. View: a) prepared samples, b) sample EVA mounted in cashes strength machine Zwick/Roell Z020 during the tensile test

Próbki do badań po umieszczeniu w szczękach maszyny wytrzymałościowej rozciągano wzdłuż jej osi wzdłużnej aż do jej zerwania. Wyniki przeprowadzonych prób wytrzymałościowych dla kopolimeru EVA i Tedlar® przedstawiono na wykresach (rys. 2). Pomiary prowadzono zgodnie z zaleceniami PN-81/C-89034.



Rys. 2. Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie: a) Tedlar®, b) EVA

Fig. 2. Results of the tensile strength test: a) Tedlar®, b) EVA

Pomiary twardości materiałów polimerowych prowadzono z wykorzystaniem stacjonarnego twardościomierza Shore'a typu A, pomiary wykonano wg zaleceń normy PN-ISO 868, z użyciem wglębniaka wg normy PN-93/C-04206. Średnia twardość kopolimeru EVA z dziesięciu pomiarów wyniosła 70,99 ShA (stopni Shore'a, w skali A).

Ponieważ grubość Tedlar® jest około 10-krotnie mniejsza od grubości kopolimeru EVA oraz zważywszy na fakt, iż wymiary i masa badanych materiałów wpływają na wysokość odbicia ciężarka, uzyskano podczas pomiaru różne wyniki. Wykonanie pomiarów twardości dla Tedlaru® było niemożliwe z powodu zbyt małej jego ilości. Minimalne wymagania w odniesieniu do grubości materiału, na którym można oznaczać twardość wg metody Shore'a, wymagane przez normę nie zostały osiągnięte, nawet po jego kilkukrotnym złożeniu. Po przeprowadzeniu badań stwierdzono, iż kopolimer EVA charakteryzuje się dużą rozciągliwością, średnio przekraczającą 560%, ciśnienie przy zrywaniu nie przekracza średnio 16 MPa. Dla Tedlaru® natomiast wydłużenie jest znacznie mniejsze i nie przekracza średnio wartości 52%, ciśnienie przy zrywaniu jest większe w odniesieniu do kopolimeru EVA i średnio osiąga wartość około 80 MPa. Tak duża wartość wydłużenia dla kopolimeru EVA oraz znaczna siła zrywająca dla Tedlaru® eliminują mechaniczne sposoby usuwania warstwy EVA i Tedlaru® - przy próbach oderwania EVA od szkła ochronnego i samych ogniw dochodzi do ich pęknięcia. Celem usunięcia warstw ochronnych rozważano możliwość zastosowania procesów chemicznych bądź termicznych.

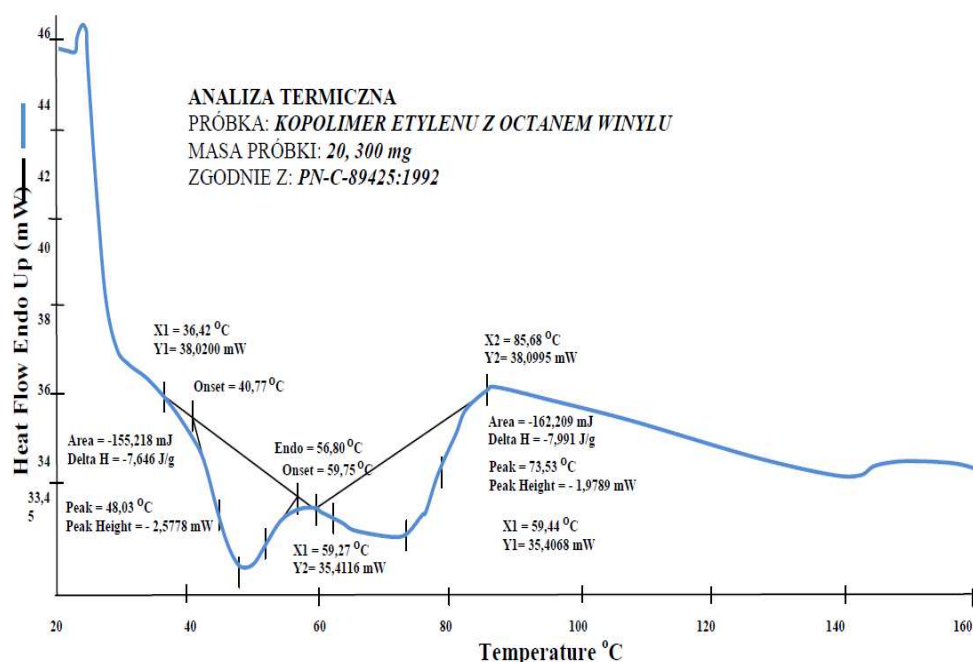
Chemiczne roztwarzanie warstw EVA

W celu wyboru odpowiedniego roztworu zdolnego usunąć warstwę EVA przeprowadzono próby z użyciem: kwasów, zasad i rozpuszczalników. Pozytywne efekty uzyskano dla: tetrahydrofuranu (THF) i trichloroetenu (TRI). Czas procesu delaminacji chemicznej jest stosunkowo długi: dla THF-u przekracza kilka godzin. Ze względu na małą wydajność i znaczną ilość potrzebnych roztworów oraz duże koszty odczynników przeprowadzono próby usuwania warstwy EVA w procesach termicznych.

Termiczne roztwarzanie warstw EVA

Opracowanie metody termicznej wymaga ustalenia temperatury topnienia kopolimeru EVA. W tym celu przygotowaną próbkę EVA umieszczono w różnicowym kalorymetrze skaningowym - DSC 7 (*Differential Scanning Calorimetry*) i przeprowadzono analizę zgodnie z normą: PN-92/C-89425.

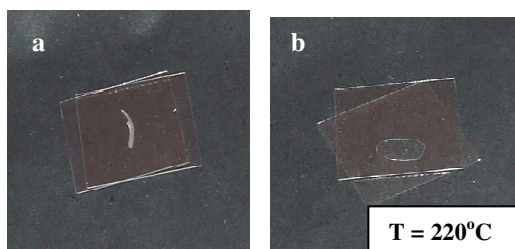
Metoda pomiaru polega na programowym grzaniu próbki badanej i materiału odniesienia w aparacie i zarejestrowaniu krzywej różnicowej DSC, na której jest widoczny endotermiczny pik topnienia fazy krystalicznej próbki (rys. 3). Na wykresie wyraźne są dwa piki: jeden dla temperatury około 60°C, drugi dla temperatury przekraczającej 70°C. Stwierdzono, iż pik pierwszy nie może być temperaturą topnienia kopolimeru EVA - jest to temperatura zbyt niska, związana raczej z krystalizacją. Za temperaturę topnienia dla kopolimeru przyjęto wartość temperatury, jaką zanotowano dla pików drugiego.



Rys. 3. Analiza termiczna kopolimeru EVA

Fig. 3. Thermal Analysis of EVA copolymer

W celu potwierdzenia przyjętego założenia wykonano dodatkowy pomiar z wykorzystaniem aparatu Boëtiusa, zaopatrzonego w kamerę umożliwiającą śledzenie procesu na monitorze komputera, widok przygotowanych próbek przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Widok próbek: a) przed badaniem, b) po badaniu

Fig. 4. View of the samples: a) before the test, b) after the test

Pozyskany materiał badawczy w postaci folii EVA przycięto za pomocą skalpela do żądanych wymiarów i umieszczono pomiędzy dwoma szkiełkami jak na rysunku 4. Następnie wycięte z folii próbki umieszczono na stoliku mikroskopu Boëtiusa, na którym stopniowo podgrzewano próbki do temperatury 220°C i obserwowano zachodzące zmiany w czasie. Pozwoliło to na określenie temperatury topnienia, która dla badanego kopolimeru EVA przyjmuje wartość około 80÷90°C.

Wnioski

Znajomość podstawowych właściwości materiałów użytych do budowy typowych modułów PV pozwala na optymalny wybór parametrów realizowanych procesów delaminacji modułów PV. Recykling modułów PV wymaga zastosowania procesów termicznych, zwłaszcza w odniesieniu do rozdzielania i separacji poszczególnych materiałów na podstawowe grupy, jak: szkło, metale, tworzywa sztuczne, krzem. Odseparowane materiały można poddać także recyklingowi, obejmującemu odpowiednio: recykling metali, recykling szkła, recykling tworzyw sztucznych, recykling krzemu itp.

Przeprowadzone próby umożliwiły wyznaczenie temperatury delaminacji uszkodzonych modułów PV. Temperatury topnienia dla głównej warstwy hermetyzującej w postaci kopolimeru EVA wynoszą 80÷90°C. Zważywszy na fakt, iż ogniwa PV hermetyzowane są obustronnie warstwą EVA, dodatkowo osłonięte od części przedniej szkłem, a tylnej warstwą Tedlar®, temperatura prowadzenia procesu musi zostać zwiększona głównie ze względu na różne współczynniki termiczne tych materiałów. Dla uzyskania większej wydajności proponowanego delaminowania termicznego zużytych modułów PV możliwe jest zwiększenie temperatury tego procesu nawet o kilkadziesiąt stopni. Optymalna wartość temperatury procesu delaminowania jest wartością pośrednią, ograniczoną z jednej strony wydajności procesu, a z drugiej koniecznością dostarczenia energii cieplnej. Zwiększenie temperatury wpływa korzystnie na wydajność prezentowanego procesu, a jednocześnie generuje większe koszty.

Literatura

- [1] PN-81/C-89034 - Tworzywa sztuczne. Oznaczanie cech wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu.
- [2] PN-ISO 868:1998 - Tworzywa sztuczne i ebonit - Oznaczanie twardości metodą Shore'a.
- [3] PN-93/C-04206 - Guma. Oznaczanie twardości przez wgniecenie przy użyciu kieszonekowych twardościomierzy.
- [4] PN-92/C-89425 - Tworzywa sztuczne. Oznaczanie temperatury topnienia polimerów semikrystalicznych.

RESEARCH ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF EVA COPOLYMER FOR RECYCLING OF PHOTOVOLTAIC MODULES

Chemical Faculty, Gdansk University of Technology

Abstract: Solar cell modules employ ethylene vinyl-polymer acetate (EVA) as a sealant. It is used in the form of foil of the thickness less than several hundred micrometers. The process of fixing cells in the protective layer is called encapsulation. To fulfil the recycling process of silicon for the second use during the production of solar modules, cells have to be released from the EVA layer - the degradation of copolymer is needed. The protective layer has to fulfil several basic functions. These include providing structural support and physical isolation of the solar cells, to maintain electrical isolation and to be highly transparent in a selected spectral region, according to the cell technology used. For the devising of efficient and cheap method for EVA degradation, the examination of the copolymer properties was carried out with the special attention given to the optical and mechanical properties. Two methods of EVA layer were considered: with the use of chemical and thermal treatment.

Keywords: recycling, copolymers, EVA, photovoltaic solar cells, renewable energy

Małgorzata RAJFUR¹, Andrzej KŁOS¹ i Maria WACŁAWEK¹

BIOAKUMULACJA METALI CIĘŻKICH W ROŚLINACH WODNYCH NA PRZYKŁADZIE MOCZARKI KANADYJSKIEJ (*Elodea canadensis* Michx.)

BIOACCUMULATION OF HEAVY METALS IN AQUATIC PLANTS THE EXAMPLE OF *Elodea canadensis* Michx.

Abstrakt: Do oceny zanieczyszczenia ekosystemów wodnych metalami ciężkimi coraz częściej wykorzystuje się elementy bioty. Ze względu na możliwość akumulacji analitów w swoich strukturach stają się one dogodnymi próbnikami stanu środowiska, w którym bytują. Celem prezentowanych badań była ocena możliwości akumulacji metali ciężkich: Mn, Ni, Cu, Cd i Pb przez roślinę wodną *Elodea canadensis* Michx. w warunkach naturalnych. Wyniki zinterpretowano poprzez wyznaczenie współczynnika BCF (*Bioconcentration factor*). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że moczarka kanadyjska z powodzeniem może być wykorzystywana w biomonitoringu środowisk wodnych.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, *Elodea canadensis* Michx., biomonitoring, współczynnik biokoncentracji BCF

Obecnie do oceny zanieczyszczenia wód coraz częściej znajduje zastosowanie monitoring biologiczny. W badaniach tych wykorzystywane są m.in. glony [1] i rośliny wodne [2]; organizmy, które wskazują na mierzalne zmiany morfologiczne, anatomiczne i fizjologiczne zachodzące wskutek fizykochemicznych zmian w ekosystemie, w którym żyją. W swoich organizmach akumulują też duże ilości zanieczyszczeń, szczególnie metali ciężkich.

Moczarka kanadyjska (*Elodea canadensis* Michx.) to gatunek roślin wodnych pochodzący z Ameryki Północnej. W Europie Środkowej jest obecnie jedną z najbardziej pospolitych roślin wodnych. Jest rośliną o bardzo szerokiej tolerancji ekologicznej, występuje we wszystkich rodzajach wód z wyjątkiem wód słonych i skrajnie ubogich w substancje organiczne [3, 4].

Opisane w literaturze badania prowadzone z wykorzystaniem *Elodea canadensis* Michx. wskazują na jej praktyczne zastosowanie np. do biomonitoringu zanieczyszczenia wód powierzchniowych [5-10], a także w fitoremediacji [11, 12].

Przykładami badań biomonitoringowych z wykorzystaniem *Elodea canadensis* są badania prowadzone m.in. w Polsce (monitorowano wody rzek zlewni Odry) [5, 6], w Czechach (w latach 1992-1994 monitorowano wody rzek zlewni Morawy) [7], w Mołdawii (dokonano oceny zanieczyszczenia rtęcią wód Dniestru) [8], w Finlandii (badano wody jezior Vesijärvi i Pääjärvi) [9] i w Nowej Zelandii (monitorowano rzeki i jeziora w Strefie Wulkanicznej Taupo) [10].

Celem badań, których wyniki zaprezentowano w tym artykule, była ocena możliwości wykorzystania moczarki kanadyjskiej (*Elodea canadensis* Michx.) do biomonitoringu zanieczyszczenia wód metalami ciężkimi: Mn, Ni, Cu, Cd i Pb. Wyznaczono współczynnik biokoncentracji BCF (*Bioconcentration factor*) [13], określając w ten sposób zdolność tego

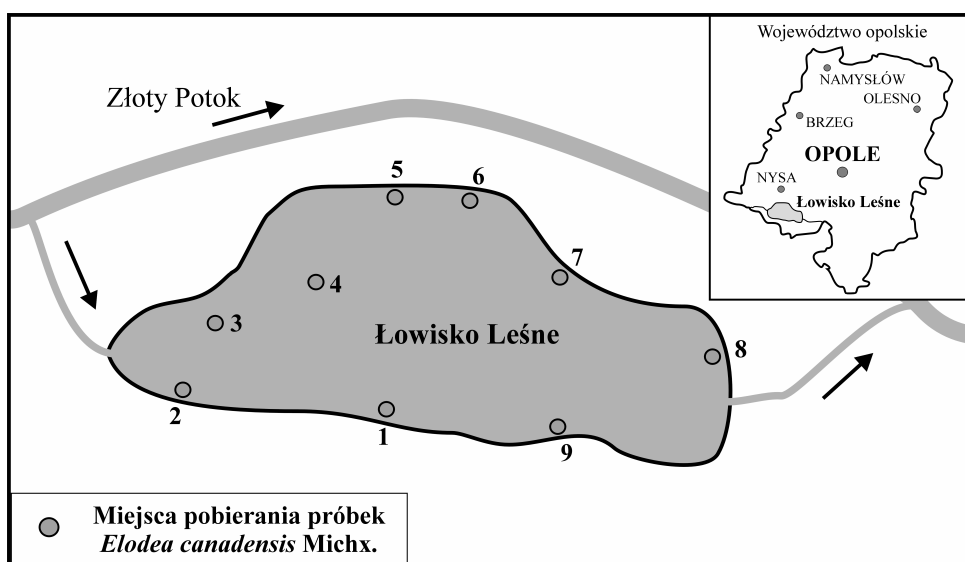
¹ Zakład Badań Fizykochemicznych, Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 4, 45-035 Opole, tel. 77 401 60 42, email: mrajfur@o2.pl

gatunku do akumulowania metali ciężkich i możliwość jego wykorzystania jako biomonitora ekosystemów wodnych.

Sposoby pobierania i preparowania próbek *Elodea canadensis* Michx. i wody

Próbki moczarki (próbki zintegrowane [14]) pobierano z Łowiska Leśnego w Pokrzywnej (południowo-zachodnia Polska - N 50° 17' 9,756'', E 17° 28' 12, 6''), w okresie od sierpnia do września 2009 r. Zbiornik ten jest zbiornikiem przepływowym, zasilanym wodami Złotego Potoku. Miejsca pobierania próbek znajdowały się w odległości od 2,0 m do linii brzegowej jeziora, w strefie litoralnej, a także z otwartej toni wodnej (strefa pelagialna). Badaniom poddano próbki pobrane z 9 miejsc pomiarowych (rys. 1). Próbki przeznaczone do analiz oczyszczano z zanieczyszczeń mechanicznych i suszono w temperaturze nieprzekraczającej 373 K. Zhomogenizowane w moździerzu agatowym próbki moczarki o masie 1,0 g były przechowywane w oznaczonych pojemnikach polietylenowych.

Przygotowane w ten sposób próbki (o masie 0,5 g) były następnie mineralizowane w mieszaninie kwasu azotowego(V) i kwasu chlorowego(VII), w mineralizatorze mikrofalowym MARS-X firmy CEM [15]. Do analizy stężeń metali ciężkich w roztworach po mineralizacji wykorzystano absorpcyjny spektrometr atomowy SOLAAR 969 firmy UNICAM.



Rys. 1. Miejsca pobierania próbek z Łowiska Leśnego w Pokrzywnej

Fig. 1. Locations of samples uptake from the Pokrzywna Forest Fishery

Z miejsc pomiarowych oznaczonych numerami 1, 2, 3 i 4, z których pobierano próbki moczarki, pobrano także próbki wody. Były to miejsca zlokalizowane w strefie litoralnej i pelagialnej zbiornika. Próbki wody pobrano z warstwy epilimnionu, tj. warstwy powierzchniowej wody, dobrze wymieszanej, natlenionej i stosunkowo ciepłej: 291 K.

Próbki po przewiezieniu do laboratorium były przenoszone na układ filtracyjny w celu odseparowania zanieczyszczeń stałych. W tak przygotowanych próbkach po zatężeniu oznaczono metale ciężkie metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej AAS.

Miejsca, z których pobierano próbki moczarki kanadyjskiej i wody zaznaczono na mapie (rys. 1).

Sposób interpretacji właściwości bioakumulacyjnych moczarki

W celu oceny właściwości bioakumulacyjnych moczarki wyznaczono współczynnik biokoncentracji BCF (*Bioconcentration factor*) [13]:

$$BCF = c_{x,mk}/c_{x,w} \quad (1)$$

gdzie: x - Mn, Ni, Cu, Cd i Pb, $c_{x,mk}$ [mg/kg s.m.] - stężenie metali ciężkich w moczarce kanadyjskiej, $c_{x,w}$ [mg/dm³] - stężenie jonów metali ciężkich rozpuszczonych w wodzie pobranej z miejsc pobierania próbek moczarki.

Wartości współczynnika BCF > 1000 wskazują na bardzo dobre właściwości akumulacyjne metali ciężkich w danych elementach bioty (np. w roślinach wodnych: *Hydrocotyle umbellata* [16] i *Eichhornia crassipes* [17], zooplanktonie [13, 18] oraz w glonach [19]), a także na możliwość ich zastosowania w biomonitoringu oraz w efektywnej fitoremediacji [16].

Wyniki i ich interpretacja

Wyniki oznaczeń metali ciężkich w próbkach moczarki kanadyjskiej i wody przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Stężenia metali ciężkich [mg/kg s.m.] w próbkach *Elodea canadensis* Michx.

Tabela 1

Concentrations of heavy metals [mg/kg d.m.] in *Elodea canadensis* Michx.

Table 1

Nr miejsca pomiarowego	Mn	Ni	Cu	Cd	Pb
1	1270	24,9	24,3	4,46	22,7
2	256	20,6	32,4	6,41	27,5
3	1244	24,0	40,1	7,50	26,4
4	309	23,2	45,6	5,70	16,7
5	247	19,1	25,4	4,10	22,4
6	494	29,1	33,8	7,65	19,6
7	438	41,7	19,6	4,34	35,4
8	2158	71,4	78,5	15,5	27,9
9	614	24,9	30,7	7,10	28,0

Z tabeli 1 wynika, że największe stężenia analitów zostały oznaczone w próbkach moczarki pobranej w miejscu nr 8, a także 7 i 9. Przyczyną zwiększonej zawartości badanych analitów w tych miejscach mogą być osady dennie, które w przypadku zbiorników przepływowych zazwyczaj gromadzą się przy wypływie wody ze zbiornika. Duże stężenia manganu odnotowano w próbkach moczarki pobranej z miejsc 1 i 3. W tym przypadku przyczyną zwiększonej zawartości manganu mogą być wody opadowe

splywające do zbiornika z obszarów leśnych. Zwiększone stężenia tego analitu odnotowano także w próbkach wody pobranej z tych miejsc (tab. 2).

Stężenia metali ciężkich [mg/dm³] w próbkach wody

Tabela 2

Concentrations of heavy metals [mg/dm³] in water samples

Table 2

Nr miejsca pomiarowego	Mn	Ni	Cu	Cd	Pb
1	0,080	0,012	< 0,005	< 0,004	0,040
2	0,046	0,016	< 0,005	< 0,004	0,033
3	0,071	0,017	< 0,005	< 0,004	< 0,013
4	0,046	0,017	< 0,005	< 0,004	< 0,013
Średnia	0,061	0,016	< 0,005	< 0,004	< 0,025

Analiza próbek wody wskazuje, że pod względem zawartości Mn, Ni i Pb mieści się ona w zakresie II klasy jakości wód powierzchniowych [20]. W wodzie, z uwagi na małe stężenia, nie oznaczono zawartości Cu i Cd. Stężenia tych analitów zostały oszacowane na podstawie wyników badań współzależności pomiędzy zawartością metali ciężkich w wodzie i w glonach *Spirogyra* sp. Wyniki badań, w których wykorzystywano glony pochodzące z badanego jeziora, zostały opublikowane w [21]. Zawartość miedzi i kadmu w pobranych próbkach glonów wynosiła odpowiednio: 0,0078 i 0,0035 mg/g s.m. Stężenia tych pierwiastków w wodach jeziora oszacowano na podstawie przedstawionych w omawianym artykule izoterm Langmuira i zaklasyfikowano pod względem zawartości miedzi do II klasy jakości, a pod względem zawartości kadmu do I klasy jakości wód. Metoda ta potwierdziła klasyfikację wód pod względem zawartości manganu. Niklu i ołowiu nie oznaczano.

W tabeli 3 przedstawiono obliczone na podstawie zależności (1) wartości współczynnika BCF, świadczące o właściwościach bioakumulacyjnych moczarki.

Wartości współczynnika biokoncentracji BCF

Tabela 3

Bioconcentration factor BCF values

Table 3

Oznaczany analit	BCF wyznaczony dla próbek pobranych z 5 miejsc pomiarowych				BCF _{sr}
	1	2	3	4	
Mn	15875	5565	17521	6717	11420
Ni	2075	1288	1412	1365	1535
Cu	> 4860	> 6480	> 8020	> 9120	> 7120
Cd	> 1115	> 1603	> 1875	> 1425	> 1504
Pb	568	833	> 2031	> 1285	> 1179

Duże wartości współczynnika biokoncentracji BCF (> 1000) świadczą o bardzo dobrych właściwościach akumulacyjnych *Elodea canadensis* Michx.

Uzyskano zadowalające wyniki dotyczące porównania stężeń manganu zawartego w wodzie i zakumulowanego w moczarce. Współczynnik korelacji liniowej zależności $c_{Mn,mk} = b \cdot c_{Mn,w} + a$ wynosi 0,962. W przypadku pozostałych metali, z uwagi na

porównywalne wartości stężeń w badanych próbkach (Ni) lub zbyt małe stężenia analitów zawartych w wodzie (Cu, Cd i Pb), współczynniki korelacji są trudne do oszacowania.

Podsumowanie i wnioski

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

Z przeprowadzonych badań wynika, że moczarka kanadyjska (*Elodea canadensis* Michx.) charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami bioakumulacyjnymi w odniesieniu do metali ciężkich. Stężenie badanych metali w 1 g s.m. moczarki (w tabeli 1 podano stężenia w mg/kg s.m.) jest porównywalne lub wielokrotnie przekracza (Mn i Cu) stężenia metali w 1 dm³ wody. Właściwości te w przyszłości mogą zostać wykorzystane w biomonitoringu zanieczyszczenia wód powierzchniowych, a także w procesach fitoremediacji.

Badania właściwości bioakumulacyjnych moczarki zostały wzbogacone o ocenę jakości wód w Łowisku Leśnym w Pokrzywniej. Stwierdzono, że pod względem zawartości Cd wody te można zaklasyfikować do I klasy, a pod względem zawartości Mn, Ni, Cu i Pb do II klasy jakości wód powierzchniowych.

Literatura

- [1] Rajfur M., Kłos A. i Waclawek M.: *Application of alga in biomonitoring of the Large Turawa Lake*. Environ. Monit. Assess. 2010, wysłane do druku.
- [2] Zhou Q., Zhang J., Fu J., Shi J. i Jiang G.: *Biomonitoring: An appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem*. Anal. Chim. Acta, 2008, **606**(2), 135-150.
- [3] Kłosowski S. i Kłosowski G.: *Rośliny wodne i bagienne*. Ofic. Wyd. Multico, Warszawa 2007.
- [4] Matuszkiewicz W.: *Przewodnik do oznaczania zbiorowisk roślinnych Polski*. WN PWN, Warszawa 2006.
- [5] Samecka-Cymerman A. i Kempers J.: *Biomonitoring of water pollution with Elodea canadensis. A case study of three small Polish rivers with different levels of pollution*. Water, Air, Soil Pollut., 2003, **145**, 139-153.
- [6] Samecka-Cymerman A. i Kempers J.: *Heavy metals in aquatic macrophytes from two small rivers polluted by urban, agricultural and textile industry sewages SW Poland*. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 2007, **53**, 198-206.
- [7] Žáková Z. i Kočková E.: *Biomonitoring and assessment of heavy metal contamination of streams and reservoirs in the Dyje/Thaya River basin, Czech Republik*. Water Sci. Technol., 1999, **39**(12), 225-232.
- [8] Munteanu V. i Munteanu G.: *Biomonitoring of mercury pollution: A case study from the Dniester River*. Ecol. Indic., 2007, **7**, 489-496.
- [9] Kähkönen M.A., Pansar-Kallio M. i Manninen P.K.G.: *Analysing heavy metal concentrations in the different parts of Elodea canadensis and surface sediment with PCA in two boreal lakes in southern Finland*. Chemosphere, 1997, **35**(11), 2645-2656.
- [10] Robinson B., Kim N., Marchetti M., Moni Ch., Schroeter L., van den Dijssel C., Milne G. i Clothier B.: *Arsenic hyperaccumulation by aquatic macrophytes in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand*. Environ. Experimen. Botany, 2006, **58**, 206-215.
- [11] Dosnon-Olette R., Couderchet M. i Eullaffroy P.: *Phytoremediation of fungicides by aquatic macrophytes: Toxicity and removal rate*. Ecotoxicol. Environ. Saf., 2009, **72**, 2096-2101.
- [12] Nyquist J. i Greger M.: *Uptake of Zn, Cu, and Cd in metal loaded Elodea canadensis*. Environ. Exp. Bot., 2007, **60**, 219-226.
- [13] Nguyen L.H., Leermakers M., Elskens M., Ridder D.F., Doan H.T. i Baeyens W.: *Correlations, partitioning and bioaccumulation of heavy metals between different compartments of Lake Balaton*. Sci. Total. Environ., 2005, **341**, 211-226.

- [14] Namieśnik J. i Jamrógiewicz Z.: Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska. WNT, Warszawa 1998.
- [15] Matusiewicz H.: *Metody rozkładu próbek na mokro w analizie śladowej*. Chem. Inż. Ekol., 2004, **11**(S4), 463-498.
- [16] Panyakhan S., Kruatrachue M., Pokethitiyook P., Soonthornsarathoon V. i Upatham S.: *Toxicity and accumulation of cadmium and zinc in Hydrocotyle umbellata*, Sci. Asia, 2006, **32**, 323-328.
- [17] Zhu Y.L., Zayed A.M., Qian J.H., De Souza M. i Terry N.: *Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants: II. Water hyacinth*. J. Environ. Qual., 1999, **28**(1), 339-344.
- [18] Rubio-Franchini L., Saavedra M.J. i Rico-Martinez R.: *Determination of lead in samples of zooplankton, water, and sediments in a Mexican reservoir: evidence for lead biomagnification in lower/intermediate trophic levels?* Environ. Toxicol., 2008, **23**(4), 459-465.
- [19] Jara-Marini M.E., Soto-Jiménez M.F. i Páez-Osuna F.: *Trace metals accumulation patterns in a mangrove lagoon ecosystem, Mazatlan Harbor, southeast Gulf of California*. J. Environ. Sci. Health Part. A., 2008, **43**(9), 995-1005.
- [20] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r., DzU z dn. 1 marca 2004 r. - Prawo wodne (DzU Nr 115, poz. 1229).
- [21] Rajfur M., Kłos A. i Waclawek M.: *Sorption properties of algae Spirogyra sp. and their use for determination of heavy metals in surface water*. Bioelectrochemistry, 2010, (10.1016/j.bioelechem.2010.03.005), in press.

BIOACCUMULATION OF HEAVY METALS IN AQUATIC PLANTS THE EXAMPLE OF *Elodea canadensis* Michx.

Chair of Biotechnology and Molecular Biology, Opole University

Abstract: To assess contamination of aquatic ecosystems with heavy metals, the components of biota are frequently used. Due to the analytes accumulation in their structures, they become excellent samplers of the environment pollution. The aim of this study was to evaluate accumulation of heavy metals: Mn, Ni, Cu, Cd and Pb in the water plant *Elodea canadensis* Michx. under natural conditions. The results were interpreted using the bioconcentration factor BCF. The survey showed that *Elodea canadensis* can be successfully used in biomonitoring of aquatic environments.

Keywords: heavy metals, *Elodea canadensis* Michx., biomonitoring, bioconcentration factor BCF

Alicja SIUTA-OLCHA¹, Tomasz CHOLEWA¹, Łukasz GUZ¹ i Agnieszka RÓJ¹

OCENA JAKOŚCI ENERGETYCZNEJ BUDYNKÓW UŻYTECZNOŚCI PUBLICZNEJ NA PRZYKŁADZIE BIUROWCA ZLOKALIZOWANEGO W LUBLINIE

ESTIMATION OF ENERGY STANDARD IN PUBLIC BUILDINGS ON EXAMPLE OF OFFICE BUILDING LOCATED IN LUBLIN

Abstrakt: Sektor budownictwa w Polsce należy do jednych z najbardziej energochłonnych w Unii Europejskiej. Dlatego też zachodzi potrzeba podjęcia działań, mających na celu zmniejszenie zużycia energii i redukcję kosztów ogrzewania czy przygotowania ciepłej wody użytkowej. Obecnie dla budynków użyteczności publicznej zostały zastrzeżone wymagania ochrony cieplnej. Do oceny izolacyjności termicznej przegród budowlanych budynków istniejących coraz częściej są stosowane badania termowizyjne. Na podstawie bilansów energetycznych określa się wskaźniki rocznego zapotrzebowania na energię, a tym samym energochłonność budynku. Dla jednego z budynków użyteczności publicznej, zlokalizowanego w Lublinie, przeprowadzono pomiary termograficzne, na podstawie których zostały zidentyfikowane miejsca wzmożonych strat ciepła. Zaprezentowano przykładowe termogramy, pozwalające na zbadanie stanu elewacji budynku, na wykrycie mostków cieplnych oraz na ocenę izolacyjności okien. Wyznaczono współczynniki przenikania ciepła przegród budowlanych budynku. Określono zapotrzebowanie energii cieplnej na cele centralnego ogrzewania oraz przygotowania ciepłej wody użytkowej. Wyznaczono jednostkowe zapotrzebowanie na nieodnawialną energię pierwotną oraz zapotrzebowanie na energię końcową dla budynku. Na podstawie diagnostyki termowizyjnej oraz przeprowadzonych obliczeń stwierdzono, że budynek wymaga termomodernizacji struktury budynku oraz modernizacji instalacji ciepłej wody użytkowej. Podano propozycje takich usprawnień.

Słowa kluczowe: izolacja cieplna, termowizja, charakterystyka energetyczna budynku

Postanowienia Dyrektywy 2002/91/EC Unii Europejskiej, dotyczącej jakości energetycznej budynków, zostały dostosowane do warunków krajowych i wdrożone z dn. 1 stycznia 2009 roku na mocy Rozporządzenia Ministra Infrastruktury [1]. O zapotrzebowaniu budynku na energię do celów ogrzewania decyduje przede wszystkim izolacyjność cieplna przegród budowlanych, udział i rodzaj przeszklenia ścian oraz szczelność obudowy zewnętrznej. Zapotrzebowanie na energię w świadectwie charakterystyki energetycznej wyrażone jest poprzez roczne zapotrzebowanie na nieodnawialną energię pierwotną oraz zapotrzebowanie na energię końcową jako suma potrzeb na cele ogrzewania, przygotowania ciepłej wody użytkowej, wentylacji, chłodzenia i oświetlenia wbudowanego.

Wykorzystanie termografii do oceny jakości energetycznej budynków pozwala na bezinwazyjne zlokalizowanie miejsc o wzmożonych stratach ciepła oraz na wykrycie defektów lub odstępstw od warunków projektowych [2]. Oprócz nieprawidłowości związanych z brakiem lub rozrzedzeniem izolacji cieplnej możliwe jest wykrycie nieszczelności, mostków cieplnych i zawilgocenia [3]. Kontrola termograficzna, polegająca na rozpoznaniu pola temperatury na powierzchniach wewnętrznych przegród budowlanych, pozwala podjąć decyzje, prowadzące do poprawy termoizolacyjności budynku, a dzięki temu do zmniejszenia kosztów ogrzewania i poprawy komfortu cieplnego [4].

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 81 538 44 24, email: A.Siuta-Olcha@pollub.pl, T.Cholewa@wis.pol.lublin.pl, L.Guz@wis.pol.lublin.pl

Przedmiot analizy

Przedmiotem analizy jest budynek Urzędu Miasta (rys. 1) zlokalizowany w Lublinie, który jest eksploatowany od 1980 roku. Budynek ten liczy 14 kondygnacji nadziemnych oraz dwie kondygnacje podziemne. Całkowita kubatura budynku wynosi $29\,966\text{ m}^3$, a powierzchnia pomieszczeń ogrzewanych około 7600 m^2 . Współczynniki przenikania ciepła przegród budowlanych zestawiono w tabeli 1. Współczynnik kształtu budynku określono na poziomie $0,27\text{ m}^{-1}$.



Rys. 1. Budynek Urzędu Miasta w Lublinie

Fig. 1. Building of Lublin City Office

Tabela 1

Zestawienie współczynników przenikania ciepła przegród budowlanych budynku Urzędu Miasta

Table 1

Specification of overall heat-transfer coefficients for the building of Lublin City Office envelope

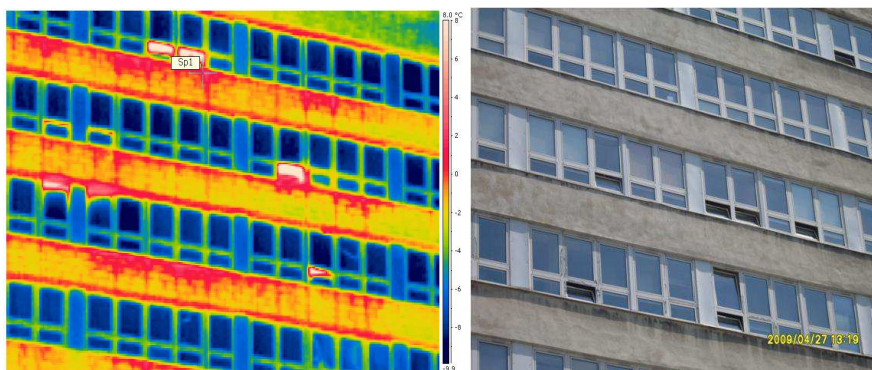
Rodzaj przegrody	U [$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$]	U _{max} [$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$] według [5]
Stropodach	0,67	0,25
Strop wewnętrzny (ciepło do dołu)	1,32	0,45
Strop (prześwit nad parterem - ciepło do dołu)	0,51	0,25
Ściana zewnętrzna (parter)	1,13	0,30
Ściana zewnętrzna (kondygnacje II-XIII)	1,12	0,30
Ściana zewnętrzna (kondygnacja XIV)	1,57	0,30
Okna	1,80	1,80

Budynek zasilany jest z indywidualnego dwufunkcyjnego węzła wymiennikowego, do którego dostarczany jest czynnik grzewczy z miejskiej sieci ciepłowniczej o parametrach $135/70^\circ\text{C}$ w sezonie ogrzewania oraz o parametrach $70/35^\circ\text{C}$ w okresie lata. Instalacja centralnego ogrzewania jest instalacją wodną dwururową pompową z wydzielonymi czterema obiegami grzewczymi o parametrach wody $80/60^\circ\text{C}$. Węzeł ciepłowniczy wyposażony jest w automatykę pogodową.

Badania termowizyjne

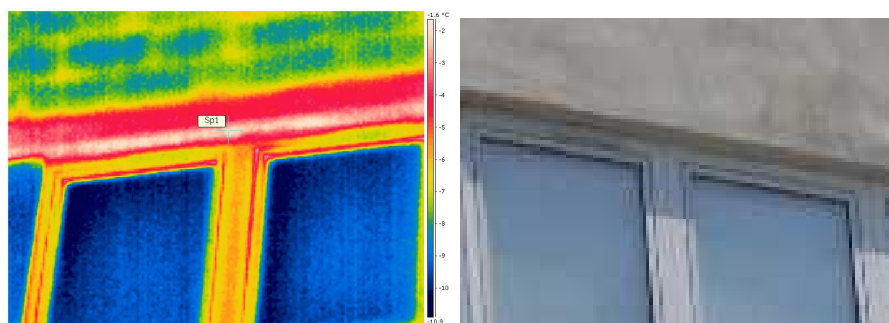
Badania przeprowadzono kamerą termowizyjną ThermaCAM E45 firmy FLIR. Zapewnia ona rejestrowanie obrazów na 2,5-calowym monitorze LCD z czułością termiczną $0,10^{\circ}\text{C}$ dla zakresu temperatury pracy od -15°C do $+45^{\circ}\text{C}$. Interpretacja zapisanych termogramów możliwa była dzięki wykorzystaniu oprogramowania ThermaCAM QuickView. Pomiary przeprowadzono dwukrotnie: 8 stycznia 2009 roku w godzinach 14^{00} - 16^{00} , przy temperaturze zewnętrznej -7°C , oraz 20 lutego 2009 roku w godzinach 13^{00} - 14^{00} , przy temperaturze zewnętrznej -2°C , każdorazowo w warunkach bezwietrznych.

Na rysunku 2 przedstawiono przykładowy fragment elewacji rozważanego budynku i odpowiadający mu termogram. Ściana osłonowa z bloczków betonu komórkowego nie została zaizolowana cieplnie, co jest przyczyną znacznych strat ciepła do otoczenia.



Rys. 2. Termogram i fotografia fragmentu elewacji budynku

Fig. 2. Thermogram and photo of building elevation



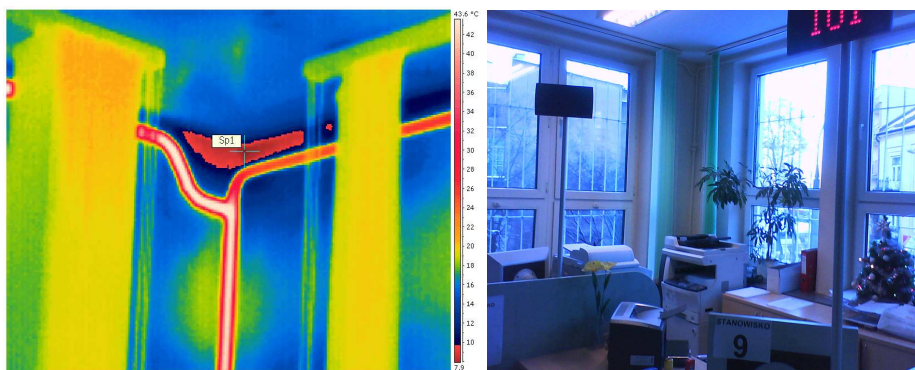
Rys. 3. Termogram i zdjęcie nadproża okiennego (od zewnątrz)

Fig. 3. Thermogram and photo of the window head (outside view)

Nadproża okienne są zwykle miejscem o niedostatecznej izolacji termicznej, w którym można spodziewać się wystąpienia mostków cieplnych. Temperatura w punkcie oznaczonym na rysunku 3 jako Sp1 równa jest -2°C (przy temperaturze zewnętrznej -8°C).

Badania termowizyjne wykonane od wewnątrz potwierdziły tę diagnozę. W tym przypadku najchłodniejsze miejsce w rejonie nadproża miało temperaturę $7,2^{\circ}\text{C}$ przy temperaturze wewnętrznej 20°C .

Naroża są również miejscem, w którym mogą wystąpić mostki cieplne. Temperatura wewnętrznej powierzchni przegrody w pomieszczeniu na drugiej kondygnacji (obszar pomiarowy Sp1 na rysunku 4) wyniosła według termogramu tylko 7°C . Niska temperatura fragmentu ściany może być przyczyną wykrapalania się wilgoci na jej powierzchni, a w konsekwencji pojawienia się grzyba.



Rys. 4. Naroże w pomieszczeniu (od wewnątrz pomieszczenia)

Fig. 4. Corner in a room (inside view)

Badania termowizyjne stanowią szybką i niezawodną metodę do oceny izolacyjności cieplnej budynków, ale muszą być wykonywane w szczególnych warunkach: najlepiej wieczorem lub nocą, przy pełnym zachmurzeniu oraz przy jak największej różnicy temperatury powietrza między otoczeniem a wnętrzem budynku.

Określenie potrzeb energetycznych budynku

W celu zbilansowania potrzeb cieplnych rozważanego budynku na cele ogrzewania wykorzystano program komputerowy Purmo OZC 4.0. Całkowite projektowe obciążenie cieplne określono na poziomie $978,7 \text{ kW}$ zgodnie z normą PN-EN 12831:2006 [6]. Straty ciepła przez przenikanie wyniosły $626,2 \text{ kW}$, a projektowa wentylacyjna strata ciepła $352,5 \text{ kW}$. Uzyskano dużą wartość wskaźnika sezonowego zapotrzebowania na ciepło na cele ogrzewania w odniesieniu do powierzchni ogrzewanej budynku równą $242 \text{ kWh}/(\text{m}^2\text{a})$, a w odniesieniu do kubatury ogrzewanej równą $70,6 \text{ kWh}/(\text{m}^3\text{a})$, co świadczy o dużej energochłonności budynku (obliczenia sezonowych potrzeb cieplnych na ogrzewanie według PN-B-02025:2001 [7]).

Do oceny energetycznej budynku wprowadzono program komputerowy ArCADia TERMO, który między innymi pozwolił na wyznaczenie rocznych potrzeb cieplnych na ogrzewanie według normy PN-EN 13790:2008 [8]. Na podstawie obliczeń uzyskano jednostkowe zapotrzebowanie na nieodnawialną energię pierwotną na wszystkie cele użytkowe równe $513,1 \text{ kWh}/(\text{m}^2\text{a})$, w tym: na ogrzewanie i wentylację $287,617 \text{ kWh}/(\text{m}^2\text{a})$, na przygotowanie ciepłej wody użytkowej $56,781 \text{ kWh}/(\text{m}^2\text{a})$, a na

oświetlenie 168,75 kWh/(m²a). Budynek spełniałby aktualne wymagania ochrony cieplnej, jeżeli jednostkowa ilość nieodnawialnej energii pierwotnej nie przekroczyłaby wartości 246,1 kWh/(m²a). Roczne jednostkowe zapotrzebowanie na energię końcową wyniosło 346,9 kWh/(m²a). Rozdział energii końcowej na poszczególne potrzeby energetyczne budynku (udziały procentowe) przedstawiono na rysunku 5. Największe zapotrzebowanie na energię końcową przypada na ogrzewanie i wentylację, co jest związane z niedostateczną izolacją cieplną przegród budowlanych.



Rys. 5. Roczne zużycie energii końcowej w analizowanym budynku

Fig. 5. Annual final energy consumption for the analyzed building

Energia końcowa stanowi miarę efektywności energetycznej budynku i jego techniki instalacyjnej. Jest to energia, jaka powinna być dostarczona do budynku przy standardowych warunkach z uwzględnieniem wszystkich strat, aby zapewnić utrzymanie wymaganej temperatury wewnętrznej, niezbędnej wentylacji, oświetlenia oraz dostarczenie ciepłej wody.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonej diagnostyki termowizyjnej oraz wykonanych obliczeń można stwierdzić, że budynek Urzędu Miasta w Lublinie nie spełnia aktualnych krajowych wymagań związanych z izolacyjnością cieplną przegród budowlanych. Zmniejszenie energochłonności budynku możliwe jest po przeprowadzeniu prac remontowych, polegających głównie na ociepleniu ścian zewnętrznych oraz na dociepleniu stropodachu. Stan techniczny systemu ogrzewania oceniono jako dobry, instalacja grzewcza została poddana wcześniej termomodernizacji. Instalacja ciepłej wody użytkowej znajduje się w dobrym stanie technicznym, ale zalecane jest zainstalowanie systemu solarnego, który będzie współpracować z węzłem ciepłowniczym.

Literatura

- [1] Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dn. 6. listopada 2008 roku w sprawie metodologii obliczania charakterystyki energetycznej budynku i lokalu mieszkalnego lub części budynku stanowiącej samodzielną całość techniczno-użytkową oraz sposobu sporządzania i wzorów świadectw ich charakterystyki energetycznej. DzU 2008, Nr 201, poz. 1240.

- [2] Kruczek T.: *Możliwości zastosowań pomiarów termowizyjnych do oceny izolacyjności cieplnej budynków, interpretacja wyników pomiarów termowizyjnych. Zastosowania termowizji w budownictwie*. Materiały dydaktyczne - opracowanie autorskie na prawach manuskryptu, 2008, 1-17.
- [3] Haralambopoulos D.A. i Paparsenos G.F.: *Assessing the thermal insulation of old buildings - the need for in situ spot measurements of thermal resistance and planar infrared thermography*. *Ener. Convers. Manage.*, 1998, **3**, 65-79.
- [4] Balaras C.A. i Arigiriou A.A.: *Infrared thermography for building diagnostic*. *Ener. Build.*, 2002, **34**, 171-183.
- [5] Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dn. 6 listopada 2008 roku w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie (zmiana).
- [6] PN-EN 12831:2006 Instalacje ogrzewcze w budynkach. Metoda obliczania projektowego obciążenia cieplnego.
- [7] PN-B-02025:2001 Obliczanie sezonowego zapotrzebowania na ciepło do ogrzewania budynków mieszkalnych i użyteczności publicznej.
- [8] PN-EN 13790:2008 Energetyczne właściwości użytkowe budynków. Obliczanie zużycia energii do ogrzewania i chłodzenia.

ESTIMATION OF ENERGY STANDARD IN PUBLIC BUILDINGS ON EXAMPLE OF OFFICE BUILDING LOCATED IN LUBLIN

Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: The building sector in Poland belongs to one of most energy-consuming in the European Union. That is why, it is necessary to take actions, which will reduce energy consumption, costs of the heating or hot water preparations. Nowadays, for public buildings requirements of the thermal protection were increased. More and more often to determine the thermal insulation of partitions of existing buildings, thermographic researches are applied. On the basis of the energy balances, coefficients of the yearly power requirement, and consequently energy-consumption of the building, are defined. For one of public buildings, located in Lublin, the thermographic measurements were carried out, which enable to identified places of intensive heat losses in building construction. Example thermographs are presented, which let examine condition of the building elevation, detect heat leakage bridges and estimate the insulating power of windows. Heat transfer coefficients of the building partitions were calculated. Heat demand on the central heating and the hot water preparation was defined. Individual demand on the unrenovable primary energy and the final power requirement for the building were calculated. On the basis of thermographic diagnostics and calculations authors ascertained, that the building demanded thermo-modernization of the building structure and also the modernization of the hot water installation. Suggestions of such improvements were given.

Keywords: heat insulation, thermographic, building energy-characteristics

Małgorzata ŚLIWKA¹ i Mateusz JAKUBIAK¹

ZASTOSOWANIE STYMULACJI LASEROWEJ HYDROFITÓW W CELU ZWIĘKSZENIA FITOREMEDIACJI PIERWIASTKÓW BIOGENNYCH

APPLICATION OF LASER STIMULATION OF SOME HYDROPHYTES SPECIES FOR MORE EFFICIENT BIOGENIC ELEMENTS PHYTOREMEDIATION

Abstrakt: Fitoremediacja jest metodą oczyszczania m.in. wód powierzchniowych, gruntowych oraz gleb, w której wykorzystuje się zdolności różnych gatunków roślin do usuwania, stabilizowania i unieszkodliwiania zanieczyszczeń. Pewne gatunki hydrofitów, które posiadają wysoką zdolność do usuwania pierwiastków biogenych, są wykorzystywane w hydrobotanicznych oczyszczalniach ścieków. Celem przeprowadzonych doświadczeń była próba zwiększenia skuteczności hydrofitowej oczyszczalni ścieków poprzez stymulację rzęsy drobnej (*Lemna minor*) i kosaćca żółtego (*Iris pseudoacorus*) z użyciem diod laserowych ($\lambda = 660$ nm, $\lambda = 473$ nm) oraz lasera argonowego ($\lambda = 514$ nm). Grupy roślin doświadczalnych poddano ekspozycji na działanie światła spójnego, stosując różne algorytmy naświetlania w zależności od rodzaju użytego źródła światła, długości fali, mocy oraz czasu i sposobu naświetlania. Uzyskane wyniki potwierdziły znaczny wpływ światła laserowego na przyspieszenie podziału komórek, co w rezultacie prowadziło do zwiększenia przyrostu biomasy oraz pośrednio do szybszego wychwytu pierwiastków biogenych, będących główną przyczyną eutrofizacji wód. Dodatkowo zaobserwowano wydłużenie wegetacji roślin w grupach o optymalnych parametrach naświetlania.

Słowa kluczowe: stymulacja laserowa, fitoremediacja, hydrofity, pierwiastki biogenne, eutrofizacja

Eutrofizacja to wzrost trofii spowodowany zwiększeniem zawartości związków biogenych w zbiornikach wodnych. Ważnym źródłem zanieczyszczenia wód związkami azotu i fosforu są ścieki bytowo-gospodarcze, dzikie wysypiska śmieci, niezabezpieczone szamba, nawozy rolnicze infiltrujące do wód gruntowych oraz tzw. „splywy powierzchniowe”. Dopływ znacznego ładunku biogenów powoduje zaburzenie równowagi w ekosystemie wodnym i często przekroczenie produkcji pierwotnej w zbiorniku. Pewnym rozwiązaniem, prowadzącym do poprawy jakości wód i ograniczenia powstawania zanieczyszczeń biogenych „u źródła”, są małe przydomowe oczyszczalnie ścieków, wykorzystujące zdolności bioremediacyjne roślin.

Technologie oczyszczania środowiska z fitoremediacją to technologie tanie, skuteczne, proste w obsłudze i przede wszystkim proekologiczne. Skuteczność oczyszczania często jednak uzależniona jest od długości okresu wegetacyjnego, wrażliwości roślin na zbyt duże stężenia zanieczyszczeń oraz wolnego przyrostu biomasy. Próby zwiększenia efektywności fitoremediacji głównie polegają na doświadczeniach z zakresu inżynierii genetycznej, zabiegach agrotechnicznych lub wykorzystaniu nietoksycznych związków chelatujących (Rozporządzenie KE nr 1670/2007 z dnia 19 lutego 2007 r.).

Proekologiczne zastosowanie biotechnologii laserowej do optymalizacji naturalnych procesów zachodzących w środowisku, m.in. do: usuwania zanieczyszczeń ze ścieków i gruntów oraz rekultywacji gleb zdegradowanych i zagospodarowania osadów

¹ Katedra Geoinformacji, Fotogrametrii i Teledetekcji Środowiska, Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza, ul. Kawiory 26A, 30-059 Kraków, tel. 12 617 47 39, email: sliwka@agh.edu.pl

ściekowych zaproponował w latach siedemdziesiątych dwudziestego wieku Dobrowolski [1-4].

Zastosowanie odpowiedniej fotostymulacji laserowej roślin może przyczynić się do zwiększenia ich odporności na niskie temperatury. Tego rodzaju biostymulacja może tym samym wydłużyć czas pracy oczyszczalni oraz zwiększyć przyrost biomasy w porównaniu z grupami roślin kontrolnych. Interesującym zagadnieniem jest również wpływ biostymulacji na zdolność roślin do przyswajania różnych pierwiastków. Na podstawie wieloletnich prac doświadczalnych stwierdzono, że dobrane odpowiednio parametry naświetlania mogą powodować, w zależności od użytych algorytmów, zahamowanie bądź wzrost kumulacji pierwiastków w tkankach roślin [5-7].

Materiał i metoda

Jako materiał doświadczalny wybrano rzęsę drobną (*Lemna minor* L.), dodatkowo przeprowadzone zostały doświadczenia wstępne z wykorzystaniem kosańca żółtego (*Iris pseudoacorus* L.). Są to gatunki roślin wykorzystywane w hydrofitowych przydomowych oraz komunalnych oczyszczalniach ścieków. Szczególną uwagę zwrócono przede wszystkim na rzęsę drobną, która charakteryzuje się bardzo wysoką zdolnością do usuwania biogenów.

Poszczególne grupy roślin doświadczalnych zostały poddane ekspozycji na światło lasera argonowego oraz diody laserowej, emitujących światło o długości fali odpowiadającej barwie czerwonej i niebieskiej.

Parametry źródeł światła spolaryzowanego użytych w doświadczeniach:

- dioda laserowa, emitująca światło o długości fali odpowiadającej barwie czerwonej ($\lambda = 660$ nm) o mocy 20 mW,
- dioda laserowa, produkcji Changchun New Industries Optoelectronics Tech Co., emitująca światło o długości fali odpowiadającej barwie niebieskiej ($\lambda = 473$ nm) o mocy 20 mW,
- laser argonowy Ar typu ILA-120 produkcji Carl Zeiss Jena, emitujący światło o długości fali odpowiadającej barwie seledynowej ($\lambda = 514$ nm) o mocy 21 mW.

Parametry stymulacji laserowej zostały dobrane na drodze doświadczalnej, oddzielnie dla każdego z wybranych gatunków roślin. Zastosowano różne algorytmy naświetlania, różnicując: rodzaj diody laserowej, czas naświetlania oraz stosując sposób naświetlania: ciągły lub przerywany. Rośliny naświetlano z odległości 20 cm wiązką padającą na materiał prostopadle. Optymalne parametry biostymulacji laserowej testowanych roślin dobrano na drodze doświadczeń wstępnych przeprowadzonych w warunkach laboratoryjnych, a następnie prowadzono doświadczenia w warunkach polowych.

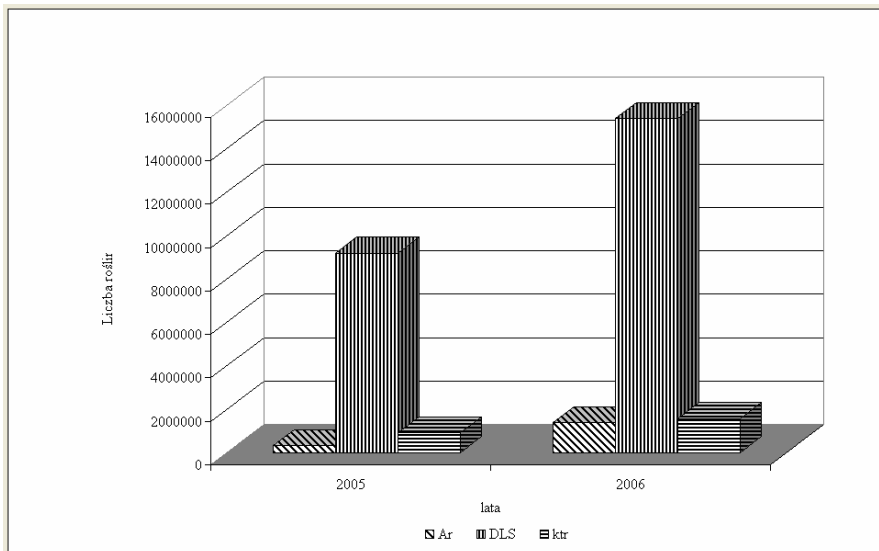
Przygotowano trzy stawy doświadczalne, w których umieszczono grupy doświadczalne o jednakowej wyjściowej liczbie roślin. Dwie grupy roślin zostały naświetlone według optymalnych algorytmów dobranych w warunkach laboratoryjnych, jedną grupę roślin pozostawiono nienaświetloną jako grupę kontrolną.

Pod koniec kolejnych okresów wegetacyjnych zważono świeżą masę roślin za pomocą wagi laboratoryjnej. Do pomiaru przyrostu biomasy rzęsy wykorzystano także zestaw składający się z mikroskopu Nikon Eclipse e6000 z modułem do wizualizacji i przetwarzania obrazów mikroskopowych, aparatu cyfrowego Nikon Coolpix 995 oraz programu do analizy obrazu Aphelion, wersja 3. Na koniec każdego z okresów

wegetacyjnych określono zawartość pierwiastków biogennych: azotu (N) i fosforu (P) w biomacie roślin metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej ASA.

Wyniki i dyskusja

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, że stymulacja laserowa (o odpowiednio dobranych parametrach) wybranych gatunków roślin, powoduje istotny statystycznie przyrost biomasy. Optymalne parametry stymulacji laserowej rzęsy drobnej uzyskano dla diody laserowej o długości fali $\lambda = 660$ nm i mocy 20 mW i czasu naświetlania 3 razy 3 sekundy (rys. 1), otrzymując pod koniec pierwszego okresu wegetacyjnego ponad 300% większy przyrost biomasy w porównaniu z grupą kontrolną dla najbardziej optymalnego algorytmu naświetlania. Znaczne zwiększenie przyrostu biomasy miało miejsce również w kolejnych latach prowadzenia eksperymentu bez konieczności ponownego naświetlania materiału.



Rys. 1. Porównanie przyrostu biomasy rzęsy drobnej (*Lemna minor*) w grupach doświadczalnych, lata 2005-2006 (Ar - rośliny naświetlone laserem argonowym, DLS - rośliny naświetlone diodą laserową o długości fali $\lambda = 660$ nm, ktr. - grupa kontrolna)

Fig. 1. Comparison of duckweed biomass increase in experimental groups, years 2005-2006 (ktr - control group, Ar - plants irradiated with an argon laser $\lambda = 514$ nm, DLS - plants irradiated with a laser diode $\lambda = 660$ nm)

Grupa roślin naświetlonych diodą laserową charakteryzowała się dużą odpornością na spadek temperatury oraz wykazywała wyższą przeżywalność w kolejnych latach prowadzenia doświadczenia. Większa odporność na niską temperaturę roślin naświetlanych diodą laserową została potwierdzona także oceną ilości ich biomasy po rozmarznięciu stawu. Stwierdzono znaczną różnicę w kondycji roślin z poszczególnych grup doświadczalnych hodowanych w takich samych warunkach. Największą powierzchnię liści

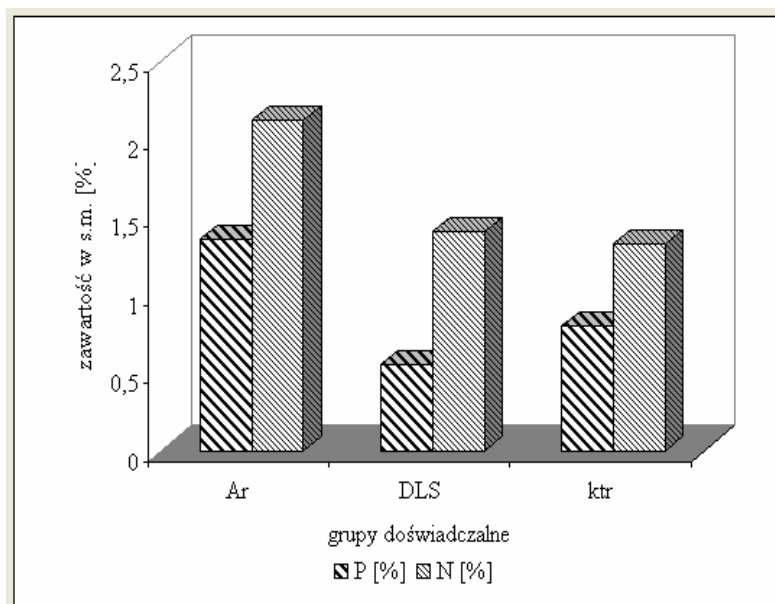
w przeliczeniu na jedną roślinę otrzymano dla grupy naświetlanej laserem argonowym, emitującym światło o długości fali $\lambda = 514$ nm i czasie naświetlania 3 razy 3 sekundy.

Największy, istotny statystycznie, przyrost biomasy kosaćca żółtego (*Iris pseudoacorus*) otrzymano dla grupy roślin naświetlanych laserem argonowym o czasie ekspozycji 3 razy 30 sekund.

Na podstawie przeprowadzonej analizy chemicznej materiału roślinnego stwierdzono dwukrotnie zwiększoną zawartość azotu i fosforu w biomacie rzęsy po jej naświetleniu laserem argonowym w stosunku do grupy kontrolnej. Grupa naświetlana diodą laserową ($\lambda = 660$ nm) również wykazała się większą zawartością tych pierwiastków w biomacie w porównaniu z grupą roślin nienaświetlonych (rys. rys. 2 i 3).

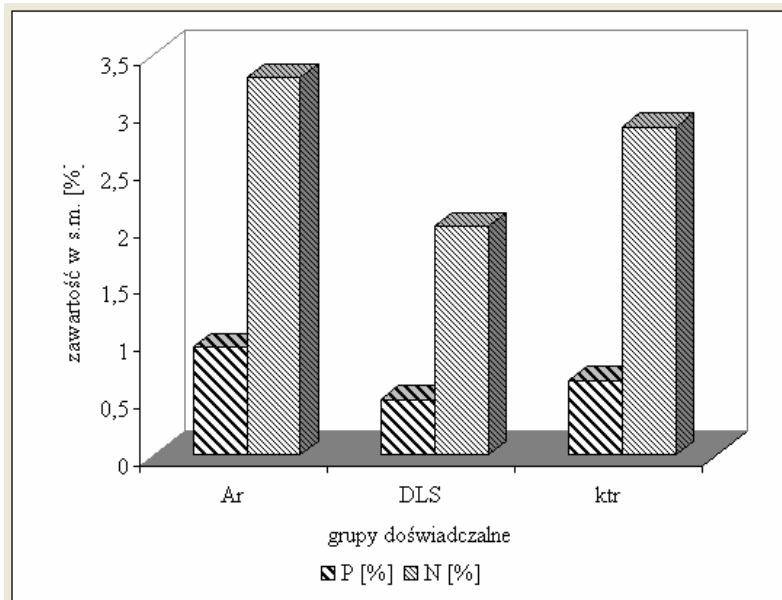
W przypadku kosaćca żółtego w biomacie liści nie stwierdzono tego typu różnic w zawartości pierwiastków biogenych.

Różnice w zdolności do pobierania ze ścieków biogenów wynikać mogą ze swoistych cech obu gatunków wybranych hydrofitów. Rzęsa drobna (*Lemna minor*) charakteryzuje się szybkim wzrostem oraz podwyższoną zdolnością do akumulacji pierwiastków biogenych w porównaniu z innymi hydrofitami w przeliczeniu na jednostkę suchej masy [6]. Stwierdzono zależność między stopniem kumulacji pierwiastków biogenych w tkankach tej rośliny wraz ze wzrostem żyzności wody, co świadczy o dużych zdolnościach akumulacyjnych (luxury uptake) i adaptacyjnych rzęsy [8].



Rys. 2. Porównanie zawartości N, P w biomacie rzęsy drobnej (*Lemna minor*) w poszczególnych grupach doświadczalnych w 2006 roku (ktr - grupa kontrolna, Ar - grupa naświetlona laserem argonowym $\lambda = 514$ nm, DLS - grupa naświetlona diodą laserową $\lambda = 660$ nm)

Fig. 2. Comparison of biogenic elements concentration in dry mass of duckweed (*Lemna minor*) in experimental groups in 2006 (ktr - control group, Ar - plants irradiated with an argon laser $\lambda = 514$ nm, DLS - plants irradiated with a laser diode $\lambda = 660$ nm)



Rys. 3. Porównanie zawartości N, P w biomacie rzęsy drobnej (*Lemna minor*) w poszczególnych grupach doświadczalnych w 2007 roku (ktr - grupa kontrolna, Ar - grupa naświetlona laserem argonowym $\lambda = 514$ nm, DLS - grupa naświetlona diodą laserową $\lambda = 660$ nm)

Fig. 3. Comparison of biogenic elements concentration in dry mass of duckweed (*Lemna minor*) in experimental groups in 2007 (ktr - control group, Ar - plants irradiated with an argon laser $\lambda = 514$ nm, DLS - plants irradiated with a laser diode $\lambda = 660$ nm)

W przypadku kosańca żółtego w biomacie liści nie stwierdzono tego typu różnic w zawartości pierwiastków biogenych u roślin z poszczególnych grup doświadczalnych.

Podsumowanie

Właściwy dobór parametrów biostymulacji powinien prowadzić do zwiększenia pobierania biogenów z oczyszczanych ścieków, nie tylko w wyniku przyspieszenia przyrostu biomasy, ale także jako następstwo kumulacji tych pierwiastków w przeliczeniu na jednostkę suchej masy. Zdolność niektórych gatunków roślin do fitoremediacji zanieczyszczeń uzależniona jest od ich genotypu oraz pewnych właściwości fizykochemicznych środowiska. Metoda biostymulacji laserowej umożliwia optymalne wykorzystanie potencjalnych zdolności roślin (optymalnej ekspresji fenotypowej), szczególnie w środowisku skażonym ksenobiotykami, gdzie zaobserwowano największe różnice między grupami doświadczalnymi [4]. Stwierdzony wpływ stymulacji laserowej na stopień kumulacji niektórych ksenobiotyków w biomacie roślin dostarcza przesłanek naukowych do opracowania optymalnych algorytmów tej fotostymulacji [9-11]. Celem biostymulacji może być m.in. wzrost fitoakumulacji na przykład dla skutecznego oczyszczania ścieków przy zastosowaniu oczyszczalni roślinnych, korzeniowo-roślinnych oraz unieszkodliwiania odpadów i osadów ściekowych jako obecnie rozwijanych kierunków inżynierii środowiska.

Otrzymane wyniki badań potwierdzają przydatność zastosowania stymulacji laserowej roślin w celu przyspieszenia wzrostu oraz zwiększenia ich zdolności do fitoremediacji zanieczyszczeń.

Świadczy o tym między innymi:

- stwierdzony, istotny statystycznie, przyrost biomasy roślin doświadczalnych w porównaniu z grupami kontrolnymi,
- zaobserwowany wzrost odporności roślin na niekorzystne czynniki środowiskowe: spadek temperatury, zanieczyszczenia (objawy nekrozy i chlorozy),
- stwierdzony wzrost zawartości pierwiastków biogennych w biomase rzęsy drobnej, dla grupy o optymalnych parametrach naświetlania, co może być wykorzystane w oczyszczalniach dla bardziej skutecznego zapobiegania procesowi eutrofizacji wód powierzchniowych,
- stwierdzony spadek kumulacji metali Pb, Zn, Ni, Cd w biomase rzęsy drobnej (*Lemna minor*), co może obniżyć ryzyko wystąpienia efektu [12, 13],
- trwałość efektu biostymulacji bez konieczności ponownego ich naświetlania.

Dodatkowo, w wyniku doświadczeń wstępnych stwierdzono, że dioda laserowa emitująca światło o długości fali $\lambda = 473$ nm powoduje podobny efekt biostymulacji jak laser argonowy $\lambda = 514$ nm, co może mieć istotny wpływ na obniżenie kosztów wdrożenia technologii.

Podziękowanie

Badania zostały sfinansowane ze środków na badania statutowe Wydziału Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, numer 1.11.150.949 na rok 2009 oraz środków KBN, numer grantu badawczego: 1T09D08230.

Literatura

- [1] Dobrowolski J.W., Sławiński J., Laszczyńska A. i Różanowski B.: *Bioelektronika a nieswoiste skutki biologiczne laserów małej mocy*. Inż. Środow. Wyd. AGH, Kraków 1999, **4**, 103-113.
- [2] Dobrowolski J.W.: *Perspectives of application of laser biotechnology in management of the natural environment*. Polish J. Environ. Stud., (Suppl. I.), Wyd. Hard, Olsztyn 2001, **10**, 7-12.
- [3] Dobrowolski J.W.: *Biotechnologia proekologiczna kluczem do unowocześniania środowiska*. Inż. Środow. Wyd. AGH, Kraków 2001, **6**, 259-271
- [4] Dobrowolski J.W., Różanowski B. i Zielińska-Loek A.: *Zastosowanie biostymulacji laserowej w biotechnologii środowiskowej*. Biotechnologia Środowiskowa. Wrocław 1999, 313-320.
- [5] Dobrowolski J. W., Wąchalewski T., Smyk B., Barabas W. i Różycki E.: *Experiments on the influence of laser light on some biological elements of natural environment*. Environ. Manage. Health, 1997, **8**(4), 136-141.
- [6] Landolt E. i Kandeler R.: The family of Lemnaceae - a monographic study. Biosystematic investigations In the family of duckweeds (*Lemnaceae*). Vol. 4. Zurich 1987.
- [7] Zielińska-Loek A.: *The perspectives of reduction of health hazard of consumers by use of laser photostimulation of plants for management of regions of main roads*. Polish J. Environ. Stud. (Suppl. I.), Wyd. Hard, Olsztyn 2001, **11**, 60-65.
- [8] Kufel L. i Brynda C.: Wykorzystanie rzęsy wodnej (*Lemna Minor* L.) w oczyszczaniu ścieków bytowych. Biotechnologia Środowiskowa. Politechnika Śląska, Gliwice 1995.
- [9] Dobrowolski J.W. Różanowski B. i Zielińska A.: *The influence of low power lasers light of some trace elements in plants*. Biol. Bull. of Poznań, 1996, **33**, 20.
- [10] Dobrowolski J.W. i Różanowski B.: *The influence of laser light on accumulation of selected macro-, trace- and ultra elements by some plants*. Menegen und Spurenelemente. Friedrich-Schiller-Universitat, Jena 1998, 147-156.

- [11] Śliwka M.: *Wykorzystanie biostymulacji laserowej roślin do zwiększenia przyrostu ich biomasy oraz zdolności bioremediacyjnych. Obieg pierwiastków w przyrodzie*. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 2005, **3**, 637-640
- [12] Jakubiak M. i Śliwka M.: *The application of laser biostimulation for more efficient phytoremediation of soil and waste water*. Polish J. Environ. Stud. Wyd. Hard, Olsztyn 2006, **15**, 176-178.
- [13] Śliwka M.: *Wpływ stymulacji laserowej na zwiększenie przyrostu biomasy oraz zdolności bioremediacyjnych roślin wykorzystywanych w hydrofitowych oczyszczalniach ścieków*. Ochr. Środow. Zasob. Natur. Instytut Ochrony Środowiska. Warszawa 2007, **33**, 103-107.

APPLICATION OF LASER STIMULATION OF SOME HYDROPHYTES SPECIES FOR MORE EFFICIENT BIOGENIC ELEMENTS PHYTOREMEDIATION

Faculty of Mining Surveying and Environmental Engineering, AGH University of Science and Technology

Abstract: Phytoremediation is a bioremediation process that uses various plants species to remove, stabilize, transfer or destroy pollutants in water and soil. Some species of hydrophytes have capability to remove biogenic elements from contaminated water and therefore are used for water treatment. The aim of experiment was an attempt to increase the efficiency of hydrobotanical sewage treatment plant by the stimulation of the duckweed (*Lemna minor*) and yellow iris (*Iris pseudoacorus*) with laser diodes ($\lambda = 660$ nm, $\lambda = 473$ nm) and the argon laser ($\lambda = 514$ nm). The experimental samples were exposed to different parameters of laser stimulation: the type of diode, wavelength, time and power of radiation. The results of experiments showed that photostimulation by laser light significantly speeds up cell divisions and causes a significant growth of biomass driving to quicker and more efficient uptake of biogenic elements (N, P) contained in sewage, slowing down the process of eutrophication. The beneficial influence of photostimulation was extension of the vegetation season of plants.

Keywords: laser stimulation, phytoremediation, hydrophytes, biogenic elements, eutrofication

Varia



15th ICHMET



15th INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENT

SEPTEMBER 19-23, 2010
GDAŃSK, POLAND

ORGANIZED BY
CHEMICAL FACULTY, GDANSK UNIVERSITY OF TECHNOLOGY (GUT)
TOGETHER WITH
COMMITTEE ON ANALYTICAL CHEMISTRY
OF THE POLISH ACADEMY OF SCIENCES (PAS)

15th ICHMET- is a continuation of a series of highly successful conferences that have been held in major cities of the world since 1975. These conferences typically draw 500-1000 participants from countries in many parts of the world. Well over 5000 scientists have taken part in this series of conferences including most leaders in the field. Apart from the city's natural beauty, Gdańsk is logical choice for the 15th Conference to highlight the outstanding work that is being done on heavy metals in Central Europe. The venue for the meeting will be the Gdansk University of Technology (GUT) which features many tourist attractions.

The Conference will include a number of invited lectures treating frontier topics prepared by specialist with international reputation, oral presentation and poster sessions. ICHMET welcomes contributions on all aspects of any heavy metal in the environment. All presentation will be connected with such topics as:

- Risk assessment and risk management pertaining to toxic metals in the environment
- Susceptibility and protection of children from toxic metals in their environment
- Measurement and exposure assessment
- Biomarkers of exposure and effects of heavy metals
- Gene-environment-metal interactions
- Trend tracking/analysis of heavy metal data - spatial and temporal
- Risk communication pertaining to heavy metals
- Life cycle analysis for metalliferous consumer products
- Soil quality criteria
- Remediation technologies
- Control strategies for heavy metal emissions and deposition
- Metal mixtures - mechanistic and epidemiological studies
- Nutrient-metal interactions
- Advancements in analytical tools (procedures and measurement devices)
- Toxicology of heavy metals, from cellular and genomic to ecosystem levels

- Heavy metals in foods
- Impact of global change on heavy metal cycle

For further information on the conference, please contact:

Professor Jacek Namieśnik (Conference Chairman)

Gdansk University of Technology, Chemical Faculty

Department of Analytical Chemistry

G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk (Poland)

email: chemanal@pg.gda.pl

homepage: <http://www.pg.gda.pl/chem/ichmet/>

Invitation for ECOpole'10 Conference

CHEMICAL SUBSTANCES IN ENVIRONMENT



We have the honour to invite you to take part in the 19th annual Central European Conference ECOpole'10, which will be held in **13-16 X 2010** (Thursday-Saturday) on Wilhelms Hill at Uroczysko in Piechowice, the Sudety Mts., Lower Silesia, PL.

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

- **SI Chemical Pollution of Natural Environment and its Monitoring**
- **SII Environment Friendly Production and Use of Energy**
- **SIII Risk, Crisis and Security Management**
- **SIV Forum of Young Scientists and Environmental Education**
- **SV Impact of Environment Pollution on Food and Human Health**

The Conference language is English.

Contributions to the Conference will be published as:

- abstracts on the CD-ROM (0.5 page of A4 paper sheet format)
- extended Abstracts (4-6 pages) in the semi-annual journal *Proceedings of ECOpole*
- full papers will be published in successive issues of the *Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna* (Ecol. Chem. Eng.) ser. A and S.

Additional information one could find on the Conference website:

ecopole.uni.opole.pl

The deadline for sending the Abstracts is **15.07.2010** and for the Extended Abstracts: **1.10.2010**. The actualised list (and the Abstracts) of the Conference contributions accepted for presentation by the Scientific Board, one can find (starting from 15.07.2010) 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 300 € (covering hotel, meals and transportation during the Conference). It could be reduced (to 170 €) for young people actively participating in the Forum of Young Scientists. But the colleague has to deliver earlier the Extended Abstract (4-6 pages) of his/her contribution (deadline is on **15.08.2010**), and a recommendation of his/her Professor.

At the Reception Desk each participant will obtain a CD-ROM with abstracts of the Conference contributions as well as Conference Programme (the Programme will be also published on the Conference website).

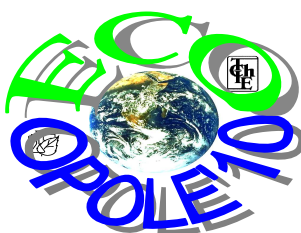
Maria Waclawek

Further information is available from:
Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Chairperson of the Organising Committee
of ECOpole'10 Conference
Opole University
email: Maria.Waclawek@o2.pl
and mrajfur@o2.pl
phone +48 77 455 91 49 and +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

ZAPRASZAMY
do udziału w Środkowoeuropejskiej Konferencji
ECOPOLE'10
w dniach 13-16 X 2010
SUBSTANCJE CHEMICZNE W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM



Będzie to dziewiętnasta z rzędu konferencja poświęcona badaniom podstawowym oraz działaniom praktycznym dotycząca różnych aspektów ochrony środowiska przyrodniczego. Odbędzie się ona w ośrodku „Uroczysko” na Wzgórzu Wilhelma w Piechowicach koło Szklarskiej Poręby. Doroczne konferencje ECOpole mają charakter międzynarodowy i za takie są uznane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Obrady konferencji ECOpole'10 będą zgrupowane w pięciu Sekcjach:

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

Materiały konferencyjne będą opublikowane w postaci:

- abstraktów (0,5 strony formatu A4) na CD-ROM-ie;
- rozszerzonych streszczeń o objętości 4-6 stron w półroczniku *Proceedings of ECOpole*;
- artykułów: w abstraktowanych czasopismach: *Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna (Ecol. Chem. Eng.)* ser. A i S oraz niektórych w półroczniku *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*.

Termin nadsyłania angielskiego i polskiego streszczenia o objętości 0,5-1,0 strony (wersja cyfrowa + wydruk) planowanych wystąpień upływa w dniu 15 lipca 2010 r. Lista prac zakwalifikowanych przez Radę Naukową Konferencji do prezentacji będzie sukcesywnie publikowana od 15 lipca 2010 r. na stronie internetowej

ecopole.uni.opole.pl

Aby praca (dotyczy to także streszczenia, które powinno mieć tytuł, treść i słowa kluczowe w języku angielskim) 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 za granicą. Są one takie same dla prac drukowanych w półroczniku *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*.

Koszt uczestnictwa w całej konferencji wynosi 1000 zł i pokrywa opłatę za udział, koszt noclegów i wyżywienia oraz rocznej prenumeraty *Ecol. Chem. Eng.* (razem blisko 2000 ss.) łącznie z materiałami Konferencji. Jest możliwość udziału tylko w jednym wybranym przez siebie dniu, wówczas opłata wyniesie 650 zł i będzie upoważniała do uzyskania wszystkich materiałów konferencyjnych, jednego noclegu i trzech posiłków (śniadanie, obiad, kolacja), natomiast osoby zainteresowane udziałem w dwóch dniach, tj. w pierwszym i drugim lub drugim i trzecim, winny wnieść opłatę w wysokości 800 zł. Opłata dla magistrantów i doktorantów oraz młodych doktorów biorących aktywny udział w Forum Młodych może być zmniejszona do 600 zł przy zachowaniu takich samych świadczeń. Osoby te winny dodatkowo dostarczyć: rozszerzone streszczenia (4-6 stron) swoich wystąpień (**do 15.08.2010 r.**). Jest także wymagana opinia opiekuna naukowego.

Sprawy te będą rozpatrywane indywidualnie przez Radę Naukową oraz Komitet Organizacyjny Konferencji. Członkowie Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej (z opłaconymi na bieżąco składkami) mają prawo do obniżonej opłaty konferencyjnej o 25 zł. Opłaty wnoszone po 15 września 2010 r. są większe o 10% od kwot podanych powyżej. Wszystkie wpłaty powinny być dokonane na konto w Banku Śląskim:

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

i mieć dopisek ECOpole'10 oraz nazwisko uczestnika konferencji.

Po konferencji zostaną wydane 4-6-stronicowe rozszerzone streszczenia wystąpień w półroczniku *Proceedings of ECOpole*. Artykuły te winny być przesłane do **1 października 2010 r.** Wszystkie nadsyłane prace podlegają zwykłej procedurze recenzyjnej. Wszystkie streszczenia oraz program Konferencji zostaną wydane na CD-ROM-ie, który otrzyma każdy z uczestników podczas rejestracji. Program będzie także umieszczony na stronie internetowej Konferencji.

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego
Konferencji ECOpole'10
Wszelkie uwagi i zapytania można kierować na adres:
Maria.Waclawek@o2.pl
lub mrajfur@o2.pl
tel. 77 401 60 42
tel. 77 455 91 49
fax 77 401 60 51

Kalendarium

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 ŚEK ECOPE'98 Kędzierzyn-Koźle
8. 1999 ŚEK ECOPE'99 Duszniki Zdrój
9. 2000 ŚEK ECOPE 2000 Duszniki Zdrój
10. 2001 ŚEK ECOPE'01 Duszniki Zdrój
11. 2002 ŚEK ECOPE'02 Duszniki Zdrój
12. 2003 ŚEK ECOPE'03 Duszniki Zdrój
13. 2004 ŚEK ECOPE'04 Duszniki Zdrój
14. 2005 ŚEK ECOPE'05 Duszniki Zdrój
15. 2006 ŚEK ECOPE'06 Duszniki Zdrój
16. 2007 ŚEK ECOPE'07 Duszniki Zdrój
17. 2008 ŚEK ECOPE'08 Piechowice
18. 2009 ŚEK ECOPE'09 Piechowice

GUIDE FOR AUTHORS ON SUBMISSION OF MANUSCRIPTS

A digital version of the Manuscript addressed:

Professor Witold Waclawek
Editor-in-chief
Ecological Chemistry and Engineering (Ecol. Chem. Eng.)
Uniwersytet Opolski
ul. Oleska 48, 45-951 Opole, Poland
tel. +48 77 452 71 34, fax +48 77 455 91 49
email: waclawek@uni.opole.pl

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

The Editor assumes, that an author submitting a paper for publication has been authorised to do that. It is understood 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 *Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej* (Society for Ecological Chemistry and Engineering). In preparation of the manuscript please follow the general outline of papers published in the most recent issues of *Ecol. Chem. Eng.*, a sample copy can be sent, if requested. Papers submitted are supposed to be written in English language and should include a summary and keywords, if possible also in Polish language. If not then the Polish summary and keywords will be provided by the Editorial Office. All authors are requested to inform of their current addresses, 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 and 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, Grapher for Windows or at least in a bitmap format (TIF, JPG, PCX, BMP). In the case of any query please feel free to contact with the Editorial Office. Footnotes, tables and graphs should be prepared as separate files. References cited chronologically should follow the examples given below:

[1] Kowalski J. and Malinowski A.: Polish J. Chem., 1990, **40**(3), 2080-2085.

[2] Nowak S.: Chemia nieorganiczna. WNT, Warszawa 1990.

Journal titles should preferably follow the Chem. Abst. Service recommended abbreviations. 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.

ZALECENIA DOTYCZĄCE PRZYGOTOWANIA MANUSKRYPTÓW

Praca przeznaczona do druku w czasopiśmie *Ecological Chemistry and Engineering S/Chemia i Inżynieria Ekologiczna S (Ecol. Chem. Eng. S)* powinna być przesłana na adres Redakcji:

Profesor Witold Waclawek
Redakcja
Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna
Uniwersytet Opolski
ul. Oleska 48, 45-951 Opole
tel. 77 452 71 34, fax 77 455 91 49
email: waclawek@uni.opole.pl

w postaci cyfrowej w formacie Microsoft Word (ver. XP dla Windows) emailem (mrajfur@o2.pl) lub na dyskietce.

Redakcja przyjmuje, że autor, przysyłając artykułu 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. W przygotowaniu manuskryptu należy przede wszystkim wzorować się na postaci artykułów w możliwie najnowszym zeszytach *Ecol. Chem. Eng.* Prace przysyłane do publikacji winny być napisane w języku angielskim lub polskim oraz zaopatrzone w streszczenia oraz słowa kluczowe w obydwu tych językach. Zalecamy, aby artykuł zawierał adresy i emaile oraz numery telefonów i faksów wszystkich autorów danej pracy, szczególnie głównego autora, którego nazwisko wyróżniamy gwiazdką.

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, Ossolineum, Wrocław 1989; *Pure Appl. Chem.*, 1979, **51**, 1-41).

Materiał graficzny (rysunki, wykresy), obok wersji na papierze, powinien również być dostarczony w postaci cyfrowych plików wektorowych, np. za pomocą programów: CorelDraw wersja 9.0, Grafer dla Windows lub przynajmniej bitowe (TIF, JPG, PCX, BMP).

Przypisy i tabele, podobnie jak rysunki, zapisujemy jako osobne pliki.

Literaturę prosimy zamieszczać wg poniższych przykładów:

- [1] Kowalski J. i Malinowski A.: *Polish J. Chem.*, 1990, **40**(3), 2080-2085.
- [2] Nowak S.: *Chemia nieorganiczna*. WNT, Warszawa 1990.

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 czasopiśm (który będzie składany kursywą) oraz numer zeszytu danego woluminu (w nawiasie, po numerze woluminu).

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

PRZYGOTOWANIE DO DRUKU

*Zdzisława Tasarz
Lucyna Żyła*

SKŁAD KOMPUTEROWY

Aleksander Zaremba

PROJEKT OKŁADKI

Marcin Smuda