

Artykuły

Papers

Elżbieta BEZAK-MAZUR¹ i Dagmara ADAMCZYK¹

ADSORPCJA MIESZANINY DWÓCH BARWNIKÓW NA WĘGLU AKTYWNYM

ADSORPTION OF MIXTURE OF TWO DYES ON ACTIVATED CARBON

Abstrakt: Węgiel aktywny jest znany jako adsorbent różnych zanieczyszczeń znajdujących się w ściekach i powietrzu. W pracy podjęto próbę oceny zdolności sorpcyjnych węgla aktywnego w odniesieniu do barwników będących zanieczyszczeniami ścieków farbiarskich. Do badań wybrano mieszaninę dwóch barwników, błękitu metylowego i zieleni naftolowej B, a jako sorbent węgiel aktywny WDex świeży i regenerowany. Stężenie obu barwników wynosiło 200 mg/g. Zdolności sorpcyjne węgla świeżego wyrażone za pomocą adsorpcji właściwej wyniosły 60 mg/g, a po regeneracji - od 8 do 13 mg/g. Z danych eksperymentalnych wykreślono izotermy sorpcji oraz dopasowano teoretyczny model adsorpcji, mianowicie model Freundlicha lub Langmuira. Najwyższy procent usunięcia dla błękitu metylowego wyniósł 94% dla węgla świeżego, a najniższy - 75% (węgiel po IV regeneracji). Najwyższy procent usunięcia dla zieleni naftolowej B wyniósł 78% dla węgla po IV regeneracji, a najniższy - 55% (węgiel po I regeneracji). Uzyskane wyniki wskazują, iż zastosowany sorbent zarówno w postaci świeżej, jak i zregenerowanej może być stosowany w procesach usuwania barwników ze ścieków farbiarskich. Jednak badania modelowe muszą zostać sprawdzone na realnych (fabrycznych) próbkach ścieków.

Słowa kluczowe: adsorpcja barwników, węgiel aktywny, odczynnik Fentona, błękit metylowy, zieleń naftolowa B

Woda pokrywa 71% powierzchni Ziemi i składa się z niej 65% ludzkiego ciała. Jeśli woda zostaje zanieczyszczona, może zagrażać ludzkiemu zdrowiu i całemu ekosystemowi wodnemu. Powodem zanieczyszczenia rzek, jezior i mórz jest działalność człowieka [1]. Skutkiem tej działalności ludzkiej są ścieki pochodzące z przemysłu tekstylnego, papierniczego oraz skórzanego, które zawierają dużą ilość związków organicznych, m.in. barwniki. Stanowią one główny problem w procesie oczyszczania ścieków farbiarskich, ponieważ mają skomplikowaną budowę, a ich właściwości chemiczne i fizyczne powodują, że stają się związkami trudno biodegradowalnymi, toksycznymi, kancerogennymi i mutagennymi [2-4]. Barwa jest widoczna nawet przy bardzo małych stężeniach i negatywnie wpływa na estetykę wód [5].

Do usuwania barwników ze ścieków stosuje się trzy rodzaje metod: chemiczne, biologiczne i fizyczne. Należą do nich m.in. koagulacja i/lub flokulacja, technologie membranowe (dializa, odwrócona osmoza), nowoczesne metody utleniania (odczynnik Fentona, nadtlenek wodoru, promieniowanie UV), utlenianie biochemiczne i adsorpcja (węgle aktywne, nieorganiczne adsorbenty) [6-9].

Zgodnie ze źródłami literaturowymi, węgle aktywne znajdują zastosowanie jako adsorbenty gazowych i ciekłych zanieczyszczeń z powietrza i ścieków, są one wykorzystywane do oczyszczania wody oraz jako katalizatory [10, 11]. Pojemność sorpcyjna węgla aktywnych zmienia się głównie w zależności od właściwości porów, tj. powierzchni i rozmiaru porów [12]. Zużyte węgle aktywne poddaje się regeneracji termicznej i chemicznej. Do jednych z metod regeneracji chemicznej należy utlenianie. Obecnie coraz częściej stosuje się nowoczesne metody utleniania - AOP (*Advanced Oxidation Processes*) - do których należy odczynnik Fentona, wykorzystujący utlenianie

¹ Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce

zanieczyszczeń organicznych za pomocą rodnika hydroksylogowego OH^\bullet , generowanego w środowisku reakcji, którego potencjał utleniający wynosi 2,70 V. Węgłe aktywne są katalizatorami powstawania rodników hydroksylogowych, które jednocześnie utleniają zanieczyszczenia zaadsorbowane na powierzchni węgla. Do innych czynników utleniających zalicza się m.in. ozon, promieniowanie UV, ultradźwięki, ditlenek tytanu (TiO_2) i nadtlenek wodoru [13, 14].

Na podstawie doniesień literaturowych o możliwości wykorzystania węgla aktywnych jako sorbentu podjęliśmy badania modelowe sorpcji wybranych barwników na węglu aktywnym WDex. W poprzednich pracach [15, 16] zostały zbadane możliwości sorpcji zieleni naftolowej B i błękitu metylowego, a obecnie podjęliśmy badania adsorpcji mieszaniny obu barwników.

Celem badań było, jak uprzednio, sprawdzenie właściwości sorpcyjnych węgla aktywnego WDex świeżego i regenerowanego, na którym adsorbowana była mieszanina dwóch barwników - błękit metylowy (C.I. 42780) i zieleń naftolowa B (C.I. 10020). Do regeneracji zużytego węgla WDex zastosowano odczynnik Fentona.

Materiał i metody badań

Charakterystyka węgla aktywnego

W eksperymencie użyto świeżego węgla aktywnego WDex, wyprodukowany przez firmę Gryfskand, który jest wykorzystywany m.in. w oczyszczaniu wody. Według danych literaturowych [9], jego zdolności sorpcyjne, tj. powierzchnia właściwa ($1050 \text{ m}^2/\text{g}$), objętość porów ($1,20 \text{ cm}^3/\text{g}$) oraz liczba jodowa (943 mg/g), wskazują, że ten węgiel aktywny może być doskonałym sorbentem.

Charakterystyka barwników

W eksperymencie użyto dwóch barwników - błękitu metylowego i zieleni naftolowej B, z których sporządzono mieszaninę. Pierwszym barwnikiem użytym do badań był błękit metylowy, zwany też błękitem bawełnianym. Należy on do barwników triaminotrifenylometanowych o wzorze sumarycznym: $\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_3$. Jest on związkiem łatwo rozpuszczalnym w wodzie, natomiast słabo rozpuszczalnym w etanolu. Barwnik ten w zależności od pH przyjmuje formę kwasową albo zasadową. Masa molowa związku wynosi $799,8 \text{ g/mol}$ [17]. Drugim barwnikiem była zieleń naftolowa B o wzorze sumarycznym $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{FeN}_3\text{Na}_3\text{O}_{15}\text{S}_3$. Jego masa molowa wynosi $878,79 \text{ g/mol}$. Jest barwnikiem bardzo dobrze rozpuszczalnym w wodzie [18].

Przebieg eksperymentu

Adsorpcja na świeżym węglu aktywnym

W kolbach stożkowych umieszczono świeży węgiel aktywny WDex (odpowiednio 0,2 g, 0,5 g, 1 g, 1,5 g, 2 g). Następnie dodano do kolb 100 cm^3 roztworu mieszanin barwników - błękitu metylowego i zieleni naftolowej, odpowiednio o stężeniu 200 mg/dm^3 i całość wytrząsano przez 6 godzin. Po tym czasie rozdzielono fazy, tj. roztwór barwnika i zużyty sorbent. Następnie węgiel aktywny WDex został przemyty wodą destylowaną i wysuszony w suszarce.

Adsorpcja na regenerowanym węglu aktywnym

Węgiel aktywny W Dex po procesie adsorpcji został poddany procesowi regeneracji za pomocą odczynnika Fentona, który został przyrządzony w następujący sposób: do zlewki o pojemności 1 dm³ wiano wodę destylowaną, następnie dodano stężonego kwasu siarkowego(VI), tak aby pH było około 3. Do przygotowanego roztworu dodano 10 cm³ FeSO₄ · 7 H₂O (ilość jonów żelaza 9,27 mg) i 1,5 cm³ nadtlenu wodoru. Węgiel aktywny W Dex zadano przygotowanym w powyższy sposób roztworem odczynnika Fentona (500 cm³), a następnie mieszano przez 15 min. Później węgiel aktywny został przepłukany wodą destylowaną i raz jeszcze poddany powyższemu procesowi regeneracji. Przygotowany węgiel aktywny został ponownie użyty do przeprowadzenia adsorpcji mieszaniny barwników na węglu aktywnym W Dex.

Oznaczanie stężenia barwnika

Stężenie barwników było oznaczane metodą spektrofotometryczną. W tym celu użyto spektrofotometru UV/VIS Marcel Media. W pierwszej kolejności zarejestrowano widma dla zieleni naftolowej B i błękitu metylowego. Dla zieleni naftolowej B zanotowano maksimum przy długości fali $\lambda = 715$ nm, natomiast dla błękitu metylowego przy długości fali $\lambda = 591$ nm. Próbki barwników po sorpcji pobierano pipetą z kolby stożkowej do plastikowej kувety, następnie umieszczano je w spektrofotometrze i odczytywano na monitorze komputera stężenie barwnika, mierzone przy wcześniej ustalonej długości fali, czyli $\lambda = 715$ nm i $\lambda = 591$ nm, odpowiednio dla błękitu metylowego i zieleni naftolowej B.

Wyniki, ich omówienie i podsumowanie

W pierwszym etapie badań obliczono adsorpcję właściwą, korzystając ze wzoru [19]:

$$A = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m_c}$$

gdzie: C_0 i C_i - odpowiednio stężenie początkowe i równowagowe barwnika, V - objętość roztworu, m_c - masa suchego węgla aktywnego.

Obliczone wartości adsorpcji właściwej posłużyły do sporządzenia wykresów izoterm sorpcji. Największa adsorpcja właściwa wynosiła 60 i 26 mg/g dla węgla świeżego, odpowiednio dla błękitu metylowego i zieleni naftolowej B. Natomiast dla węgla zregenerowanego wahała się ona od 8 do 14 mg/g dla błękitu metylowego i od 16 do 19 mg/g dla zieleni naftolowej B.

W kolejnym etapie badań podjęto próbę dopasowania modelu adsorpcji spełniającego otrzymane doświadczalnie izoterm. Do analizy izoterm adsorpcji zwykle wykorzystuje się dwa modele, mianowicie równanie Freundlicha i równanie Langmuira.

Równanie Langmuira [20] jest stosowane do określania wyników adsorpcji przy założeniu, że maksimum adsorpcji odpowiada nasyconej powierzchni sorbentu zaadsorbowanymi molekułami ze stałą energią i, dodatkowo, nie ma żadnych migracji substancji adsorbowanej na płaszczyźnie sorbentu. Równanie Langmuira ma postać:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{a_m \cdot k} + \frac{1}{a_m} \cdot C$$

gdzie: C - stężenie barwnika w roztworze, A - adsorpcja, k - stała nawiązująca do ciepła adsorpcji, a_m - powierzchnia zaadsorbowana.

Izoterma Freundlicha [21] jest najwcześniejszą znaną relacją określającą równanie sorpcji. Model Freundlicha przedstawia się wzorem:

$$A = k \cdot c^{1/n}$$

gdzie: a - adsorpcja, C - stężenie, k - stała Freundlicha, $1/n$ - wykładnik Freundlicha, lub w postaci logarytmicznej:

$$\log a = \log k + \frac{1}{n} \log C$$

Im większa wartość współczynnika korelacji (r^2), tym lepsze dopasowanie modelu teoretycznego do izotermy doświadczalnej.

Na podstawie obliczonych współczynników korelacji, zauważono, że w przypadku adsorpcji błękitu metylowego na węglu świeżym wyniki eksperymentalne lepiej opisuje model Freundlicha. Natomiast współczynniki korelacji modelu Langmuira wskazują na lepsze dopasowanie tegoż modelu do otrzymanych danych po wszystkich regeneracjach (od I do VI).

W przypadku zieleni naftolowej B współczynniki korelacji wskazały, iż model Langmuira opisuje lepiej wyniki po regeneracjach IV, V i VI, natomiast model Freundlicha jest lepiej dopasowany do wyników adsorpcji właściwej na węglu świeżym i węglu od I do III regeneracji. Jednoznacznie można stwierdzić, że oba modele teoretyczne mogą opisywać dane eksperymentalne otrzymane w trakcie przeprowadzonych badań.

Adsorpcję barwnika na węglu aktywnym WDex ukazano również za pomocą wykresu zależności procentu usunięcia wybranego barwnika od kolejnych regeneracji. Największy procent usunięcia wynosił 94% (węgiel świeży) i 78% (węgiel po IV regeneracji), odpowiednio dla błękitu metylowego i zieleni naftolowej B. Natomiast mniejszy procent usunięcia otrzymano dla błękitu metylowego w przypadku węgla po IV regeneracji (75%), a dla zieleni naftolowej B dla węgla po I regeneracji (55%).

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego nr N N205 1993 33 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Udział w konferencji studentki studiów III stopnia jest finansowany ze środków projektu „Program Rozwojowy Potencjału Dydaktycznego Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach: kształcenie na miarę sukcesu”, Umowa UDA-POKL.04.01.01-00-175/08-00, współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach PO KL, Priorytet IV, Działanie 4.1, Poddziałanie 4.1.1.

Literatura

- [1] Sonune A. i Ghate R.: *Developments in wastewater treatment methods*. Desalination, 2004, **167**, 55-63.
- [2] Pereira M.F.R., Soares S.F., O'rfão J.J.M. i Figueiredo J.L.: *Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups*. Carbon, 2003, **41**, 811-821.
- [3] Zhu M., Lee L., Wang H. i Wang Z.: *Removal of an anionic dye by adsorption/precipitation processes using alkaline white mud*. J. Hazard. Mater., 2007, **149**, 735-741.
- [4] Namasivayam C. i Kavitha D.: *Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste*. Dyes and Pigments, 2002, **54**, 47-58.

- [5] Kima T., Park Ch., Yang J. i Kima S.: *Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation*. J. Hazard. Mater., 2004, **B112**, 95-103.
- [6] Demirbas A.: *Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review*. J. Hazard. Mater., 2009, **167**, 1-9.
- [7] Shen D., Fan J., Zhou W., Gao B., Yue Q. i Kang Q.: *Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems*. J. Hazard. Mater., 2009, **172**, 99-107.
- [8] Pengthamkeerati P., Satapanajaru T. i Singchan O.: *Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash*. J. Hazard. Mater., 2008, **153**, 1149-1156.
- [9] Attia A.A., Rashwan W.E. i Khedr S.A.: *Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment*. Dyes and Pigments, 2006, **69**, 128-136.
- [10] Wang X., Zhu N. i Yin B.: *Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment*. J. Hazard. Mater., 2008, **153**, 22-27.
- [11] Wang S. i Zhu Z.H.: *Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption*. Dyes and Pigments, 2007, **75**, 306-314.
- [12] Tamai H., Yoshida T., Sasakib M. i Yasudaa H.: *Dye adsorption on mesoporous activated carbon fiber obtained from pitch containing yttrium complex*. Carbon, 1999, **37**, 983-989.
- [13] Dąbek L. i Ozimina E.: *Utlentanie zanieczyszczeń organicznych zaadsorbowanych na węglach aktywnych*. Ochr. Środow. Zasob. Natur., 2009, **41**, 427-436.
- [14] Dąbek L. i Ozimina E.: *Usuwanie zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych metodą pogłębionego utleniania*. Ochr. Środow. Zasob. Natur., 2009, **41**, 369-376.
- [15] Bezak-Mazur E. i Zdrodowska D.: *Badanie adsorpcji barwników na węglach aktywnych*. Mater. Konf. Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych, tom 4. Zielona Góra 2010, 297-304. XIII Konf. Nauk.-Techn. Woda - ścieki - odpady w środowisku. Zielona Góra, 17-18 czerwca 2010 roku.
- [16] Bezak-Mazur E. i Adamczyk D.: *Badanie adsorpcji błękitu metylowego na węglu aktywnym*. VI Ogólnopol. Konf. Nauk.-Techn. Postęp w inżynierii środowiska. Rzeszów-Polańczyk, 9-11 września 2010 (w druku).
- [17] <http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/42780.htm> data korzystania ze strony 30.08.2010
- [18] <http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/10020.htm> data korzystania ze strony 30.08.2010
- [19] Kumar K.V. i Kumaran A.: *Removal of methylene blue by mango seed kernel powder*. Biochem. Eng. J., 2005, **27**, 83-93.
- [20] Malik P.K.: *Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics*. J. Hazard. Mater., 2004, **B113**, 81-88.
- [21] Al-Degs Y.S., El-Barghouthi M.I., El-Sheikh A.H. i Walker G.M.: *Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon*. Dyes and Pigments, 2008, **77**, 16-23.

ADSORPTION OF MIXTURE OF TWO DYES ON ACTIVATED CARBON

Kielce University of Technology

Abstract: Activated carbon is known as adsorbent to various contaminants from wastewater and air. The aim of work was to estimate sorptive capacity of activated carbon in the removal of dyes, which are contaminants from textile wastewaters. The mixture of two dyes, methyl blue and naphtol green B were chosen to study, and as adsorbent we have chosen the activated carbon WDex, virgin and regenerated. Dye concentration in both cases was 200 mg/dm³. Sorption abilities of activated carbon were expressed by mass balance relationship in case of fresh activated carbon it was 60 mg/g, and after regeneration - from 8 to 13 mg/g. The experimental data adsorption isotherms were defined and adsorption theoretical model such as Freundlich or Langmuir, was selected. The highest removal efficiency in case of methyl blue was 94% for virgin carbon, the lowest - 75% (carbon after 4th regeneration). The highest removal efficiency in case of naphtol green B was 78% for carbon after IV regeneration, the lowest - 55% (carbon after 1st regeneration). The experimental data shows that activated carbon can be used for the decontamination of dyes from textile wastewater. However, model tests need to be verified on real wastewater samples.

Keywords: dye adsorption, activated carbon, Fenton reagent, methyl blue, naphtol green B

Marta BIEGAŃSKA¹ i Ryszard CIERPISZEWSKI¹

WYKORZYSTANIE CELULOZY I KORY WIERZBY *Salix americana* DO ADSORPCJI MIEDZI Z ROZTWORÓW WODNYCH

UTILIZATION OF CELLULOSE AND WICKER BARK OF *Salix americana* FOR COPPER ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Abstrakt: Celuloza jest naturalnym biopolimerem występującym w przyrodzie, m.in. w korze wierzbowej. Ze względu na swoją budowę chemiczną i morfologię ma właściwości adsorpcyjne. Kora *Salix americana* oraz innych wierzb plecionkarskich jest odpadem powstającym podczas korowania (uszlachetniania) wikliny, który dotychczas nie znalazł praktycznego zastosowania. Zarówno celuloza, jak i kora wierzbowe mogą adsorbować jony metali, ponieważ mają ugrupowania tlenowe zdolne do wymiany jonów. Kora oprócz celulozy składa się z ligniny, pektyn i garbników, które również mogą brać udział w usuwaniu jonów metali z roztworów. W pracy przedstawiono wyniki sorpcji miedzi Cu(II) na celulozie i korze wierzby plecionkarskiej *Salix americana*. Ze wzrostem pH roztworów następował wzrost adsorpcji miedzi na celulozie z 9 do 61% (pH 2,5 do 6,0). Wzrost wyjściowego stężenia Cu(II) powodował wzrost jej adsorpcji na celulozie przy jednoczesnym zmniejszaniu się stopnia usuwania miedzi od 61 do 8% (stężenie od 20 do 80 mg/dm³ odpowiednio). Natomiast czas wytrząsania nie wpływał znacząco na proces adsorpcji na celulozie. Kora lepiej adsorbowała miedź z roztworów niż celuloza, co spowodowane jest jej składem chemicznym. Stopień usuwania Cu(II) na korze z roztworu o stężeniu 30 mg/dm³ wynosił około 90% i nie zmieniał się znacząco z czasem wytrząsania. Z uwagi na zróżnicowany pod względem chemicznym skład kory wierzby plecionkarskiej użytej w badaniach trudno jednoznacznie określić, która z substancji ma decydujący wpływ na jej właściwości adsorpcyjne.

Słowa kluczowe: celuloza, kora wierzby, adsorpcja, miedź

Adsorpcja jest metodą najbardziej efektywną i najszerzej stosowaną spośród sposobów usuwania toksycznych metali z roztworów wodnych. Kinetyka procesu jest podobna jak w przypadku układu gaz - ciało stałe, ale szybkość transportu masy jest mniejsza. Ustalenie się równowagi adsorpcyjnej poprzedza transport masy z głębi fazy ciekłej do powierzchni granicznej, która występuje wokół poszczególnych ziarenek adsorbentu. Po czym następuje dyfuzja adsorbtywu przez warstewkę cieczy (film), otaczającej ziarno adsorbentu [1]. Wykorzystywane najczęściej do adsorpcji żywice chelatujące są nadal stosunkowo drogie i nie wszystkie ulegają biodegradacji [2]. Stąd poszukiwanie nowych, tanich, efektywnych i biodegradowalnych adsorbentów staje się niezwykle ważne. Prowadzone są badania nad możliwością wykorzystania odpadów rolniczych jako adsorbentów [3-8]. Kora wierzbowe ze względu na złożoną budowę chemiczną może stanowić alternatywę dla komercyjnych adsorbentów. Składa się bowiem z naturalnych polimerów, jak celuloza czy lignina, oraz substancji fenolowych [9, 10], dzięki którym może ona adsorbować jony metali ciężkich. Kora jest materiałem naturalnym i odnawialnym, a dodatkowo stanowi odpad w procesie korowania (uszlachetniania) wikliny. W Polsce plantacje wikliny w 2007 roku zajmowały 5520 ha [11], a z 1 Mg wikliny uzyskuje się około 200 do 250 kg kory. Stanowi to olbrzymi potencjał dotychczas niewykorzystanego materiału roślinnego, który może służyć jako sorbent metali ciężkich.

Celem pracy było określenie możliwości adsorpcyjnych kory wierzby plecionkarskiej *Salix americana*. Zbadano wpływ na adsorpcję: stężenia jonów miedzi(II) w roztworze, pH

¹ Katedra Towaroznawstwa Przemysłowego, Wydział Towaroznawstwa, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, al. Niepodległości 10, 61-875 Poznań, tel. 61 856 93 81, email: marta.bieganska@ue.poznan.pl

roztworu oraz czasu wytrząsania. Uzyskane w toku badań wyniki porównano z danymi otrzymanymi, w tych samych warunkach, dla czystej celulozy. Przeprowadzono również desorpcję Cu(II) wodą dejonizowaną i stężonym kwasem solnym HCl.

Metodyka badań

Do adsorpcji wykorzystano proszek celulozowy firmy Fluka Analytical oraz korę wierzby plecionkarskiej *Salix americana*. Korę suszono w temperaturze 100°C przez 48 h, a następnie rozdrabniano włókna na krótsze za pomocą blendera. Kolejno ucierano w młynku i przesiewano przez sito o średnicy oczek 0,212 mm. Do badań wykorzystywano korę po przesianiu.

Sorpcję miedzi prowadzono w sposób okresowy z roztworów CuCl₂ zawierających: 20, 50 i 80 mg Cu/dm³. Roztwory o odpowiednim pH przygotowano przez dodanie odpowiedniej ilości 0,1M NaOH oraz 0,1M HCl. Do przygotowania roztworów użyto wody dejonizowanej.

Doświadczenia z wykorzystaniem kory i celulozy przeprowadzono w tych samych warunkach. Odważki 1 g adsorbentu zadawano 10 cm³ roztworu i wytrząsano w temperaturze pokojowej. Następnie próbki wirowano przez 15 min przy 4000 obr. Znad osadu pobierano próbki roztworu i mierzono stężenie Cu(II) za pomocą atomowego spektrometru absorpcyjnego z atomizacją w płomieniu acetylenowo-powietrznym (F-AAS) przy długości fali $\lambda = 324,8$ nm.

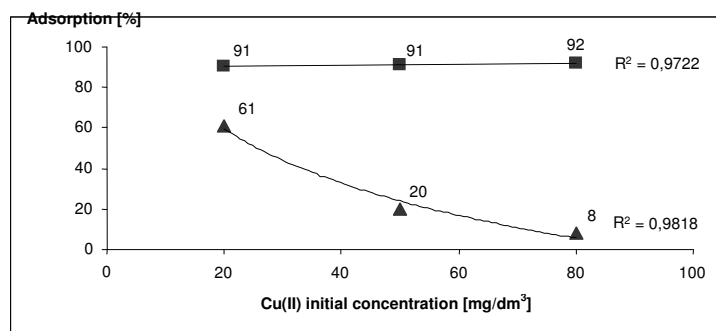
Po odwirowaniu i usunięciu roztworu z nad adsorbentu materiał suszono w suszarce w temperaturze 100°C przez 48 h. Desorpcję prowadzono na odważkach około 0,5 g kory. Próbki zadawano 10 cm³ wody dejonizowanej lub stężonego HCl i wytrząsano przez 2 h. Następnie postępowano jak z adsorbentem po adsorpcji i dokonywano pomiaru stężenia miedzi za pomocą F-AAS.

Wyniki badań i ich omówienie

Wyniki badań adsorpcji miedzi na proszku celulozowym wykazały, że materiał ten może adsorbować kationy Cu(II). Ze wzrostem wyjściowego stężenia adsorbtywu w roztworze stopień usuwania (A) miedzi malał z 61 do 8% (rys. 1). Z kolei przy tym samym wyjściowym stężeniu Cu(II) w roztworze A zwiększało się ze wzrostem pH wyjściowego (rys. 2) z 25 do 96%, odpowiednio dla pH 3,0 i 5,0. W roztworach o pH powyżej 5,0 zaobserwowano osad wodorotlenku miedzi. Z badań wynika, że optymalne warunki procesu występują przy pH około 5,0.

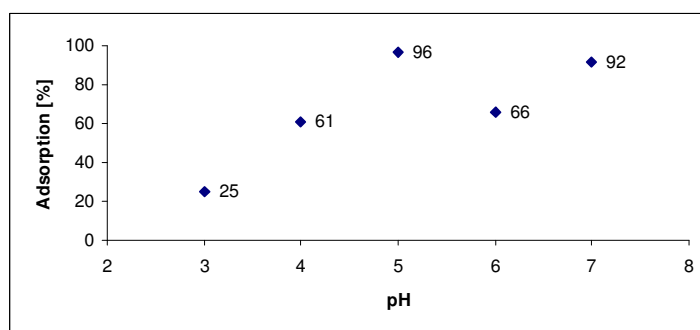
Kora adsorbowała jony miedzi znacznie lepiej niż celuloza. Stopień usuwania Cu(II) wynosił około 91% z roztworów o stężeniu 20÷80 mg/dm³ (rys. 1). Jednocześnie ilość zaadsorbowanej miedzi zwiększała się ze wzrostem jej stężenia w roztworze (rys. 3). W zakresie pH 2,0÷7,0 odczyn nie wpływał znacząco na stopień usuwania Cu(II) z roztworu i ilość zaadsorbowanych kationów (tab. 1).

W przypadku obydwu adsorbentów czas wytrząsania nie wpływał znacząco na uzyskane wyniki. Dla celulozy stopień usuwania miedzi wynosił średnio 24% z roztworów o stężeniu 20 mg/dm³ przy czasie wytrząsania 15÷120 min, a dla kory wynosił 91%. Natomiast ilość zaadsorbowana Cu(II) na celulozie wynosiła średnio 0,118 mg/g, a dla kory 0,430 mg/g.



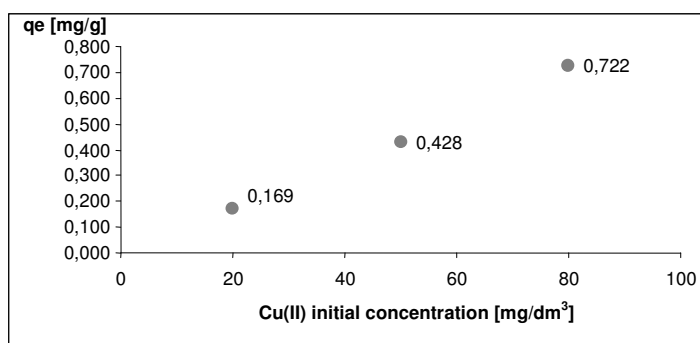
Rys. 1. Wpływ stężenia wyjściowego jonów Cu(II) na stopień jej usuwania z roztworu przez ■ korę i ▲ celulozę. Czas wytrząsania 120 min, pH 4,0

Fig. 1. Effect of initial Cu(II) concentration on adsorption on ■ wicker bark and ▲ cellulose. Shaking time 120 min, pH 4.0



Rys. 2. Wpływ pH wyjściowego na stopień usuwania jonów Cu(II) z roztworu przez celulozę. Czas wytrząsania 120 min, stężenie miedzi 20 mg/dm³

Fig. 2. Effect of initial pH on Cu(II) adsorption on cellulose. Shaking time 120 min, initial concentration 20 mg/dm³



Rys. 3. Wpływ wyjściowego stężenia jonów Cu(II) na ilość zaadsorbowanych jonów z roztworu przez korę. Czas wytrząsania 120 min, stężenie miedzi 20 mg/dm³

Fig. 3. Effect of initial Cu(II) concentration on amount of adsorption on wicker bark. Shaking time 120 min, initial concentration 20 mg/dm³

Tabela 1

Wpływ pH wyjściowego na stopień usuwania i ilość zaadsorbowanych jonów Cu(II) z roztworu przez korę. Czas wytrząsania 120 min, stężenie miedzi 20 mg/dm³

Table 1

Effect of initial pH on Cu(II) adsorption and amount of adsorption on wicker bark. Shaking time 120 min, initial concentration 20 mg/dm³

Stężenie / Concentration [mg/dm ³]	pH					
	2	3	4	5	6	7
Stopień usuwania / Adsorption [%]	91	89	91	88	88*	94*
Ilość zaadsorbowana / Amount of adsorption (q _e) [mg/g]	0,173	0,167	0,167	0,161	0,139*	0,123*

* Zaobserwowano wytrącanie się osadu Cu(OH)₂. Precipitation of Cu(OH)₂ was observed.

Desorpcja wodą dejonizowaną okazała się mało skuteczna, natomiast lepsze rezultaty uzyskano, działając stężonym HCl na korę po adsorpcji. Z roztworów o pH wyjściowym ok. 2,5 odzyskano prawie 90% zaadsorbowanej miedzi, a z roztworów o pH 4,0 prawie 51%. Dane te mogą sugerować, że przy kwaśnym odczynie zachodzi adsorpcja fizyczna, która jest łatwo odwracalna.

Podsumowanie

Kora *Salix americana* okazała się lepszym adsorbentem miedzi niż celuloza i ma większą pojemność adsorpcyjną. We wszystkich badanych przypadkach adsorpcja osiągała około 90%. Kora odznaczała się również mniejszą podatnością na odczyn roztworu w porównaniu z celulozą.

Otrzymane wyniki desorpcji jonów miedzi(II) z kory wskazują na fizyczny charakter procesu adsorpcji.

Czas wytrząsania nie wpływał znacząco na uzyskane rezultaty, co może świadczyć o dużej szybkości ustalania się równowagi adsorpcji.

Podziękowania

Praca powstała dzięki środkom uzyskanym w ramach projektu pt. „Wsparcie stypendialne dla doktorantów na kierunkach uznanych za strategiczne z punktu widzenia rozwoju Wielkopolski” Poddziałania 8.2.2, Działania 8.2, Priorytetu VIII Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki.

Literatura

- [1] Paderewski M.L.: Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej. WNT, Warszawa 1999.
- [2] Zhou D., Zhang L., Zhou J. i Guo S.: *Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solutions*. Water Res., 2004, **38**, 2643-2650.
- [3] Mahvi A.H., Naghipour D., Vaezi F. i Nazmara S.: *Teawaste as an adsorbent for heavy metal removal from industrial wastewaters*. Amer. J. Appl. Sci., 2005, **2**(1), 372-375.
- [4] Chand R., Narimura K., Kawakita H., Ohto K., Watari T. i Inoue K.: *Grape waste as a biosorbent for removing Cr(VI) from aqueous solution*. J. Hazard. Mater., 2009, **163**, 245-250.
- [5] Dhakal R.P., Ghimire K.N. i Inoue K.: *Adsorptive separation of heavy metals from aquatic environment using orange waste*. Hydrometallurgy, 2005, **79**, 182-190.
- [6] Król S. i Nawirska A.: *Usuwanie jonów metali ciężkich na wytlókach owocowych w układach dynamicznych*. Acta Sci. Polon. Technol. Aliment., 2003, **2**(1), 21-29.

- [7] Nasernejad B., Esslam Zadeh T., Bonakdar Pour B., Esmaail Bygi M. i Zamani A.: *Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr(III), Cu(II), Zn(II)) adsorption from wastewater by carrot residues*. Process Biochem., 2005, **40**, 1319-1322.
- [8] Kumar Meena A., Kadirvelu K., Mishraa G.K., Rajagopal C. i Nagar P.N.: *Adsorption of Pb(II) and Cd(II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk*. J. Hazard. Mater., 2008, **150**, 619-625.
- [9] Antkowiak L.: *Wykorzystanie kory niektórych drzew i krzewów*. Wyd. AR im. A. Cieszkowskiego w Poznaniu, Poznań 1997.
- [10] Sumiński J.: *Kora - budowa anatomiczna, skład chemiczny, możliwości wykorzystania*. Wyd. AR im. A. Cieszkowskiego w Poznaniu, Poznań 1996.
- [11] *Charakterystyka gospodarstw rolnych w 2007 r.* GUS, Warszawa 2008.

UTILIZATION OF CELLULOSE AND WICKER BARK OF *Salix americana* FOR COPPER ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Department of Industrial Commodity Science, Faculty of Commodity Science
Poznań University of Economics

Abstract: Cellulose is a natural biopolymer abundant in the environment and among other things in wicker bark. Because of its chemical structure and morphology it has sorption properties. Bark of *Salix americana* and other wickers is a by-product of decortication (gentrification) of wicker, which so far has not found practical applications. Both cellulose and wicker bark are able to adsorb metal ions, because they have oxygen units, which are able to exchange ions. Apart from cellulose, bark consists of lignin, pectin and tannins, which can also take part in metal ions removal from solutions. This paper presents results of copper(II) adsorption on cellulose and wicker bark of *Salix americana*. The copper(II) adsorption on cellulose increases with pH increasing from 9 to 61% for pH 2.5 and 6.0, respectively. When the initial concentration of copper(II) is increased the adsorption of metal also increased in studied systems, but the removal of copper is decreased from 61 to 8%. The time of adsorption did not have significant effect on obtained results. Bark adsorbed copper better than cellulose due to its complex chemical composition. Removal of Cu(II) on bark from the solution of 30 mg/dm³ was about 90% and has not changed significantly with shaking time. In view of the complex chemical composition of wicker bark used in the experiments it is difficult to undoubtedly determine which substance has significant effect on its sorption properties.

Keywords: cellulose, wicker bark, adsorption, copper

Jolanta BOHDZIEWICZ¹, Anna ŚWIERCZYŃSKA¹
i Magdalena AMALIO-KOSEL²

OCENA EFEKTYWNOŚCI WSPÓŁCZYSZCZANIA W BIOREAKTORZE SBR ODCIEKÓW ZE SKŁADOWISKA KOMUNALNEGO ORAZ ICH WPŁYWU NA MIKROORGANIZMY OSADU CZYNNEGO

THE DETERMINATION OF COTREATMENT OF THE LEACHATES FROM MUNICIPAL LANDFILL IN BIOLOGICAL SBR AND ITS INFLUENCE ON ACTIVATED SLUDGE MICROORGANISMS

Abstrakt: Celem pracy było wyznaczenie najkorzystniejszego udziału procentowego odcieków współczyszczanych ze ściekami syntetycznymi w bioreaktorze SBR. Oceniano stopień usunięcia zanieczyszczeń oraz wpływ stężenia odcieków na metabolizm mikroorganizmów osadu czynnego. Współczyszczone biologicznie odcieki dodatkowo doczyszczono w procesie odwróconej osmozy. Udziały procentowe odcieków zmieniano w zakresie wartości od 5 do 30% obj. Układ pracował w systemie dwóch cykli na dobę. Kryterium oceny stopnia oczyszczenia ścieków była zmiana wartości wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących ścieki poddawane procesowi oczyszczania i odprowadzane z bioreaktora. Oznaczenia wykonano zgodnie z obowiązującymi polskimi normami. Wyznaczano: odczyn pH, ChZT, BZT₅, OWO, OW, stężenia fosforu ogólnego, azotu azotanowego oraz amonowego. Prowadzono również analizę mikroskopową osadu czynnego, oceniając wpływ stężenia odcieków na ilość i rodzaj aktywnych mikroorganizmów zasiedlających komorę napowietrzania. Określano aktywność oddechową biomasy w zależności od warunków prowadzenia procesu współczyszczania odcieków. Wykazano, że udział procentowy odcieków w mieszaninie ścieków nie powinien przekraczać 5% obj. Stopień obniżenia wartości wskaźnika ChZT charakteryzującego ścieki oczyszczone w tych warunkach wynosił 92,2%, natomiast stężenie BZT₅ kształtowało się na poziomie 99%. Wzrost stężenia odcieków w mieszaninie ze ściekami syntetycznymi wpłynął negatywnie na strukturę i skład kłaczków osadu czynnego, wywołując obniżenie ilości i różnorodności mikroorganizmów oraz ich aktywności oddechowej.

Słowa kluczowe: bioreaktor SBR, odcieki składowiskowe, osad czynny, mikroorganizmy

Składowanie odpadów na składowiskach jest jak dotychczas metodą najbardziej rozpowszechnioną. Ważnym problemem, związanym ze składowaniem odpadów, są m.in. odcieki powstające w trakcie przesączenia się wód opadowych przez bryłę składowiska [1]. Charakteryzują się one wyższym, w porównaniu ze ściekami komunalnymi, stężeniem substancji chemicznych zarówno o charakterze organicznym, jak i nieorganicznym. Biorąc pod uwagę fakt, iż odcieki mają zmienny skład ilościowy i jakościowy oraz charakteryzują się niewielką podatnością zawartych w nich zanieczyszczeń na biodegradację, oczyszczanie tego typu ścieków metodami biologicznymi jest utrudnione. Wymaga niejednokrotnie stosowania układów zintegrowanych kojarzących procesy fizykochemiczne z biologicznymi. Dobór odpowiedniej metody powinien być uzasadniony ekologicznie i ekonomicznie [2, 3].

W oczyszczaniu ścieków metodą osadu czynnego aktywność biochemiczna mikroorganizmów jest jednym z najważniejszych elementów decydujących o sprawności

¹ Zakład Chemii Sanitarnej i Procesów Membranowych, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 15 26, email: jolanta.bohdziewicz@polsl.pl

² Zakład Technologii Wody i Ścieków, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 28 49, email: magdalena.amalio@polsl.pl

pracy oczyszczalni biologicznej. Wprowadzanie odcieków zawierających substancje toksyczne do ścieków komunalnych może przyczynić się do obumierania mikroorganizmów wchodzących w skład osadu czynnego, a tym samym uniemożliwić przebieg reakcji biochemicznych. Najczęściej kontrola oczyszczania ścieków polega głównie na badaniach fizykochemicznych, które nie zawsze umożliwiają wskazanie przyczyny zakłóceń przebiegu procesu oczyszczania. Systematyczne badania mikroskopowe osadu czynnego przyczyniają się do monitorowania składu i struktury kłaczków, co w efekcie prowadzi do poprawy jakości ścieków opuszczających oczyszczalnię [4, 5].

Materiał badawczy i metodyka badań

Substratem badań były odcieki pochodzące ze składowiska odpadów komunalnych w Tychach - Urbanowicach. Proces biologicznego ich oczyszczania w warunkach laboratoryjnych realizowano w sekwencyjnych reaktorach biologicznych o pojemności 3 dm³. Stosowano osad czynny pochodzący z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Gliwicach wpracowany do oczyszczania ścieków syntetycznych. Cykl pracy bioreaktora wynosił 12 h. Fazy napełniania i mieszania prowadzono 4 h, napowietrzania 7 h, sedymentacji i odprowadzenia sklarowanych ścieków 1 h. Udziały procentowe odcieków współoczyszczanych ze ściekami syntetycznymi zmieniano w zakresie wartości od 5 do 30 % obj. Efektywność oczyszczania mieszaniny ścieków porównywano z efektywnością oczyszczania ścieków syntetycznych. Przeprowadzono również próbę oczyszczania odcieków surowych. Syntetyczne ścieki komunalne były przygotowywane z bulionu zgodnie z normą PN-72/C-04550. Charakterystykę fizykochemiczną odcieków oraz ścieków syntetycznych współoczyszczanych w bioreaktorze SBR przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Charakterystyka odcieków ze składowiska odpadów komunalnych oraz ścieków syntetycznych

Table 1

The characteristics of the municipall landfill leachates and the synthetic sewage

Oznaczenie	Jednostka	Odcieki	Ścieki syntetyczne	Wartości dopuszczalne*
ChZT	[g O ₂ /m ³]	3855	900	125
BZT ₅	[g O ₂ /m ³]	300	440	25
OWO	[g C/m ³]	602	198	30
OW	[g C/m ³]	1580	260	-
Azot amonowy	[g N-NH ₄ /m ³]	1240	16	10
Azot azotanowy	[g N-NO ₃ /m ³]	9	7	30
Azot całkowity	[g N/m ³]	1500	120	30
Fosfor ogólny	[g P/m ³]	30	15	2
pH	-	8	6,8÷7,5	6,5÷9,0

* Dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń ścieków odprowadzanych do odbiornika, Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r.

Stężenie osadu czynnego utrzymywane było na poziomie 4 g/dm³, stężenie tlenu wynosiło 3÷4 mg O₂/dm³, natomiast obciążenie osadu ładunkiem zanieczyszczeń 0,1 g ChZT/g s.m.

Stopień oczyszczenia ścieków oceniano na podstawie obniżenia wartości wskaźników zanieczyszczeń organicznych, tj. ChZT, BZT₅, OWO, OW oraz stężeń substancji

biogennych: azotu amonowego, azotanowego i fosforu. Oznaczano również suchą masę, pH i stężenie tlenu. Obserwację osadu czynnego prowadzono z zastosowaniem mikroskopu Opta - Tech N - 180 M wyposażonego w kamerę. Umożliwił on określenie ilości i rodzaju mikroorganizmów występujących w osadzie czynnym, a także dokonanie oceny jakości kłaczków osadu czynnego pod względem ilości oraz struktury. Wyznaczono również aktywność oddechową osadu czynnego.

Omówienie wyników badań i ich analiza

W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań opisujące zależność efektywności współczyszczania odcieków od ich udziału objętościowego w mieszaninie ze ściekami syntetycznymi.

Tabela 2
Efektywność współczyszczania odcieków w bioreaktorze SBR w zależności od ich udziału objętościowego

Table 2
The effectiveness of the leachates co-treatment in the SBR bioreactor depending on their the volumetric share

Udział odcieków [% obj.]	Oznaczenie							
	ChZT [mg/dm ³]	R* [%]	BZT ₅ [mg/dm ³]	R* [%]	OWO [mg/dm ³]	R* [%]	OWN [mg/dm ³]	R* [%]
0	35	96,1	2	99,5	19,9	90,0	49	81,2
5	90	92,2	2	99,5	24,8	88,7	54	84,6
10	150	88,0	5	98,3	42,5	81,9	70,5	82,2
20	390	72,7	20	94,6	83,6	67,7	96,7	82,9
30	900	46,9	20	93,9	115,6	61,4	119	85,4

*R - stopień obniżenia wartości wskaźnika zanieczyszczeń

Podczas oczyszczania ścieków syntetycznych stopień usunięcia ładunku zanieczyszczeń był wysoki, a wartości wskaźników charakteryzujących oczyszczone ścieki nie przekraczały wartości normowych ujętych w Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 roku w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi.

W przypadku współczyszczania odcieków największy stopień obniżenia wartości wskaźnika ChZT uzyskano dla udziału odcieków na poziomie 5% obj. Jego wartość charakteryzująca ścieki oczyszczone wynosiła 92,2% (90 mg O₂/dm³). Dla udziałów wyższych, tj. 10, 20 i 30% obj., stężenia chemicznego zapotrzebowania tlenu ścieków oczyszczonych kształtowały się odpowiednio na poziomach 150, 390 i 900 mg O₂/dm³, co uniemożliwiało ich bezpośrednie odprowadzenie do odbiornika naturalnego.

Podobną zależność zaobserwowano w przypadku wzrostu stężenia węgla organicznego w ściekach oczyszczanych. Jego stopień usunięcia malał ze wzrostem zawartości odcieków w mieszaninie ze ściekami syntetycznymi. Po 28 dobach prowadzenia procesu dla 5% obj. udziału odcieków stężenie OWO w ściekach oczyszczonych wynosiło 24,7 mg/dm³. Dla badanych większych wartości udziałów stężenia ogólnego węgla organicznego przekraczały wartość dopuszczalną.

Wzrost procentowego udziału odcieków w niewielkim stopniu natomiast wpłynął na stopień obniżenia BZT₅ ścieków oczyszczonych. Jego stężenia charakteryzujące ścieki w odpływie z reaktorów były niskie i wynosiły 2 i 5 mg/dm³ odpowiednio dla udziałów procentowych odcieków 5 i 10% obj. Odpowiadały one stopniowi obniżenia wartości tego

wskaźnika odpowiednio 98,3 i 99,5%. BZT₅ ścieków oczyszczonych zarówno dla 20, jak i 30% obj. udziału odcieków kształtowało się na poziomie 20 mg O₂/dm³.

Zmianę stężenia substancji biogenych w procesie współoczyszczania odcieków w reaktorze SBR w zależności od ich udziału objętościowego przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3
Zmiana stężenia substancji biogenych w procesie współoczyszczania odcieków w reaktorze SBR w zależności od ich udziału procentowego

Table 3
The change of concentration of biogenic elements during leachates co-treatment in the SBR bioreactor depending on their volumetric share

Udział odcieków [% obj.]	Oznaczenie				
	N-NO ₃ ⁻ [mg/dm ³]	N-NH ₄ ⁺ [mg/dm ³]	R* [%]	P _{og} [mg/dm ³]	R* [%]
0	30	0,5	96,9	2	86,7
5	67	1,0	98,8	4,1	76,2
10	122	1,0	99,3	6,7	64,7
20	328	3,8	99,7	17	19,0
30	340	8,0	99,5	21	12,5

*R - stopień obniżenia wartości wskaźnika zanieczyszczeń

Wykazano, że stopień obniżenia stężenia azotu amonowego dla wszystkich przebadanych udziałów objętościowych odcieków był wysoki i przekroczył 98%. Wprawdzie zmiana ilość odcieków w mieszaninie ze ściekami syntetycznymi wpłynęła w nieznacznym stopniu na efektywność usunięcia N-NH₄⁺, jednak zaobserwowano w odplywie wzrost stężenia azotu azotanowego zdecydowanie przekraczającego wartość normowaną. Wzrost stężenia odcieków w ściekach syntetycznych wpłynął również na obniżenie efektywności usuwania fosforu ogólnego. Najwyższy stopień jego usunięcia, podobnie jak w przypadku jonów NH₄⁺, odnotowano dla 5% obj. udziału odcieków w mieszaninie ścieków oczyszczanych (tab. 3). Po 28 dniach prowadzenia procesu wynosił on 76,2% (4,1 mg/dm³). W związku z tym oczyszczone biologicznie ścieki postanowiono doczyścić w procesie odwróconej osmozy. Zastosowany wysokociśnieniowy proces membranowy zapewnił ich doczyszczanie do tego stopnia, że mogły być bezpośrednio odprowadzone do zbiornika naturalnego. Stężenie azotu azotanowego w oczyszczonych ściekach wynosiło 7,5 mg/dm³, a fosforu ogólnego <1,0 mg/dm³.

W badaniach przeprowadzono również obserwacje mikroskopowe zmiany jakości osadu czynnego wywołane wzrostem udziału odcieków w oczyszczanych ściekach. Przeprowadzona ocena ilości i jakości mikroorganizmów występujących w osadzie surowym oraz jego struktura pozwoliły wnioskować, że był zbudowany z kłaczek o średnich rozmiarach, o znacznej spójności, luźnej strukturze, regularnym kształcie i dużej różnorodności mikroorganizmów. Świadczyło to o zachowaniu odpowiednich warunków tlenowych, w jakich pracował, natomiast występowanie Orzęsków pływających i pełzających - o pracy w warunkach średniego obciążenia substratowego. Wiek osadu oceniono jako dojrzały, o czym świadczyła obecność dużej ilości *Arcelli* oraz Wrotków.

Dla udziału odcieków w zakresie 5÷10% obj. zarówno kształty, jak i rozmiary kłaczek w trakcie prowadzenia procesu nie uległy zmianie. W ostatnim, 4 tygodniu pracy bioreaktorów z 5 i 10% obj. zaobserwowano nieznacznie mniejsze ilości Orzęsków,

Wrotków i *Arcelli*, natomiast pojawiły się niewielkie ilości bakterii nitkowatych. W przypadku wyższych udziałów objętościowych odcieków odnotowano znacznie mniejszą różnorodność mikroorganizmów. W bardzo dużych ilościach pojawiły się bakterie nitkowane, natomiast Orzęsków i *Arcelli* było zdecydowanie mniej. Uzasadniało to fakt, że efektywność współczyszczania odcieków w tych reaktorach zmalała, a wyznaczone wskaźniki zanieczyszczeń charakteryzujące ścieki oczyszczone znacznie przekraczały wartości dopuszczalne. Stwierdzono również, że wraz ze wzrostem stężenia odcieków w mieszaninie ścieków współczyszczanych kłaczki zmieniły rozmiary oraz strukturę. Były drobniejsze i charakteryzowały się nieregularnymi kształtami.

W przypadku oczyszczania samych odcieków już w drugim tygodniu na powierzchni bioreaktora pojawiła się biała sztywna piana, co świadczyło o przeciążeniu osadu czynnego. Kłaczki były bardzo drobne, ich ilość była niewielka, a odpływ z reaktora bardzo mętny, co świadczyło o wynoszeniu osadu czynnego. Ilość mikroorganizmów znacznie zmalała i zaczęły pojawiać się bakterie nitkowane, co skutkowało znacznym obniżeniem efektywności procesu oczyszczania. W kolejnym tygodniu badań mikroorganizmy osadu czynnego obumarły wskutek zbyt dużego substratowego obciążenia osadu czynnego oraz toksyczności związków chemicznych znajdujących się w odciekach.

Otrzymane podczas wyznaczania zależności zmiany aktywności biochemicznej osadu czynnego od udziału odcieków w ściekach współczyszczanych wyniki badań potwierdziły obserwacje mikroskopowe. Aktywność oddechowa osadu czynnego zaadaptowanego do oczyszczania ścieków syntetycznych była najwyższa i kształtowała się na poziomie $30 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. W niewielkim stopniu zmieniła swoją wartość dla udziału odcieków na poziomie 5% obj. i wynosiła $28,8 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Dla większych stosowanych udziałów odcieków, tj. 10, 20 i 30% obj., aktywności oddechowe przyjmowały odpowiednio wartości: 25,5, 24,2 i $22,8 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. W bioreaktorze, do którego dozowano wyłącznie odcieki surowe, już po dwóch tygodniach prowadzenia procesu ich oczyszczania nie można było oznaczyć aktywności oddechowej osadu.

Podsumowanie

Wykazano, że wraz ze wzrostem zawartości odcieków w ściekach współczyszczanych w reaktorze SBR rosła zawartość substancji organicznych w odpływie. Uznany za najkorzystniejszy udział odcieków w mieszaninie ścieków, tj. 5% obj., umożliwił usunięcie ładunku zanieczyszczeń organicznych w takim stopniu, że mogły być one bezpośrednio odprowadzone do odbiornika naturalnego. Oczyszczone w tych warunkach ścieki charakteryzowały się jednak wyższymi od dopuszczalnych wartościami stężeń substancji biogennych. W związku z tym doczyszczono je w procesie odwróconej osmozy.

Dla najkorzystniejszego udziału odcieków (5% obj.) zarówno kształt, jak i rozmiary kłaczek osadu czynnego podczas procesu biologicznego oczyszczania nie uległy zmianie. Wzrost ich udziału w mieszaninie ze ściekami syntetycznymi wpłynął na jakość kłaczek osadu, wywołując zmniejszenie ich ilości i różnorodności mikroorganizmów.

Prowadzony proces fermentacji tlenowej samych odcieków zakończono po 15 dniach z uwagi na fakt obumarcia osadu, co skutkowało całkowitym zahamowaniem procesu ich oczyszczania.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2010 jako projekt badawczy nr N N 523 3756 33 pt. „Wpływ pola ultradźwiękowego na poprawę efektywności oczyszczania odcieków ze składowisk komunalnych w tlenowym bioreaktorze membranowym”.

Literatura

- [1] Rosik-Dulewska C.: Podstawy gospodarki odpadami. WN PWN, Warszawa 2002.
- [2] Surmacz-Górska J.: *Usuwanie zanieczyszczeń organicznych oraz azotu z odcieków powstających w wysypisku odpadów komunalnych*. Zesz. Nauk. Polit. Śląskiej, Inż. Środ., Gliwice 2000, nr 44.
- [3] Szyć J.: Odcieki ze składowiska odpadów komunalnych. WN Gabriel Borowski, Warszawa 2003.
- [4] Buck H.: Mikroorganizmy w osadzie czynnym. Wyd. Seidel-Przywecki Sp. z o.o., Szczecin 1999.
- [5] Eikelboom D.H.: Podręcznik mikroskopowego badania osadu czynnego. Wyd. Seidel-Przywecki Sp. z o.o., Szczecin 1999.

DETERMINATION OF COTREATMENT OF THE LEACHATES FROM MUNICIPAL LANDFILL IN BIOLOGICAL SBR AND ITS INFLUENCE ON ACTIVATED SLUDGE MICROORGANISMS

Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology

Abstract: The aim of the study was to determine the optimum percentage share of leachates cotedreated with synthetic wastewaters in biological SBR. The degree of impurities removal and the influence of leachates concentration on activated sludge microorganisms were investigated. Biologically treated wastewaters were polished via high-pressure filtration. The percentage share of leachates was changed in the range from 5 to 30 vol.%. The system was operated in the system of two cycles per day. The main criterion for the estimation of the effectiveness of the treatment process was the change of parameters indicating impurities content in crude and treated wastewaters. All analyses were made according to the Polish standards. Following parameters were analysed: pH, COD, BOD₅, contents of TOC, TC and concentrations of total phosphorus, total nitrogen, nitrate nitrogen and ammonium nitrogen. Additionally, the microscopic analysis of activated sludge was performed, what allowed to determine the influence of the leachates concentration on the amount and diversity of microorganisms present in the aeration chamber and biological activity. The results revealed that the volume of leachate in the treated mixture should not exceed 5 vol.%. The decrease of values of COD and BOD₅ equal to 92.2 and 99%, respectively was observed for such conditions. The increase of leachates share in the treated mixture had a negative influence on the structure and composition of activated sludge flocks what resulted in the decrease of content and diversity of microorganisms.

Keywords: biological SBR, landfill leachates, activated sludge, microorganisms

Marta CHUDZICKA-POPEK¹ i Teresa MAJDECKA¹

METABOLIZM SKŁADNIKÓW MINERALNYCH U SAREN (*Capreolus capreolus* L) - BADANIA WSTĘPNE

PROBLEMS OF MINERAL METABOLISM IN ROE DEER (*Capreolus capreolus* L) - PRELIMINARY STUDY

Abstrakt: Badania przeprowadzono na terenie pokrytym łąkami torfowymi z charakterystycznymi trawami kwaśnymi. Na tego typu glebach stwierdza się występowanie niedoborów składników mineralnych, co dotyczy również przeżuwaczy wolno żyjących. Analizami objęto następujące pierwiastki - wapń, magnez, cynk, mangan, miedź i żelazo. Ich stężenia oznaczono w wątrobie saren - kozłów i kóz. Wykazano różnice pomiędzy zawartością niektórych składników mineralnych w zależności od płci. Badania te wykazały również potrzebę wprowadzenia do diety saren, żyjących na terenach o ubogich glebach, dodatkowych ilości makro- i mikroelementów.

Słowa kluczowe: składniki mineralne, niedobory mineralne, sarna, *Capreolus capreolus* L

Środowisko wywiera znaczny wpływ na zdrowie zwierząt wolno żyjących. Jednym z ważnych czynników, odgrywających istotną rolę w utrzymaniu odpowiedniej kondycji zwierząt są niedobory składników mineralnych.

W wielu rejonach Polski gleby wykazują pierwotne niedobory mineralne. Przykładowo w glebach biellicowych i biellicach, podobnie jak w glebach torfowych, występują niedobory wapnia i magnezu. Dodatkowo w torfie obserwuje się niskie poziomy miedzi i kobaltu, a w glebach płowych - miedzi [1]. Natomiast badania prowadzone na terenie kraju wykazały w glebach niską zawartość przyswajalnej miedzi (44% próbek), manganu (26%) oraz cynku (16%) [2].

Obok pierwotnych niedoborów również duże dawki nawozów (NPK) zmniejszają zawartość niektórych pierwiastków w glebie, np. miedzi i manganu. Uproszczenie składu botanicznego pastwisk, wynikające z wprowadzania traw azotolubnych i zmniejszenie ilości ziół pociąga za sobą spadek zawartości w paszach takich składników, jak: sód, magnez czy fosfor. Jednostronne nawożenie NPK prowadzi także do spadku poziomu wapnia i fosforu w paszach i wzrostu zawartości potasu. W wyniku takiej sytuacji dostępność azotu u zwierząt i roślin zostaje ograniczona [2]. Należy podkreślić, że istota tego problemu może się pogłębiać, bowiem po chwilowym spadku zastosowania nawozów mineralnych w ostatnich latach obserwuje się wzrost poziomu nawożenia [3].

Kolejnym ważnym czynnikiem wpływającym na degradację gleb jest ich zakwaszenie. Szacuje się, że 19% gleb Polski to gleby bardzo kwaśne, a 29% kwaśne [3]. Jednak istnieją i takie obszary, gdzie gleby najsilniej zakwaszone stanowią nawet ponad 80% powierzchni [4]. Gleby o niskim pH zwykle charakteryzują się małą zawartością wapnia i magnezu.

Dodatkowo nie wolno zapominać, że wysoka kwasowość wpływa na zwiększoną mobilność metali ciężkich i zwiększone ich pobieranie przez rośliny [5].

Dodatkowo kwaśne opady, powstające w wyniku działalności przemysłowej, zmniejszają pH gleb. Wysoka kwasowość wpływa na niedobór takich pierwiastków, jak wapń i magnez [5, 6].

¹ Zakład Higieny Zwierząt i Środowiska, Katedra Biologii Środowiska Zwierząt, SGGW, ul. Ciszewskiego 8, 02-786 Warszawa, email: marta_chudzicka_popek@sggw.pl

U zwierząt wolno żyjących stwierdza się występowanie chorób niedoborowych. Doświadczenia przeprowadzone w zachodniej i środkowej Polsce pokazały, że podstawowa baza żerowa saren (*Capreolus capreolus* L.) wykazywała braki zarówno sodu, jak i miedzi i cynku [2]. Należy podkreślić, że niedobory jakiegokolwiek składnika mineralnego zaburzają procesy życiowe organizmów, a co za tym idzie - wpływają na kondycję populacji [6].

Materiał i metody

Badania przeprowadzono w Rypinie w Ośrodku Hodowli Zwierzyny Polskiego Związku Łowieckiego. W tym rejonie dominują gleby III i IV klasy. Występują tu też gleby torfowe. Do analizy pobrano 15 próbek wątroby kóz (na jesieni) i 12 próbek wątroby kozłów (na wiosnę). Jednogramowe próbki zalewano mieszaniną kwasu azotowego i nadtlenku wodoru, następnie mineralizowano je w kuchence mikrofalowej. Pierwiastki (wapń, magnez, potas, żelazo, mangan, cynk i miedź) oznaczono metodą absorpcji atomowej.

Wyniki i ich omówienie

Porównanie stężeń wybranych składników mineralnych w wątrobie kóz i kozłów zestawiono w tabeli 1. W przypadku takich pierwiastków, jak wapń, żelazo, cynk i miedź, stężenia w wątrobach obu badanych grup pozostawały na zbliżonym poziomie (różnice statystycznie nieistotne). Natomiast w przypadku potasu wyraźnie większe stężenia odnotowano u kozłów (2984 mg w 1 kg świeżej tkanki) niż u kóz (1700 mg w 1 kg świeżej tkanki). Najbardziej prawdopodobnym wytłumaczeniem tego faktu jest znaczne zróżnicowanie zasobności bazy żerowej sarny w okresie letnim. Sarny - kozły pozyskiwane w czasie pełnej wegetacji roślin miały dostateczną, a nawet nadmierną podaż potasu, zawartego w młodych roślinach. W okresie jesienno-zimowym baza żerowa sarny znacznie się zmniejsza - oprócz ozimin, gatunek ten skazany jest na spożywanie zdrewniałych łodyg roślin. Tendencję tę obserwowali również inni autorzy [7]. Możliwe jest także, że zmniejszona zawartość potasu w wątrobie samic związana jest ze zwiększonym poziomem jego wydalania w okresie ciąży, porodu i laktacji. Można przypuszczać, że czas, jaki upłynie od zakończenia laktacji przez samice do chwili ich ustrzelenia, był zbyt krótki na uzupełnienie niedoboru tego pierwiastka w organizmie.

Różnice statystycznie istotne u kóz i kozłów zanotowano również w przypadku magnezu. Stężenie tego pierwiastka w wątrobie samic (256 mg w 1 kg świeżej tkanki) było większe niż u samców (212 mg w 1 kg świeżej tkanki). Zróżnicowanie to można wytłumaczyć antagonistycznym działaniem potasu na metabolizm magnezu w organizmie zwierzęcym. Zaobserwowano, że wzrost poziomu potasu w diecie zwierząt powoduje między innymi zwiększone wydalanie magnezu z kałem [8].

Stwierdzono także niewielką, choć statystycznie istotną różnicę w poziomie stężenia manganu w wątrobach kóz i kozłów - u samców było ono nieco wyższe.

Porównując otrzymane wyniki z danymi z piśmiennictwa, można stwierdzić, że stężenie wapnia i magnezu oraz żelaza i manganu w wątrobach badanych saren jest zbliżone do wyników uzyskanych podczas analizy wątroby saren z rejonów zachodniej i wschodniej Polski, a odnotowany poziom potasu jest wyższy [9]. Porównując natomiast uzyskane wyniki dotyczące stężenia cynku i miedzi, można stwierdzić, że otrzymane poziomy stężeń tych mikroelementów nie wskazują na istnienie stanów niedoborowych.

Jednak ze względu na stosunkowo niskie poziomy tych pierwiastków w wątrobie (dolne normy fizjologiczne dla przeżuwaczy) wskazane byłoby uzupełnianie diety sarny tymi pierwiastkami.

Tabela I
Stężenie wybranych składników mineralnych w wątrobach saren kóz i kozłów [mg/kg św. tkanki]

Table 1
The concentration of choosen mineral elements in livers of roe deers' males and females

Płeć	Dane statystyczne	Ca	Mg	K	Fe	Mn	Zn	Cu
kozły	n	12	12	12	12	12	12	12
	Średnia	101,8	212,8	2983,8	302,1	6,7	57,7	33,1
	Min.	60,8	163,3	2073,8	99	4,4	34	6,4
	Max	151	278,4	4151,8	663,5	9,85	80,6	71,7
	SD	27,5	27,2	578,8	209,1	1,63	17,5	22,8
kozy	n	15	15	15	15	15	15	15
	Średnia	97,3	256,1	1700	324,2	5,69	52,2	32
	Min.	49,2	209,4	1391,2	181,9	4,4	32,4	4,9
	Max	151,1	321,4	2027,1	520,3	9,45	97,2	73,6
	SD	25,7	32,7	189,6	93,4	1,19	23,2	24,1
		NSD	SD	SD	NSD	SD	NSD	NSD

SD - różnice statystycznie istotne przy $\alpha = 0,01$

NSD - różnice statystycznie nieistotne przy $\alpha = 0,01$

Wnioski

Wstępne wyniki badań przemawiają za potrzebą wprowadzenia do diety saren dodatkowych ilości makro- i mikroelementów. Ze względu na wysoki poziom potasu ważne jest wprowadzenie do paszy zwiększonych dawek wapnia i magnezu, a w związku ze stosunkowo niskim poziomem cynku i miedzi powinno się dodać dodatkową dawkę tych mikroelementów. Wydaje się to być wskazane nie tylko ze względu na rolę tych pierwiastków w budowie struktur anatomicznych, ale także ze względu na ich znaczenia dla procesów przemiany materii i procesów odpornościowych [6, 10].

Stwierdzono również różnice statystycznie istotne w stężeniach niektórych pierwiastków (magnez, potas, mangan) u kóz i kozłów. Mogą to być różnice związane z płcią, ale też z okresem odstrzału.

Literatura

- [1] Uggla H.: Gleboznawstwo rolnicze. PWN, Warszawa 1983.
- [2] Kryński A., Żarski T.P. i Łacic-Szozda E.: *Skład mineralny roślin stanowiących bazę żerową dla sarny (Capreolus capreolus L.) i dzika (Sus scrofa L.) w różnych agrocenozach*. Zesz. Nauk. WSR-P w Siedlcach, Ser. Zoot., 1987a, **13**, 181-198.
- [3] GUS, Roczniki Statystyczne, Ochrona środowiska, Warszawa 2009.
- [4] Hołubowicz-Kliza G.: *Wapnowanie gleb w Polsce, Instrukcja upowszechnieniowa Nr 128*, Instytut uprawy, nawożenia i gleboznawstwa. Wyd. IUNG-PIB, Puławy 2006.
- [5] Gębski M.: *Czynniki glebowe oraz nawozowe wpływające na przyswajanie metali ciężkich*. Post. Nauk Roln., 1998, **5**, 3-16.
- [6] Kabata-Pendias A. i Pendias H.: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. WN PWN, Warszawa 1999.
- [7] Cygan-Szczegielniak D. i Janicki B.: *Zawartość składników mineralnych w mięsie sarny Capreolus capreolus L z regionu kujawsko-pomorskiego*. Mater. Konf. Współczesne wyzwania hodowli i chowu zwierząt. Bydgoszcz 2009, 86-87.

- [8] Źarski T. P.: *Rozpoznawanie oraz ocena różnych metod zapobiegania i likwidowania niedoborów mineralnych u przeżuwaczy domowych i wolno żyjących*. Rozpr. Nauk. i Monogr. SGGW-AR, Warszawa 1988.
- [9] Kryński A., Źarski T.P. i Łacic-Szozda E.: *Dynamika zmian składu mineralnego wątroby sarny (*Capreolus capreolus* L) i dzika (*Sus scrofa* L) w różnych agrocenozach*. Zesz. Nauk. WSR-P w Siedlcach, Ser. Zoot., 1987b, **13**, 211-229.
- [10] Bednarek D.: *Rola cynku w procesach odpornościowych u zwierząt*. Med. Wet., 1998, **44**, 92-95.

PROBLEMS OF MINERAL METABOLISM IN ROE DEER (*Capreolus capreolus* L) - PRELIMINARY STUDY

Department of Biology of Animal Environment, Warsaw University of Live Sciences

Abstract: Study was performed in an area partially covered with peat meadows where characteristic acid grasses grow. So animals living in this region are exposed to some nutrient deficiency. Following mineral elements were estimated in roe deers' liver - calcium, magnesium, zinc, manganese, copper and iron. The comparison between concentration of these elements in liver of male and female was done and differences were described. This investigation shows the necessity of introducing some mineral supplement for roe deers living in these kind areas.

Keywords: mineral elements, nutrient deficiency, roe deer (*Capreolus capreolus* L)

Beata CZERNIAWSKA¹, Iwona ADAMSKA¹ i Magdalena DZIĘGIELEWSKA¹

GRZYBY PASOŻYTNICZE WYSTĘPUJĄCE NA ROŚLINNOŚCI SZUWAROWEJ EUTROFICZNEGO JEZIORA WĄSOSZE

PARASITIC FUNGUS APPEARING ON THICKLE VEGETATION OF THE EUTROPHIC LAKE WASOSZE

Abstrakt: W jeziorach eutroficznych roślinność jest uboga gatunkowo i jednostajna. Głównie występują: trzcina pospolita, oczeret jeziorny, pałka wąskolistna i szerokolistna. W miejscach bardziej wypłyconych oczerety ustępują roślinności turzycowej (turzyce wysokie): turzyca błotna, zastrzona, dzióbkowata, pęcherzykowata, a przy brzegu jeziora graniczą z nimi zarośla wierzbowe i lasy olszowe. Wiedza o grzybach pasożytujących na roślinach szuwarowych zarówno Polski, jak i świata jest stosunkowo uboga. Celem badań było określenie gatunków grzybów patogennych występujących na roślinach szuwarowych eutroficznego jeziora Wąsosze położonego na Pojezierzu Drawskim. Materiałem badawczym były części nadziemne roślin z rodzajów *Carex*, *Juncus*, *Phragmites* i *Typha* z objawami zasiedlenia przez grzyby pasożytujące. W trakcie badań zidentyfikowano 24 gatunki grzybów zasiedlających 13 gatunków roślin. Wśród rozpoznanych taksonów najwięcej gatunków (11) należało do workowców. Były to: *Claviceps microcephala* (Wallr.) Tul., *Leptosphaeria caricina* J. Schröt., *L. culmifraga* Sacc., *Metasphaeria cumana* (Sacc. & Speg.) Sacc., *Paraphaeosphaeria michotii* (Westend.) O.E. Erikss., *Phaeosphaeria caricis* (J. Schröt.) Leuchtm., *P. culmorum* (Auersw. ex Rehm), *P. eustoma* (Fuckel) L. Holm, *P. juncina* (Auersw.) L. Holm, *P. typharum* (Desm.) L. Holm, *Phyllachora junci* (Alb. & Schwein.) Fuckel. Grzyby anamorficzne reprezentowane były przez 8 gatunków: *Mascostroma innumerosum* (Desm.) Höhn., *Septoria caricis* Pass., *Septoriella junci* (Desm.) B. Sutton, *Stagonospora caricis* (Oudem.) Sacc., *S. elegans* (Berk.) Sacc. & Traverso, *S. junciseda* Sacc., *S. paludosa* (Sacc. & Speg.) Sacc. i *Phyllosticta caricis* (Fuckel) Sacc. Podstawczaki były reprezentowane tylko przez 5 gatunków. Dominowały rdzawnikowce: *Puccinia caricina* DC. var. *caricina* i *P. dioicae* Magnus var. *dioicae*, *P. magnusiana* Körn. Główniowce reprezentowały 2 gatunki: *Tolyposporium junci* (J. Schröt.) Woronin i *Ustilago grandis* Fr. Grzyby patogenne mogą przyczyniać się do wymierania roślinności szuwarowej, której głównym składnikiem jest trzcina pospolita. Roślina ta ze względu na silnie rozbudowany i głęboki system korzeniowy przez wielu naukowców uważana jest za komponent glebowej oczyszczalni ścieków.

Słowa kluczowe: grzyby pasożytujące, *Carex*, *Juncus*, *Phragmites*, *Typha*, *Claviceps*, *Leptosphaeria*, *Metasphaeria*, *Paraphaeosphaeria*, *Phaeosphaeria*, *Phyllachora*, *Mascostroma*, *Septoria*, *Septoriella*, *Stagonospora*, *Phyllosticta*, *Puccinia*, *Tolyposporium*, *Ustilago*, jezioro eutroficzne, Wąsosze

Jeziora eutroficzne to stałe zbiorniki wodne o powierzchni powyżej jednego hektara i głębokości maksymalnej ponad 2 m. Zbiorniki tego typu tworzą większość jezior w Polsce (ok. 95%). Są one bardzo bogate w tlen oraz w mineralne substancje odżywcze (fosfor, azot). Stwarzają dobre warunki dla rozwoju planktonu i wszelkiego życia wodnego (wyraźny zakwit wody), co w rezultacie doprowadza do dużego zużycia tlenu (szczególnie latem) i zahamowania procesów mineralizacji. Prowadzi to do starzenia zbiornika i obumierania organizmów żywych (np. śnięcia ryb) oraz nagromadzenia mułu [1, 2]. W jeziorach eutroficznych roślinność jest uboga gatunkowo i jednostajna. Głównie występują: trzcina pospolita, oczeret jeziorny, pałka wąskolistna i szerokolistna. W miejscach bardziej wypłyconych oczerety ustępują roślinności turzycowej (turzyce wysokie): turzyca błotna, zastrzona, dzióbkowata, pęcherzykowata, a przy brzegu jeziora

¹ Katedra Ochrony Roślin, Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, ul. J. Stowackiego 17, 71-434 Szczecin, tel. 91 449 63 74, email: cz.beata@interia.pl, iwonaadamska@interia.pl

graniczą z nimi zarośla wierzbowe i lasy olszowe [3]. Wiedza o grzybach pasożytujących na roślinach szuwarowych zarówno Polski, jak i świata jest stosunkowo uboga [4-7].

Celem niniejszych badań było określenie gatunków grzybów patogennych występujących na roślinach szuwarowych eutroficznego jeziora Wąsosze położonego na Pojezierzu Drawskim. Jest to największe jezioro Równiny Wałęckiej.

Materiał i metody

Z zespołów roślinności szuwarowej jeziora Wąsosze pobierano próbki roślinne raz w miesiącu, od maja do listopada, w latach 2006-2008. Materiałem badawczym były części nadziemne (liście, łodygi, kwiatostany) roślin z rodzajów *Carex*, *Juncus*, *Phragmites* i *Typha* z objawami zasiedlenia przez grzyby pasożytnicze. W laboratorium oznaczono zebrany materiał florystyczny [8] i określono skład gatunkowy występujących grzybów pasożytniczych.

Grzyby patogenne tworzyły na organach nadziemnych badanych roślin liczne, drobne, czarne plamki z zagłębionymi w nich owocnikami. W tym celu fragmenty chorujących roślin z owocnikami pokrojono żyletką pod mikroskopem stereoskopowym. Następnie skrawki roślin przenoszono w kroplę rozcieńzonego kwasu mlekowego i obserwowano je pod mikroskopem świetlnym. Obserwacji najczęściej dokonywano po 3 dniach, bowiem w tym czasie kwas mlekowy prześwieślał struktury grzybów i tkanek żywiciela. Identyfikacji grzybów dokonywano na podstawie cech morfologicznie nienaruszonych owocników lub wyciętych skrawków roślin z fragmentami owocników [9-14]. Nazewnictwo grzybów przyjęto za opracowaniem pod redakcją Mułenko [15].

Wyniki i ich omówienie

W trakcie badań zidentyfikowano 24 gatunki grzybów zasiedlające 13 gatunków roślin z rodzajów *Carex* (5 gatunków), *Juncus* (5), *Phragmites* (1) i *Typha* (2). Spośród rozpoznanych taksonów najwięcej gatunków (11) należało do workowców. Stanowiło to 46% wszystkich zebranych gatunków grzybów. Były to:

- *Claviceps microcephala* na *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud.,
- *Leptosphaeria caricina* na *Carex acuta* L, *C. acutiformis* Ehrh, *C. vesicaria* L,
- *L. culmifraga* na *Phragmites australis*, *Typha latifolia* L,
- *Metasphaeria cumana* na *Carex acuta*,
- *Paraphaeosphaeria michotii* na *Juncus effusus* L,
- *Phaeosphaeria caricis* na *Carex acuta*, *C. acutiformis*,
- *P. culmorum* na *Carex rostrata* Stokes, *C. vulpina* L,
- *P. eustoma* na *Phragmites australis* L,
- *P. juncina* na *Juncus effusus*,
- *P. typharum* na *Typha angustifolia*,
- *Phyllachora junci* na *Juncus effusus*.

Workowce tworzyły na nadziemnych częściach roślin (głównie na łodygach i liściach) bardzo liczne i drobne czarne plamki. Jedynie *Claviceps microcephala* znajdowany był w kwiatostanach trzciny, gdzie tworzył niewielkie sklerocja. Pozostałe gatunki formowały w zmienionych chorobowo fragmentach tkanek kuliste owocniki typu perytecja lub pseudotecja. Ściany owocników zbudowane były z ciemnych, grubościennych komórek i wyraźnie odróżniały się od grzybni. Na dnie owocników grzyby tworzyły palisadową

warstwę worków. Zarodniki workowe były bezbarwne (*M. cumana*) do żółto-brunatnych (pozostałe gatunki), wydłużone i poprzecznie podzielone trzema i więcej przegrodami. Najmniejsze owocniki zaobserwowano u *P. caricicola*, a największe u *P. caricis*.

Najwięcej gatunków workowców stwierdzono na roślinach z rodzaju *Carex* (4 gatunki). Najmniej gatunków (tylko 2) ujawniono na przedstawicielach rodzaju *Typha*.

Grzyby anamorficzne reprezentowane były przez 8 gatunków. Stanowiło to 33% wszystkich zebranych gatunków grzybów. Były to:

- *Mascostroma innumerosum* na *Juncus inflexus* L.,
- *Septoria caricis* na *Carex vesicaria*,
- *Septoriella junci* na *Juncus bufonius* L.,
- *Stagonospora caricis* na *Carex vesicaria*,
- *S. elegans* na *Phragmites australis*,
- *S. junciseda* na *Juncus articulatus*, *J. compressus* Jacq.,
- *S. paludosa* na *Carex vulpina*,
- *Phyllosticta caricis* na *Carex vulpina*.

Grzyby anamorficzne tworzyły na nadziemnych częściach zbadanych roślin (głównie na liściach) liczne i drobne czarne plamki. Grzyby znalezione na roślinności szuwarowej zbadanego jeziora tworzyły konidiomata typu piknidium zagłębione w tkance, pojedyncze, brunatne z wyraźnym ujściem. Kryterium diagnostyczne w tym przypadku stanowiły: kształt, barwa, wielkość i liczba sept w zarodnikach konidialnych [9, 10].

Największą liczbę gatunków utrzymywał rodzaj *Carex* (4 gatunki) i *Juncus* (3), a najmniejszą - *Phragmites* (tylko 1). Na roślinach z rodzaju *Typha* nie ujawniono żadnego przedstawiciela grzybów anamorficznych.

Podstawczaki były reprezentowane tylko przez 5 gatunków grzybów (21% wszystkich zidentyfikowanych gatunków). Dominowały rdzawnikowce reprezentowane przez 3 gatunki z rodzaju *Puccinia*:

- *Puccinia caricina* var. *caricina* na *Carex acuta*, *C. vesicaria*,
- *P. dioicae* var. *dioicae* na *Carex acutiformis*,
- *P. magnusiana* na *Phragmites australis*.

Rdzawnikowce tworzyły na dolnej stronie liści wydłużone, jasnobrunatne, pylące uredinia. Nieco później, również na dolnej stronie liścia występowały wydłużone, drobne, czarne telia. Grzyby tworzyły teliospory maczugowate, rzadziej wrzecionowate. Na roślinach z rodzaju *Carex* ujawniono 2 gatunki rdzawnikowców: *Puccinia caricina* var. *caricina* i *P. dioicae* var. *dioicae*. Teliospory *P. dioicae* var. *dioicae* były wyraźniej przewężone przy ścianie poprzecznej i charakteryzowały się bardziej zgrubiałą ścianą na szczycie niż teliospory *P. caricina* var. *caricina*.

Tylko przedstawiciele rodzaju *Carex* i *Phragmites* utrzymywały grzyby powodujące rdzę roślin.

Główniowce reprezentowały 2 gatunki:

- *Tolyposporium junci* na *Juncus bufonius*,
- *Ustilago grandis* na *Phragmites australis*.

Skupienia zarodników *Tolyposporium junci* znajduwane były w kwiatostanach zbadanych roślin, a *Ustilago grandis* - na źdźbłach, często ukryte pod pochwami liściowymi. Grzyby te powodowały powstawanie w miejscu infekcji czarnych bryłkowatych (*T. junci*) lub pylących (*U. grandis*) skupisk zarodników. Zainfekowanie

roślin przez grzyby główkowe może przyczynić się do silnego niedorozwoju, zahamowania wzrostu i silnego zniekształcenia porażonych roślin [6, 11, 16].

Wnioski

Grzyby patogenne mogą przyczynić się do wymierania roślinności szuwarowej, której głównym składnikiem jest trzcina pospolita. Roślina ta ze względu na silnie rozbudowany i głęboki system korzeniowy przez wielu naukowców uważana jest za komponent glebowej oczyszczalni ścieków. Trzcina pospolita cechuje się dużą zawartością kanałów powietrznych w kłęczach, co zapewnia rozwój mikroflorze bakterii degradujących ścieki. Również jest to roślina, która szybko odradza się po sezonie zimowym i łatwo przebija się przez warstwę obumarłych liści [17] za [6]. Dlatego ważne jest poznanie potencjalnych zagrożeń dla zdrowotności roślin szuwarowych (w tym grzybów pasożytniczych), które mogą przyczynić się do zahamowania wzrostu roślin i ich degradacji.

Podziękowania

Badania prowadzono w ramach projektu N 304 064 32/2602.

Literatura

- [1] Klimaszuk P.: *Starorzeczka i naturalne eutroficzne zbiorniki wodne ze zbiorowiskami z Nymphaeion, Potamion. Poradniki ochrony siedlisk i gatunków*, tom 2. Siedliska Natura 2000. <http://www.wigry.win.pl/siedliska/3150.htm>
- [2] Lewandowski K.: *Krainy jezior w Polsce. Przyroda i ekologia jezior*. PWRiL, Warszawa 1992.
- [3] Kłosowski S. i Kłosowski G.: *Rośliny wodne i bagienne*. Oficyna Wydawnicza MULTICO, Warszawa 2001.
- [4] Adamska I.: *Fungal species new in Poland on Carex and Juncus*. Acta Mycol., 2005, **40**, 19-24.
- [5] Durska B.: *Studia nad grzybami pasożytniczymi roślin występujących w litoralu zbiorników wodnych Pojezierza Mazurskiego*. Acta Mycol., 1974, **10**, 73-141.
- [6] Mazurkiewicz-Zapałowicz K., Janowicz K., Wolska M. i Słodownik A.: *Bioróżnorodność gatunkowa grzybów mikroskopowych trzciny pospolitej [Phragmites australis (Cav.) Trin. ex. Steud.] w zbiorowiskach szuwarowych Jeziora Glinno*. Acta Agrobot., 2005, **58**, 359-368.
- [7] Mazurkiewicz-Zapałowicz K., Wróbel M., Silicki A. i Wolska M.: *Studies on phytopathogenic and saprotrophic fungi in rush association of Lake Glinno (NW Poland)*. Acta Mycol., 2005, **41**, 125-138.
- [8] Rutkowski L.: *Klucz do oznaczania roślin naczyniowych Polski Nizowej*. Wyd. II. WN PWN, Warszawa 2004.
- [9] Branderburger W.: *Parasitische Pilze an Gefasspflanzen in Europa*. Fischer, Stuttgart -New York 1985.
- [10] Ellis M. B. i Ellis J. P.: *Microfungi on Land Plants. An Identification Handbook*. Croom Helm, London - Sydney 1985.
- [11] Kochman J. i Majewski T.: *Grzyby (Mycota). 5: Ustilaginales, Basidiomycetes*. PWN, Warszawa-Kraków 1973.
- [12] Majewski T.: *Grzyby (Mycota). 9: Uredinales I, Basidiomycetes*. PWN, Warszawa-Kraków 1977.
- [13] Sutton B.C.: *The Coelomycetes. Fungi Imperfecti with Pycnidia, Acervuli and Stromata*. Commonwealth Mycological Institute, Kew Surrey, England 1980, 696.
- [14] Vaňky K.: *European Smut Fungi*. Gustaw Fischer Verlag, Stuttgart 1994.
- [15] Mułenko W., Majewski T. i Ruszkiewicz-Michałska M.: *A Preliminary Checklist of Micromycetes in Poland. Biodiversity of Poland*. W. Szafer Institute of Botany, Polish Academy of Sciences, Kraków 2008.
- [16] Durska B.: *Changes in the reed (Phragmites communis Trin.) condition caused by diseases of fungal and animal origin*. Polish Arch. Hydrobiol., 1970, **17**(30), 373-396.
- [17] Fidrysiak J.: *Oczyszczalnie roślinne, a gospodarka wodno-ściekowa w gruntach wiejskich. Oczyszczalnie trzcinowe według technologii duńskiej*. <http://www.otzo.most.org.pl/publikacje/hydro/fidrysiak.htm>

PARASITIC FUNGUS APPEARING ON THICKLE VEGETATION OF THE EUTROPHIC LAKE WASOSZE

Department of Plant Protection, West Pomeranian University of Technology, Szczecin

Abstract: In eutrophic lakes, vegetation is very poor and monotonous. It mainly comprises common reed, lake bulrush, narrow-leaved, and broad-leaved bludgeon. In more shallow places, bulrushes cede are replaced with sedgic vegetation (high sedges): muddy sedge, pointed, beak, blister, and near the lake banks willow thicket and alder woods border with them. The knowledge of fungi parasitizing on thistle plants of both Poland and other regions of the world is relatively poor. The aim of the study was to determine the species of pathogenic fungi occurring on thistle plants of the eutrophic lake Wasosze situated on Pojezierze Drawskie. Overground parts of plants of the genera *Carex*, *Juncus*, *Phragmites* and *Typha* with symptoms of infection by parasitic fungi were the study material. 24 species of pathogenic fungi affecting 13 plant species were identified during the research. Most taxa (11) belonged to Ascomycota. These were: *Claviceps microcephala*, *Leptosphaeria caricina*, *L. culmifraga*, *Metasphaeria cumana*, *Paraphaeosphaeria michoti*, *Phaeosphaeria caricis*, *P. culmorum*, *P. eustoma*, *P. juncina*, *P. typharum*, *Phyllachora junci*. Anamorphic fungi were represented by 8 species: *Mascostroma innumerosum*, *Septoria caricis*, *Septoriella junci*, *Stagonospora caricis*, *S. elegans*, *S. junciseda.*, *S. paludosa* and *Phyllosticta caricis*. Basidiomycete were represented only by 5 species. The pathogens dominating were rust fungi: *Puccinia caricina* var. *caricina* and *P. dioicae* var. *dioicae*, *P. magnusiana*. Ustilaginales were represented by 2 species: *Tolyposporium junci* and *Ustilago grandis*. Pathogenic fungi can contribute to the dying out of the thistle vegetation in which common reed is the main component. According to many scientists, this plant is a component of a soil sewage treatment, mainly because of its extensive and deep root system.

Keywords: parasitic fungi, *Carex*, *Juncus*, *Phragmites*, *Typha*, *Claviceps*, *Leptosphaeria*, *Metasphaeria*, *Paraphaeosphaeria*, *Phaeosphaeria*, *Phyllachora*, *Mascostroma*, *Septoria*, *Septoriella*, *Stagonospora*, *Phyllosticta*, *Puccinia*, *Tolyposporium*, *Ustilago*, eutrophic lake, Wasosze

Lidia DĄBEK¹, Ewa OZIMINA¹ i Anna PICHETA-OLEŚ¹

SORPCYJNO-KATALITYCZNA ROLA WĘGLA AKTYWNEGO W PROCESIE USUWANIA FIOLETU KRystalicznego Z ROZTWORU WODNEGO W OBECNOŚCI NADTLANKU WODORU

SORPTIVE-CATALITIC ROLE OF ACTIVATED CARBON IN THE PROCESS OF REMOVING CRYSTAL VIOLET FROM THE AQUEOUS SOLUTION IN THE PRESENCE OF HYDROGEN PEROXIDE

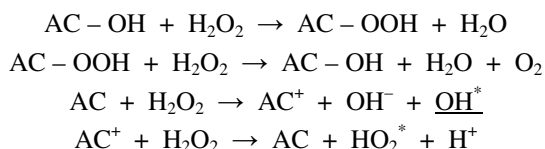
Abstrakt: Węgle aktywne odgrywają ważną rolę w procesach oczyszczania wód, ścieków oraz gazów. Analizując efektywność tych procesów, bierze się pod uwagę głównie właściwości sorpcyjne węgla aktywnych, pomijając ich zdolności katalityczne. Dane literaturowe wskazują, że węgle aktywne katalizują reakcję rozkładu utleniaczy, takich jak nadtlenek wodoru czy ozon z utworzeniem najsilniejszego czynnika utleniającego, jakim jest rodnik hydroksylowy. Reakcja ta z powodzeniem może być wykorzystana do utleniania zanieczyszczeń organicznych w roztworach wodnych. W układzie węgiel aktywny - utleniacz - zanieczyszczenia organiczne najprawdopodobniej mają miejsce zarówno procesy sorpcji, jak i katalitycznego utleniania substancji organicznych. W prezentowanej pracy podjęto badania nad efektywnością usuwania fioletu krystalicznego z roztworu wodnego w obecności różnych węgla aktywnych i nadtlenu wodoru ($C_d = 20 \text{ mg/dm}^3$, $\text{CH}_2\text{O}_2(1) = 375 \text{ mg/dm}^3$, $\text{CH}_2\text{O}_2(2) = 3750 \text{ mg/dm}^3$, $m_{ac} = 0,5 \text{ g}$, $t = 160 \text{ min}$). W badaniach wykorzystano handlowy węgiel aktywny WDex, węgiel aktywny WDex utleniany nadtlaniem wodoru oraz węgiel aktywny WDex nasycony fioletem krystalicznym i poddany regeneracji za pomocą $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ i $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ (sorpcja - utlenianie zaadsorbowanych substancji). Zaobserwowano, że w zadanych warunkach skuteczność usuwania barwnika w obecności węgla i utleniacza jest większa (72 mg/g) w porównaniu do sorpcyjnych zdolności węgla aktywnych (34 mg/g). Stwierdzono również, że wydajność tego procesu zależy zarówno od rodzaju zastosowanego węgla aktywnego, jak i od ilości nadtlenu wodoru oraz sposobu realizacji procesu. Wykazano, że efektywność usuwania fioletu krystalicznego z roztworu wodnego jest większa w przypadku realizacji tego procesu w układzie węgiel aktywny - fiolet krystaliczny - nadtlenek wodoru, w porównaniu do usuwania barwnika poprzez sorpcję na węglu aktywnym - regeneracja węgla aktywnego - ponowna regeneracja (56 mg/g). Uzyskane wyniki badań potwierdzają zarówno sorpcyjne, jak i katalityczne właściwości węgla aktywnych w analizowanym procesie.

Słowa kluczowe: węgiel aktywny, utlenianie, sorpcja, fiolet krystaliczny, nadtlenek wodoru

Węgle aktywne charakteryzujące się rozwiniętą strukturą porowatą i wynikającą z tego dużą powierzchnią właściwą o specyficznych właściwościach chemicznych znajdują liczne zastosowania w procesach oczyszczania wód, ścieków oraz gazów [1]. Przy wykorzystaniu węgla aktywnych w procesach usuwania zanieczyszczeń zarówno z fazy ciekłej, jak i gazowej bierze się przede wszystkim pod uwagę ich zdolności sorpcyjne. W mniejszym stopniu zwraca się uwagę na ich zdolności katalityczne, które w połączeniu z właściwościami sorpcyjnymi węgla aktywnego z powodzeniem mogą być stosowane do usuwania zanieczyszczeń. Jako przykład można rozważyć wykorzystanie węgla aktywnego w procesach usuwania związków organicznych metodą AOP [2-7]. W tej metodzie usuwanie substancji organicznych polega zarówno na ich utlenianiu za pomocą rodnika

¹ Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 342 46 89, fax 41 344 37 84, email: ldabek@tu.kielce.pl

hydroksylogowego OH^* , generowanego w układzie reakcyjnym nadtlenu wodoru lub ozonu w obecności promieniowania UV, jak również odczynnika Fentona (to znaczy H_2O_2 i jonów Fe^{2+}) [8] z udziałem lub bez promieni UV. Powstające u układzie reakcyjnym rodniki hydroksylogowe OH^* charakteryzują się wysokim potencjałem utleniającym (2,7 mV), co czyni je najskuteczniejszym z utleniaczy. Jak wskazują dane literaturowe [7, 9], rodniki hydroksylogowe tworzą się również w układzie reakcyjnym zawierającym nadtlenek wodoru lub ozon w obecności węgla aktywnego zgodnie z równaniami:



Proces ten może być wykorzystywany zarówno do utleniania związków organicznych obecnych w roztworze, jak i zaadsorbowanych na powierzchni węgla aktywnego.

Przykładem zastosowania sorpcyjno-katalitycznych właściwości węgla aktywnych do usuwania zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych może być oczyszczanie ścieków pochodzących z przemysłu farbiarskiego i włókienniczego. Ścieki te zawierają w swoim składzie zarówno barwniki, jak i nadtlenek wodoru wykorzystywany na etapie bielenia [10, 11]. Dla tych ścieków jako metodę ich oczyszczania można zaproponować sorpcję na węglu aktywnym, a także utlenianie zanieczyszczeń z wykorzystaniem rodników hydroksylogowych.

W tej pracy połączono sorpcyjne i katalityczne zdolności węgla aktywnego do usuwania barwnika, na przykładzie fioletu krystalicznego, z roztworu wodnego zarówno drogą sorpcji, jak i utleniania nadtlenu wodoru w obecności węgla aktywnego WDex świeżego i zregenerowanego. Regenerację nasyconego fioletem krystalicznym węgla aktywnego WDex prowadzono z wykorzystaniem odczynnika Fentona $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ i modyfikowanego odczynnika Fentona Fe^{2+}/Ox , który charakteryzuje się tym, że utleniacz (Ox) wprowadzany do układu reakcyjnego jest alternatywnym źródłem nadtlenu wodoru generowanym w środowisku reakcji. Zapewnia to stopniowe tworzenie się rodników hydroksylogowych oraz ich efektywniejsze wykorzystanie. Celem badań było porównanie efektywności usuwania barwnika z roztworu zarówno drogą sorpcji oraz utlenienia, jak i dokonanie oceny skuteczności zastosowanej metody regeneracji węgla aktywnego i możliwości jego ponownego wykorzystania.

Metodyka badań

W badaniach wykorzystano:

- handlowy węgiel aktywny WDex produkcji Gryfskand, powszechnie wykorzystywany jako sorbent,
- węgiel aktywny WDex poddany wstępnemu utlenianiu, o symbolu WDex / H_2O_2 ,
- węgiel aktywny WDex nasycony roztworem fioletu krystalicznego, a następnie regenerowany odczynnikiem Fentona, o symbolu WDex/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$,
- węgiel aktywny WDex nasycony roztworem fioletu krystalicznego, a następnie regenerowany modyfikowanym odczynnikiem Fentona (Ox), o symbolu WDex/ Fe^{2+}/Ox .

Sorpcja fioletu krystalicznego na badanych węglach aktywnych

W kolbach stożkowych o pojemności 300 cm³ odważono kolejno po 0,1 g, 0,2 g, 0,5 g, 1,0 g i 1,5 g każdego z węgli aktywnych: WDex, WDex/Fe²⁺/H₂O₂, WDex/Fe²⁺/Ox, a następnie zadawano roztworem fioletu krystalicznego o stężeniu C_{fk} = 20 mg/dm³ i wytrząsano w czasie 12 godzin (czas wyznaczony na podstawie wyników wcześniejszego badania kinetyki sorpcji).

Utlnianie węgla aktywnego WDex nadtlenkiem wodoru

W kolbach stożkowych o pojemności 300 cm³ odważono 0,5 g świeżego węgla aktywnego WDex, a następnie zadawano wodą destylowaną oraz roztworem H₂O₂ w ilości zapewniającej stężenie 3750 mg H₂O₂/dm³ i całość intensywnie mieszano przez 160 min, po czym zlewano roztwór nad węglą aktywnego. Procedurę utleniań powtarzano dwukrotnie. Następnie węgiel aktywny płukano wodą destylowaną 4x200 cm³. Tak przygotowany węgiel aktywny oznaczono symbolem WDex/H₂O₂.

Regeneracja węgla aktywnego WDex nasyconego fioletem krystalicznym

Węgiel WDex po sorpcji nasycony fioletem krystalicznym, po oddzieleniu od roztworu, bez suszenia umieszczono w zlewce i zadawano wodą destylowaną. Następnie wprowadzano H₂O₂ lub Ox w ilości 300 mg/dm³ przy pH środowiska reakcji na poziomie 3-4, po czym do układu reakcyjnego wprowadzono siarczan(VI) żelaza(II) (FeSO₄·7H₂O) w stosunku masowym (w przeliczeniu na Fe²⁺) Fe²⁺/H₂O₂ lub Ox = 1 : 4. Całość mieszano przez 20 min w temperaturze pokojowej, po czym węgiel płukano wodą destylowaną 5 x 100 cm³ wodą. Tak przygotowane węgle aktywne oznaczono odpowiednio symbolami WDex/Fe²⁺/H₂O₂ i WDex/Fe²⁺/Ox.

Sorpcyjno-utleniające usuwanie fioletu krystalicznego z roztworu wodnego

Do kolby stożkowej o poj. 300 cm³ odważono kolejno po 0,5 g wybranych węgli aktywnych: WDex, WDex/H₂O₂, WDex/Fe²⁺/H₂O₂ i WDex/Fe²⁺/Ox, a następnie zadawano roztworem barwnym w ilości 200 cm³ o stężeniu ok. 20 mg/dm³ oraz roztworem H₂O₂ w ilości zapewniającej stężenie 3750 mg H₂O₂/dm³ i całość intensywnie mieszano przez 160 min. W określonych odstępach czasu w mieszaninie reakcyjnej oznaczano stężenie barwnika. Po czasie 160 min dekantowano roztwór z nad węglą aktywnego i zadawano kolejną porcją świeżego roztworu fioletu krystalicznego o stężeniu ok. 20 mg/dm³ i nadtlenkiem wodoru. Procedurę powtarzano wielokrotnie aż do znacznego obniżenia skuteczności odbarwienia.

Analiza zmian stężenia fioletu krystalicznego

Analiza zmian stężenia fioletu krystalicznego w roztworze wodnym wyznaczano z użyciem spektrofotometru UV/VIS Marcel Media przy długości fali λ = 590 nm.

Pomiar pH wyciągu wodnego badanych węgli aktywnych

1,0 g węgla zadawano 20 cm³ wody destylowanej, wytrząsano przez 1 godzinę i pozostawiano na 24 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie dokonywano pomiaru pH roztworu pozostającego w kontakcie z węglem aktywnym.

Omówienie wyników badań

W pierwszym etapie badań oceniono skuteczność usuwania fioletu krystalicznego z roztworu wodnego drogą sorpcji na węglu aktywnym WDex. Z izotermy sorpcji wynika, że sorpcja tego barwnika do poziomu ok. 12 mg/g ma przebieg typowo langmuirowski, po czym zdecydowanie wzrasta, osiągając maksimum zdolności sorpcyjnych na poziomie 32 mg/g. Wydłużenie czasu sorpcji nawet do 24 godz. nie wpływa na zwiększenie efektywności sorpcji. Po nasyceniu węgla aktywnego barwnikiem staje się on odpadem, który musi być odpowiednio zutylizowany. Jedną z możliwości jego utylizacji jest regeneracja poprzez chemiczne utlenianie zaadsorbowanych substancji. W przedstawianych badaniach nasycony fioletem krystalicznym węgiel aktywny WDex poddano chemicznej regeneracji, wykorzystując do tego celu odczynnik Fentona ($\text{WDex}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) oraz modyfikowany odczynnik Fentona ($\text{WDex}/\text{Fe}^{2+}/\text{Ox}$). Różnica w procedurze regeneracji polegała na tym, że w przypadku odczynnika Fentona rozkład zaadsorbowanych substancji (w tym przypadku fioletu krystalicznego) zachodzi w obecności nadtlenu wodoru i jonów Fe^{2+} wprowadzanych równocześnie do układu w środowisku kwaśnym. Natomiast w przypadku wykorzystania do regeneracji modyfikowanego odczynnika Fentona nadtlenek wodoru jest generowany stopniowo i bezpośrednio w układzie reakcyjnym. W obu przypadkach tworzą się rodniki hydroksylowe odpowiedzialne za proces rozkładu substancji organicznej, ale w przypadku modyfikowanego odczynnika Fentona uzyskuje się większą efektywność tego procesu.

Skuteczność procesu regeneracji oceniono na podstawie zdolności sorpcyjnych zregenerowanych węgli aktywnych $\text{WDex}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ i $\text{WDex}/\text{Fe}^{2+}/\text{Ox}$. Z przebiegu izoterm sorpcji statycznej wynika, że zarówno zdolność sorpcyjna, jak i mechanizm sorpcji na świeżym węglu aktywnym WDex oraz węgla aktywnym po regeneracji odczynnikami Fentona są porównywalne zarówno co do wartości, jak i mechanizmu. Sorpcja fioletu krystalicznego na zregenerowanych węglach aktywnych do wartości 10÷12 mg/g ma langmuirowski przebieg, po czym wzrasta do poziomu 30 mg/g. Taki przebieg izoterm może wskazywać na zmianę orientacji przestrzennej sorbowanych molekuł po zapełnieniu określonej powierzchni (wykorzystaniu określonych centrów aktywnych) tak świeżego, jak i zregenerowanego węgla aktywnego i/lub udział innego typu oddziaływań węgiel aktywny-barwnik.

Wyniki badań sorpcji statycznej na węglu aktywnym WDex świeżym i zregenerowanym $\text{WDex}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ i $\text{WDex}/\text{Fe}^{2+}/\text{Ox}$ wskazują, że sorpcja jest skutecznym procesem usuwania fioletu krystalicznego z roztworu wodnego. Wyniki te wskazują również, że zastosowana procedura regeneracji w stosunku do węgla nasyconego barwnikiem jest skutecznym procesem i pozwala na odzysk sorbentu, który z powodzeniem może być ponownie wykorzystany. Należy jednak zauważyć, że pomimo iż sorpcja na węglach aktywnych zapewnia usuwanie zanieczyszczeń z roztworu wodnego, to proces ten wymaga długiego czasu kontaktu sorbentu i sorbatu. Z tego też względu w kolejnym etapie badań do układu fiolet krystaliczny - węgiel aktywny wprowadzono nadtlenek wodoru. Jak wynika z danych literaturowych [3], węgiel aktywny katalizuje rozkład nadtlenu wodoru w kierunku utworzenia rodników hydroksylowych. Zatem w zadanych warunkach powinien być widoczny szybszy efekt odbarwiania roztworu.

W pierwszym etapie tej części badań do roztworu fioletu krystalicznego wprowadzono nadtlenek wodoru w ilości zapewniającej stężenie 3750 mg/dm³. Jak wskazują wyniki

pomiarów, nadtlenek wodoru, pomimo swoich utleniających właściwości nie powoduje zmian stężenia barwnika, co oznacza, że nie zachodzi reakcja utlenienia w układzie fiolet krystaliczny - nadtlenek wodoru. Natomiast po wprowadzeniu do roztworu barwnika nadtlenu wodoru i węgla aktywnego WDex ($C_{fk} = 20 \text{ mg/dm}^3$, $\text{CH}_2\text{O}_2 = 3750 \text{ mgH}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$, $m_{\text{WDex}} = 0,5 \text{ g}$) obserwuje się, w porównaniu do wyników sorpcji, zdecydowane zwiększenie skuteczności odbarwiania roztworu. W tych warunkach już po upływie 20 min osiąga się 80% redukcję barwy, a całkowite odbarwienie roztworu po upływie ok. 120 min reakcji. Następnie tę samą porcję węgla aktywnego zadano jeszcze dwukrotnie nową porcją fioletu krystalicznego i nadtlenu wodoru, obserwując równie efektywne odbarwienie roztworu. To wskazuje, że w układzie reakcyjnym musi powstawać czynnik utleniający odpowiedzialny za rozkład fioletu krystalicznego. Tym czynnikiem są najprawdopodobniej tworzące się w reakcji węgiel aktywny - nadtlenek wodoru rodniki hydroksylowe, a węgiel aktywny jest katalizatorem tej reakcji. Natomiast zadając tę samą porcję węgla aktywnego kolejnymi dawkami barwnika i utleniacza, obserwuje się nieznaczne spowolnienie reakcji utleniania. W tych warunkach 50% ubytek stężenia barwnika obserwuje się po upływie ok. 80 min. Pomimo obserwowanego spowolnienia procesu odbarwiania roztworu fioletu krystalicznego w efekcie końcowym w przeliczeniu na 1 g węgla aktywnego WDex w procesie sorpcji usunięte zostaje 32 mg/g fioletu krystalicznego, a w obecności tego węgla i nadtlenu wodoru ilość usuniętego barwnika wynosi aż 72 mg/g. Należy jednak zauważyć, że procesowi temu towarzyszy 3,6% ubytek masy węgla aktywnego.

Szukając wyjaśnienia przyczyny zmiany szybkości odbarwiania kolejnych porcji roztworu fioletu krystalicznego w obecności węgla aktywnego i nadtlenu wodoru, węgiel ten poddano wstępnemu działaniu utleniacza, a następnie zastosowano go do usuwania barwnika z roztworu w warunkach analogicznych jak poprzednio. Wyniki zmiany stężenia fioletu krystalicznego w kolejnych porcjach roztworu są porównywalne do wyników uzyskanych dla węgla aktywnego WDex, począwszy od czwartej porcji odbarwanego roztworu. Wyniki te wskazują, że wstępne utlenianie powierzchni węgla aktywnego WDex nadtlentem wodoru z punktu widzenia prowadzonej reakcji rozkładu barwnika nie jest korzystne. To tłumaczy dużą skuteczność działania świeżego węgla aktywnego WDex w układzie węgiel aktywny - fiolet krystaliczny - nadtlenek wodoru i utratę zdolności sorpcyjno-katalitycznych na skutek jego kontaktu z nadtlentem wodoru. Należy jednak zauważyć, że również i w tym przypadku sumaryczna ilość usuniętego barwnika wynosi 48 mg/g węgla aktywnego i jest wyższa w porównaniu do wyników sorpcji dla świeżego węgla aktywnego WDex. Trzeba też zwrócić uwagę na fakt, że i w tym przypadku reakcji utleniania barwnika towarzyszy również utlenianie matrycy węglowej, o czym świadczy 5,3% ubytek masy węgla aktywnego.

Analizując wpływ właściwości węgla aktywnego na skuteczność usuwania fioletu krystalicznego z roztworu wodnego, w badaniach wykorzystano zregenerowane węgle WDex/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ oraz WDex/ Fe^{2+}/Ox . Węgłe te charakteryzowały się zdolnościami sorpcyjnymi porównywalnymi jak dla świeżego WDex. Natomiast kolejne wyniki badań wskazują, że po wprowadzeniu chemicznie zregenerowanych węgli do układu reakcyjnego fiolet krystaliczny - H_2O_2 obserwuje się, co prawda, odbarwienie roztworu, co świadczy o rozkładzie barwnika, ale skuteczność tego procesu jest porównywalna do działania węgla aktywnego wstępnie utlenionego WDex/ H_2O_2 . Przy czym należy zwrócić uwagę, że w zadanych warunkach sumaryczna ilość usuniętego barwnika w obecności węgla

WDex/Fe²⁺/Ox wynosi 56 mg/g i jest większa w porównaniu do wyników sorpcji. Natomiast całkowita efektywność procesu utleniania barwnika w obecności węgla aktywnego regenerowanego odczynnikiem Fentona WDex/Fe²⁺/H₂O₂ była zdecydowanie mniejsza i wynosiła zaledwie 24 mg/g. Te wyniki potwierdzają wcześniejszy wniosek, że w układzie fiolet krystaliczny-H₂O₂-węgiel aktywny usuwanie barwnika z roztworu zachodzi nie na skutek sorpcji, ale jest efektem utlenienia, a katalizatorem tej reakcji jest węgiel aktywny. Jednocześnie niższa skuteczność analizowanego procesu w porównaniu do wyników uzyskanych w obecności świeżego WDex świadczy, że zmiana chemicznego charakteru powierzchni węgla na skutek kontaktu z utleniaczem nie ma większego wpływu na zdolności sorpcyjne węgla aktywnego względem fioletu krystalicznego, ale obniża jego zdolności katalityczne względem reakcji rozkładu nadtlenu wodoru i powstawania rodników hydroksylowych. Niestety z uwagi na obecność w badanych węglach aktywnych popiołu niemożliwe było oznaczenie grup funkcyjnych, określających charakter chemiczny powierzchni węgla aktywnego. Z tego też względu oznaczono jedynie pH wyciągów wodnych. Stwierdzono, że odczyn świeżego węgla aktywnego WDex jest zasadowy i wynosi 8,60. Odczyn wyciągu wodnego węgla aktywnego po regeneracji odczynnikiem Fentona jest kwaśny o pH = 4,0. Natomiast odczyn wyciągu wodnego węgla aktywnego regenerowanego modyfikowanym odczynnikiem Fentona jest prawie obojętny pH = 6,5, pomimo że regeneracja prowadzona była w roztworze o pH = 3,0. To wskazuje, że katalitycznemu usuwaniu fioletu krystalicznego z roztworu wodnego sprzyja środowisko zasadowe, którego źródłem może być zarówno powierzchnia węgla aktywnego, jak i obecny popiół czy też inne substancje wprowadzane na etapie regeneracji modyfikowanym odczynnikiem Fentona.

Należy też zauważyć, że reakcji utleniania fioletu krystalicznego w roztworze towarzyszy ubytek masy węgla aktywnego, przy czym ubytek ten jest zróżnicowany. Najmniejszy ubytek masy 3,6% zaobserwowano dla świeżego węgla aktywnego WDex przy jednocześnie największej wydajności reakcji utlenienia barwnika zachodzącej w jego obecności. Ubytek masy, jaki towarzyszy reakcji utleniania fioletu krystalicznego w obecności węgla WDex/H₂O₂ i WDex/Fe²⁺/Ox, jest porównywalny, i wynosi 5,3%. Natomiast ubytek węgla aktywnego regenerowanego odczynnikiem Fentona WDex/Fe²⁺/H₂O₂ w tej samej reakcji sięga aż 10%, co eliminuje możliwość jego wykorzystania. Wyniki te wskazują, że w powstające w układzie reakcyjnym barwnik-utleniacz-węgiel aktywny rodniki hydroksylowe nie tylko wchodzi w reakcję z substancją organiczną obecną w roztworze, ale również z matrycą węglową, powodując z jednej strony zmianę charakteru chemicznego powierzchni węgla aktywnego, a z drugiej skutkując całkowitym utlenieniem materiału węglowego.

Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że węgiel aktywny WDex z powodzeniem może być wykorzystany do sorpcyjnego usuwania fioletu krystalicznego z roztworu wodnego. Co więcej, sorbent ten po wykorzystaniu można poddać skutecznej regeneracji chemicznej, wykorzystując do tego celu odczynnik Fentona i modyfikowany odczynnik Fentona. Zdolności sorpcyjne zregenerowanych węgli aktywnych WDex/Fe²⁺/H₂O₂ i WDex/Fe²⁺/Ox są porównywalne do zdolności sorpcyjnych świeżego węgla WDex. Jednocześnie wykazano, że wykorzystując do usuwania fioletu krystalicznego z roztworu

wodnego węgla aktywnego WDex w obecności nadtlenu wodoru, uzyskuje się zdecydowany wzrost skuteczności tego procesu. Skuteczność usuwania barwnika drogą sorpcji na węglu WDex wynosi 32 mg/g, natomiast w obecności węgla aktywnego i nadtlenu wodoru wydajność reakcji wynosi 72 mg/g. To wskazuje, że w układzie reakcyjnym musiał powstawać czynnik utleniający (inny niż nadtlenek wodoru), odpowiedzialny za rozkład fioletu krystalicznego. Tym czynnikiem są najprawdopodobniej tworzące się w reakcji węgiel aktywny-nadtlenek wodoru rodniki hydroksylowe, a węgiel aktywny jest katalizatorem tej reakcji. Stwierdzono również, że utlenianiu ulega nie tylko obecny w roztworze barwnik, ale również i powierzchnia węgla aktywnego, co zmienia jej charakter chemiczny. Proces utleniania powierzchni węgla aktywnego nie jest korzystny, ponieważ z jednej strony obniża zdolności katalityczne węgla aktywnego względem reakcji rozkładu nadtlenu wodoru i powstawania rodników hydroksylowych, a z drugiej prowadzi do znacznego ubytku masy.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego nr N N205 1993 33 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Udział w konferencji studentki studiów III stopnia został sfinansowany ze środków projektu „Program Rozwojowy Potencjału Dydaktycznego Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach: kształcenie na miarę sukcesu”, Umowa UDA-POKL.04.01.01-00-175/08-02, współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach PO KL, Priorytet IV, Działanie 4.1, Podziałanie 4.1.1.

Literatura

- [1] Bansal R.Ch. i Goyal M.: Activated Carbon Adsorption. Taylor & Francis Group, Boca Raton-London-New York-Singapore 2005.
- [2] Chakinala A.G., Bremner D.H., Burgess A.E. i Namkung K.C.: *A modified advanced Fenton process for industrial wastewater treatment*. Water Sci. Technol., 2007, **55**, 59-65.
- [3] Sánchez-Polo M., Salhi E., Rivera-Utrilla J. i von Gunten U.: *Combination of ozone with activated carbon as an alternative to conventional advanced oxidation processes*. Ozone-Sci. Eng., 2006, **28**, 237-245.
- [4] Parisheva Z., Nusheva L. i Danova N.: *Advanced oxidation of solutions containing formaldehyde part 1. Combined effect of ozone and hydrogen peroxide*. Environ. Protect. Eng., 2003, **29**, 5-14.
- [5] Langley L.A. i Fairbrother D.H.: *Effect of wet chemical treatments on the distribution of surface oxides on carbonaceous materials*, Carbon, 2007, **45**, 47-54.
- [6] Santos V.P., Pereira M.F.R., Faria P.C.C. i Órfão J.J.M.: *Decolourisation of dye solutions by oxidation with H₂O₂ in the presence of modified activated carbons*. J. Hazard. Mater., 2009, **162**, 736-742.
- [7] Vogelpohl A.: *Applications of AOPs in wastewater treatment*. Water Sci. Technol., 2007, **55**, 207-211.
- [8] Barbusiński K.: *John H. Fenton - short biography and brief history of Fenton reagent discovery*. Chem. Dydak. Ekol. Metrol., 2009, **14**(1-2), 101-105.
- [9] Richard S., Horng R.S. i Tseng I.-Chin: *Regeneration of granular activated carbon saturated with acetone and isopropyl alcohol via a recirculation process under H₂O₂/UV oxidation*. J. Hazard. Mater., 2008, **154**, 366-372.
- [10] Mikułka M. (red.): Charakterystyka technologiczna przemysłu włókienniczego w Unii Europejskiej. Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2003.
- [11] Barbusiński K.: *Oczyszczanie ścieków przemysłowych metodami katalitycznymi z wykorzystaniem nadtlenu wodoru*. Chemik, 2001, **2**, 31-36.

SORPTIVE-CATALITIC ROLE OF ACTIVATED CARBON IN THE PROCESS OF REMOVING CRYSTAL VIOLET FROM THE AQUEOUS SOLUTION IN THE PRESENCE OF HYDROGEN PEROXIDE

Faculty of Civil and Environmental Engineering, Kielce University of Technology

Abstract: Activated carbons play an important role in the processes of purifying waters, wastewaters and gases. While analyzing the effectiveness of these processes mainly the sorptive properties of the activated carbons are considered, taking no account of their catalytic abilities. According to the data presented in the literature, activated carbons catalyze the decomposition of oxidants such as hydrogen peroxide or ozone creating the hydroxyl radical, which is the strongest oxidating factor. This reaction may be used to oxidate the organic impurities in the aqueous solutions. In the activated carbon - oxidant - organic impurities system most probably both the processes of sorption and catalytic oxidation of the organic compounds take place. In this paper the effectiveness of removing the crystal violet from the aqueous solution in the presence of various activated carbons and hydrogen peroxide was examined ($C_d = 20 \text{ mg/dm}^3$, $\text{CH}_2\text{O}_2(1) = 375 \text{ mg/dm}^3$, $\text{CH}_2\text{O}_2(2) = 3750 \text{ mg/dm}^3$, $m_{ac} = 0.5 \text{ g}$, $t = 160 \text{ min}$). In the research the commercial activated carbon WDex, activated carbon WDex oxidated with hydrogen peroxide and activated carbon WDex saturated with crystal violet and regenerated with $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ i $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ (sorption - oxidation of adsorbed compounds) were used. It has been observed that in specified conditions the effectiveness of removing the dye in the presence of carbon and oxidant is greater (72 mg/g) than the sorptive abilities of the activated carbons (34 mg/g). It has been also concluded that the efficiency of the process depends on the type of the activated carbon used, the amount of the hydrogen peroxide and the method of carrying out the process. It has been also show that the effectiveness of removing crystal violet from the aqueous solution is greater when the process is carried out in the activated carbon - crystal violet - hydrogen peroxide system than in case of removing the dye by the sorption on activated carbon - regeneration of the activated carbon - subsequent regeneration (56 mg/g). The results of the research confirm both the sorptive and catalytic properties of the activated carbons in the analyzed process.

Keywords: activated carbon, oxidation, sorption, crystal violet, hydrogen peroxide

Anetta DRZENIECKA-OSIADACZ¹ i Paweł NETZEL¹

WPLYW WARUNKÓW METEOROLOGICZNYCH ORAZ CYRKULACJI ATMOSFERYCZNEJ NA STĘŻENIE PM₁₀ WE WROCŁAWIU

INFLUENCE OF METEOROLOGICAL CONDITIONS AND ATMOSPHERIC CIRCULATION ON PM₁₀ MASS CONCENTRATION IN WROCLAW

Abstrakt: W ramach Badań Klimatu Miasta w Zakładzie Klimatologii i Ochrony Atmosfery prowadzone są pomiary pyłu zawieszonego, czynników meteorologicznych oraz stanu warstwy granicznej. Do monitoringu pyłu PM₁₀ wykorzystywany był analizator TEOM-1400a. W artykule przedstawiono analizę wpływu warunków meteorologicznych na koncentrację pyłu zawieszonego PM₁₀ ze szczególnym uwzględnieniem struktury warstwy granicznej i jej dynamiki w okresie od grudnia 2008 do maja 2009 r. Dobowa zmienność stężenia PM₁₀ wynikała przede wszystkim z warunków mezoskalowych oraz stanu termodynamicznego najniższej części atmosfery, co w konsekwencji prowadziło do tworzenia się kilkudniowych epizodów. Szczegółowej analizie poddano sytuacje podwyższonych stężeń zanieczyszczeń. W chłodnej porze roku dni z bardzo wysokimi stężeniami pyłu związane były z pogodą antycyklonalną oraz równowagą stałą w dolnej części warstwy granicznej atmosfery. Maksymalne średnie dobowe stężenie, jakie zanotowano w tym czasie, wynosiło około 100 µg·m⁻³, a 1-godzinne przekroczyło 230 µg·m⁻³.

Słowa kluczowe: PM₁₀, warunki meteorologiczne, atmosferyczna warstwa graniczna, sodar, Wrocław

W ciągu ostatnich lat coraz większy nacisk kładzie się na monitoring pyłu zawieszonego o średnicy mniejszej niż 10 µm ze względu na wpływ zarówno na zdrowie ludzi, jak również na klimat i środowisko naturalne [1-4]. Wiele badań potwierdza związek pomiędzy koncentracją PM₁₀ a zachorowalnością i umieralnością. Dyrektywy Unii Europejskiej w sposób szczegółowy regulują dopuszczalny poziom PM₁₀ (Dyrektywa 1999/30/EC) oraz zachęcają kraje członkowskie do promowania badań i rozwoju systemu monitoringu pyłu zawieszonego, a także do przygotowania programów naprawczych. Pierwszym etapem takich działań powinno być szczegółowe określenie i poznanie mechanizmów prowadzących do akumulacji i dyspersji zanieczyszczeń w skali regionalnej [5-7].

Głównym celem opracowania było określenie wpływu parametrów meteorologicznych na koncentrację PM₁₀ we Wrocławiu. W pracy przedstawiono zarówno wpływ warunków meteorologicznych na średnie dobowe stężenia PM₁₀, jak również na wartości chwilowe.

Dane źródłowe

Dane wykorzystane w opracowaniu zostały zgromadzone w okresie od VI 2008 do V 2009 r. Analizator TEOM 1400a, wyprodukowany przez firmę Rupprecht&Pataschnick, był wykorzystywany do pomiarów stężenia pyłu zawieszonego PM₁₀ (rys. 1). Dane były zapisywane z rozdzielczością 1 min, co pozwoliło w sposób szczegółowy prześledzić wpływ wybranych parametrów meteorologicznych na zmiany koncentracji tej frakcji pyłu.

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

W analizie wykorzystano dane meteorologiczne mierzone w sposób automatyczny, zawierające informację o temperaturze T [$^{\circ}\text{C}$], prędkości V [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] i kierunku wiatru DIR [0-32], natężeniu promieniowania słonecznego K^{\downarrow} [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$], wilgotności powietrza U [%] oraz opadu atmosferycznego R [mm] (w okresie VI-V 2009 r.). Podstawowe dane meteorologiczne zostały uzupełnione o informację o strukturze warstwy granicznej uzyskanej za pomocą sondazy akustycznych minisodarem dopplerowskim (od lutego 2009 r.) oraz sondazy balonem swobodnym wykonywanych w stacji aerologicznej IMGW we Wrocławiu (źródło: www.weather.uwoyo.edu). Warunki synoptyczne określone były na podstawie map rozkładu ciśnienia na poziomie morza (źródło: www.wetterzentrale.de).



Rys. 1. Analizator pyłu TEOM 1400a

Fig. 1. TEOM 1400a analyzer

Cykl dobowy i roczny stężenia PM_{10} we Wrocławiu

Koncentracja PM_{10} charakteryzuje się dobrze wyrażoną cyklicznością dobową i roczną. Średnie roczne stężenie pyłu zawieszonego we wschodniej części Wrocławia w analizowanym okresie wynosiło $27 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Chwilowe stężenie pyłu PM_{10} w ciągu całego roku w 90% przypadków nie przekraczało $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, a jedynie w 1,5% przypadków było większe niż $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (tab. 1).

Stężenie pyłu zawieszonego w klasach

Tabela 1

Concentration of PM_{10} in classes

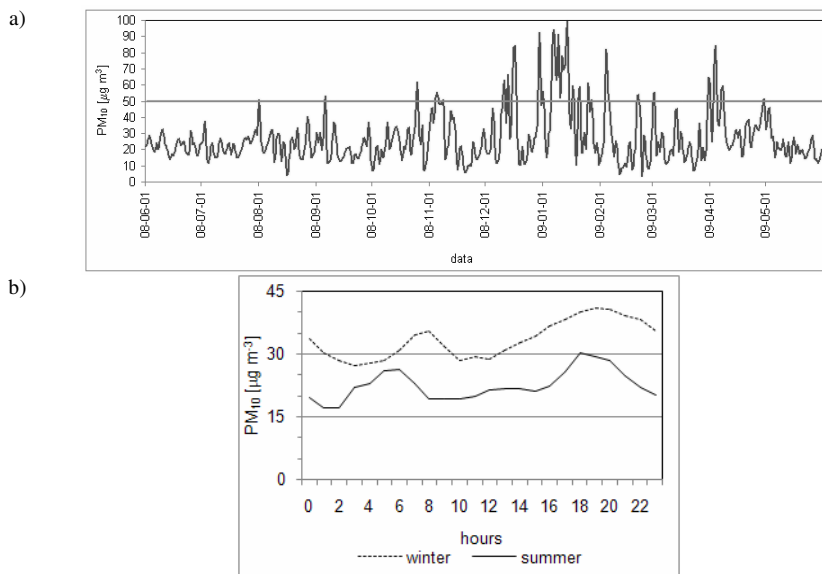
Table 1

Miesiąc	Klasy stężeń PM_{10} [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]										
	2008					2009					
	≤ 25	25-50	50-75	75-100	>100	Miesiąc	≤ 25	25-50	50-75	75-100	>100
Czerwiec	62,8	32,7	3,9	0,4	0,2	Styczeń	34,6	29,7	17,4	8,2	10,2
Lipiec	63,2	29,0	5,7	1,3	0,8	Luty	68,9	16,4	9,8	3,7	1,1
Sierpień	62,6	25,3	8,3	2,6	1,2	Marzec	64,4	25,2	7,0	2,3	1,1
Wrzesień	65,6	26,7	4,7	1,7	1,2	Kwiecień	36,1	45,4	12,1	3,6	2,9
Październik	58,2	31,8	7,5	1,5	1,1	Maj	65,1	27,1	5,8	1,3	0,7
Listopad	56,1	30,1	11,5	1,9	0,4						
Grudzień	49,4	27,8	13,4	6,2	3,3						

W okresie zimowym wystąpiły sytuacje, kiedy średnie dobowe stężenie PM_{10} przekraczało wartości dopuszczalne. W sprzyjających warunkach, charakteryzujących się cyrkulacją antycyklonalną, niewielkimi prędkościami wiatru oraz niewielkim zasięgiem

warstwy mieszania ograniczonej warstwą inwersyjną, dochodziło do systematycznego wzrostu stężenia pyłu. Maksymalne średnie dobowe stężenie, jakie zanotowano w tym czasie, wynosiło około $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, a 1-godzinne przekroczyło $230 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (rys. 2a). W ciepłej porze roku duże stężenia pyłu zawieszzonego rejestrowane były rzadko, a zanieczyszczenia szybko ulegały rozcieńczeniu.

W przebiegu dobowym koncentracji PM_{10} , zarówno w ciepłej, jak i w chłodnej porze roku, zaznaczały się dwa maksima. Pierwsze maksimum występujące we wczesnych godzinach rannych związane było ze wzrostem aktywności mieszkańców, ale również rozwojem turbulencji i porywaniem zanieczyszczeń zdeponowanych na powierzchni ziemi; drugie w godzinach popołudniowych - wraz z ograniczeniem dopływu promieniowania i stopniowym tworzeniem się inwersji przygruntowej dochodziło do kumulacji pyłu w przygruntowej warstwie powietrza (rys. 2b).

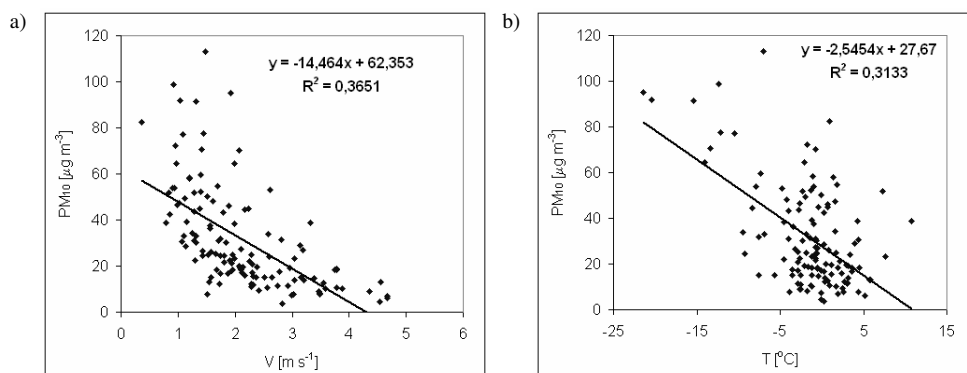


Rys. 2. Przebieg stężenia średniodobowego PM_{10} w ciągu roku - a; dobowy przebieg PM_{10} zimą i latem - b

Fig. 2. Annual course of daily concentration of PM_{10} - a; daily course of PM_{10} concentration during winter and summer season - b

Wpływ warunków meteorologicznych na stężenie PM_{10}

Głównym czynnikiem wpływającym na jakość powietrza jest zazwyczaj nie gwałtowny wzrost emisji, ale pogorszenie się warunków sprzyjających rozpraszaniu zanieczyszczeń w przygruntowej warstwie powietrza. Decydujące znaczenie mają tutaj kierunek i prędkość wiatru oraz zasięg i czas trwania inwersji temperatury. W obszarach, gdzie duże znaczenie odgrywa emisja zanieczyszczeń pochodzących z indywidualnych systemów grzewczych, zaznacza się wyraźnie wpływ temperatury powietrza. Analiza regresji wykazała na istotną statystycznie zależność pomiędzy średnią dobową koncentracją PM_{10} a prędkością wiatru (zarówno średnią, jak i maksymalną) oraz temperaturą powietrza (rys. 3).



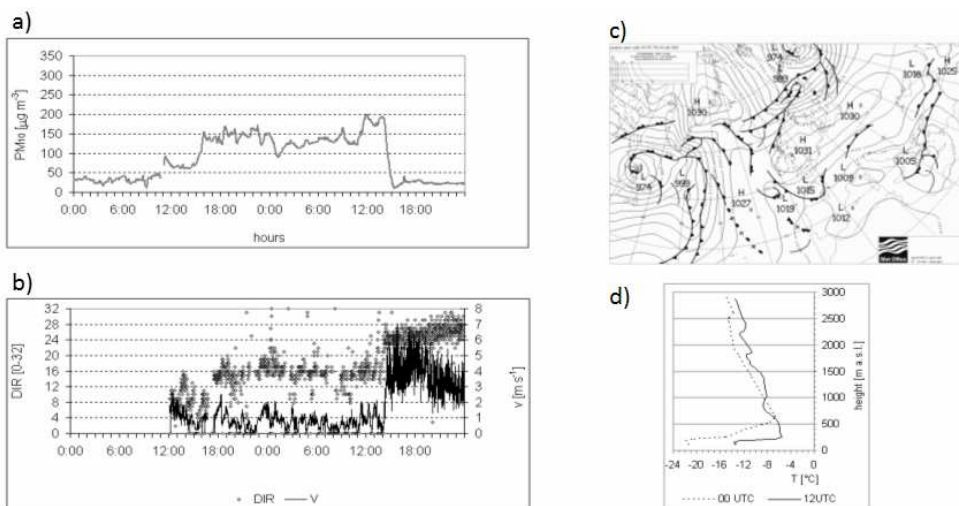
Rys. 3. Zależność pomiędzy stężeniem PM_{10} a prędkością wiatru (a) i temperaturą powietrza (b) w chłodnej porze roku

Fig. 3. Correlation between PM_{10} concentration and wind speed (a) and air temperature (b) during winter period

Wybrane przypadki podwyższonych stężeń PM_{10}

W ciągu roku przekroczenia norm na stacji na Biskupinie we Wrocławiu zdarzają się w około 30-40 dni. Do szczegółowej analizy zostały wybrane sytuacje, charakteryzujące się nie tylko bardzo dużymi stężeniami, ale również charakterystycznym przebiegiem związanym z warunkami meteorologicznymi.

6-7 stycznia 2009

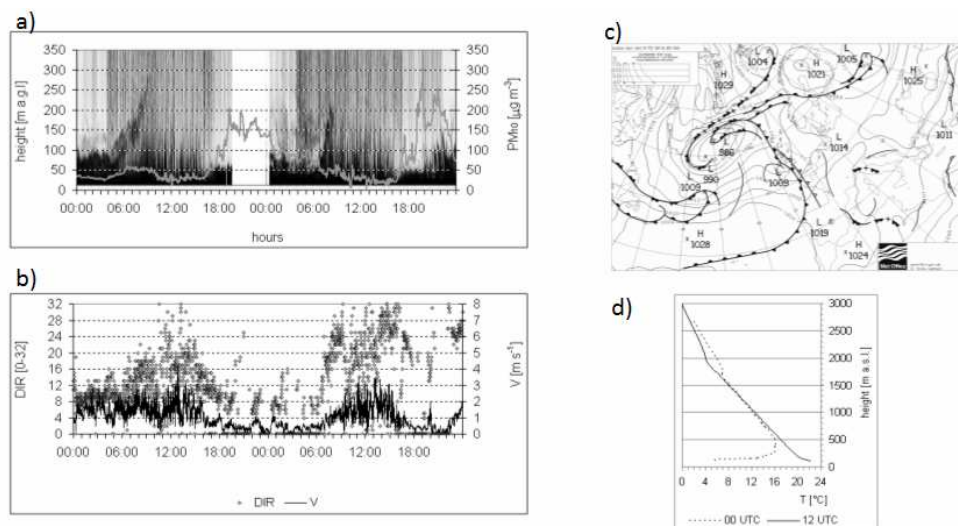


Rys. 4. Charakterystyka epizodu 6-7 stycznia 2009 r.: a) przebieg koncentracji PM_{10} , b) kierunek i prędkość wiatru, c) sytuacja synoptyczna, d) profil pionowy temperatury

Fig. 4. Characteristic of episode 6-7 January 2009 y.: a) course of PM_{10} concentration, b) wind speed and direction c) synoptic situation, d) vertical profile of temperature

Zimowe epizody wysokich stężeń PM₁₀ związane były z sytuacją stabilnego wężu, przynoszącego pogodę mroźną z niewielką prędkością wiatru oraz zalegającą przez całą dobę inwersją temperatury ograniczającą warstwę mieszania. Poprawa jakości powietrza związana była ze zmianą warunków synoptycznych, przejściem frontu atmosferycznego i opadami śniegu, które spowodowały oczyszczenie atmosfery w ciągu kilku minut (rys. 4).

3-4 kwietnia 2009



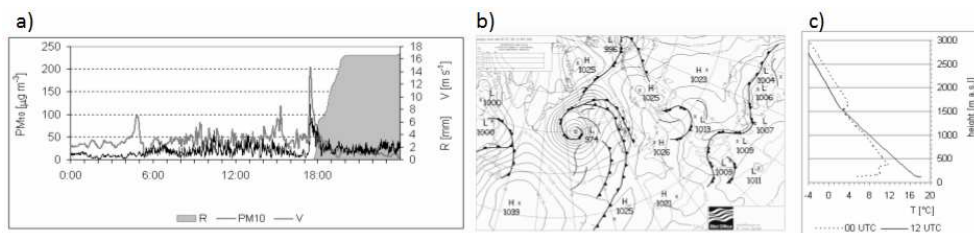
Rys. 5. Charakterystyka epizodu 3-4.04.2009 r.: a) przebieg koncentracji PM₁₀ oraz zapis echa sodarowego, b) kierunek i prędkość wiatru, c) sytuacja synoptyczna, d) profil pionowy temperatury

Fig. 5. Characteristic of episode 3-4.04.2009 y.: a) course of PM₁₀ concentration and facsimile chart echo, b) wind speed and direction c) synoptic situation, d) vertical profile of temperature

Początek kwietnia charakteryzował się wysokimi stężeniami podczas nocy i niskimi w dzień. W nocy 3-4 kwietnia 2009 r. prędkość wiatru nie przekraczała $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, a inwersja rejestrowana przez sodar sięgała do około 50 m n.p.g. Podczas kolejnej nocy, od okresu przełomu wieczornego, koncentracja PM₁₀ początkowo wzrastała. Przejście małego aktywnego frontu spowodowało wzrost prędkości wiatru, który w pierwszym etapie przyczynił się do gwałtownego wzrostu stężenia PM₁₀, a następnie stopniowej dyspersji zanieczyszczeń (rys. 5).

22 kwietnia 2009

Przypadek ten obrazuje wpływ prędkości wiatru po długotrwałym okresie suszy. Silny i porywisty wiatr związany z przejściem frontu atmosferycznego spowodował unoszenie pyłu zdeponowanego na powierzchni ziemi. Opad deszczu bardzo szybko spowodował oczyszczenie atmosfery (rys. 6).



Rys. 6. Charakterystyka epizodu 22.04.2009 r.: a) przebieg koncentracji PM_{10} , prędkość wiatru V , kumulowana suma opadu R , b) sytuacja synoptyczna, c) profil pionowy temperatury

Fig. 6. Characteristic of episode 22.04.2009 y.: a) course of PM_{10} concentration, wind speed and cumulative sum of precipitation R , b) synoptic situation, c) vertical profile of temperature

Podsumowanie

Zastosowanie ciągłego monitoringu pyłu PM_{10} pozwala prześledzić dynamikę zmian koncentracji i określić szczegółowo wpływ parametrów meteorologicznych. Ma to znaczenie zwłaszcza w ocenie oczyszczającej roli prędkości wiatru i opadu atmosferycznego.

Wrocław należy do miast, gdzie często dochodzi do przekroczeń dopuszczalnych stężeń PM_{10} ze względu na znaczący udział lokalnych kotłowni oraz duże natężenie ruchu samochodowego, co w połączeniu z niekorzystnymi warunkami meteorologicznymi prowadzi do kumulacji zanieczyszczeń w powietrzu.

W okresie od VI 2008 do V 2009 r. wystąpiło 35 dni ze stężeniem większym niż $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 14 takich dni - w styczniu 2009 r. Taka sytuacja spowodowana była bardzo niską temperaturą oraz znaczną frekwencją pogody antycyklonalnej z niewielką prędkością wiatru i warstwą mieszania ograniczoną przez inwersje termiczne. W cieplej porze roku wzrost koncentracji PM_{10} był krótkotrwały i zazwyczaj związany był z unoszeniem pyłu z powierzchni ziemi.

Literatura

- [1] Hueglin C., Gerhig R., Bbaltsprenger U., Gysel M., Monn C. i Vonmont H.: Atmos. Environ., 2005, **39**, 637-651.
- [2] Yuan Z., Lau A.K.H., Zhang H., Yu J.Z., Louie P.K.K. i Fung J.C.H.: Atmos. Environ., 2006, **40**, 1803-1815.
- [3] Kowalska M., Zejda J.E., Skrzypek M., Ośródka L., Klejnowski K., Krajny E., Wojtylak M. i Hubicki L.: Polish J. Environ. Stud., 2008, **17**(5), 733-738.
- [4] Marcazzan G.M., Valli G. i Vecchi R.: Sci. Total Environ., 2002, **298**, 65-79.
- [5] Deacon A.R., Derwent R.G., Harrison R.M., Middleton D.R. i Moorcroft S.: Sci. Total Environ., 1997, **203**, 17-36.
- [6] Vecchi R., Marcazzan G. i Valli G.: Atmos. Environ., 2007, **41**, 2136-2144.
- [7] Holst J., Mayer H. i Holst T.: Meteorol. Z., 2008, **17**, 273-282.

INFLUENCE OF METEOROLOGICAL CONDITIONS AND ATMOSPHERIC CIRCULATION ON PM₁₀ MASS CONCENTRATION IN WROCLAW

Department of Climatology and Atmosphere Protection
Institute of Geography and Regional Development, Wrocław University

Abstract: In recent years, airborne particulate matter with diameter less than 10 µm is pollutant of large concern due to its adverse effect on human health. Many studies report association between PM₁₀ concentration and mortality. The EU Directive regulate particulate matter concentrations (Directive 1999/30/EC) and encouraged the Member State to promote research and measurement of particulate matter, as well as prepare strategies to improve air quality. The first step to solve these tasks is understanding the mechanisms of dispersion and accumulation of pollutant. Within Urban Climate Researches of The Department Climatology and Atmosphere Protection Wrocław University (51°07' N, 17°05' E) the continuous monitoring of PM₁₀ mass concentration, meteorological variables and structure of atmospheric boundary layer were conducted. PM₁₀ concentration was measured by TEOM 1400a series. The automatic weather station was used to measure the meteorological variables (air temperature, pressure, wind speed, wind direction, incoming solar radiation). Sodar sounding and vertical profile of temperature obtained from free balloon sounding completed the data. The data were recorded with resolution of 1 min. In this paper temporal variation of PM₁₀ concentration during the period from December 2008 to May 2009 in relation to meteorological conditions are shown. Daily variations of PM₁₀ concentrations were driven particularly by meso-scale conditions and thermodynamic state of the lower part of ABL, which resulted in a few days' episodes. Some episodes of high level of particulate matter were analysed in detail. The winter episodes were characterized by systematic increase in mass concentration due to stagnation condition. The maximum values of daily average PM₁₀ concentration was about 100 µg·m⁻³, but the hourly maximum exceeded 230 µg·m⁻³. The key factor favoured that situations was large high pressure system, with a centre located in eastern Europe, which produced weather of low wind, long-lasting inversion and lack of precipitation. During spring high level of PM₁₀ mass concentration was recorded rather seldom. These short-time situations were caused by strong wind after dry and calm period.

Keywords: PM₁₀, meteorological conditions, atmospheric boundary layer, sodar, Wrocław

Magdalena DZIĘGIELEWSKA¹, Beata MYŚKÓW², Iwona ADAMSKA¹
i Beata CZERNIAWSKA¹

SEZONOWA DYNAMIKA AKTYWNOŚCI NICIENI OWADOBÓJCZYCH *Steinernematidae* I *Heterorhabditidae* W GLEBIE W WYBRANYCH ZIELEŃCACH SZCZECINA

SEASONAL DYNAMICS ACTIVITIES OF ENTOMOPATHOGENIC NEMATODES *Steinernematidae* AND *Heterorhabditidae* IN THE SOIL OF CHOSEN GREEN AREA OF SZCZECIN

Abstrakt: Sezonową dynamikę aktywności nicieni owadobójczych z rodziny *Steinernematidae* i *Heterorhabditidae* badano od kwietnia do października 2008 roku w czterech zieleńcach Szczecina. Analizowano zagęszczenie nicieni w glebie oraz występowanie potencjalnych żywicieli na poszczególnych stanowiskach. Z badanych miejsc wyizolowano cztery gatunki nicieni: *Steinernema feltiae*, *S. affine*, *S. bicornutum* i *Heterorhabditis megidis*. Najpospolitszy okazał się *S. feltiae*, który wystąpił we wszystkich czterech zieleńcach. Największe zagęszczenie nicieni zanotowano jesienią, od 7000 do 50 000 os./m², co może mieć związek ze zwiększoną dostępnością żywicieli w glebie w tym okresie. Stwierdzono wyraźną zależność między występowaniem nicieni *H. megidis* i obecnością słonika żółodziowca w zadrzewieniach z dębem. Największe zagęszczenie (ponad 25 000 os./m²) tego gatunku zaobserwowano jesienią. Wśród owadów, które dominowały w badanych środowiskach były chrząszcze, z wyjątkiem zadrzewień z kasztanowcem białym, gdzie żerował szrotówek kasztanowcowiaczek należący do *Lepidoptera*.

Słowa kluczowe: nicienie owadobójcze, *Steinernematidae*, *Heterorhabditidae*, występowanie, sezonowa dynamika, zieleńce miejskie

Aktywność nicieni owadobójczych (*Steinernematidae*, *Heterorhabditidae*) może być limitowana przez wiele czynników biotycznych i abiotycznych. Jednak warunkiem przetrwania populacji tych pasożytów w glebie jest obecność odpowiedniego żywiciela. W niesprzyjających warunkach otoczenia larwy inwazyjne nicieni owadobójczych wykorzystują zapasy zgromadzone w ciałach tłuszczowych, chroniąc się w ten sposób przed wygłodzeniem.

W zieleńcach miejskich obserwuje się niewielkie zróżnicowanie gatunkowe owadów. Wraz ze wzrostem antropopresji maleje też liczebność fauny glebowej. Zubożenie fauny zakłóca obieg materii w ekosystemach i przyczynia się do wzrostu liczebności fitofagów.

Badania, dotyczące sezonowej aktywności biologicznej nicieni owadobójczych, prowadzono w wybranych zieleńcach Szczecina. Określano zmiany liczebności populacji pasożytniczych nicieni w zależności od terminu prowadzenia obserwacji i korelowano z obecnością żywicieli w środowisku.

Material i metody

Badania terenowe prowadzono od kwietnia do października 2008 roku w trzech wybranych zieleńcach Szczecina, w których stwierdzono masowe występowanie

¹ Katedra Ochrony Roślin, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. J. Słowackiego 17, 71-434 Szczecin, email: entomology@zut.edu.pl

² Katedra Genetyki, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. J. Słowackiego 17, 71-434 Szczecin

fitofagicznych owadów, mających w swoim cyklu życiowym kontakt z glebą. Wybrane stanowiska charakteryzowały się nasadzeniem liniowym, w formie żywopłotu (M3) bądź w formie szpaleru drzew (M5, M6, M8). Szczegółowy opis stanowisk przedstawiono w tabeli 1.

Próbki gleby (ok. 600 cm³) pobierano z terenu w odstępach miesięcznych, z głębokości 20÷30 cm. Nicienie owadobójcze izolowano z gleby metodą „owadów pułapkowych” z wykorzystaniem *Galleria mellonella* [1, 2]. Pojemniki z glebą i owadami (sześć pojemników dla każdej próbki gleby, po trzy owady w każdym pojemniku) inkubowano w temperaturze 22÷24°C przez 4 dni, a następnie sprawdzano śmiertelność owadów. Doświadczenie prowadzono do momentu, gdy w żadnym z pojemników nie stwierdzono porażonych owadów *Galleria*. Martwe owady sekcjonowano w celu oceny liczby dorosłych nicieni znajdujących się wewnątrz ciała żywiciela. Liczbę wszystkich nicieni stwierdzonych w porażonych owadach z pojedynczej próbki gleby sumowano i obliczano zagęszczenie nicieni na 1 m² powierzchni (os./m²). Nicienie wyizolowane z gleby oznaczano do gatunku na podstawie cech morfologicznych i morfometrycznych samców oraz larw inwazyjnych (J₃).

Tabela 1

Opis stanowisk wyznaczonych do badań

Table 1

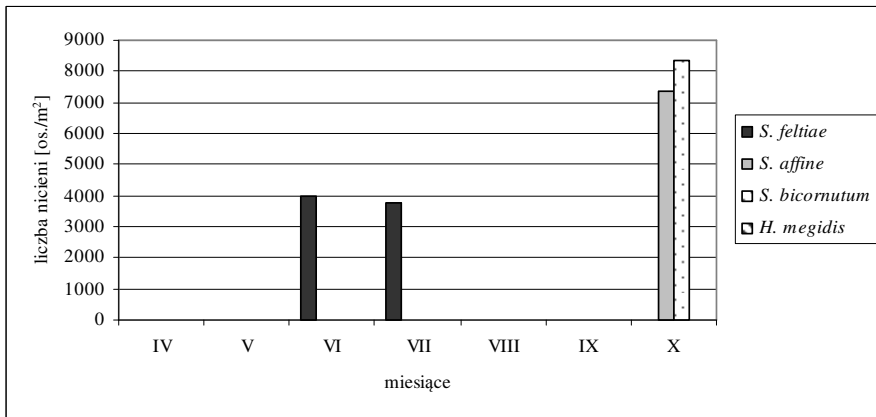
Description of sites for research

Oznakowanie	Miejsce poboru gleby	Odległość stanowiska od ulicy [m]	Rodzaj zieleńca	Dominujący gatunek owada	Miejsce i stadium zimowania owadów
M3	ul. S. Moniuszki, Jasne Błonia, Park Kasprowicza	0,5	żywopłot wzdłuż ulicy z ligustrem pospolitym <i>Ligustrum vulgare</i>	opuchlak lilakowiec <i>Otiorrhynchus rotundatus</i> , <i>Coleoptera</i>	larwy i imago w glebie
M5	Park Kownasa 1 (lewa strona)	50	aleja z dębem bezszypułkowym <i>Quercus sessilis</i> i dębem szypułkowym <i>Quercus robur</i>	słonik żółdziowiec <i>Curculio glandium</i> , <i>Coleoptera</i>	larwy i imago w glebie
M6	Park Kownasa 2 (prawa strona)	50	aleja z dębem bezszypułkowym <i>Quercus sessilis</i> i dębem szypułkowym <i>Quercus robur</i>	słonik żółdziowiec <i>Curculio glandium</i> , <i>Coleoptera</i>	larwy i imago w glebie
M8	Wojska Polskiego torowisko	0,5	ciąg komunikacyjny z wydzielonym pasem zieleni z kasztanowcem białym <i>Aesculus hippocastanum</i>	szrotówek kasztanowcowiaczek <i>Cameraria ohridella</i> , <i>Lepidoptera</i>	poczwaraki w opadłych liściach lub w glebie

Wyniki i ich omówienie

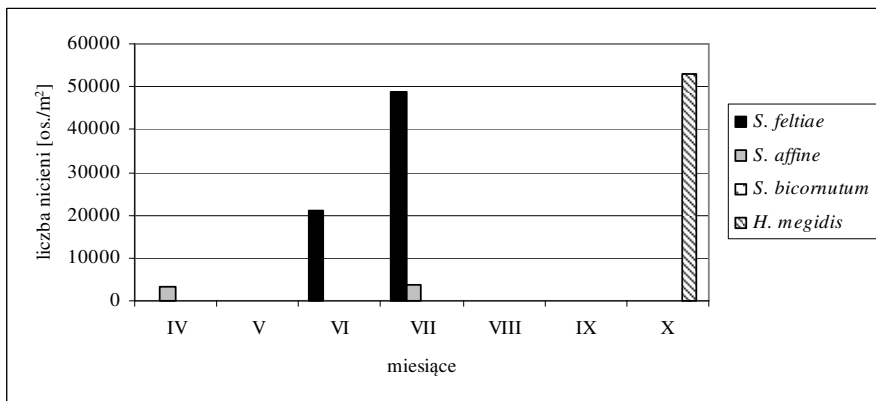
Na podstawie badań przeprowadzonych w czterech wybranych zieleńcach miejskich wyizolowano z gleby cztery gatunki nicieni: *Steinernema feltiae*, *S. affine*, *S. bicornutum*

i *Heterorhabditis megidis*. Największą różnorodność gatunkową odnotowano w zieleńcu z ligustrzem pospolitym (M3), gdzie intensywnie żerowały opuchlaki *Otiorrhynchus rotundatus* oraz w zadrzewieniach z dębami, gdzie wystąpił słonik żołędziowiec *Curculio glandium* (M5, M6), (tab. 1, rys. rys. 1-3). Na wymienionych stanowiskach stwierdzono obecność 3 z 4 zidentyfikowanych gatunków nicieni (rys. rys. 1-3). Najuboższym stanowiskiem pod względem różnorodności gatunkowej nicieni był wąski szpaler drzew z kasztanowcem białym, oddzielający od siebie ciągi komunikacji miejskiej o wysokim stopniu natężeniu ruchu ulicznego (rys. 4). W miejscu tym stwierdzono obecność wyłącznie *S. feltiae*.



Rys. 1. Zagęszczenie nicieni owadobójczych (*Steinernematidae*, *Heterorhabditidae*) w glebie na stanowisku M3 od kwietnia do października 2008 r.

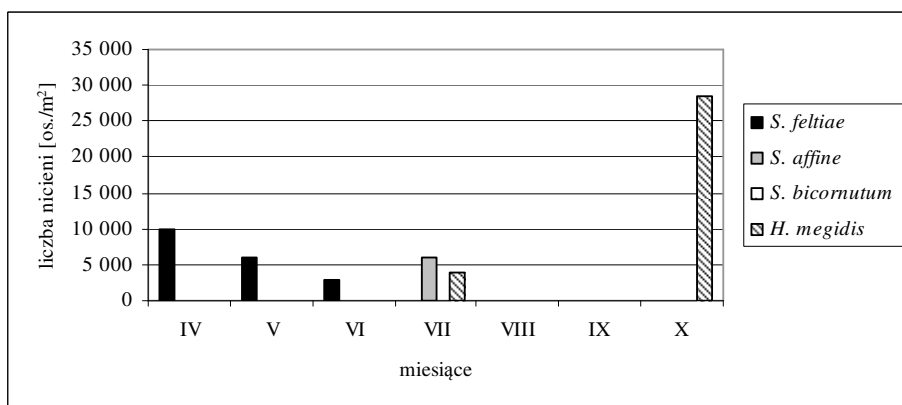
Fig. 1. Density of entomopathogenic nematodes (*Steinernematidae*, *Heterorhabditidae*) in the soil of M3 site from April to October 2008



Rys. 2. Zagęszczenie nicieni owadobójczych (*Steinernematidae*, *Heterorhabditidae*) w glebie na stanowisku M5 od kwietnia do października 2008 r.

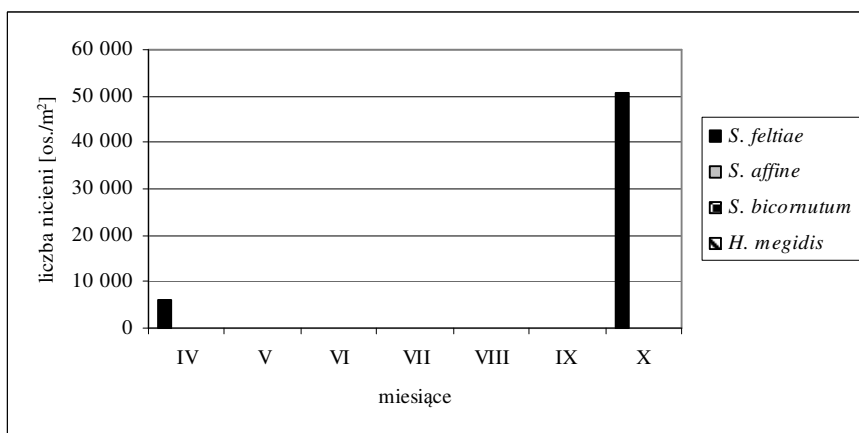
Fig. 2. Density of entomopathogenic nematodes (*Steinernematidae*, *Heterorhabditidae*) in the soil of M5 site from April to October 2008

Zaobserwowano, że zagęszczenie nicieni w glebie zmieniało się w zależności od terminu oraz miejsca pobierania gleby i nie miało charakteru ciągłego. Największe zagęszczenie tych pasożytów, na wszystkich stanowiskach, odnotowano w październiku - od 7000 os./m² (rys. 1) do 50 000 os./m² (rys. 2), (rys. rys. 1-4). Natomiast średnie zagęszczenie nicieni w glebie w poszczególnych miejscach było zróżnicowane i wynosiło od 6000 os./m² w zieleńcu z ligustrem (stanowisko M3) i ok. 9000 os./m² w alei z dębami (stanowisko M6) do ok. 25 000 os./m² w zadrzewieniach z kasztanowcem białym (stanowisko M8) i dębami (stanowisko M5).



Rys. 3. Zagęszczenie nicieni owadobójczych (*Steinernematidae*, *Heterorhabditidae*) w glebie na stanowisku M6 od kwietnia do października 2008 r.

Fig. 3. Density of entomopathogenic nematodes (*Steinernematidae*, *Heterorhabditidae*) in the soil of M6 site from April to October 2008



Rys. 4. Zagęszczenie nicieni owadobójczych (*Steinernematidae*, *Heterorhabditidae*) w glebie na stanowisku M8 od kwietnia do października 2008 r.

Fig. 4. Density of entomopathogenic nematodes (*Steinernematidae*, *Heterorhabditidae*) in the soil of M8 site from April to October 2008

Z przeprowadzonych obserwacji wynika, że występowanie nicieni z rodziny *Heterorhabditidae* - *Heterorhabditis megidis* było ściśle związane ze środowiskiem żerowania chrząszczy *Curculio glandium*, których imago oraz larwy zimują w glebie (stanowisko M5 i M6), (rys. rys. 2 i 3). Duże zagęszczenie i dominację tego gatunku odnotowano jesienią, w okresie zwiększonego kontaktu larw słonika z podłożem, gdy uszkodzone żołędzie przedwcześnie opadały z drzew na ziemię.

Pospolicie występującym gatunkiem na wszystkich stanowiskach był *Steinernema feltiae*, najczęściej stwierdzany w zieleńcach w okresie wiosenno-letniej aktywności owadów (rys. rys. 1-3). Z obserwacji wynika, że gatunek ten ma szeroki krąg żywicieli i nie jest ściśle związany z określonym środowiskiem. Jednak na stanowisku z kasztanowcem białym (M8) był jedynym gatunkiem, który występował ze szrotówkiem kasztanowcowiaczkiem (rys. 4). Stwierdzono go w kwietniu i z dużym zagęszczeniem (50 000 os./m²) w październiku, w okresie zwiększonego zagęszczenia poczwarek szrotówka w glebie (rys. 4)

Nicień *Steinernema affine* wyizolowano z większości badanych stanowisk, jednak ich zagęszczenie w glebie utrzymywało się na niskim poziomie nieprzekraczającym 8 tys. osobników na m². Gatunek ten często współwystępował z innymi nicieniami: *S. bicornutum* (rys. 1), *S. feltiae* (rys. 2) i *H. megidis* (rys. 3).

Najrzadziej stwierdzanym gatunkiem był *S. bicornutum*, który w październiku wystąpił jednorazowo na stanowisku z ligustrem, gdzie dominowały chrząszcze z rodziny ryjkowcowate - *Otiorrhynchus rotundatus*.

Cykl życiowy pasożytniczych nicieni z rodzin *Steinernematidae* i *Heterorhabditidae* jest ściśle związany z rozwojem żywiciela. Często epizoocje nicieni są odpowiedzią na duże zagęszczenie żywicieli w środowisku [3]. Na zdolności infekcyjne oraz skuteczność nicieni w ograniczaniu populacji owadów wpływa szereg czynników biotycznych i abiotycznych [4-7]. Nicienie często natrafiają w glebie na naturalny opór środowiska, ograniczając ich aktywność.

Wnioski

1. Sezonowa aktywność nicieni owadobójczych (*Steinernematidae*, *Heterorhabditidae*) w glebie nie miała charakteru ciągłego, ale zmieniała się w zależności od terminu oraz miejsca pobierania gleby, a także od dostępności pokarmu. Największe zagęszczenie tych pasożytów, na wszystkich badanych stanowiskach, odnotowano w październiku, gdzie stwierdzono od 7000 do 50 000 os./m², w okresie gdy wiele gatunków owadów schodzi do gleby na zimowanie.
2. Zieleńce miejskie charakteryzują się bogatym składem gatunkowym nicieni owadobójczych. Największą różnorodność gatunkową tych nicieni (trzy gatunki z czterech stwierdzonych) odnotowano w zieleńcu z ligustrem pospolitym, gdzie intensywnie żerowały opuchlaki *Otiorrhynchus rotundatus* (*Coleoptera*), oraz w zadrzewieniach z dębami ze słonikiem żołędziowcem *Curculio glandium* (*Coleoptera*). Najuboższym stanowiskiem pod względem różnorodności gatunkowej, gdzie stwierdzono jedynie *S. feltiae*, był wąski szpaler drzew z kasztanowcem białym, oddzielający od siebie ciągi komunikacji miejskiej o wysokim stopniu natężenia ruchu ulicznego.

3. Wydaje się, że wysokie zagęszczenie nicieni *Heterorhabditis megidis* w zadrzewieniach z dębem szypułkowym i bezszypułkowym było ściśle związane z obecnością w środowisku chrząszczy *Curculio glandium*, których imago i larwy zimują w glebie. Duże zagęszczenie nicieni *H. megidis* odnotowano jesienią, gdy uszkodzone żołędzie, opadając z drzew na ziemię, umożliwiały kontakt pasożytniczych nicieni z larwami chrząszczy.
4. Z przeprowadzonych obserwacji wynika, że *Steinernema feltiae* jest gatunkiem najlepiej przystosowanym do zróżnicowanych warunków środowiskowych i ma szeroki krąg żywicieli.

Podziękowania

Praca finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2009-2011 w ramach Umowy nr 0791/B/P01/2009/36.

Literatura

- [1] Bedding R.A. i Akhurst R.: *A simple technique for the detection of insect parasitic rhabditid nematodes in soil*. Nematologica, 1975, **21**, 109-110.
- [2] Mráček Z.: *The use of Galleria traps for obtaining nematode parasites of insects in Czechoslovakia (Lepidoptera: Nematoda, Steinernematidae)*. Acta Entomol. Bohem., 1980, **77**, 378-382.
- [3] Combes C.: *Ekologia i ewolucja pasożytnictwa. Długotrwałe wzajemne oddziaływania*. WN PWN, Warszawa 1999, 390-392.
- [4] Kondo E. i Ishibashi N.: *Effects of soil moisture on the survival and infectivity of the entomogenous nematode, Steinernema feltiae (DD-136)*. Proc. Associat. for Plant Protect. Kyushu, 1985, **31**, 186-190.
- [5] Kaya H.K.: *Soil Ecology*. [W:] Entomopathogenic Nematodes in Biological Control, red. R. Gaugler, K.H. Kaya, 1990, 93-115.
- [6] Bednarek A.: *Ekologiczne uwarunkowania aktywności biologicznej nicieni entomofilnych w środowisku glebowym agrocenoz*. Rozpr. Nauk. Monogr., SGGW-AR, Warszawa 1990, 31-70.
- [7] Jaworska M.: *Wpływ niektórych czynników abiotycznych na patogeniczność nicieni owadobójczych umieszczonych na powierzchni gleby łącznie z żywicielem*. Zesz. Nauk. AR, 1992, **267**(20), 113-129.

SEASONAL DYNAMICS ACTIVITIES OF ENTOMOPATHOGENIC NEMATODES *Steinernematidae* AND *Heterorhabditidae* IN THE SOIL OF CHOSEN GREEN AREA OF SZCZECIN

Faculty of Environmental Management and Agriculture, West Pomeranian University of Technology in Szczecin

Abstract: The seasonal dynamics of entomopathogenic nematodes (EPNs) of *Steinernematidae* and *Heterorhabditidae* were studied from April to December 2008 in four green areas of Szczecin. The abundance of suitable hosts and entomopathogenic nematodes were investigated. A total of four EPN species were found from all sites: *Steinernema feltiae*, *S. affine*, *S. bicornutum* and *Heterorhabditis megidis*. The most common of them was *S. feltiae*, which was found in all habitats. The highest abundance of EPN in all green areas was reported in autumn from 7000 ind./m² to 50,000 ind./m² which can correlate with the abundance of suitable host in the soil. Significantly positive correlation between occurrence of *H. megidis* nematodes and *Curculio glandium* host in oak wood was observed. The highest abundance of this species (approximately 25,000 ind./m²) was reported in autumn. The dominant hosts, in three habitats (oak wood and green area with *Ligustrum vulgare*), belonged to *Coleoptera* except green area with *Cameraria ohridella* belonged to *Lepidoptera*.

Keywords: entomopathogenic nematodes, *Steinernematidae*, *Heterorhabditidae*, occurrence, seasonal dynamics, town greens

Krzysztof FRĄCZEK¹, Dariusz ROPEK² i Agnieszka ORTMAN²

WYSTĘPOWANIE POTENCJALNYCH WEKTORÓW ZANIECZYSZCZEŃ MIKROBIOLOGICZNYCH NA SKŁADOWISKU ODPADÓW KOMUNALNYCH W OŚWIĘCIMIU

OCCURRENCE OF POTENTIAL VECTORS OF MICROBIOLOGICAL CONTAMINATION AT THE MUNICIPAL LANDFILL SITE IN OŚWIĘCIM

Abstrakt: Składowiska odpadów komunalnych stanowią ważne źródło zanieczyszczeń mikrobiologicznych, które mogą się rozprzestrzeniać m.in. w postaci bioaerozolu oraz wraz z odciekami. Do rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń mikrobiologicznych mogą się również przyczynić zwierzęta, które są przywabiane na składowiska przez odpadki organiczne. Celem przeprowadzonych badań było zbadanie występowania zwierząt, które mogą się przyczynić do rozprzestrzeniania zanieczyszczeń mikrobiologicznych na składowisku odpadów komunalnych. Na terenie składowiska stwierdzono liczne występowanie muchówek z rodziny *Muscidae* oraz ptaków. Na powierzchni ciała muchówek stwierdzono m.in. obecność bakterii wskaźnikowej *Enterobacter cloacae*.

Słowa kluczowe: składowiska odpadów komunalnych, zanieczyszczenia mikrobiologiczne, wektory chorób

Najczęstszą metodą unieszkodliwiania odpadów komunalnych zarówno w Polsce, jak i na świecie jest ich składowanie. Składowiska poprzez różnorodne odpady stają się obiektami, które oddziałują na wszystkie sfery środowiska. Wpływają negatywnie na wody gruntowe i powierzchniowe, zanieczyszczają atmosferę oraz szatę roślinną, a także oddziałują na estetykę środowiska. Ważnym aspektem jest to, że stanowią zagrożenie sanitarno-epidemiologiczne ze względu na duży udział substancji organicznych, które sprzyjają rozwojowi mikroorganizmów chorobotwórczych [1]. W wyniku prowadzonych prac eksploatacyjnych mogą przedostawać się do powietrza mikroorganizmy wraz z pyłem, dlatego też składowiska są zaliczane do źródeł zanieczyszczeń mikrobiologicznych powietrza. Obecność mikroorganizmów stwarza zagrożenie zarówno dla zdrowia ludzi, jak i zwierząt oraz roślin. Duży wpływ na intensywność oraz ekstensywność infekcji wywierają wektory zwierzęce, takie jak ptaki, drobne kręgowce (np. gryzonie) oraz bezkręgowce (np. owady), które uczestniczą wielokrotnie biernie w rozprzestrzenianiu czynników patogennych [2]. Dlatego też celem tej pracy było zbadanie występowania na składowisku odpadów komunalnych w Oświęcimiu owadów, także ptaków, które mogą się przyczynić do rozprzestrzeniania się mikroorganizmów w środowisku.

Materiał i metody

Badania zostały przeprowadzone na terenie Składowiska Odpadów Komunalnych sp. z o.o. w Oświęcimiu. Gromadzone są tu odpady o charakterze gospodarczo-bytowym,

¹ Katedra Mikrobiologii, Uniwersytet Rolniczy, al. A. Mickiewicza 24/28, 30-058 Kraków, email: rfracze@cyf-kr.edu.pl

² Katedra Ochrony Środowiska Rolniczego, Uniwersytet Rolniczy, al. A. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków, tel. 12 662 44 02, email: rropek@cyf-kr.edu.pl

które pochodzą z obszarów zabudowy mieszkaniowej i obiektów infrastruktury jej towarzyszących, a także odpady wielkogabarytowe.

Na terenie składowiska zostało wyznaczonych 5 stanowisk, na których w okresie od wiosny do jesieni 2009 r. poprowadzono badania: I - teren zrehabilitowany, II - teren przeznaczony do rozbudowy, III - teren eksploatowany, IV - na granicy składowiska, V - obok drogi wjazdowej.

Do odłowu owadów latających wykorzystano żółte tablice lepowe, które wywieszano raz w miesiącu na każdym stanowisku. Za pomocą siatki entomologicznej odłowiono owady z terenu eksploatowanego (sektor czynny składowiska). Następnie przewieziono je do laboratorium i wykonano roztwory z soli fizjologicznej. W każdej próbówce z 10 cm³ jałowej soli fizjologicznej umieszczono po 1 sztuce muchy domowej (*Musca domestica*) z rodziny muchowate (*Muscidae*) lub muchówkę z rodziny zadrowate (*Phoridae*). Każdą próbkę wytrząsano w wytrząsarce po ok. 20 min. Następnie wykonano posiewy na podłożach stałych: Mannitol Salt Agar (MSA, bioMérieux) - dla grzybów, Endo - dla bakterii grupy coli ogólnej, Tryptic Soy Agar (TSA, Difco) - dla bakterii mezofilnych i psychrofilnych. Szczepy bakterii i grzybów wyizolowane z powierzchni ciała owadów oznaczono i przypisano do rodzajów i gatunków.

Identyfikację wyizolowanych szczepów bakterii przeprowadzono na podstawie analizy morfologiczno-makroskopowej kolonii wyrosłych na podłożu agarowym oraz mikroskopową komórek barwionych metodą Grama. Następnie badane szczepy bakterii różnicowano na podstawie ich własności metabolicznych za pomocą testów biochemicznych, korzystając z klucza diagnostycznego Bergey's Manual of Determinative Bacteriology [3]. Identyfikacja grzybów dokonywana była na podstawie analizy makro- i mikroskopowych cech kolonii prowadzonej, korzystając z dostępnych kluczy taksonomicznych.

Przeprowadzony został także monitoring ornitofauny. Monitoring ten przeprowadzono 3 razy o różnych porach dnia, tj. rano, w południe i popołudniu w lipcu, sierpniu i we wrześniu 2009 r.

Wyniki

Na Składowisku Odpadów Komunalnych w Oświęcimiu zaobserwowano występowanie następujących gatunków ptaków: rybitwa rzeczna (*Sterna hirundo*), kruk (*Corvus corax*), gawron (*Corvus frugilegus*), mewa pospolita (*Larus canus*) oraz sroka zwyczajna (*Pica pica*) (tab. 1). Podczas obserwacji zdecydowanie najczęściej występowała rybitwa rzeczna (*Sterna hirundo*). Najrzadziej teren składowiska odwiedzały takie gatunki, jak kruk (*Corvus corax*) oraz sroka zwyczajna (*Pica pica*).

W tabeli 2 przedstawiono liczebność owadów odłowionych na tablicach lepowych na 5 stanowiskach, które wyznaczono na składowisku. Najwięcej stawonogów występowało na stanowisku znajdującym się na terenie eksploatowanym oraz stanowisku po stronie południowej składowiska, które znajdowało się blisko terenu eksploatowanego. Nieznacznie mniej okazów odławiało się na stanowiskach na terenie zrehabilitowanym oraz na terenie przeznaczonym do rozbudowy. Najwięcej owadów zanotowano w maju oraz czerwcu. Najmniej owadów odnotowano we wrześniu oraz w październiku ze względu na zmiany warunków pogodowych (spadek średniej temperatury dobowej). Za pomocą żółtych tablic lepowych odłowiono m.in. muchówki z rodzin zadrowate (*Phoridae*),

muchowate (*Muscidae*) i nasionnicowate (*Trypetidae*). Najczęściej odławiano muchówki z rodziny muchowate.

Tabela 1
Gatunki ptaków występujące na Składowisku Odpadów Komunalnych w Oświęcimiu

Birds species at the landfill site in Oświęcim

Table 1

Gatunki ptaków	Liczba zaobserwowanych ptaków w różnych porach dnia								
	lipiec 2009			sierpień 2009			wrzesień 2009		
	8-9	13-14	17-18	8-9	13-14	17-18	8-9	13-14	17-18
<i>Sterna hirundo</i>	118	73	45	131	90	72	98	64	53
<i>Corvus corax</i>	1	-	-	2	-	1	2	-	-
<i>Corvus frugilegus</i>	56	16	5	62	7	16	32	3	6
<i>Larus canus</i>	2	5	8	8	7	12	4	6	7
<i>Pica pica</i>	6	11	5	7	9	3	-	2	-

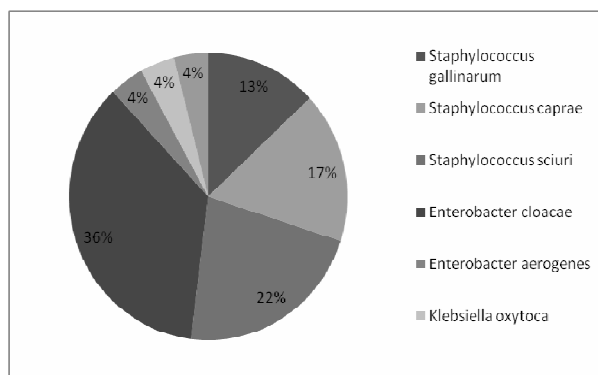
Tabela 2

Liczba owadów odłowionych za pomocą żółtych tablic lepowych na składowisku

Table 2

Number of insects caught with sticky yellow traps on municipal landfill site

Stanowisko	Takson	Termin odłowu - 2009 r.						Razem
		V	VI	VII	VIII	IX	X	
I - teren zrehabilitowany	<i>Dipetra</i>	54	174	68	62	37	22	417
	<i>Muscidae</i>	34	159	47	29	17	17	303
II - teren przeznaczony do rozbudowy	<i>Dipetra</i>	97	148	50	73	31	12	411
	<i>Muscidae</i>	67	148	39	21	20	12	307
III - teren eksploatowany	<i>Dipetra</i>	46	77	100	116	54	37	430
	<i>Muscidae</i>	31	77	61	46	19	21	255
IV - na granicy składowiska	<i>Dipetra</i>	296	112	40	37	19	29	533
	<i>Muscidae</i>	216	96	26	11	13	20	382
V - obok drogi wjazdowej	<i>Dipetra</i>	62	58	58	20	33	15	246
	<i>Muscidae</i>	42	47	58	15	25	15	202



Rys. 1. Procentowy udział bakterii wyizolowanych z much odłowionych na składowisku

Fig. 1. Percentage of bacteria isolated from flies trapped on municipal landfill site

Przeprowadzono także izolacje mikroorganizmów z ciała owadów odłowionych na terenie czynnego sektora składowiska. Ogółem wyizolowano 7 gatunków bakterii. Owady pochodzące z rodziny zadrowate (*Phoridae*) oraz muchowate (*Muscidae*) najczęściej przenosiły bakterie *Enterobacter cloacae* oraz *Staphylococcus sciuri*. Wyizolowano także z powierzchni ich ciała *Staphylococcus caprae*, *Staphylococcus gallinarum*, a także *Proteus vulgaris*, *Klebsiella oxytoca* i *Enterobacter aerogenes*, których udział wynosił tylko kilka procent (rys. 1).

Wyizolowano również z powierzchni ciała dorosłych osobników muchówek (*Diptera*) różne rodzaje grzybów mikroskopowych - *Micromycetes*. Dominowały głównie szczepy z następujących rodzajów: *Penicillium* sp., *Aspergillus* sp. oraz *Mucor* sp.

Dyskusja

Składowiska odpadów są ważnymi źródłami zdobywania pokarmu przez ptaki, dlatego też wiele ptaków gromadzi się na nich. Ich rozmieszczenie może jednak zależeć od kilku czynników, jak: charakter składowiska, warunki pogodowe, region kraju, a także interakcje międzygatunkowe. Na składowiskach miejskich jest gromadzone sześć razy więcej odpadków organicznych niż na wiejskich. Ze względu na większą ilość pokarmu w takich miejscach pojawia się wiele ptaków, zwłaszcza z rodziny krukowatych [4].

Przeprowadzony monitoring ornitofauny na Składowisku Odpadów Komunalnych w Oświęcimiu - składowisko miejskie - wykazał występowanie 5 gatunków ptaków. Do nich należały: rybitwa rzeczna (*Sterna hirundo*), kruk (*Corvus corax*), gawron (*Corvus frugilegus*), mewa pospolita (*Larus canus*) oraz sroka zwyczajna (*Pica pica*). Najliczniejsze występowanie tych gatunków stwierdzono w godzinach rannych, natomiast rzadziej pojawiały się one w godzinach popołudniowych. Według badań opisanych przez Michalczyka [4], na składowiskach stwierdzono występowanie 25 gatunków ptaków. Najczęściej występowały takie gatunki, jak: gawron, kawka, mazurek, kruk, trznadel, bogatka, sroka, myszołów oraz sójka. Natomiast w badaniach przeprowadzonych na składowisku w Oświęcimiu stwierdzono najliczniejsze występowanie rybitwy rzecznej oraz gawronów. W badaniach przeprowadzonych na składowiskach w północnym Ohio najczęściej występującymi gatunkami były: mewa delawarska (*Larus delawarensis*), mewa srebrzysta (*Larus argentatus*), szpak zwyczajny (*Sturnus vulgaris*) oraz sępik różowogłowy (*Cathartes aura*). Stwierdzono występowanie 42 gatunków ptaków [5].

Z muchówek odłowionych na Składowisku Odpadów Komunalnych w Oświęcimiu z sektora czynnego wyizolowano 7 gatunków bakterii. Spośród wyizolowanych bakterii szczególną uwagę należy zwrócić na *Enterobacter cloacae*. Obecność tej bakterii świadczy o występowaniu zanieczyszczeń kałowych na terenie składowiska odpadów komunalnych. W badaniach przeprowadzonych w Nigerii zdołano wyizolować z osobników muchy domowej (odławiano ją w różnych miejscach) takie gatunki, jak: *Salmonella* oraz *Shigella*. Największą liczbę wyizolowano z much występujących na śmietniku [6].

Z powierzchni ciała muchówek izolowano najczęściej grzyby z rodzaju *Penicillium* sp., *Aspergillus* sp. oraz *Mucor* sp., co jest zgodne z badaniami opisanymi przez Banjo i współprac. [7], w których wykryto gatunki grzybów należących do wymienionych rodzajów: *Penicillium oxalicum* oraz *Aspergillus tamari*. W porównaniu do badań przeprowadzonych w tej pracy, wyizolowano je z larw muchy domowej (*Musca domestica*) [7]. W innych badaniach [8] z ciała dorosłych osobników muchy domowej, które

odławiano na terenie składowiska odpadów, wyizolowano m.in. takie gatunki grzybów, jak: *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*, *Penicillium corylophilum*, *Penicillium fellutanum*, *Cladosporium cladosporoides*, *Fusarium* sp., *Alternaria alternata*, *Curvularia brachyspora*, *Mycelia sterilia*.

Podsumowanie

1. Najwięcej muchówek z rodziny muchowate (*Muscidae*) odłowiono wiosną, a najmniej jesienią.
2. Muchówki z rodziny zadrowate (*Phoridae*) oraz muchowate (*Muscidae*) najczęściej przynosiły na obszarze składowiska odpadów komunalnych w Oświęcimiu takie gatunki bakterii, jak: *Enterobacter cloacae*, *Staphylococcus sciuri*, *Staphylococcus caprae* i *Staphylococcus gallinarum* oraz grzyby z rodzaju *Penicillium* sp., *Aspergillus* sp., *Mucor* sp.
3. Dominującymi gatunkami ptaków, które mogą się przyczynić do rozprzestrzeniania mikroorganizmów w środowisku naturalnym badanego składowiska, są: rybitwa rzeczna (*Sterna hirundo*) i gawron (*Corvus frugilegus*).

Podziękowania

Badania zostały sfinansowane ze środków na badania statutowe Wydziału Rolniczo-Ekonomicznego Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie, numer DS. 3109/KOŚR na rok 2009.

Literatura

- [1] Pyłka-Gutowska E.: Ekologia z ochroną środowiska przewodnik. Wydawnictwo Oświata, Warszawa 1996.
- [2] Kaźmierczuk M. i Kalisz L.: *Ocena warunków aerosanitarnych na terenie wysypisk odpadów komunalnych*. Ochr. Środow. i Zasob. Natur., 2001, (21/22), 25-34.
- [3] Bergey's Manual of Determinative Bacteriology. The Williams and Wilkins Company, Baltimore 1989.
- [4] Michalczyk J.: *Zimowanie ptaków na składowiskach w południowo-wschodniej Polsce*. Notat. Ornitolog., 2008, 49(3), 175-183.
- [5] Belant J.L., Seamans T.W., Gabrey S.W. i Dolber R.A.: *Abundance of gulls and other birds at landfills in northern Ohio*. Wildlife Damage Management, Internet Center for USDA National Wildlife Research Center - Staff Publications, 1995, 30-40.
- [6] Ugbo O.C., Nwachukwu N.C. i Ogbuagu U.N.: *Isolation of Salmonella and Shigella species from house flies (Musca domestica L.) in Uturu, Nigeria*. Afr. J. Biotechnol., 2006, 5(11), 1090-1091.
- [7] Banjo A.D., Lawal O.A. i Adediji O.O.: *Bacteria and fungi isolated from housefly (Musca domestica) larvae*. Afr. J. Biotechnol., 2005, 4(8), 780-784.
- [8] Senna Nunes Sales M., Costa G.L., Elias V.R. i Bittencourt P.: *Isolation of fungi in Musca domestica Linnaeus, 1758 (Diptera: Muscidae) captured at two natural breeding grounds in the municipality of Seropedica, Rio de Janeiro, Brazil*. Mem. Inst. Oswaldo Cruz, 2002, 95, 1107-1110.

OCCURRENCE OF POTENTIAL VECTORS OF MICROBIOLOGICAL CONTAMINATION AT THE MUNICIPAL LANDFILL SITE IN OŚWIĘCIM

¹Department of Microbiology, University of Agriculture, Krakow

²Department of Agricultural Environment Protection, University of Agriculture, Krakow

Abstract: Municipal landfill sites are an important source of microbiological contamination, which may be spread as bioaerosol and with leachate. Important ways of microbial spreading are animals, which are attracted to landfill

sites by organic matter deposited there. The aim of present studies was to investigate the occurrence of animals, potential vectors of microbes at municipal landfill sites. Birds and flies from the family *Muscidae* were the main potential vectors of diseases in municipal landfill sites environment. Indicator bacteria *Enterobacter cloacae* were isolated from flies caught at the landfill site.

Keywords: municipal landfill sites, microbiological contamination, vectors of diseases

Stanisław GAJDA¹, Anna MEDERSKA¹ i Tadeusz MEDERSKI¹

WPŁYW WZROSTU LEPKOŚCI ŚRODOWISKA REAKCYJNEGO NA KINETYKĘ PROCESU POWSTAWANIA POLIMERU LINIOWEGO W POLIMERYZACJI ŻYJĄCEJ

EFFECT OF VISCOSITY CHANGES OF REACTION MIXTURE ON THE KINETICS OF FORMATION OF LINEAR LIVING POLYMER

Abstrakt: Niniejsza praca prezentuje wpływ wzrostu lepkości mieszaniny reakcyjnej na kinetykę tworzenia polimeru liniowego w procesie polimeryzacji żyjącej 2-fenylo-2-oksazoliny. Efekt wzrostu lepkości mieszaniny reakcyjnej wskutek procesu polimeryzacji uwzględniono w obliczeniach numerycznych. W pracy przedstawiono metodę rozwiązywania układu równań bilansu masy procesu polimeryzacji żyjącej 2-fenylo-2-oksazoliny, pozwalającą na wyznaczenie parametrów kinetycznych procesu polimeryzacji. Możliwość wyznaczenia parametrów kinetycznych reakcji polimeryzacji osiągnięto przez wprowadzenie tzw. cząstkowej stałej szybkości reakcji. Wprowadzenie cząstkowej stałej szybkości reakcji pozwoliło na znaczne uproszczenie wyrażeń matematycznych opisujących proces polimeryzacji oraz dało możliwość powiązania parametrów kinetycznych ze średnią masą molową mieszaniny, a przez to z lepkością układu reakcyjnego. Przedstawiona metoda pozwala analizować proces polimeryzacji żyjącej polimerów liniowych, nie tylko gdy zmienia się lepkość mieszaniny reakcyjnej, ale również gdy lepkość jest stała lub gdy parametry kinetyczne nie zależą od lepkości, a zależą od mas molekularnych poszczególnych reagentów.

Słowa kluczowe: kinetyka polimeryzacji, stała szybkości reakcji, polimer liniowy, lepkość, polimeryzacja żyjąca

Proces polimeryzacji żyjącej charakteryzuje się brakiem etapu terminacji i dużo szybciej przebiegającym etapem inicjacji od etapu wzrostu łańcucha, co w efekcie powoduje praktycznie jednoczesne uaktywnienie części monomerów, zanim rozpocznie się proces propagacji, a sam proces propagacji biegnie aż do czasu wyczerpania się monomerów w mieszaninie reakcyjnej. W związku z powyższym, szybkość całego procesu polimeryzacji żyjącej w zasadzie opiera się na szybkości przebiegu etapu propagacji. Bilans masy opisujący etap wzrostu łańcucha polimeryzacji żyjącej bazuje na równaniach kinetycznych, w których aktualnie przyjmuje się zgodnie z zasadą Flory'ego stałą wartość parametrów kinetycznych ($k_p = \text{const}$) dla wszystkich reakcji wzrostu łańcucha [1-3]. Dla procesu periodycznego prowadzonego w reaktorze zbiornikowym okresowym z idealnym wymieszaniem bilans masy składnika A (monomeru) przyjmuje postać:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_p[A][B] \quad (1)$$

gdzie [B] jest równe stężeniu aktywnych molekuł, a [A] stężeniu nieaktywnych monomerów.

Podejście takie jest uzasadnione w przypadkach, kiedy parametr kinetyczny k_p jest stały w czasie przebiegu całego procesu polimeryzacji. Jednak w niektórych przypadkach może dochodzić do zmiany parametrów kinetycznych na przykład w wyniku zmiany lepkości środowiska reakcyjnego, co może mieć znaczący wpływ na szybkość procesu

¹ Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, Uniwersytet Opolski, ul. R. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole, tel./fax 77 401 67 20, email: tadeusz@uni.opole.pl

polimeryzacji [4-6]. Niezbędne w takiej sytuacji staje się uwzględnienie tych zmian lepkości w równaniach opisujących kinetykę procesu polimeryzacji, co znacznie komplikuje równania bilansu masy układu.

Wyniki badań

Z danych literaturowych wynika, że w układach rzeczywistych podczas przebiegu procesów polimeryzacji bardzo często dochodzi do zmiany lepkości środowiska reakcyjnego, czego przykładem jest polimeryzacja żyjąca 2-fenylo-2-oksazoliny [7]. Konieczność uwzględnienia zmian lepkości powoduje, że układy równań bilansu masy (1), opisujące kinetykę polimeryzacji mają zwykle dość złożoną postać, często trudną do rozwiązania ze względu na dużą liczbę nieznanymi parametrów kinetycznych. Reakcje zachodzące na etapie propagacji procesu polimeryzacji żyjącej 2-fenylo-2-oksazoliny to nieodwracalne reakcje drugorzędowe typu $A+B \rightarrow C$. Ich kinetykę opisują więc równania o postaci:

$$r_i = k_{AB} C_A C_B \quad (2)$$

Zmiana lepkości przejawia się najczęściej jej wzrostem, co powoduje zmniejszenie liczbowych wartości stałych szybkości reakcji. Niezbędne staje się wówczas uwzględnienie zmian szybkości procesu polimeryzacji w równaniach kinetycznych opisujących ten proces, co powinno być uwzględniane w obliczeniach numerycznych. Jednak uwzględnienie zmiany lepkości podczas przebiegu polimeryzacji powoduje zmianę parametrów kinetycznych procesu, a tym samym znaczne skomplikowanie układu równań bilansowych. W niniejszej pracy zaproponowano rozwiązanie tego problemu przez zastosowanie cząstkowej stałej szybkości reakcji [8-11]. Znaczne uproszczenie obliczeń uzyskuje się, gdy stałą szybkości reakcji k_{AB} przedstawia się jako iloczyn cząstkowych stałych szybkości reakcji:

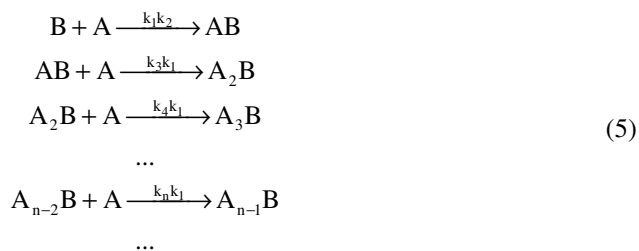
$$k_{AB} = k_A k_B \quad (3)$$

Otrzymujemy wówczas równanie (2) w postaci:

$$r_i = k_A k_B C_A C_B \quad (4)$$

gdzie stałe k_A i k_B przypisane odpowiednio reagentom A i B noszą nazwę cząstkowych stałych szybkości reakcji. Mimo że z formalnego punktu widzenia równania (2) i (4) opisują to samo, to równanie (4) jest znacznie dogodniejsze dla przeprowadzenia obliczeń numerycznych. Zaproponowana metoda daje możliwość grupowania i znacznego uproszczenia układów równań bilansowych, co skutecznie upraszcza zapis matematyczny.

W konsekwencji posunięcie takie daje możliwość określenia wszystkich parametrów kinetycznych w układzie. Oznaczając związki mieszaniny reakcyjnej odpowiednio jako monomer nieaktywny $A=C_1$, aktywny monomer $B=C_2$ i aktywne makromolekuły $A_{n-1}B=C_n$ (dla $n>1$) oraz wykorzystując równanie (3), można określić równania stechiometryczne analizowanego procesu:



Wykorzystując równania stechiometryczne (5), uzyskano równania bilansowe procesu polimeryzacji żyjącej 2-fenylo-2-oksazoliny:

$$\begin{cases}
 \frac{dC_1}{dt} = -k_1 C_1 \sum_{i=2}^n k_i C_i \\
 \frac{dC_2}{dt} = -k_1 C_1 k_2 C_2 \\
 \frac{dC_m}{dt} = k_1 C_1 (k_{m-1} C_{m-1} - k_m C_m) \quad (m = 3, 4, \dots, n)
 \end{cases} \tag{6}$$

gdzie: C_1 - stężenie monomeru, C_2 - stężenie zainicjowanego monomeru, C_m - stężenie makromolekuł o długości łańcucha $m-1$.

W analogiczny sposób jak w prawie Hagera-Poiseuille'a przyjęto, że szybkość reakcji r jest odwrotnie proporcjonalna do lepkości mieszaniny reakcyjnej η w ruchu laminarnym. Przyjęto również zgodnie z literaturą [12], że wzrost lepkości mieszaniny reakcyjnej η jest zależny od wzrostu liczbowo średniej masy molekularnej M_n powstającego polimeru:

$$\eta = \text{const } M_n \tag{7}$$

Założenie takie wynika ze wzrostu oddziaływań hydrodynamicznych w roztworze reakcyjnym, co jest spowodowane wzrostem liczbowo średniej masy molekularnej polimeru. Chcąc uwzględnić wpływ wzrostu lepkości na szybkość procesu polimeryzacji, wprowadzono współczynnik korekcyjny Z_i , pozwalający wyrazić cząstkową stałą szybkości reakcji k_i w postaci:

$$k_i = k_i \cdot Z_i(M_n) \tag{8}$$

gdzie: k_i - cząstkowa stała szybkości reakcji i -tego składnika, k_1 - cząstkowa stała szybkości reakcji składnika C_1 , Z_i - współczynnik korekcyjny składnika i , M_n - liczbowo średnia masa molowa polimeru.

W pracy przyjęto najprostszą z możliwych form współczynnika korekcyjnego Z_i , wynikającą z oporów przepływu w ruchu laminarnym, a mianowicie:

$$Z_i(M_n) = \gamma \cdot \left(\frac{M_n}{M_0} \right)^{-p} \tag{9}$$

gdzie: p - parametr potęgowy, γ - stały współczynnik charakterystyczny dla analizowanej reakcji polimeryzacji, M_0 - masa molowa monomeru.

Równanie (9) określa bezwymiarowy współczynnik korekcyjny, w którym występują dwa parametry γ i p charakterystyczne dla danego procesu polimeryzacji. Jak wynika z równania (8), cząstkowa stała szybkości reakcji k_i jest funkcją liczbowo średniej masy molowej tworzącego się polimeru. W konsekwencji wprowadzenia współczynnika korekcyjnego Z_i (9) uzyskano znaczne uproszczenie układu równań bilansu masy (6) opisującego proces polimeryzacji żyjącej 2-fenylo-2-oksazoliny oraz możliwość powiązania parametrów kinetycznych k_i z liczbowo średnią masą molową układu M_n :

$$k_i = k_i \cdot \gamma \cdot \left(\frac{M_n}{M_0} \right)^{-p} \quad (10)$$

W warunkach izotermicznych prowadzenia procesu polimeryzacji powyższe równanie ma jedynie trzy nieznanne parametry: k_i , γ i p , które można wyznaczyć na podstawie wyników badań eksperymentalnych i metod optymalizacyjnych.

Biorąc pod uwagę równania (7) i (10), otrzymano powiązanie explicite zmiany lepkości mieszaniny reakcyjnej z parametrami kinetycznymi procesu polimeryzacji o postaci:

$$\eta = \text{const} \cdot M_0 \left(\frac{k_i \cdot \gamma}{k_i} \right)^{\frac{1}{p}} \quad (11)$$

Wprowadzając nową stałą λ zdefiniowaną:

$$\lambda = \gamma \cdot \text{const}^p \quad (12)$$

przekształcono powyższe równanie do postaci:

$$k_i = k_i \cdot M_0 \cdot \lambda \cdot \eta^{-p} \quad (13)$$

Równanie (13) wykazuje, że wzrost lepkości układu reakcyjnego powoduje spadek wartości cząstkowej stałej szybkości reakcji z każdym krokiem obliczeń numerycznych.

Analizy procesu polimeryzacji żyjącej dokonano na podstawie danych literaturowych opisujących proces polimeryzacji żyjącej 2-fenylo-2-oksazoliny (PhOx) w roztworze acetonitrylu w reaktorze zbiornikowym okresowym z idealnym wymieszaniem. Kinetykę procesu polimeryzacji 2-fenylo-2-oksazoliny badano dla dwóch temperatur: $t_1 = 120^\circ\text{C}$ i $t_2 = 140^\circ\text{C}$ [7].

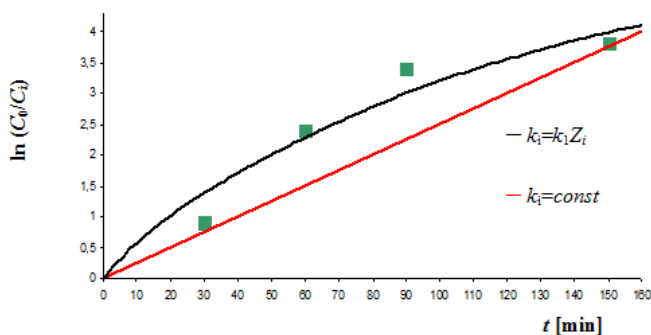
Obliczenia przeprowadzono, wykorzystując układ równań (6) oraz uwzględniając w każdym kroku obliczeniowym wpływ zmiany lepkości wynikającej ze wzrostu średniej masy molowej. Estymacji parametrów kinetycznych k_i dokonano na podstawie wyników badań eksperymentalnych dostępnych w literaturze, stosując numeryczną metodę optymalizacyjną simplexu. W metodzie optymalizacyjnej simplexu minimalizowano wartość funkcji celu S , określonej przez sumę kwadratów różnic wartości obliczonych O_i i wartości eksperymentalnych E_i :

$$S = \sum_{i=1}^b (O_i - E_i)^2 \longrightarrow \min \quad (14)$$

gdzie b - liczba danych empirycznych.

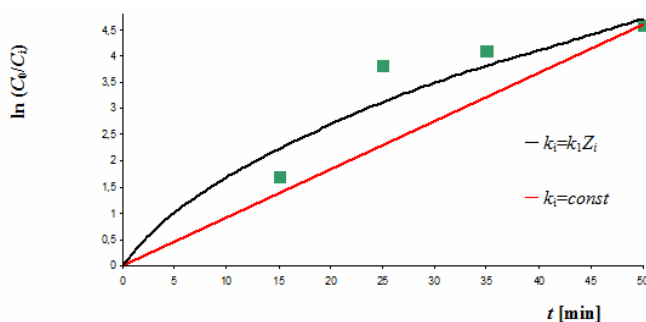
Wyestymowane parametry kinetyczne pozwoliły na wyznaczenie przebiegu funkcji $\ln(C_0/C_i)$ w czasie. Konsekwencją zaproponowanego modelu (6) oraz powiązania lepkości z parametrami kinetycznymi (11) była możliwość określenia wszystkich parametrów kinetycznych k_i procesu poprzez estymację tylko dwóch parametrów p i γ występujących w zależności (10). Tak więc dzięki zastosowaniu cząstkowej stałej szybkości reakcji oraz powiązaniu jej ze zmianami lepkości mieszaniny reakcyjnej wystarczy określić w pierwszej kolejności parametr k_1 , a następnie dwa parametry p i γ .

Na podstawie wyników badań eksperymentalnych dostępnych w literaturze [7] oraz przeprowadzonych obliczeń wyznaczono wartości parametrów kinetycznych analizowanych procesów, co zaprezentowano na rysunku 1. Rysunek ten przedstawia zależność zmiany stężenia monomerów opisanych wyrażeniem $\ln(C_0/C_i)$ w czasie t [min] w procesie polimeryzacji 2-fenyl-2-oksazoliny.



Rys. 1. Zmiany $\ln(C_0/C_i)$ w czasie dla procesu polimeryzacji 2-fenyl-2-oksazoliny w temperaturze 120°C: (—) prosta teoretyczna, gdy $k = \text{const}$; (—) obliczenia za pomocą modelu (6), gdy $k_i = k_1 Z_i$; (■) dane doświadczalne [7]

Fig. 1. Dependence of the $\ln(C_0/C_i)$ on time t [min] during polymerization of 2-phenyl-2-oxazoline in 120°C: (—) theoretical line, when $k = \text{const}$; (—) calculations using model (6), when $k_i = k_1 Z_i$; (■) experimental data [7]



Rys. 2. Zmiany $\ln(C_0/C_i)$ w czasie dla procesu polimeryzacji 2-fenyl-2-oksazoliny w temperaturze 140°C: (—) prosta teoretyczna, gdy $k = \text{const}$; (—) obliczenia za pomocą modelu (6), gdy $k_i = k_1 Z_i$; (■) dane doświadczalne [7]

Fig. 2. Dependence of the $\ln(C_0/C_i)$ on time t [min] during polymerization of 2-phenyl-2-oxazoline in 140°C: (—) theoretical line, when $k = \text{const}$; (—) calculations using model (6), when $k_i = k_1 Z_i$; (■) experimental data [7]

Wykorzystując uzyskane wyniki, dodatkowo wprowadzono współczynnik korelujący $\beta(\eta)$, uwzględniający wpływ lepkości na proces polimeryzacji i wyrażony równaniem:

$$\beta(\eta) = \frac{S_c - S_\eta}{S_c} \quad (15)$$

gdzie: $\beta(\eta)$ - współczynnik korelujący, $\beta(\eta) \in (0,1)$, S_c - wyniki obliczeń bez uwzględnienia zmian lepkości, S_η - wyniki obliczeń z uwzględnieniem zmian lepkości.

Liczbowa wartość współczynnika korelującego $\beta(\eta)$ zawarta w przedziale $(0,1)$ określa stopień odwzorowania wartości eksperymentalnych wartościami wyznaczonymi za pomocą modelu (6). Przy czym wartość minimalna osiągana jest w przypadku braku wpływu zmiany lepkości na szybkość polimeryzacji, a wartość maksymalna w przypadku pełnego odwzorowania wartości eksperymentalnych.

Linie ciągłe przedstawiają zależności obliczone za pomocą modelu (6) w dwóch przypadkach, przy jednakowej wartości stałej szybkości reakcji $k_i = \text{const}$ oraz przy stałej szybkości reakcji zależnej od średniej masy molekularnej polimeru $k_i = k_i Z_i$. Natomiast punkty przedstawiają zależności uzyskane z literatury [7]. Wykorzystując wyrażenie (15) oraz wyniki obliczeń podane na rysunkach 1 i 2, obliczono współczynniki korelujące $\beta(\eta)$ dla wartości eksperymentalnych i teoretycznych, uzyskując wyniki zamieszczone w tabeli 1.

Wartości funkcji celu S i współczynnika korelującego β

Tabela 1

Value of function S and correlating factor β

Table 1

Badany proces	S_c (gdy $k = \text{const}$)	S_η (gdy $k_i = k_i Z_i$)	$\beta(\eta)$
Polimeryzacja 2-fenylo-2-oksazoliny w temperaturze 120°C	1,912	0,480	0,749
Polimeryzacja 2-fenylo-2-oksazoliny w temperaturze 140°C	2,956	0,909	0,692

Wyniki przeprowadzonej analizy dla obu przypadków, tj. dla polimeryzacji 2-fenylo-2-oksazoliny w temperaturze 120 i 140°C, potwierdzają przypuszczenia autorów pracy [7], że różnice pomiędzy wynikami badań eksperymentalnych i teoretycznych wynikają ze wzrostu lepkości mieszaniny reakcyjnej z postępowaniem reakcji zarówno dla procesu biegnącego w temperaturze 120°C, jak i 140°C. Uzyskane wyniki obliczeń wykazują znacznie lepsze przybliżenie przebiegu procesu niż stosowane w literaturze metody obliczania, zakładające jednakową wartość stałej szybkości reakcji w trakcie procesu polimeryzacji. Przy czym na podstawie uzyskanych wartości współczynników korelujących $\beta_{120} = 0,748$ i $\beta_{140} = 0,692$ widać, że większy wpływ lepkości na szybkość procesu polimeryzacji występuje w przypadku polimeryzacji w temperaturze 120°C.

Podsumowanie

W przedstawionej pracy zaproponowano uproszczenie zagadnienia wyznaczania parametrów kinetycznych procesu polimeryzacji żyjącej 2-fenylo-2-oksazoliny poprzez wprowadzenie cząstkowej stałej szybkości reakcji zdefiniowanej równaniem (3), której

użycie pozwala zredukować liczbę równań bilansu masy do liczby składników reagujących w układzie oraz pozwala na powiązanie parametrów kinetycznych procesu ze średnią masą molekularną tworzącego się polimeru i w konsekwencji z lepkością mieszaniny reakcyjnej.

Na podstawie danych literaturowych oraz przeprowadzonej analizy wyznaczono parametry kinetyczne analizowanego procesu oraz określono wpływ zmian lepkości środowiska reakcyjnego na szybkość polimeryzacji, co pozwoliło określić stopień odwzorowania wartości doświadczalnych dostępnych w literaturze przez wartości obliczone za pomocą zaproponowanego modelu (6).

Literatura

- [1] Flory P.J.: *Spatial configuration of macromolecular chains*. Nobel Lecture, December 11 1974.
- [2] Flory P.J.: *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca 1953.
- [3] Saunders J.H. i Frisch K.C.: *Polyurethanes: Chemistry and Technology*. Part II. Technology (High Polymer Vol. XVI). Interscience (Div. of J. Wiley), N. York 1964.
- [4] McKenna G.B., Hadziioannou G., Lutz P., Hild G., Strazielle C., Straupe C., Remp P. i Kovacs A.J.: *Macromolecules*, 1987, **20**(3), 498-512.
- [5] Gaynor S.G., Edelman S. i Matyjaszewski K.: *Macromolecules*, 1996, **29**(3), 1079-1081.
- [6] Fox T.G. i Flory P.J.: *Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**(7), 2384-2395.
- [7] Hoogenboom R., Fijten M.W.M., Paulus Renzo M., Thijs Hanneke M.L. i Hoeppener S.: *Polymer*, 2006, **47**(1), 75-84.
- [8] Król P. i Gawdzik A.: *Polymer J. Appl. Chem.*, 1998, **42**(3-4), 223-238.
- [9] Król P. i Gawdzik A.: *Polymer J. Appl. Chem.*, 1999, **43**(1-2), 107-124.
- [10] Król P.: *Studia nad kinetyką reakcji otrzymywania liniowych poliuretanów*. Rozprawy habilitacyjne nr 292. Uniwersytet Jagielloński, Kraków 1995.
- [11] Smoluchowski M.: *Z. Phys. Chem.*, 1917, **92**, 129-168.
- [12] Florjańczyk Z. i Penczek S. (red.): *Chemia polimerów*, tom I-III. Ofic. Wyd. Polit. Warszawskiej, Warszawa 1995.

EFFECT OF CHANGES VISCOSITY OF REACTION MIXTURE ON THE KINETICS OF FORMATION OF LINEAR LIVING POLYMER

Chair of Process Engineering, Opole University

Abstract: In the studies presented herein an attempt to include the impact of the increase in viscosity of the reaction mixture on the kinetics of living polymers formation was made and this effect should be included in the numerical calculations. The presented method of solving the equations system of mass balance allows a determination of values of the kinetic parameters of polymerization by introducing a correction factor and partial reaction rate constant. This move enabled a simplification of the mathematical expressions describing the polymerization process and a possibility of connecting the kinetic parameters with the average molar mass of the system and thus - with the viscosity of the reaction mixture. The presented method enables studies on the polymerization processes in cases, when the rate of reaction does not depend on the viscosity increase or rate of reaction depends on the viscosity increase and on the average molecular mass.

Keywords: kinetics of polymerizations, reaction rate constant, linear polymer, viscosity, living polymerization

Łukasz GUZ¹, Zbigniew SUCHORAB¹, Betina ALCOBIA² i Henryk SOBCZUK¹

WYZNACZANIE KRZYWEJ RETENCJI WODY MATERIAŁÓW POROWATYCH ZA POMOCĄ SOND PSYCHROMETRYCZNYCH I TDR

DETERMINATION OF THE WATER RETENTION CURVES FOR POROUS MATERIALS USING PSYCHROMETRIC PROBES COMBINED WITH TDR METHODOLOGY

Abstrakt: Woda jest bardzo ważnym składnikiem produkcji materiałów budowlanych. Jest również jednym z najbardziej destruktywnych czynników podczas późniejszej eksploatacji obiektów z nich zbudowanych. Z tego względu niezbędna jest znajomość właściwości wilgotnościowych materiałów, takich jak: podsiąkanie kapilarne, opór dyfuzyjny czy nasiąkliwość. Właściwości materiałów porowatych związanych z wilgotnością bardzo dobrze opisuje krzywa retencji wody. Określa ona, jaką ilość wody materiał porowaty jest w stanie wchłonąć oraz z jaką siłą utrzymuje wodę w przestrzeniach porowatych. Jest to zależność pomiędzy ciśnieniem ssącym wodę a zawartością wody. W niniejszej pracy przedstawiono krzywe retencji wody wyznaczone dla gazobetonu o gęstości 450; 550 i 650 kg/m³. Krzywa została wyznaczona poprzez sprzężenie dwóch technik pomiarowych: psychrometrycznej i reflektometrycznej TDR. Ciśnienie ssące było zmierzone za pomocą sond psychrometrycznych Peltiera, a wilgotność objętościowa poprzez sondy TDR. Krzywa retencji opisana w publikacji została wyznaczona tylko w wąskim zakresie, determinowanym czułością sond psychrometrycznych, który mieścił się w granicach od 0,03 do 0,12 m³/m³ wilgotności objętościowej materiału porowatego.

Słowa kluczowe: psychrometria, sonda TDR, krzywa retencji, materiały porowate

Do wyznaczania krzywej retencjonowania stosowanych jest obecnie wiele metod, m.in. talerze ciśnieniowe, metoda tensjometryczna czy psychrometryczna. Do wyznaczenia krzywej retencji w całym zakresie wilgotności materiału zazwyczaj należy użyć kilku metod.

Uzupełnieniem istniejących metod wyznaczania charakterystyk retencjonowania jest sprzężony pomiar za pośrednictwem sondy psychrometrycznej do pomiaru potencjału ciśnieniowego oraz sondy TDR (*Time Domain Reflectometer*) do pomiaru objętościowej zawartości wilgoci w materiale. Metoda TDR jest metodą elastyczną, gdyż pomiarów można dokonywać w szerokim zakresie temperatur, a wszystkie otrzymane wyniki można porównywać po uprzednim przeliczeniu ich do temperatury standardowej. Jest to alternatywa dla metody suszarkowo-wagowej: bardzo dokładnej, aczkolwiek destrukcyjnej, gdyż wymagającej wycięcia próbki materiału.

W celu zainstalowania sond wykonuje się niewielkie, niepowodujące większych szkód nawiercenia w materiale porowatym.

Stanowisko pomiarowe

Schemat instalacji pomiarowej przedstawiono na rysunku 1. Najważniejszymi elementami stanowiska są multipleksowane mierniki: Psychrometer PS-1, umożliwiające

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 81 538 44 81, email: L.Guz@wis.pol.lublin.pl, Z.Suchorab@wis.pol.lublin.pl, H.Sobczuk@wis.pol.lublin.pl

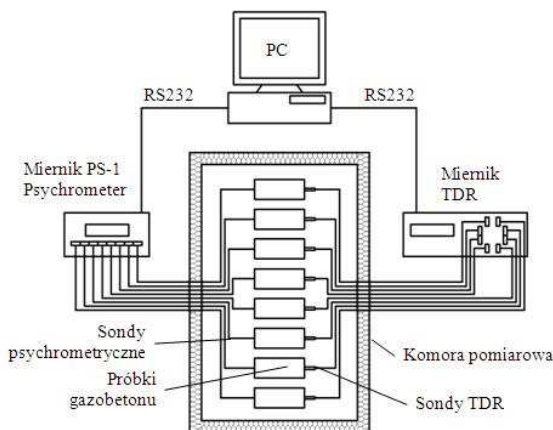
² Faculty of Science and Technology, New University of Lisbon, tel. +351 93 850 80 26, email: betinaalc@gmail.com

pomiar 8 sondami psychrometrycznymi, oraz miernik TDR MTS-1 dla 8 sond reflektometrycznych. Urządzenia pomiarowe sterowane są z poziomu komputera z odpowiednim oprogramowaniem. Wilgotność materiału oraz potencjał ciśnieniowy rejestrowane i zapisywane są periodycznie co 20 minut.

Sondy reflektometryczne służą do wyznaczania zawartości wilgoci w materiale porowatym. Są to klasyczne inwazyjne sondy TDR z prętami o długości 108 mm i rozstawie 2 cm. Miernik TDR jest źródłem krótkiego impulsu elektromagnetycznego o częstotliwości 1 GHz, który emitowany jest przez sondę do materiału porowatego [1]. Odbity sygnał od materiału odbierany jest z powrotem przez sondę. Sygnał powrotny wyraża się w postaci zmiany napięcia w czasie, w formie tzw. reflektogramu. Znając prędkość propagacji impulsu elektromagnetycznego, można wyznaczyć stałą dielektryczną ϵ badanego ośrodka porowatego, która służy jako punkt wyjścia do obliczeń zawartości wilgoci Θ .

Sondy psychrometryczne służą do pomiaru potencjału ciśnieniowego panującego w materiale porowatym. Umożliwiają one pomiar dzięki zastosowaniu zjawiska fizycznego Peltiera oraz Seebecka. Wartość wygenerowanego napięcia przez sondę zależy od prędkości parowania wykropłonej na termoparze pary wodnej, przez co możliwe jest wyznaczenie potencjału ciśnieniowego Ψ . W badaniach zastosowano sondy psychrometryczne Wescor PST-55 z termoparą mierniczą powstałą z połączenia bardzo cienkich drutów z chromelu i konstantanu. Szczegółowy sposób pomiaru za pomocą wyżej wspomnianych technik oraz odpowiednie wzory opisano w [2-5].

Próbki z zainstalowanymi sondami umieszczono w zaizolowanej termicznie komorze, co minimalizowało krótkoterminowe wahania temperatury.



Rys. 1. Schemat stanowiska pomiarowego

Fig. 1. Scheme of the experiment setup

Przygotowanie próbek i metodyka pomiaru

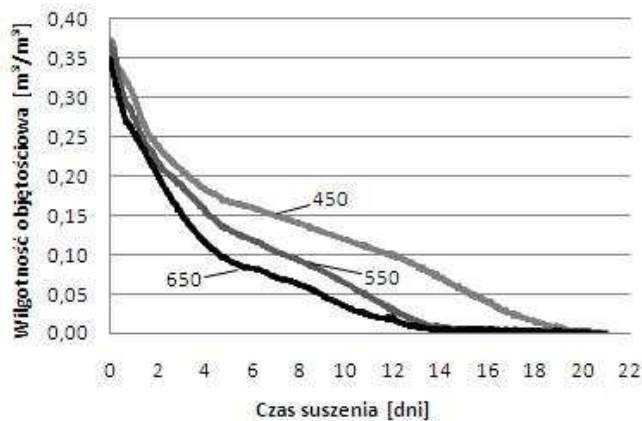
Próbki o wymiarach zewnętrznych 150x50x50 mm zostały wycięte z bloczków gazobetonu o gęstościach 450, 550 oraz 650 kg/m³. Wykonano po 8 próbek dla

poszczególnych gęstości. W ściankach o najmniejszej powierzchni każdej próbki został wykonany otwór o średnicy 5 mm i głębokości 40 mm, w którym zainstalowano sondę psychrometryczną. Na przeciwległej ściance umieszczono pręty pomiarowe inwazyjnej, klasycznej sondy TDR. Próbkę suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 105°C przez okres 1 doby. Próbkę schłodzono w eksykatorze z żelazem krzemionkowym, a następnie ważono. Kolejną czynnością było nasylenie próbek wodą poprzez zanurzenie ich w szczelnym szklanym pojemniku wypełnionym wodą i wytworzeniu podciśnienia za pomocą pompy próżniowej przez okres 4 godzin.

Po nasyleniu próbek wodą zainstalowano w nich sondy i umieszczono w komorze, gdzie poddane były procesowi naturalnej desorpcji. Wartości wilgotności oraz potencjału ciśnieniowego były rejestrowane i zapisywane periodycznie co 20 min.

Wyniki

Zmianę zawilgocenia w czasie badanych próbek za pomocą techniki reflektometrycznej przedstawiono na rysunku 2. Maksymalna wartość wilgotności objętościowej, jaką udało się uzyskać dla wszystkich próbek, wyniosła 0,37 m³/m³. W początkowej fazie wysychania wartości wilgotności poszczególnych próbek są zbliżone. Średnia zmiana wilgotności dla wszystkich próbek wynosi 0,073 cm³/cm³·d. Po okresie 5 dni następuje widoczna zmiana w tempie wysychania oraz powiększa się różnica między poszczególnymi próbkami. Spośród próbek gazobeton o gęstości 450 kg/m³ jest najbardziej zawilgocony, natomiast o gęstości 650 kg/m³ najmniej. Średni spadek wilgotności na dobę dla próbek jest porównywalny i wynosi 0,00105 cm³/cm³·d. Po upływie 14 dni próbki o gęstości 450 i 550 kg/m³ są suche, dla próbki o gęstości 450 kg/m³ wymagane było do tego 20 dni.

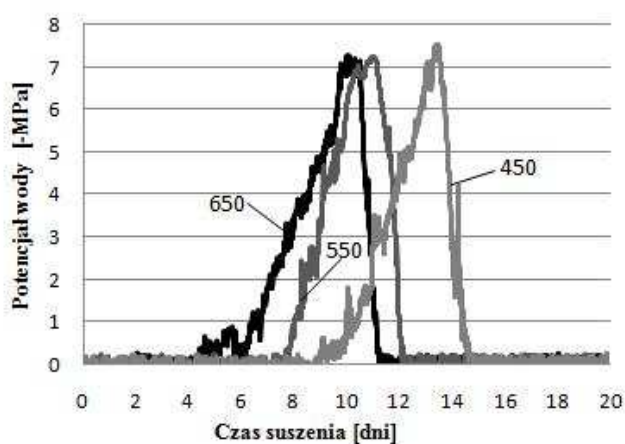


Rys. 2. Objętościowa zawartość wilgoci w materiale zmierzona techniką reflektometryczną

Fig. 2. Volumetric water content determined by reflectometric technique

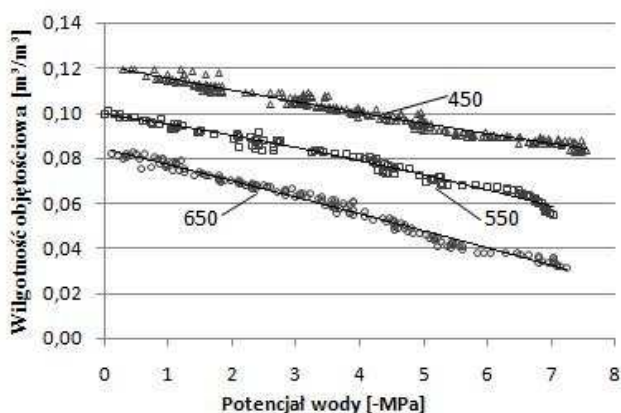
Zmianę zawilgocenia badanych próbek za pomocą techniki psychrometrycznej przedstawiono na rysunku 3. Na wykresie uwidacznia się wąski zakres czułości sond

psychrometrycznych. W początkowej fazie suszenia, gdy wilgotność materiału wynosiła $0,37 \text{ m}^3/\text{m}^3$, wykroplona para woda na termoparze wyparowuje w niewielkim stopniu, dlatego generowane napięcie jest bliskie $0 \text{ }\mu\text{V}$. Zakres czułości sond zaczyna się, gdy wilgotność materiału obniża się do wartości, dla której wykroplona na termoparze para wodna paruje z intensywnością pozwalającą na ochłodzenie termopary i wygenerowanie napięcia spowodowanego zjawiskiem Seebecka (narastające zbrocza na wykresie). Powyższy zakres czułości zaobserwowano dla gazobetonu o gęstości $450 \text{ kg}/\text{m}^3$ między 10 a 14 dobą, dla gazobetonu $550 \text{ kg}/\text{m}^3$ od 8 do 11 doby oraz dla gazobetonu $650 \text{ kg}/\text{m}^3$ od 6 do 10 doby suszenia. Zakres czułości sondy kończy się, gdy materiał jest na tyle suchy, że nie jest możliwe wykroplenie pary wodnej na termoparze spowodowane zjawiskiem Peltiera.



Rys. 3. Potencjał ciśnieniowy w gazobetonie zmierzony techniką psychrometryczną

Fig. 3. Pressure potential determined with psychrometric technique



Rys. 4. Krzywa retencjonowania wody wyznaczona sprzężeniem techniki psychrometrycznej i reflektometrycznej

Fig. 4. Water retention curve determined with coupled psychrometric and reflectometric technique

Poprzez korelacje odczytów wilgotności objętościowej i potencjału ciśnieniowego zostały wykreślone krzywe retencjonowania wody (rys. 4). Zakres krzywych determinowany jest zakresem czułości sond psychrometrycznych i mieści się w granicach od 0,12 dla gazobetonu o gęstości 450 kg/m^3 i 0,03 dla gazobetonu o gęstości 650 kg/m^3 .

Wnioski

Wilgotność objętościowa gazobetonu może być wyznaczona w zakresie od 0,0 do $0,37 \text{ m}^3/\text{m}^3$ poprzez sondy reflektometryczne. Zakres krzywej retencjonowania wody, jaką można otrzymać dzięki sprzężeniu technik reflektometrycznej i psychrometrycznej, mieścił się w granicach od 0,03 do $0,12 \text{ m}^3/\text{m}^3$ wilgotności objętościowej gazobetonu o gęstościach 450, 550 i 650 kg/m^3 .

Podziękowania

Powyższe badania były przeprowadzone w ramach projektu finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w Polsce Nr 4952/B/T02/2008/34.

Literatura

- [1] Skierucha W., Walczak R.T. i Wilczek A.: Monitoring System for Verification of Mass and Energy Transport Models in Porous Media. Institute of Agrophysics PAS, Lublin 2004, 40-50.
- [2] Pavlík Z., Pavlíková M., Fiala L., Černý R., Sobczuk H. i Suchorab Z.: *Application of time-domain reflectometry method for measuring moisture content in porous building materials*. Trends Appl. Sci. Res., 2007, 2(3), 188-200.
- [3] Suchorab Z., Barnat-Hunek D. i Sobczuk H.: *Technika reflektometryczna w badaniach wilgotnościowych murów*. Builder, 2007, 2, 84-86.
- [4] Guz Ł. i Sobczuk H.: *Badanie potencjału wody w materiałach budowlanych za pomocą sondy psychrometrycznej*. Proc. of ECOpole, 2008, 2(1), 185-190.
- [5] Andraski B.J. i Scanlon R.: *Thermocouple psychrometry*. [W:] H. Dane, G.C. Topp: Methods of Soil Analysis. Soil Science Society of America, Madison, Wisc. 2002, 609-649.

DETERMINATION OF THE WATER RETENTION CURVES FOR POROUS MATERIALS USING PSYCHROMETRIC PROBES COMBINED WITH TDR METHODOLOGY

¹ Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

² Faculty of Science and Technology, New University of Lisbon

Abstract: Water is an important compound of building materials production technology. On the other hand it is one of the most destructive factor during exploitation of building objects. That is why it is necessary to know the moisture parameters of the materials like porosity, maximum water content, capillary rise and water conductivity. Water parameters of the porous materials can be described by water retention curve, which values what amount of water can be absorbed by the material and what force remains water in air gaps. It is dependence between water potential and moisture. In this work there are presented water retention curves determined for aerated concrete with the apparent density of 450, 550 and 650 kg/m^3 . Determination of water retention curve was achieved by combination of two measuring techniques: Peltier psychrometric probes for water potential and TDR for water content. Water retention curve described in the paper was established only in a small range of moisture which is mainly caused by the sensitivity of the psychrometric probes, which value was varying in the frames of material moisture between 0.03 and $0.12 \text{ m}^3/\text{m}^3$.

Keywords: psychrometric probe, TDR probe, water retention curve, porous materials

Krystyna HOFFMANN¹, Dariusz POPŁAWSKI¹, Marta HUCULAK-MĄCZKA¹
i Józef HOFFMANN¹

WPLYW UZIARNIENIA NA WYDAJNOŚĆ OTRZYMYWANIA KWAŚÓW HUMINOWYCH Z WĘGLI BRUNATNYCH

INFLUENCE OF THE FINENESS ON EFFICIENCY OF OBTAINING HUMIC ACIDS FROM LIGNITE

Abstrakt: Celem pracy było określenie wydajności ekstrakcji kwasów huminowych z różnych rodzajów węgla brunatnego w zależności od jego uziarnienia. Większe rozdrobnienie surowca gwarantuje wzrost powierzchni aktywnej podlegającej działaniu ekstrahenta oraz zapewnia większą porowatość masy poddawanej ekstrakcji, zatem spodziewany jest wzrost wydajności produkcji kwasu huminowego w miarę zmniejszania uziarnienia węgla brunatnego. Określenie optymalnego sortymentu, będącego kompromisem pomiędzy wydajnością ekstrakcji a kosztami rozdrobnienia surowca, pozwoli na ekonomiczną produkcję środka nawozowego, jakim jest kwas huminowy.

Słowa kluczowe: kwasy huminowe, wydajność procesu ekstrakcji, uziarnienie

Substancje organiczne w glebie ulegają ciągłym przemianom. Ich rodzaj oraz intensywność są zależne od roślinności, glebowej fauny, mikroorganizmów oraz innych właściwości fizykochemicznych. Dwa główne kierunki przemian, którym ulega materia organiczna, to mineralizacja i humifikacja. Z nawozowego punktu widzenia najbardziej interesujące są reakcje prowadzące do powstania związków próchnicznych, które pełnią w glebie bardzo ważną rolę, gdyż mają wpływ na wiele jej właściwości, takich jak żyzność i produktywność. Takim przemianom ulega jednak tylko około 20÷25% materii organicznej i są one o wiele bardziej złożone niż proces mineralizacji materii. Humifikacja polega na rozkładzie i syntezie związków organicznych oraz polimeryzacji i kondensacji powstających produktów. Z uwagi na złożoność i skomplikowanie zachodzących reakcji proces ten nie jest do końca poznany. Powstająca w ten sposób próchnica składa się głównie z kwasów huminowych (KH), kwasów fulwowych (KF) oraz humin. Kwasy fulwowe są rozpuszczalne w wodzie niezależnie od odczynu i mają barwę żółtą lub żółtobrazową. Huminy są czarne i zupełnie nierozpuszczalne w wodzie. Jednak najbardziej interesujące z nawozowego punktu widzenia są kwasy huminowe, będące ciemnobrazową lub czarną frakcją próchniczną nierozpuszczalną w środowisku kwaśnym [1, 2].

Kwasy huminowe mają liczne zastosowania, m.in. jako barwniki, utwardzacze do drewna, a także są używane w weterynarii oraz produkcji syntetycznych polimerów [3]. Jednak ze względu na swój koloidalny charakter oraz dużą powierzchnię aktywną, nadające im doskonałe właściwości adsorpcyjne, największe zastosowanie znalazły w rolnictwie [4]. W środowisku naturalnym kwasy huminowe kształtują odpowiednią strukturę gleby ułatwiającą pobieranie oraz gromadzenie wody, a także właściwą porowatość, zapewniającą jej napowietrzenie. Ponadto ciemna barwa kwasów huminowych wpływa na albedo podłoża, dzięki czemu pochłania ono odpowiednią ilość promieniowania słonecznego. Właściwości adsorpcyjne ponadto pozwalają na dostarczenie roślinom

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

niezbędnych mikro- i makroelementów, a także pochłanianie z podłoża jonowych i molekularnych zanieczyszczeń w postaci metali [4-7].

Powyższe właściwości są niezmiernie atrakcyjne dla przemysłu nawozowego, gdyż proces tworzenia się próchnicy w glebie trwa niezwykle długo, a jej wpływ na żyzność jest nieoceniony. Dlatego też poszukuje się rozmaitych źródeł kwasów huminowych. Wykorzystuje się na przykład węgiel brunatny, torf, biomasę, niektóre rodzaje gleb, a nawet osady morskie [8]. Jednym z bogatszych źródeł swoistych związków próchnicznych są leonardyty, będące formą pośrednią między torfem a węglem brunatnym. Jednak dostęp do ich złóż jest dość ograniczony, w związku z czym najczęściej wykorzystuje się inne surowce. Istnieje wiele metod pozyskiwania kwasów huminowych. Niektóre polegają na podziemnej ekstrakcji kwasów huminowych za pomocą odpowiednich mikroorganizmów, lecz znaczna większość zakłada wydobywanie surowca i przemysłową ekstrakcję. Perspektywnym kierunkiem postępowania może być wykorzystywanie do tego celu węgla brunatnego, który ze względu na swoją wilgotność oraz zawartość części lotnych i związków siarki wpływa bardzo niekorzystnie na atmosferę podczas jego spalania, tym bardziej, iż w wielu krajach surowiec ten wykorzystuje się prawie w całości do celów energetycznych. Co prawda struktura związków humusowych zależy od warunków bioklimatycznych, w których one powstają, jednak mimo to nie ma znaczących różnic pomiędzy próchnicą powstającą w glebie a tą w węglu [4].

Wpływ czynników chemicznych i fizycznych na ekstrakcję kwasów huminowych

Uzyskanie kwasów huminowych z węgla brunatnego lub innych źródeł możliwe jest dzięki specyficznym właściwościom związków próchnicznych, a mianowicie ich rozpuszczalności. Huminy są nierozpuszczalne w całym zakresie pH rozpuszczalnika. Zadając zatem surowiec alkalicznym ekstrahentem, otrzymuje się mieszaninę kwasów fulwowych i huminowych. Wykorzystując natomiast nierozpuszczalność kwasów huminowych w środowisku kwaśnym, można wytrącić je, obniżając odczyn mieszaniny. Do pozyskiwania kwasów huminowych stosuje się różne ekstrahenty, zaczynając od tych najbardziej agresywnych, jak wodorotlenek sodu lub potasu, po łagodniejsze związki, do których zalicza się pirofosforan sodu czy trójpolifosforan sodu. NaOH oraz KOH gwarantują większą wydajność procesu ekstrakcji, jednak podejrzewa się, że jednocześnie powodują one częściową destrukcję struktury pozyskiwanych związków oraz przyczyniają się do zanieczyszczenia produktu innymi związkami [9, 10]. Mniej destrukcyjne związki, jak $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ lub $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, zapewniają natomiast większą czystość otrzymanego produktu kosztem wydajności procesu [8, 11, 12]. Przebieg ekstrakcji jest ponadto zależny od temperatury prowadzenia procesu oraz czasu i czynników dodatkowych, jak na przykład przyspieszanie ekstrakcji za pomocą fal ultradźwiękowych [2, 13].

Wiele metod, patentów oraz norm dotyczących ekstrakcji kwasów huminowych z węgla brunatnego ściśle określa uziarnienie użytego surowca, co wyraźnie sugeruje, że ma ono wpływ na przebieg i wydajność procesu [6]. O produkcji kwasów huminowych w skali przemysłowej decydują ponadto czynniki ekonomiczne. Istotne jest zatem określenie optymalnego sortymentu węgla, przy którym wydajność ekstrakcji oraz koszty związane z obróbką surowca, w tym mielenie, będą gwarantować jak największy zysk.

Materiały i metody

Celem prowadzonych badań było określenie wydajności ekstrakcji kwasów huminowych z węgla brunatnego w zależności od uziarnienia użytego surowca. Analizie poddano węgiel brunatny pochodzący z Zagłębia Konińskiego i Bełchatowskiego.

W badaniach użyto czterech różnych ekstrahentów: wodorotlenku sodu, wodorotlenku potasu, pirofosforanu sodowego oraz trójpolifosforanu sodowego (TPS), którymi zadawano próbki węgla o czterech odmiennych uziarnieniach: 0,2 mm; 0,63 mm; 1,0 mm oraz 2,0 mm. Po przeprowadzeniu ekstrakcji oznaczono zawartość węgla w wyciągu bezpośrednim zawierającym kwasy huminowe i fulwowe oraz w samych kwasach huminowych. Oznaczenie węgla wykonano zmodyfikowaną metodą Alena.

Próbki o danym uziarnieniu zadano w proporcji 1:20 odpowiednim ekstrahentem: 0,1M NaOH; 0,1M KOH; 0,1M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ oraz 0,1M TPS. Następnie mieszaniny dokładnie wymieszano, zatkało korkiem, umieszczono w wytrząsarce na 2 godz. i pozostawiono do następnego dnia. Otrzymane wyciągi odwirowano i przesączono do kolb, z których pobrano próbki do oznaczenia węgla organicznego (C_{org}) w wyciągu bezpośrednim (KH+KF), natomiast pozostałe w kolbie roztwory zadano 2M H_2SO_4 i pozostawiono na 24 godz. w celu wytrącenia kwasów huminowych, które następnie odsączono. Po rozpuszczeniu żelu kwasów huminowych na sączkach 2% Na_2CO_3 pobrano próbki do oznaczenia węgla organicznego w kwasach huminowych (KH).

Zawartość węgla w próbkach oznaczono metodą Alena, w której prowadzi się utlenianie węgla organicznego 0,34 M dichromianem(VI) potasu w obecności kwasu siarkowego(VI) podczas 3 godz. ogrzewania we wrzącej łaźni wodnej. Modyfikacja metody polega na zastosowaniu soli Mohra i siarczanu ferroiny jako wskaźnika do odmiareczkowania nadmiaru dichromianu potasu, natomiast w metodzie oryginalnej wykorzystuje się do tego celu jodometrię.

Omówienie wyników badań

Po wykonaniu oznaczeń oraz odpowiednich obliczeń otrzymane wyniki podano w tabelach 1 i 2. Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć, że zarówno dla węgla brunatnego pochodzącego z Zagłębia Konińskiego, jak i z Bełchatowskiego oraz niezależnie od rodzaju zastosowanego ekstrahenta, wydajność procesu, wyrażona poprzez zawartość węgla organicznego w wyciągu bezpośrednim oraz w kwasach huminowych, maleje wraz ze wzrostem uziarnienia surowca. Większe rozdrobnienie węgla powoduje prawdopodobnie wzrost powierzchni aktywnej reagenta i skutkuje zwiększeniem wydajności ekstrakcji kwasów huminowych. Wyciąg bezpośredni charakteryzuje się większą zawartością węgla organicznego, co wynika z faktu, że oprócz kwasów huminowych zawiera także kwasy bulwowe, będące dodatkowym źródłem węgla organicznego. Stosunek kwasów huminowych do fulwowych jest z reguły podobny przy różnym stopniu uziarnienia materiału wyjściowego i w obu przypadkach można zaobserwować analogiczną tendencję spadkową wraz ze wzrostem uziarnienia. Ponadto można stwierdzić, iż najwięcej kwasów huminowych otrzymuje się, zgodnie z przewidywaniami, przy ekstrakcji wodorotlenkiem sodu, nieco mniej stosując wodorotlenek potasu, zaś najmniej używając pirofosforanu sodu oraz trójpolifosforanu sodu. Pamiętajć jednak należy o wcześniej wspomnianej destrukcyjności NaOH i KOH.

Należy również podkreślić, że węgiel brunatny z Konina charakteryzuje się większą zawartością kwasów huminowych niż węgiel z Bełchatowa.

Tabela 1
Zawartość węgla organicznego w wyciągu bezpośrednim oraz kwasach huminowych otrzymanych z węgla brunatnego (Zagłębie Konińskie) w zależności od uziarnienia

Organic carbon content in direct extract and humic acids obtained from lignite (Konin Basin) depending on fineness

Table 1

Rodzaj ekstrahenta	Uziarnienie węgla brunatnego [mm]	Zawartość C _{org} w wyciągu bezpośrednim (KH+KF) [%]	Zawartość C _{org} w kwasach huminowych (KH) [%]
NaOH	0,2	56,2	41,9
	0,63	55,6	34,6
	1,0	48,5	32,0
	2,0	49,1	30,7
KOH	0,2	45,6	36,3
	0,63	41,0	27,3
	1,0	40,4	30,4
	2,0	39,7	19,4
Na ₄ P ₂ O ₇	0,2	37,9	22,1
	0,63	36,5	17,9
	1,0	37,1	13,1
	2,0	37,2	15,5
TPS	0,2	31,5	19,3
	0,63	24,6	17,8
	1,0	26,2	13,2
	2,0	29,6	7,5

Tabela 2
Zawartość węgla organicznego w wyciągu bezpośrednim oraz kwasach huminowych otrzymanych z węgla brunatnego (Zagłębie Bełchatowskie) w zależności od uziarnienia

Organic carbon content in direct extract and humic acids obtained from lignite (Bełchatów Basin) depending on fineness

Table 2

Rodzaj ekstrahenta	Uziarnienie węgla brunatnego [mm]	Zawartość C _{org} w wyciągu bezpośrednim (KH+KF) [%]	Zawartość C _{org} w kwasach huminowych (KH) [%]
NaOH	0,2	45,4	19,2
	0,63	42,9	15,3
	1,0	37,2	14,5
	2,0	13,1	12,8
KOH	0,2	37,4	17,4
	0,63	36,6	14,5
	1,0	40,9	12,3
	2,0	26,4	12,2
Na ₄ P ₂ O ₇	0,2	26,6	12,9
	0,63	15,9	12,3
	1,0	15,5	12,2
	2,0	9,4	8,0
TPS	0,2	28,8	14,2
	0,63	16,7	12,5
	1,0	15,7	12,0
	2,0	18,4	11,0

Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań wynika, że mniejsze uziarnienie surowca, którym w tym przypadku był węgiel brunatny, powoduje wzrost wydajności procesu ekstrakcji kwasów huminowych. Różnice są najbardziej widoczne w przypadku węgla z Konina, dla którego można zaobserwować wzrost wydajności nawet o 20% przy rozdrobnieniu surowca z 0,63 do 0,2 mm. Zatem znając koszty obróbki surowca, indywidualnie dla każdego zakładu przemysłowego, i porównując je z wartością otrzymanego produktu, można ocenić opłacalność rozdrabniania węgla brunatnego do określonego sortymentu.

Literatura

- [1] Proidakov A.G.: *Humic acids from mechanically treated coals: a review*. Solid Fuel Chem., 2009, **43**(1), 9-14.
- [2] Romaris-Hortas V., Moreda-Pineiro A. i Bermejo-Barrera P.: *Application of microwave energy to speed up the alkaline extraction of humic and fulvic acids from marine sediments*. Anal. Chim. Acta, 2007, **602**, 202-210.
- [3] Semenova S.A., Patrakov Yu.F. i Batina M.V.: *Ozonization of humic acids in brown coal oxidized in situ*. Solid Fuel Chem., 2008, **42**(5), 268-273.
- [4] Skybova M., Turcaniova L., Cuvanova S., Zubrik A., Hredzak S. i Hudymacova L.: *Mechanochemical activation of humic acids in the brown coal*. J. Alloys Comp., 2007, **434**, 842-845.
- [5] Jezierski A., Czechowski F., Jerzykiewicz M. i Drozd J.: *EPR investigations of structure of humic acids from compost, soil, peat and soft brown coal upon oxidation and metal uptake*. Appl. Magnetic Resonance, 2000, **18**, 127-128.
- [6] Martyniuk H. i Więckowska J.: *Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals*. Fuel Process. Technol., 2003, **84**, 23-36.
- [7] Abramov E.G. i Bezzubov A.A.: *Electrosorptive separation of humic substances*. J. Water Chem. Technol., 2007, **29**(3), 125-130.
- [8] Shirshova L.T., Ghabbour E.A. i Davies G.: *Spectroscopic characterization of humic acid fractions isolated from soil using different extraction procedures*. Geoderma, 2006, **133**, 204-216.
- [9] Tonelli D., Seeber R., Ciavatta C. i Gessa C.: *Extraction of humic acids from a natural matrix by alkaline pyrophosphate. Evaluation of the molecular weight of fractions obtained by ultrafiltration*. Fresenius J. Anal. Chem., 1997, **359**, 555-560.
- [10] Head M.J. i Zhou W.J.: *Evaluation of NaOH leaching techniques to extract humic acids from palaeosols*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 2000, **172**, 434-439.
- [11] Francioso O., Ciavatta C., Tugnoli V., Sanchez-Cortes S. i Gessa C.: *Spectroscopic characterization of pyrophosphate incorporation during extraction of peat humic acids*. Soil Sci. Soc. Amer. J., 1998, **62**, 181-187.
- [12] Zaccone C., Coccozza C., D'Orazio V., Plaza C., Cheburkin A. i Mianoa T.M.: *Influence of extractant on quality and trace elements content of peat humic acids*. Talanta, 2007, **73**, 820-830.
- [13] Jackson W.R., Bongers G.D., Redlich P.J., Favas G., Fei Y., Patti A.F. i Johns R.B.: *Characterisation of brown coal humic acids using pyrolysis gels and other techniques*. Int. J. Coal Geol., 1996, **32**, 229-240.

INFLUENCE OF THE FINENESS ON EFFICIENCY OF OBTAINING HUMIC ACIDS FROM LIGNITE

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

Abstract: The aim of the research was to determine efficiency of humic acids extraction process, using different kinds and fineness of lignite. Stronger fines size reduction provides growth of active surface subjected to extractant treatment and better porosity of mass subjected to extraction, so as the lignite fineness decreasing the increase of efficiency of humic acid production is expected. Finding optimum fineness, which is a compromise between extraction efficiency and raw material grinding costs, will enable economical production of humic acid fertilizer agents.

Keywords: humic acids, extraction process efficiency, fineness

Marta HUCULAK-MĄCZKA¹, Krystyna HOFFMANN¹, Jakub SKUT¹
i Józef HOFFMANN¹

OCENA ZAWARTOŚCI SUBSTANCJI HUMUSOWYCH W WYBRANYCH SUROWCACH I ODPADACH

ESTIMATE OF CONTENTS HUMIC SUBSTANCE IN SELECTED RAW MATERIALS AND WASTES

Abstrakt: Celem prowadzonych prac badawczych była ocena możliwości wykorzystania, jako źródła kwasów humusowych, krajowych węgla brunatnych i wychmielin z przemysłu browarniczego. W ramach badań oznaczono C_{org} metodą Tiurina, Alena, skład frakcyjny substancji humusowych, ogólną zawartość substancji organicznej, zawartość wapnia i magnezu. Wyniki badań wskazują na możliwość zastosowania badanych substancji organicznych jako komponentów nawozów mineralno-organicznych i głównego składnika preparatów humusowych.

Słowa kluczowe: substancja organiczna, kwasy humusowe, węgiel brunatny, wychmieliny

Zawarte w glebie substancje organiczne ulegają powolnemu rozkładowi, wskutek czego następuje ubytek próchnicy. Różnorodne substancje organiczne, a szczególnie węgiel brunatny stanowią bogate źródło próchnicy, również składników pokarmowych. Głównym składnikiem próchnicy są makromolekularne, bezpostaciowe kwasy humusowe. Z nawozowego punktu widzenia bardzo ważna jest również zawartość wapnia, magnezu, żelaza, mikroelementów, a także niektórych związków organicznych, jak np. białka, węglowodanów, enzymów, witamin. Związki próchnicze to substancje organiczne o różnorodnym zabarwieniu, od żółtego do czarnego, w skład których wchodzi kwas huminowy, kwasy fulwowe, huminy, bituminy. Różnią się one między sobą masą molekularną, liczbą grup funkcyjnych, stopniem polimeryzacji, rozpuszczalnością oraz wieloma innymi parametrami.

Celem nawożenia organicznego jest dostarczenie do gleby materii organicznej oraz zapewnienie roślinom określonej ilości składników odżywczych. Stosowanie nawozów organicznych zwiększa ilość próchnicy w glebie, która jest niezbędna w prawidłowym odżywianiu roślin. Do ważnych funkcji, jakie pełni substancja organiczna w glebie, należy głównie regulowanie stosunków wodno-powietrznych, sorpcyjnych, redukcyjno-oksydacyjnych, cieplnych oraz niekiedy niedocenianej możliwości polepszania aktywności biologicznej [1].

W dobie ogromnej intensyfikacji produkcji roślinnej ważne jest również wykorzystanie potencjalnych składników pokarmowych zawartych w substancjach organicznych. Nie zawsze są one, ze względu na budowę chemiczną, dostępne dla roślin. Wyjątkiem są tutaj nawozy naturalne, np. obornik i gnojowica, które zawierają duże ilości pierwiastków biogennych typu azot czy potas. Problemem jest jednak stabilizacja ich w nawozie ze względu na duże straty i jednocześnie zanieczyszczenie środowiska [2-4].

Do substancji organicznych stosowanych w uprawach rolnych należą również torf i węgiel brunatny. Źródłem jej mogą być także odpowiednio stosowane i przygotowane

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

ścieki, które wcześniej pozbawione zostały składników toksycznych i szkodliwych dla rozwoju roślin. Torf i węgiel brunatny zawierają pewne ilości składników pokarmowych z grupy makro- (wapń, fosfor, potas, azot, magnez i siarka) i mikroelementów (miedź, cynk, żelazo, mangan, molibden, kobalt i bor), niestety nie są one bez specjalnych zabiegów chemicznych dostępne dla roślin [2-6].

Przyswajalność składników mineralnych obejmuje różnego rodzaju procesy zachodzące pomiędzy korzeniami a fazą stałą, płynną i gazową gleby. Przyswajalność można określić metodą bezpośrednią poprzez pomiar ilości składnika zaabsorbowanego przez korzeń lub metodą pośrednią poprzez ilość składnika wyekstrahowanego z gleby metodami chemicznymi przy zastosowaniu odpowiednio dobranych roztworów ekstrakcyjnych [1].

Materiały i metody

Celem prowadzonych badań była ocena fizykochemiczna węgla brunatnych z kopalń z Turowa i Bełchatowa oraz odpadu, tzw. wychmielin, pochodzącego z produkcji ekstraktu chmielowego metodą ekstrakcji CO₂ w warunkach nadkrytycznych jako źródła substancji organicznej. W badaniach szczególną uwagę poświęcono oznaczeniu zawartości węgla organicznego oraz całkowitych i wolnych kwasów huminowych.

Węgiel brunatny zaliczany jest do skał osadowych pochodzenia organicznego. Uformował się pod koniec okresu kredowego. Zajmuje pośrednie miejsce pomiędzy torfem a węglem kamiennym w genetycznym szeregu uwęglenia pierwotnego materiału węglotwórczego. Tworzenie się złóż węgla brunatnego jest procesem złożonym i skomplikowanym, uzależnionym od wielu czynników, tj. klimatu, rozwoju fauny, mikroorganizmów, morfologii i tektoniki danego obszaru [7, 8].

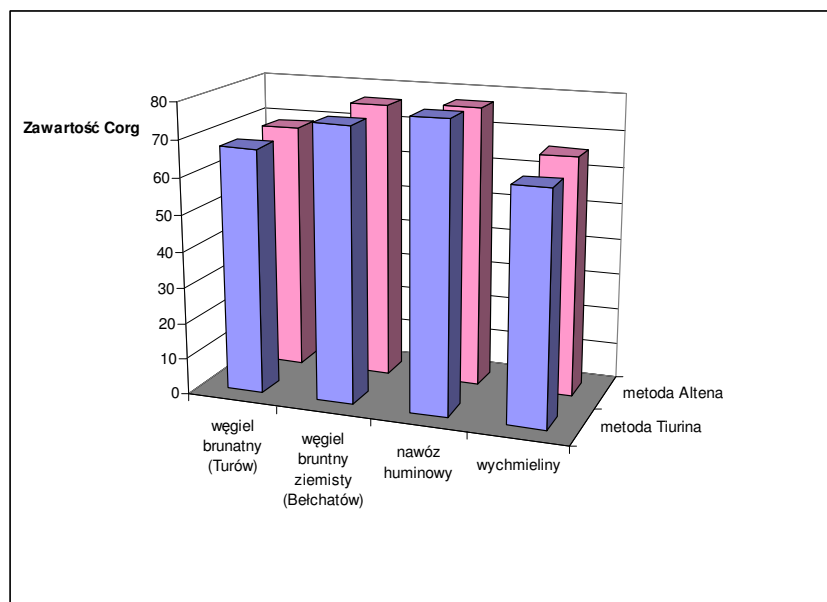
W skład węgla brunatnego wchodzi kompleks bezpostaciowych substancji humusowych, wśród których można wyróżnić kwasy huminowe, hymatomelanowe, fulwowe, huminy, bituminy. Biorąc pod uwagę rozpuszczalność, wydaje się, że największe znaczenie rolnicze mają kwasy fulwowe i huminowe.

Kwasy huminowe to frakcja związków makromolekularnych o charakterze aromatycznym o barwie od ciemnobrązowej do czarnej. Może być ekstrahowana z gleby za pomocą rozpuszczalników alkalicznych. Ich struktura nie jest do końca poznana. Zakłada się, że są polimerami, których podstawowym elementem budowy jest rdzeń aromatyczny połączony z aminokwasami, cukrami, peptydami, kwasami alifatycznymi itp. Rdzeń składa się z pierścieni typu fenoli lub związków zawierających azot w postaci cyklicznej. Bardzo ważną część budowy molekuli stanowią grupy funkcyjne. Najważniejsze z nich to grupy metoksyłowe, karboksylowe, karbonyłowe, fenolowe, chininowe i alkoholowe [9-11].

Kwasy fulwowe to frakcja związków próchnicznych rozpuszczalnych w wodzie, roztworze NaOH, rozcieńczonych kwasach. Mają barwę od żółtej do żółtobrązowej. Z wapniem, magnezem, sodem, potasem tworzą łatwo rozpuszczalne sole, natomiast z żelazem i glinem kompleksy chelatowe. Ich budowa nie jest dokładnie poznana. Przypuszcza się, że molekułę kwasu fulwowego tworzą pierścienie benzenowe połączone w układ polimeryczny za pomocą wiązań wodorowych [11].

W badaniach nad zawartością substancji humusowych zastosowano metodykę i analitykę zalecaną w tego typu badaniach przez Polskie Towarzystwo Gleboznawcze i Polskie Normy [12, 13].

Na rysunku 1 przedstawiono zestawienie zawartości C_{org} w badanych próbkach przy zastosowaniu metody Tiurina i Alena. Uzyskane wyniki zawartości węgla organicznego dla obu metod były zbliżone.



Rys. 1. Zestawienie zawartości C_{org} w badanych próbkach wyznaczonej metodą Tiurina i Alena

Fig. 1. Summary of the contents of C_{org} in analyzed samples determined by Tiurin and Alen methods

Do całkowitych kwasów huminowych należą zarówno kwasy huminowe występujące w postaci wolnej, jak i te, które są związane w postaci soli. Otrzymuje się je przez ekstrakcję alkalicznym roztworem pirofosforanu sodowego oraz wtórną ekstrakcję wodorotlenkiem sodowym. Kwasy huminowe można następnie wytrącić z roztworu poprzez potraktowanie ich kwasem mineralnym, np. HCl.

Wolne kwasy huminowe to wyekstrahowane z materiału organicznego kwasy huminowe, które pojawiają się w wyniku działania na węgiel brunatny bądź inny surowiec organiczny wodorotlenkiem sodowym, a następnie, w celu wytrącenia, kwasem mineralnym.

Zestawienie zawartości całkowitych i wolnych kwasów huminowych w węglu brunatnym, nawozach huminowych oraz wychmielinach umieszczono w tabeli 1.

Zawartość całkowitych kwasów huminowych (HA) w badanych próbkach w przeliczeniu na ich stan suchy i bezpopiołowy oraz wolnych kwasów huminowych materiałów organicznych w przeliczeniu na stan suchy i bezpopiołowy obliczono w % mas. według wzoru:

$$(HA)_{tB}^{daf} = \frac{10000 \cdot (m_4 - m_5)}{m_6(100 - W_1^a)} \cdot \frac{V_0}{V_1}$$

gdzie: m_4 - masa kwasów huminowych całkowitych [g], m_5 - masa pozostałości po spopieleniu kwasów huminowych całkowitych [g], m_6 - masa odważki próbki [g], V_0 - całkowita objętość roztworu zasadowego [cm³], V_1 - objętość roztworu pobranego do oznaczenia całkowitych kwasów huminowych [cm³], W_1^a - zawartość wilgoci w próbce analitycznej [% mas.]

$$(\text{HA})_{\text{tB}}^{\text{daf}} = \frac{10000 \cdot (m_7 - m_8)}{m_6 \cdot (100 - W_1^a)} \cdot \frac{V_0}{V_1}$$

gdzie: m_7 - masa kwasów huminowych wolnych [g], m_8 - masa pozostałości po spopieleniu kwasów huminowych [g], m_6 - masa odważki próbki [g], V_0 - całkowita objętość wolnych kwasów huminowych [cm³], V_1 - objętość roztworu pobranego do oznaczenia [cm³].

Tabela 1

Zawartość całkowitych i wolnych kwasów huminowych w badanych próbkach

Table 1

The content of total and free humic acids in analyzed samples

Nazwa próbki	Węgiel brunatny (Turów)	Węgiel brunatny ziemisty (Bełchatów)	Nawóz humusowy	Wychmieliny
Zawartość kwasów huminowych				
Zawartość całkowitych kwasów huminowych [% mas.]	43,16	53,35	47,17	27,16
Zawartość wolnych kwasów huminowych [% mas.]	23,76	26,80	24,69	23,89

Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań wynika, że badane substancje charakteryzują się dużą zawartością węgla organicznego i mogą stanowić cenny komponent w nawozach mineralno-organicznych, mających zastosowanie w poprawianiu właściwości fizykochemicznych gleby oraz w celach ekologicznych, polegających na hamowaniu pobierania substancji toksycznych. Duża zawartość całkowitych i wolnych kwasów huminowych wskazuje na możliwość opracowania preparatów mineralno-organicznych do nawożenia roślin zawierających zarówno makro-, jak i mikroelementy.

Literatura

- [1] Fotyma M. i Mercik S.: Chemia rolna. WN PWN, Warszawa 1995.
- [2] Maciejewska A.: Węgiel brunatny jako źródło substancji organicznej i jego wpływ na właściwości gleb. Ofic. Wyd. PW, Warszawa 1998.
- [3] Maciejewska A.: *Ekologiczne aspekty nawozu organiczno-mineralnego wytworzonego z węgla brunatnego*. Zesz. Probl. Nauk. Roln., 1993, **411**, 311-318.
- [4] Górecki H., Hoffmann K., Hoffmann J. i Szykklarz B.: *Badania nad wpływem dodatku węgla brunatnego na poprawę właściwości fizykochemicznych gleby i podłoża*. Chem. Inż. Ekol., 2000, **7**(5), 439-445.
- [5] Hoffmann K., Hoffmann J. i Lewandowska B.: *The guano bats - studies on the fertilizer application*. Polish J. Chem. Technol., 2004, **6**(4), 22-25.
- [6] Hoffmann K. i Hoffmann J.: *The utilization of peat, lignite and industrial wastes in the production of mineral-organic fertilizers*. Amer. J. Agric. Biol. Sci., 2007, **2**(4), 254-259.

- [7] Kalembasa S. i Fengler S.: Wykorzystanie węgla brunatnego w nawożeniu. Wyd. Wyż. Szk. Pedagog., Siedlce 1992.
- [8] Roga B.: Kopalne paliwa stałe. Wyd. Geolog., Warszawa 1958.
- [9] Janos P. i Kozler J.: Thermal stability of humic acids and some of their derivatives. Research Institute of Inorganic Chemistry, Czech Republic 1993.
- [10] Beckett R.: *Determination of molecular weight distributions of fulvic and humic acids using flow field-flow fraction*. Chisholm Institute of Technology, 1987, **21**, 289-295.
- [11] Gonet S.: *Struktura substancji humusowych*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1993, **411**, 184-194.
- [12] Dziadowiec H. i Gonet S.: Przewodnik metodyczny do badań materii organicznej gleb. Polskie Towarzystwo Gleboznawcze, Warszawa 1999.
- [13] PN-G-97051-16:1989, Oznaczanie wydajności ekstraktu toluenowego (bituminów), zawartości żywic w ekstrakcie oraz zawartości kwasów huminowych w węglu brunatnym.

ESTIMATE OF CONTENTS HUMIC SUBSTANCE IN SELECTED RAW MATERIALS AND WASTES

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

Abstract: Organic substances contained in the soil undergo a slow decomposition, as a result of it the humus decrease takes place. Various organic substances, especially lignite, are an abounding source of humus and nutrients. The main components of humus are high-molecular, amorphous humus acids. The calcium, magnesium, iron, micronutrients and some organic compounds like proteins, carbohydrates, enzymes, vitamins content is very important from the fertilizer point of view. Humus compounds are amorphous organic substances which have a various colouration from yellow to red and contain humic acids, fulvic acids, humins and bitumins. They are different in molecular weight, functional group amount, degree of polymerization and many other factors. The estimation of the possibility of lignites and hop wastes using as a source of humic acids was the aim of research. For this purpose organic carbon (by Tiurin and Alten method), fraction composition of humic acids and total organic substances, calcium and magnesium content were determined. The results of research showed the possibility of organic substances application as mineral-organic fertilizers components and the main component of humus preparations.

Keywords: organic substances, humic acids, lignite, hop wastes

Mateusz JAKUBIAK¹ i Małgorzata ŚLIWKA¹

ZMIANY ZAWARTOŚCI PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH W WIERZBACH (*Salix viminalis*) POD WPŁYWEM STYMULACJI ZRZEZÓW ŚWIATŁEM SPÓJNYM

CHANGES IN THE CONTENTS OF TRACE ELEMENTS IN WILLOWS (*Salix viminalis*) AS RESULT OF STIMULATION OF CUTTINGS WITH COHERENT LIGHT

Abstrakt: Szybko rosnące wierzby krzewiaste, jako rośliny pionierskie, stosuje się do zagospodarowania terenów zdegradowanych. Fitoremediacyjne właściwości wierzby są również od wielu lat wykorzystywane w roślinozostawach oczyszczalniach ścieków. Nowym zastosowaniem wierzby wiciowej jest jej wykorzystanie jako surowca energetycznego. Biomasa można spalać w formie zrębków, brykietów i pelet. Przyspieszenie przyrostu biomasy, zwiększenie odporności na czynniki stresowe oraz możliwość regulacji pobierania pierwiastków śladowych mogłyby podnieść przydatność wierzby w inżynierii środowiska. Prowadzone badania wykazały wiele możliwości zastosowania biotechnologii laserowej w inżynierii środowiska. Interdyscyplinarne doświadczenia potwierdziły, że efektem stosowania naświetlania nasion i sadzonek roślin światłem laserów małej mocy może być przyspieszenie ich wzrostu, zwiększenie odporności na zanieczyszczenia czy zmiana stopnia kumulacji w tkankach niektórych metali, jak np. ołów i kadm. Właściwości te mają znaczenie przy biologicznej rekultywacji skażonych gruntów. Przedstawiony eksperyment miał na celu sprawdzenie różnic w kumulacji pierwiastków śladowych w liściach wierzby wiciowej, których zrzezy przed posadzeniem zostały poddane działaniu monochromatycznego, spójnego światła emitowanego przez lasery małej mocy. Stymulacja światłem miała charakter przerywany, a algorytm fotostymulacji zostały dobrane na podstawie wcześniejszych doświadczeń. Otrzymane wyniki potwierdziły, że przy zastosowaniu stymulacji laserowej o właściwie dobranych parametrach, można zmienić stężenie pierwiastków śladowych w biomase liści.

Słowa kluczowe: fotostymulacja, *Salix viminalis*, pierwiastki śladowe

Szybko rosnące wierzby krzewiaste znalazły wiele zastosowań nie tylko jako materiał plecionkarski, ale również w przemyśle chemicznym czy meblarskim. Popularnym w ostatnich latach zastosowaniem wierzby wiciowej stało się wykorzystanie jej biomasy jako surowca energetycznego, który można spalać w formie zrębek, brykietów i pelet. Wierzby, jako rośliny pionierskie, wykorzystywane także są do zagospodarowania i rewitalizacji terenów zdegradowanych chemicznie i biologicznie, do obsadzania stref ochronnych wokół fabryk i ochrony brzegów zbiorników wodnych. Ze względu na swoje właściwości fitoremediacyjne i duże wykorzystanie składników pokarmowych od wielu lat stosuje się je również w roślinozostawach oczyszczalniach ścieków i do utylizacji osadów ściekowych [1, 2]. Wszystkie odmiany wierzby, szczególnie z rodzaju *Salix viminalis* var. *gigantea*, charakteryzują się dużymi przyrostami biomasy, a także mają mocno rozbudowany system korzeniowy, który może penetrować glebę nawet do 8÷10 m [3]. W związku z szerokim zainteresowaniem różnego rodzaju użytkowaniem wierzby prowadzone są prace hodowlane w celu uzyskania klonów o najkorzystniejszych cechach.

Polepszenie właściwości wierzby energetycznych poprzez przyspieszenie przyrostu biomasy, zwiększenie odporności na czynniki stresowe oraz możliwość regulacji

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

pobierania pierwiastków śladowych mogłyby podnieść ich przydatność w ochronie środowiska. Zmiany te mogą być możliwe przy zastosowaniu stymulacji zrzesów wierzb przed wysadzeniem przy użyciu monochromatycznego, spójnego światła laserów małych mocy o odpowiednio dobranych parametrach naświetlania. Dotychczas prowadzone interdyscyplinarne badania wykazały wiele możliwości zastosowania biotechnologii laserowej w inżynierii środowiska. Wieloletnie doświadczenia potwierdziły, że efektem stosowania naświetlania nasion i sadzonek roślin światłem laserów może być przyspieszenie ich kiełkowania, wzrostu i ukorzenia, zwiększenie odporności na niedobory wody, niskie temperatury oraz zanieczyszczenia, a także zmiana stopnia kumulacji w tkankach roślin niektórych metali, jak np. ołów i kadm, oraz zwiększenie pobierania biogenów [4-10]. Właściwości te mają ważne znaczenie przy biologicznej rekultywacji skażonych przemysłowo gruntów.

Celem pracy było określenie wpływu stymulacji światłem spójnym laserów małej mocy na akumulację Pb, Cu, Cd i Ni w liściach *Salix viminalis* Sprint, której zrzesy poddano naświetlaniu przed posadzeniem.

Materiał i metoda

Przedstawiona część badań nad wpływem stymulacji światłem laserów małych mocy na różne gatunki wierzb jest kontynuacją wstępnych badań laboratoryjnych prowadzonych jako uprawa hydroponiczna zrzesów wierzb [11]. Doświadczenia przeprowadzono na wierzbie energetycznej, gdyż odmiany przemysłowo-energetyczne pobierają więcej mikroelementów w porównaniu z wikliną plecionkarską, przez co bardziej nadaje się do wykorzystania w celu oczyszczania gleb [12]. W doświadczeniu jako materiału biologicznego użyto odmian wierzby wiciowej *Salix viminalis* Sprint. Jest to odmiana wyhodowana przez pracowników Wydziału Kształtowania Środowiska i Rolnictwa z Katedry Hodowli Roślin i Nasiennictwa Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie i zgłoszona w 2003 roku do „Księgi ochrony wyłącznego prawa do odmiany” w Centralnym Ośrodku Badania Odmian Roślin Uprawnych. *Salix viminalis* Sprint ma proste, liczne pędy i lancetowate liście. Jest odmianą uniwersalną, szczególnie zalecaną dla gleb mineralnych. Wierzby te dają wysoki plon suchej masy drewna, są wolne od chorób i dobrze tolerują szkodniki. Odmiana ta nadaje się do uprawy w dużym zagęszczeniu roślin przy krótkich rotacjach zbioru [13].

Parametry światła (źródło światła, moc, długość fali, czas i sposób naświetlania), którego działaniu zostały poddane zrzesy przed posadzeniem na poletku doświadczalnym, dobrano, korzystając z wyników doświadczeń wstępnych.

Wykorzystane w doświadczeniu lasery emitują bardzo skupioną, równoległą do osi rezonatora wiązkę o bardzo dużej intensywności. Ponadto lasery emitują światło o ściśle określonej długości fali odpowiadającej barwie światła (światło monochromatyczne). Zastosowane w doświadczeniu promieniowanie laserowe jest promieniowaniem optycznym, to jest falą elektromagnetyczną niosącą ze sobą energię. Efekt wywołany fotostymulacją materiału biologicznego związany jest głównie z absorpcją kwantów energii promieniowania przez określone fotoreceptory, którymi mogą być organelle komórkowe czy też związki aktywne biologicznie [14].

Do naświetlenia zrzesów użyto dwóch źródeł światła laserowego: medycznego aplikatora laserowego „Laser D68-1” produkcji Marp Electronic o mocy 20 mW,

emitującego światło pulsacyjne o długości fali $\lambda = 670$ nm odpowiadającej barwie czerwonej oraz diody laserowej produkcji Changchun New Industries Optoelectronics Tech Co. o mocy 20 mW, emitującej stałe światło o długości fali $\lambda = 473$ nm odpowiadającej barwie niebieskiej.

W doświadczeniu użyto 80 zrzewów odmiany *Salix viminalis* Sprint. Zrzewy podzielono na 4 grupy jednakowej liczebności:

1) Grupa „Sprint K” - zrzewy niepoddane stymulacji (grupa kontrolna).

2) Grupa „Sprint LM/DN” - zrzewy poddane przed posadzeniem stymulacji światłem medycznego aplikatora laserowego (naświetlane 3 razy po 15 sekund) i światłem diody laserowej (naświetlane 3 razy po 15 sekund).

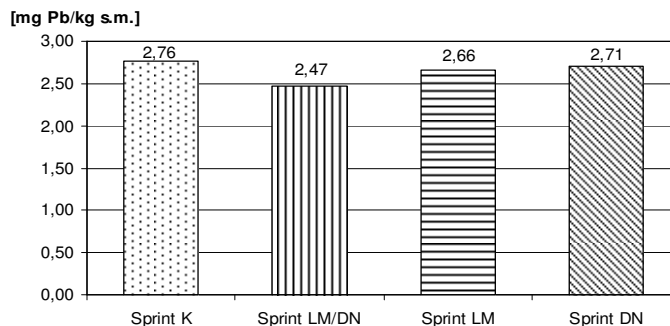
3) Grupa „Sprint LM” - zrzewy poddane przed posadzeniem stymulacji światłem medycznego aplikatora laserowego (naświetlane 3 razy po 30 sekund).

4) Grupa „Sprint DN” - zrzewy poddane przed posadzeniem stymulacji światłem diody laserowej (naświetlane 3 razy po 30 sekund).

Sztobry wierzb naświetlano z odległości 20 cm w taki sposób, aby wiązka padała na materiał prostopadle. Następnie wysadzono je na terenie doświadczalnym, który stanowiło poletko z glebą o podwyższonym zasoleniu (głina pylasta). Podczas uprawy prowadzono comiesięczne pomiary wzrostu oraz obserwacje rozwoju i kondycji sadzonek. Przed zakończeniem okresu wegetacyjnego zebrano biomasa liści z poszczególnych grup. Liście zostały wysuszone, rozdrobnione w młynku laboratoryjnym i poddane analizie chemicznej. Zawartość ołowiu, miedzi, kadmu i niklu w materiale roślinnym oznaczono po suchej mineralizacji i rozтворzeniu popiołu w HNO_3 (1:3). Stężenie pierwiastków w uzyskanych ekstraktach oznaczono metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z wykorzystaniem palnika indukcyjnie wzbudzonej plazmy (ISP-AES) w aparacie JY 238 ULTRACE Jobin Von Emission.

Wyniki i ich omówienie

Na podstawie wyników z analizy chemicznej dokonano porównania akumulacji Pb, Cu, Cd i Ni w liściach *Salix viminalis* Sprint pomiędzy grupą nienaświetlanych, kontrolnych wierzb, a grupami doświadczalnymi.

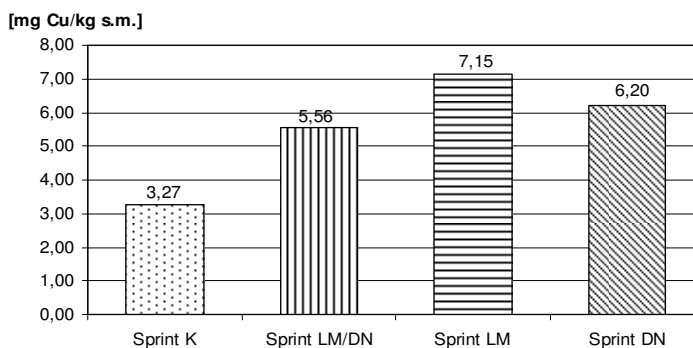


Rys. 1. Porównanie zawartości Pb [mg/kg s.m.] w biomacie liści w poszczególnych grupach na koniec pierwszego okresu wegetacyjnego

Fig. 1. Comparison of Pb [mg/kg d.m.] contamination in biomass of leaves in groups after the first growth season

Ołów pobierany jest przez korzenie roślin w sposób bierny, a intensywność jego pobierania zależy zarówno od właściwości roślin, jak też od warunków glebowych. Wraz ze wzrostem zawartości ołowiu w roztworze glebowym rośnie jego stężenie w tkankach roślinnych. Porównując zawartość ołowiu w biomase liści z grupy kontrolnej z grupami doświadczalnymi, nie stwierdzono istotnych różnic (rys. 1). We wszystkich grupach zawartość Pb była zbliżona i mieściła się poniżej przedziału fizjologicznej zawartości ołowiu w liściach roślin o umiarkowanej wrażliwości i tolerancji na nadmiar ($5 \div 10$ mg/kg s.m.) [15].

Zawartość miedzi w roślinach może być bardzo zróżnicowana, gdyż zależy od części rośliny, stadium rozwojowego, odmiany, gatunku oraz stężenia w glebie. Średnia zawartość Cu w nadziemnych częściach roślin waha się od 5 do 20 mg/kg [15]. Zawartość miedzi w biomase liści z grup doświadczalnych mieści się w dolnej granicy przedziału fizjologicznej zawartości Cu. Natomiast zawartość w liściach z grupy kontrolnej jest nieco poniżej tego przedziału. Wszystkie grupy doświadczalne miały około dwukrotnie większą zawartość miedzi w liściach, przy czym największe stężenie 7,15 mg Cu/kg s.m. odnotowano w grupie naświetlanej medycznym aplikatorem laserowym - grupa „Sprint LM” (rys. 2). Podobne wyniki kumulacji miedzi uzyskano we wcześniejszych doświadczeniach prowadzonych na innych odmianach wierzb zastosowaniu stymulacji światłem lasera argonowego [7, 16].



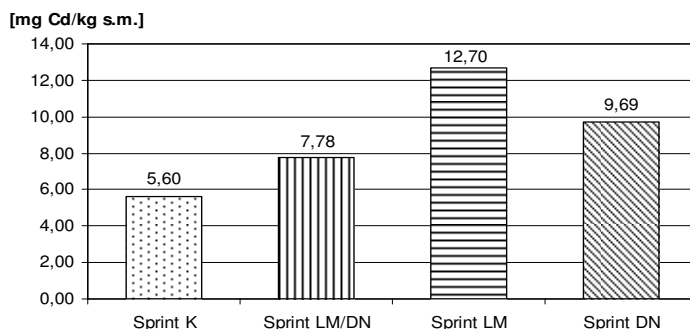
Rys. 2. Porównanie zawartości Cu [mg/kg s.m.] w biomase liści w poszczególnych grupach na koniec pierwszego okresu wegetacyjnego

Fig. 2. Comparison of Cu [mg/kg d.m.] contamination in biomass of leaves in groups after the first growth season

Zawartość kadmu w częściach naziemnych roślin może być bardzo zróżnicowana, jednak stężenia są określane jako fitotoksyczne dla roślin wrażliwych na poziomie $5 \div 10$ mg/kg oraz dla odpornych na poziomie $10 \div 30$ mg/kg [15]. Podobnie jak w przypadku miedzi również zawartość kadmu w liściach wierzb z grup doświadczalnych była większa niż w nienaświetlanej grupie kontrolnej (rys. 3). Najwyższą zawartość, wynoszącą 12,7 mg Cd/kg s.m. (o 127% większą niż w kontroli), odnotowano w biomase liści z grupy naświetlanej medycznym aplikatorem laserowym - grupa „Sprint LM”.

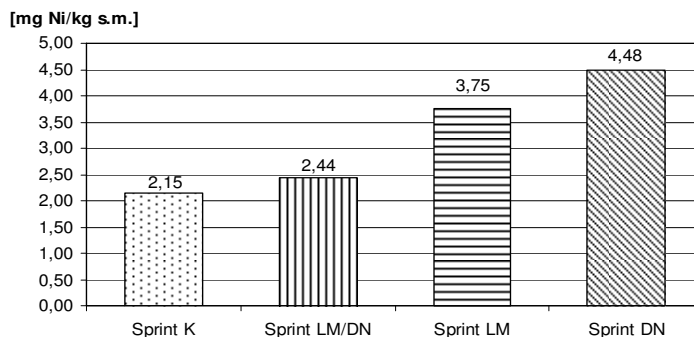
Nikiel jest nie tylko łatwo przyswajany przez rośliny, ale szybko przemieszcza się w roślinach do nadziemnych części. Zawartość niklu w biomase liści z wszystkich grup

była poniżej stężenia toksycznego [15]. Wszystkie grupy doświadczalne miały większe stężenie Ni niż grupa kontrolna, przy czym w grupie „Sprint LM” było ono większe o 74%, a w grupie „Sprint DN” o 108% (rys. 4).



Rys. 3. Porównanie zawartości Cd [mg/kg s.m.] w biomase liści w poszczególnych grupach na koniec pierwszego okresu wegetacyjnego

Fig. 3. Comparison of Cd [mg/kg d.m.] contamination in biomass of leaves in groups after the first growth season



Rys. 4. Porównanie zawartości Ni [mg/kg s.m.] w biomase liści w poszczególnych grupach na koniec pierwszego okresu wegetacyjnego

Fig. 4. Comparison of Ni [mg/kg d.m.] contamination in biomass of leaves in groups after the first growth season

Podsumowanie

Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono widoczne różnice w akumulacji Cu, Cd i Ni w liściach *Salix viminalis* Sprint pomiędzy poszczególnymi badanymi grupami. Różnic takich nie zaobserwowano w przypadku ołowiu. Spośród grup doświadczalnych najmniejszy wzrost akumulacji analizowanych pierwiastków odnotowano w liściach grupy naświetlanej zarówno medycznym aplikatorem laserowym, jak i diodą laserową w trzech sekwencjach po 15 sekund każdym źródłem światła. W grupie stymulowanej światłem emitowanym przez medyczny aplikator laserowy w trzech sekwencjach po 30 sekund odnotowano wzrost zawartości miedzi o 119%, kadmu o 127% i niklu o 74% w porównaniu z grupą nienaświetlaną. Natomiast w grupie ekspozowanej

przed posadzeniem na działanie światła diody laserowej, emitującej światło stałe o długości fali odpowiadającej barwie niebieskiej, w trzech sekwencjach po 30 sekund zawartość miedzi wzrosła o 90%, kadmu o 73% i niklu o 108% w porównaniu z kontrolą. Ważne jest to, że wraz ze wzrostem poziomu zawartości Cu, Cd i Ni w biomase liści nie zaobserwowano negatywnego oddziaływania tych pierwiastków na rośliny w postaci nekrozy czy chlorozy.

Ekspozycja zrzesów wierzb na spójne światło o parametrach odpowiednio dobranych do odmiany i klonu może spowodować znaczny wzrost akumulacji tych pierwiastków w biomase. Zwiększona bioakumulacja różnych pierwiastków, w tym także toksycznych metali, ma duże znaczenie w inżynierii środowiska, gdyż zwiększa przydatność wierzb do biologicznego zagospodarowania terenów zdegradowanych, oczyszczania ścieków czy unieszkodliwiania osadów ściekowych [6, 8, 10, 17].

Podziękowania

Badania wykonane w ramach grantu badawczego KBN 18.18.150.892 (N305 035 32/1398).

Literatura

- [1] Czyż H. i Dawidowski B.: *Charakterystyka i wykorzystanie biomasy z upraw polowych, jako źródła energii odnawialnej*. Ener. Odnaw., 2005, (1), 3-10.
- [2] Szczukowski S., Tworkowski J., Wiwart M. i Przyborowski J.: *Wiklina (Salix sp.). Uprawa i możliwości wykorzystania*. ART, Olsztyn 1998.
- [3] Dubass J. W.: *Przegląd możliwości wykorzystania biomasy wierzbowej oraz najbliższa przyszłość jej zastosowania*. Ener. Odnaw., 2006, 2-3, 31-36.
- [4] Dobrowolski J.W.: *Perspectives of the application of innovative environmental biotechnology for sustainable development of co-operating regions*. Geomatics and Environmental Engineering, 2007, 1, 77-88.
- [5] Dobrowolski J.W.: *Biotechnologia proekologiczna kluczem do unowocześniania środowiska*. Inż. Środow., 2001, 6, 259-272.
- [6] Dobrowolski J.W., Gowin K., Jakubiak M., Lewicki P., Mazur R., Ślęzak A., Śliwka M. i Zielińska-Loek A.: *Ekotoksikologiczne przesłanki dla profilaktyki środowiskowej zagrożeń dla zdrowia i ochrony bioróżnorodności w relacji do biotechnologii środowiskowej*. Wyd. Inżynierii Środowiska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2008.
- [7] Dobrowolski J.W. i Zielińska A.: *The laser photostimulation of willow cuttings planted alongside main roads and change of concentration of elements in the willow's organs*. [In:] M. Anke et al (eds): *Mangen- und Superelemente*, Jena 2002, 334-340.
- [8] Dobrowolski J.W., Rózanowski B. i Zielińska-Loek A.: *Zastosowanie biostymulacji laserowej w biotechnologii środowiskowej*. Biotechnol. Środow., 1999, 6, 313-320.
- [9] Dobrowolski J.W., Sławiński J., Laszczka A. i Rózanowski B.: *Bioelektronika a nieswoiste skutki biologiczne laserów małej mocy*. Inż. Środow., 1999, 4, 103-113.
- [10] Śliwka M.: *Wykorzystanie biostymulacji laserowej roślin do zwiększenia przyrostu ich biomasy oraz zdolności bioremediacyjnych*. Obieg pierwiastków w przyrodzie. IOŚ, Warszawa 2005.
- [11] Jakubiak M.: *Wykorzystanie biostymulacji laserowej w celu zwiększenia możliwości zastosowania wierzb energetycznej (Salix sp.) do rekultywacji gleb zasolonych*. Obieg pierwiastków w przyrodzie - Monografia tom III. IOŚ, Warszawa 2005.
- [12] Kaniuczak J., Błażej J. i Gąsior J.: *Zawartość pierwiastków śladowych w różnych klonach wikliny*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2000, 472, 379-385.
- [13] Szczukowski S., Tworkowski J. i Stolarski M.: *Wierzba energetyczna*. Wyd. Plantpress Sp z o.o., Kraków 2004
- [14] Karu T.J.: *Effects of visible radiation on cultured cells*. Photochem. Photobiol., 1990, 52, 1089-1098.
- [15] Kabata-Pendias A. i Pendias H.: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. WN PWN, Warszawa 1999.

- [16] 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., 2001, **11**, 60-65.
- [17] Jakubiak M. i Śliwka M.: *The application of laser biostimulation for more efficient phytoremediation of soil and waste water*. Polish J. Environ. Stud., 2006, **15**, 176-178.

CHANGES IN THE CONTENTS OF TRACE ELEMENTS IN WILLOWS (*Salix viminalis*) AS RESULT OF STIMULATION OF CUTTINGS WITH COHERENT LIGHT

Department of Geoinformation Photogrammetry and Remote Sensing of Environment, Faculty of Mining
Surveying and Environmental Engineering, AGH University of Science and Technology

Abstract: The fast growing willows are pioneer plants and are often used in land reclamation process. Phytoremediation capabilities of willows have been utilized for many years in the sewage treatment and water purification in hydrobotanical wastewater treatment plants. However, the use of willow as an energy source is a new application. Dry biomass may be burned in the form of chips, briquettes and pellets. The acceleration of the biomass growth, increased resistance to stress factors and the ability to regulate the absorption of trace elements could improve the usefulness of willow in environmental engineering. Laser light applications for biotechnology have been reported in a number of previous research studies in environmental engineering. Interdisciplinary research studies on the application of low intensity laser stimulation of plants seeds and seedlings proved, that effects of photostimulation may increase biomass production and plants resistance to environmental pollutions and unfavorable environmental factors as well as change of trace elements concentration in their tissues eg Pb, Cd. These properties are important for biological reclamation of contaminated industrial lands. The purpose of presented experiment was to validate the possibility of applying photostimulation for changing the accumulation of trace elements in biomass of willow leaves. Willow cuttings, before being planted, were subjected to monochromatic, coherent light emitted by low power lasers. The light stimulation was intermittent, photostimulation algorithms have been selected on the basis of previous experience. The results confirmed that the application of laser stimulation, with the well-chosen parameters, can change the concentration of trace elements in the leaf biomass.

Keywords: photostimulation, *Salix viminalis*, trace elements

Joanna JARMUŁ-PIETRASZCZYK¹, Robert WRZESIEN²
Elżbieta BUDZIŃSKA-WRZESIEN³ i Marta KAMIONEK¹

METODY KONTROLI I ZWALCZANIA SYNANTROPOWYCH KARACZANÓW (*Blattella germanica* L) W RÓŻNYCH EKOSYSTEMACH MIEJSKICH

METHODS OF CONTROL OF SYNANTHROPIC GERMAN COCKROACH (*Blattella germanica* L) IN VARIOUS URBAN ECOSYSTEMS

Abstrakt: Karaczan niemiecki (*Blattella germanica* L) jest gatunkiem wszystkożernym, żywi się resztkami ze stołu, karmą dla zwierząt, nie gardzi także oprawami książek. Obecność populacji prusaków wokół struktur miejskich pozwala tym szkodnikom rozmnażać się i doprowadzać do wzrostu ich populacji w różnych ekosystemach synantropowych. Intensywny rozwój populacji prusaków jest jedną z głównych przyczyn alergii, astmy oskrzelowej i innych chorób u ludzi. Dodatkowo, prusaki należą do organizmów przenoszących choroby i bakterie na swoim ciele oraz w swoich odchodach. Z tego względu kontrola inwazji karaczanów nie jest tylko kwestią estetyki, ale także ochrony zdrowia. W tej pracy oszacowano skład i liczebność owadów występujących w różnych ekosystemach synantropowych. W tym celu wykorzystano pułapki feromonowo-klejowe, następnie na ich podstawie zastosowano środki owadobójcze zwalczające je. Wykorzystując pułapki lepowe z feromonami rozłożone w wybranych punktach, takich jak szpital warszawski, prywatne mieszkanie oraz piekarnia, spróbowano prześledzić zmianę struktury karaczanów. W pułapkach przeważały larwy, następnie samce, w mniejszym stopniu samice. U samic stwierdzano wystąpienie kokonu, dlatego miało to wpływ na liczbę larw. Ponadto w pułapkach lepowych chwymano też inne zwierzęta, takie jak: karaczan wschodni, muchy, mrówki oraz myszy domowe zwabione łatwym dostępem do pokarmu.

Słowa kluczowe: synantropy, karaczan wschodni (*Blatta orientalis*) i karaczan niemiecki (*Blattella germanica*), metody zwalczania

Karaczan niemiecki (*Blattella germanica* L), zwany też prusakiem, jest gatunkiem synantropowym, to jest takim, który związał swój cykl życiowy z człowiekiem, a w szczególności z infrastrukturą wybudowaną przez ludzi. Występują na całym świecie, ogranicza je jedynie niska temperatura [1-3]. Obecność populacji prusaków wokół struktur miejskich pozwala tym szkodnikom rozmnażać się i doprowadzać do wzrostu ich populacji w różnych ekosystemach synantropowych. Z dużą łatwością wędrują poprzez połączenia elektryczne i hydrauliczne, suche syfony kanalizacyjne czy przez pęknięcia ścian i nieszczelne futryny okienne. Do domostw ludzkich trafiają także z zakupioną żywnością, torbami na buty i książkami. Żywność chętniej poszukują za pomocą bodźców węchowych niż wzrokowych [1, 4]. Są owadami wszystkożernymi, co ułatwia im przeżycie w różnych warunkach lokalowych [5, 6]. Cały cykl życia karaczana niemieckiego trwa około 100 dni, a za aktywną populację prusaków uważa się tę, gdzie 80% stanowią jego nimfy, a 20% dorosłe osobniki [1, 7, 8]. Intensywny rozwój populacji prusaków jest jedną z głównych przyczyn alergii, astmy oskrzelowej i innych chorób u ludzi. Dodatkowo, prusaki należą do

¹ Zakład Zoologii, Katedra Biologii Środowiska Zwierząt, SGGW, ul. Ciszewskiego 8, 02-786 Warszawa, email: joanna_jarmul@sggw.pl

² Katedra i Zakład Patologii Ogólnej i Doświadczalnej, WUM, ul. Krakowskie Przedmieście 26/27, 00-927 Warszawa

³ Zakład Higieny Zwierząt i Środowiska, Katedra Biologii Środowiska Zwierząt, SGGW, ul. Ciszewskiego 8, 02-786 Warszawa

organizmów przenoszących choroby i bakterie na swoim ciele oraz w swoich odchodach [9, 10]. W szpitalach bardzo często na swoich ciałach karaczany przenoszą patogeny odpowiedzialne za zakażenia [5, 11, 12]. Z tego względu kontrola inwazji karaczanów nie jest tylko kwestią estetyki, ale także ochroną zdrowia. Problemem zwalczania karaczanów niemieckich zajmuje się wielu naukowców na całym świecie, poszukując coraz to nowszych metod zarówno chemicznych, jak i niechemicznych [13-15].

Materiały i metodyka

Materiał do badań stanowiły pułapki feromonowo-klejowe. Są to pułapki niemające żadnych środków chemicznych w swoim składzie, dzięki czemu można je bezpiecznie stosować w każdym pomieszczeniu. Substancją wabiącą jest tabletką składająca się z mieszanki ziół o zastrzeżonym składzie, dająca efekt naturalnego owadziego feromonu.

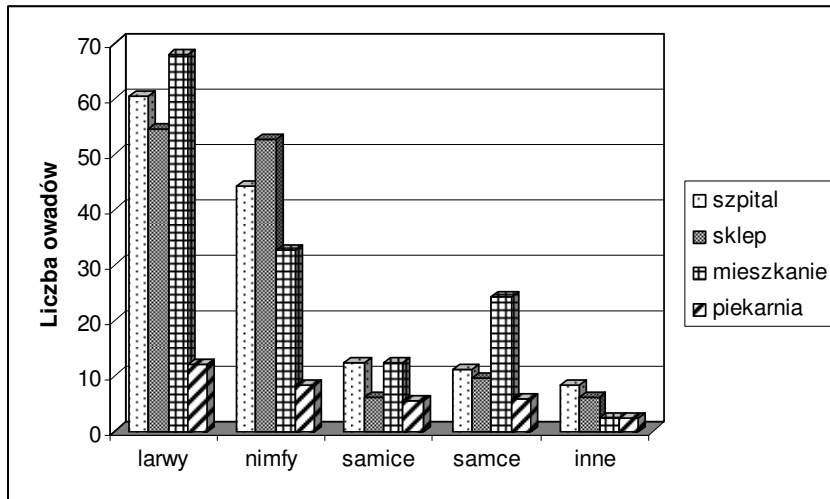
Badania przeprowadzono w wybranych szpitalach warszawskich, mieszkaniach prywatnych i piekarniach. W różnych pomieszczeniach (łazienki, kuchnie, magazyny, dystrybutory wody) rozmieszczono detektory owadów sanitarnych. Pułapki zostały rozłożone w miejscach, gdzie potencjalnie może być woda lub wilgoć, ponieważ jest to niezbędne do życia dla prusaków i takich miejsc owady te poszukują, a także miejsc, gdzie mogą znajdować się resztki żywności. Są to wężyki doprowadzające wodę do kranów, tyły lodówek w pobliżu skraplacza wody, okolice wanien, brodzików prysznicowych, kuchenki mikrofalowe, miejsca dystrybucji produktów żywnościowych, zmywarki itp., a także regały, tyły szafek, gdzie przetrzymywana jest zakupiona żywność w oryginalnych opakowaniach.

Detektory owadów zostały wystawione w poszczególnych pomieszczeniach na okres miesiąca z opisem na pułapce daty i miejsca jej wystawienia. Jednocześnie został sporządzony protokół z dokładnym opisem miejsca wystawienia poszczególnych pułapek feromonowo-klejowych. Także osoby mogące mieć styczność z pułapkami zostały poinformowane o konieczności ich pozostawienia w danym miejscu. Po okresie badawczym wszystkie pułapki zostały zebrane w opakowania zbiorcze z określeniem obiektu, z jakiego pochodzą. Określenia liczebności i rodzaju zwabionych do pułapek owadów sanitarnych dokonano w Katedrze Biologii Środowiska Zwierząt SGGW.

Na podstawie określenia liczebności i rodzaju poszczególnych form rozwojowych owadów sanitarnych można dobrać odpowiednie środki dezynsekcyjne oraz zastosować odpowiednie stężenie tych środków w celu skutecznej i bezpiecznej likwidacji owadów sanitarnych czy to w postaci oprysku za pomocą urządzeń nisko- czy wysokociśnieniowych czy za pomocą past owadobójczych (w miejscach, gdzie nie można zastosować aerozoli).

Wyniki i ich omówienie

Pułapka feromonowo-klejowa wykorzystywana jest do określenia liczby owadów sanitarnych pochwyconych na danym terenie. W pułapki lepowe najczęściej łąpały się nimfy prusaków (rys. 1). Obok nich stwierdzono także duży wylęg młodych larw z kokonów przenoszonych przez samice. Najwięcej takich świeżo wyklutych nimf karaczana stwierdzano na pułapkach zebranych w mieszkaniu, a najmniej w piekarni. Wynika to z faktu, że nawet po śmierci samicy z kokonu, który ona nosi przytwierdzony do odwłoka, wylęgają się młode. Są one potencjalnym źródłem do odtworzenia i odbudowy populacji karaczana niemieckiego na danym terenie.



Rys. 1. Średnia liczba karaczanów niemieckich (*Blattella germanica*) złapanych w pułapki feromonowo-klejowe
 Fig. 1. Mean number of German cockroaches (*Blattella germanica*) caught in pheromone-glye traps

Na czynnik odłowu w danej pułapce wpływało także miejsce wyłożenia pułapek (rys. 2). Największą liczbę karaczanów w różnych stadiach rozwojowych stwierdzano w pułapkach umieszczonych w okolicy lodówek, magazynów z żywnością, kranów z wodą, kuchenek mikrofalowych.



Rys. 2. Karaczan niemiecki (*Blattella germanica*) w pułapkach feromonowo-lepowych z mieszkania
 Fig. 2. The German cockroach (*Blattella germanica*) in pheromone-glye traps from an apartment

Wynika to z ich fizjologii i ich dążenia do ukrycia się przed wzrokiem ludzkim. Do pułapek obok karaczanów łapano także inne owady synantropijne, takie jak karaczan wschodni, rybiki, ćmy czy myszy domowe (rys. 3). Myszy zwabia do takiej pułapki łatwy dostęp do wysokobiałkowego pokarmu, jakim są unieruchomione owady.



Rys. 3. Pułapka lepowa ze sklepu ze złapanymi myszami domowymi (na dole widoczne ślady żerowania innych osobników)

Fig. 3. Glue trap from a shop with caught house mice (visible traces of feeding by other individuals can be seen at the bottom)

Prowadzone doświadczenia wykazały, że pułapki lepowe przyciągają więcej samic niż samców (rys. 1), szczególnie dobrze widoczne jest to, gdy wcześniej przegłodzi się te owady [16, 17]. Jest to ważne ze względu na dużą rozrodność karaczanów (rys. 2). Z jednego kokona może wylęgnąć się do 40 młodych.

W odróżnieniu do badań laboratoryjnych w próbkach pozyskanych z terenu złowiono większą liczbę larw i nimf (rys. 2). Potwierdziły to obserwacje Stejskala i współprac. [18], gdzie stworzono sztuczne zapory w drodze do pułapek. Badania przeprowadzone na terenie szpitali w Warszawie także wykazały większą skuteczność pułapek feromonowo-lepowych w odłowieniu karaczanów niż stosowanie środków chemicznych zawierających permetrynę, deltametrynę czy inne związki aktywne [5, 11, 12, 19]. Zastosowanie środków owadobójczych przeciwko karaczanom pociąga również konsekwencje zdrowotne dla użytkowników tych lokali, gdzie stosowano dezynsekcję [5, 22]. Skażeniu także ulega żywność przetrzymywana czy przygotowana w danym miejscu [13, 14, 23]. Dodatkowo owady te są dobrym źródłem pokarmu dla gryzoni (rys. 3), które obok owadów synantropijnych stanowią poważny problem zarówno dla przemysłu spożywczego, jak i usługowego [20].

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowanie pułapek feromonowo-klejowych umożliwiło określenie struktury odławianych owadów. W przewadze odławiano nimfy karaczana niemieckiego oraz młode larwy świeżo wyklute z kokonów. Zagęszczenie owadów na pułapce umożliwiło zastosowanie odpowiednich środków dezynsekcujących dany areał. W konsekwencji skutecznie zmniejszono skażenie danego terenu środkami owadobójczymi oraz zmniejszono szansę na pojawienie się innych synantropów.

Literatura

- [1] Durier V i Rivault C.: J. Econ. Entomol., 2003, **96**, 1254-1258.
- [2] Baldwin R.W. i Koehler P.G.: Florida Entomol., 2007, **90**, 703-709.
- [3] Hulden L. i Hulden L.: Entomol. Tidsdrift, 2003, **124**, 201-207.
- [4] Durier V. i Rivault C.: Anim. Behav., 2001, **62**, 681-688.
- [5] Gliniewicz A., Sawicka B. i Czajka E.: Przegl. Epidemiol., 2003, **57**, 329-334.
- [6] Scirocchi A., Liberali M., Damis P., Molonia G., Bianchi R., Khoury C. i Maroli M.: Technol. Molitoria, 2004, **55**, 520-531.
- [7] Nardoto T., Justi Junior J. i Potenza M.R.: Arq. Inst. Biol. (Sao Paulo), 2003, **70**, 6-8.
- [8] Eliyahu D., Nojima S., Mori K. i Shal C.: Anim. Behav., 2009, **78**, 1097-1105.
- [9] Wang C. L. i Bennett G.W.: J. Econ. Entomol., 2009, **102**, 1614-1623.
- [10] Holakeui N.K., Ladonni H., Asle S.H., Afhami S. i Shayeghi M.: Sci. J. School Publ. Health & Inst. Publ. Health Res., 2004, **2**, 43-45.
- [11] Czajka E., Pancera K.W., Kochman M., Gliniewicz A., Sawicka B., Rabczenko D. i Styputkowska-Misiurewicz H.: Przegl. Epidemiol., 2003, **57**, 655-662.
- [12] Styputkowska-Misiurewicz H., Pancera K.W., Gliniewicz A., Mikulak E., Laudy A., Podsiado B. i Rabczenko D.: Przegl. Epidemiol., 2006, **60**, 609-616.
- [13] Matsumara F.: Pest. Biochem. Physiol., 2010, **97**, 133-139.
- [14] Porcar M., Navarro L. i Jimenez-Peydro R.: J. Invertebr. Pathol., 2006, **93**, 63-66.
- [15] Ignatowicz S.: Higiena, 2001, **2**, 44-46.
- [16] Wang C.L. i Bennet G.W.: Environ. Entomol., 2006, **35**, 765-770.
- [17] Smith L.M. i Appel A.G.: J. Econ. Entomol., 2008, **101**, 151-158.
- [18] Stejskal V. i Aulicky R.: Bull. OILB/SROP, 2007, **30**, 65-69.
- [19] Gliniewicz A., Sawicka B., Mikulak E. i Indoor B.: Environment, 2006, **15**, 57-61.
- [20] Sevillano M., Cordon A.J., Gomez C.M. i Lopez A.M.A.: Alimentaria, 2000, **37**, 39-42.
- [21] Parreira R.S., Ferreira M. da C., Martinelli N.M., Silva I.C., Fernandes A.P. i Romani G. da N.: J. Biosci., 2010, **26**, 40-51.
- [22] Miller D.M. i Meek F.: J. Econ. Entomol., 2004, **97**, 559-569.
- [23] Ignatowicz S.: Bezp. Higien. Żywn., 2009, **3**, 42-43.

METHODS OF CONTROL OF SYNANTHROPIC GERMAN COCKROACH (*Blattella germanica* L) IN VARIOUS URBAN ECOSYSTEMS

¹Unit of Zoology, Department of Animal and Environmental Biology
Warsaw University of Life Science - SGGW

²Department of General & Experimental Pathology WUM

³Unit of Animal and Environmental Hygiene, Department of Animal and Environmental Biology, Warsaw
University of Life Science - SGGW

Abstract: The German cockroach (*Blattella germanica* L) is an omnivorous species. It feeds on leftovers, animal food and also on book hardcover. The presence of cockroaches around municipal structures allows these pests for reproducing and increasing the population numbers in various synanthropic ecosystems. Intensive development of cockroach populations is one of the main reasons of allergies, bronchial asthma and other human diseases. Moreover, cockroaches may transport bacteria and disease vectors on their body and in faeces. For these reasons the control of cockroach invasion is not only an aesthetic problem but also an important issue of health care. In this paper an attempt was made to estimate the composition and numbers of insects living in various synanthropic ecosystems with the use of pheromone traps. Then appropriate insecticides were applied to control the pest. Changes in the species structure of cockroaches were traced using pheromone based sticky traps placed in selected sites like a Warsaw hospital, private apartment and bakery. Larvae and males prevailed on traps; females were caught in lower numbers. Females had cocoons which affected the number of caught larvae. Besides, other animal were caught in the sticky trap such as: the Oriental cockroach, flies, ants and house mice attracted by an easy access to food.

Keywords: synanthropic organisms, Oriental cockroach (*Blatta orientalis*), German cockroach (*Blattella germanica*), control methods

Katarzyna JAROMIN¹, Roman BABKO² i Grzegorz ŁAGÓD¹

LICZEBNOŚĆ PIERWOTNIAKÓW W POSZCZEGÓLNYCH URZĄDZENIACH OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW „HAJDÓW” NA TLE ZMIAN STĘŻEŃ AZOTU

ABUNDANCES OF PROTOZOA ON PARTICULAR DEVICES OF “HAJDÓW” WWTP ON THE BACKGROUND OF THE NITROGEN COMPOUNDS CONCENTRATION

Abstrakt: Postępujący proces urbanizacji powoduje wzrost strumienia ścieków oraz złożony ich skład, co z kolei wpływa na rozwój metod i urządzeń służących ich oczyszczaniu. Każda z opracowanych i wdrożonych metod wymaga z kolei odpowiednich procedur kontroli prowadzonych procesów, a także metod kontroli jakości oczyszczonych ścieków przed skierowaniem do wód odbiornika. Ważne jest w pełnej skali technicznej, aby metody takie były efektywne oraz w miarę szybkie i jednocześnie tanie. Stosowane standardowo metody biofizyczne wymagają zwykle dosyć długiego czasu na przeprowadzenie całej procedury - na przykład ważny z punktu widzenia realizowanych na oczyszczalni procesów wskaźnik zanieczyszczenia BZT₅ wymaga aż 5 dni. Istniejące inne metody oznaczeń, np. OWO, wymagają kosztownego sprzętu bądź też reagentów. Te same problemy odnoszą się do oznaczeń stężenia w ściekach związków biogennych. Stąd też wielu badaczy stara się opracować odpowiednią metodę bioindykacyjną, która mogłaby stanowić użyteczne uzupełnienie standardowych badań fizykochemicznych wykonywanych przez eksploatatorów oczyszczalni ścieków. Niniejszy artykuł nawiązuje do tych badań, przedstawiając zmiany stężeń związków azotu w ściekach poddawanych procesom technologicznym w kolejnych urządzeniach Miejskiej Oczyszczalni Ścieków „Hajdów” w Lublinie. Na tle wspomnianych badań fizykochemicznych zaprezentowane zostały liczebności organizmów wskaźnikowych, takich jak ameby i orzęski, przy użyciu których obliczono wskaźniki biocenotyczne Shannona i Margalefa. Z prezentowanych badań wynika, iż w komorach bioreakcji wartości liczbowe indeksów są zauważalnie wyższe niż w części mechanicznej oraz kanale zrzutu do odbiornika. Jednocześnie w tych samych punktach pomiarowych zanotowano niższe stężenia związków azotu.

Słowa kluczowe: bioindykatory, pierwotniaki, oczyszczanie ścieków, związki azotu

Zanieczyszczenia, które usuwane są ze ścieków za pomocą urządzeń nowoczesnych oczyszczalni ścieków z częścią biologiczną, to nie tylko związki węgla, ale również związki azotu i fosforu. Dzieje się tak z uwagi na fakt, iż wspomniane związki biogenne, jeśli występują w zbyt dużym stężeniu, mogą powodować eutrofizację wód powierzchniowych, które w wielu przypadkach stanowią odbiornik oczyszczonych ścieków [1, 2]. Z drugiej strony jednak obecność związków azotu w ściekach surowych nie jest zjawiskiem niepożądanym, są one bowiem potrzebne dla zachowania równowagi substratowej w komorach bioreaktorów oraz do wzrostu mikroorganizmów wchodzących w skład osadu czynnego oczyszczającego ścieki. W strumieniu ścieków komunalno-przemysłowych trafiających do oczyszczalni stężenia związków azotu są zwykle na tyle wysokie, iż powodują trudności z osiągnięciem odpowiedniego stężenia na wylocie z oczyszczalni. Zrzut zbyt dużych ładunków związków azotu do odbiorników ścieków może zachwiać równowagę ekosystemów, prowadząc do degradacji środowiska

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

² Laboratorium Zoologii, Instytut Zoologii im. I.I. Schmalhausena, Narodowa Akademia Nauk Ukrainy, ul. B. Khmel'nitskogo 15, 01601, Kijów, Ukraina

naturalnego oraz niszczenia naturalnej fauny i flory w skali mikro i makro. Przejawiać może się to w fazie początkowej między innymi w postaci deficytów tlenowych i eutrofizacji wód odbiornika [3, 4].

Wspomniane powyżej zjawiska uzasadniają działania polegające na stałym monitoringu ilości poszczególnych związków: azotu amonowego (N-NH_4), azotanów(III) (N-NO_2), azotanów(V) (N-NO_3) zawartych w ściekach surowych i oczyszczonych przed ich zrzutem z oczyszczalni ścieków do wód powierzchniowych odbiornika.

Określanie ilości związków azotu w ściekach jest ważnym wskaźnikiem ich jakości, stąd też dopuszczalne stężenia określone są przez odpowiednie normy prawne, m.in. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [DzU2006.137.984] [5]. Według wymagań rozporządzenia (numer 137 pozycja 984), dopuszczalna zawartość związków azotu dla azotu amonowego wynosi 10 mg/dm^3 , azotanów(V) 30 mg/dm^3 , azotanów(III) 1 mg/dm^3 . Azot występuje na różnych stopniach utleniania od (-III) azot amonowy do (+III) oraz (+V) w azotanach. Azot amonowy (N-NH_4) w związkach organicznych jest utleniany w procesie nityfikacji w pierwszym etapie przez bakterie *Nitrosomanas* do azotanów(III) (N-NO_2), w drugim za pomocą bakterii *Nitrobacter* z azotanów(III) (N-NO_2) do azotanów(V) (N-NO_3). W procesie denityfikacji następuje redukcja azotanów(V) (N-NO_3) do azotu molekularnego i tlenków azotu (azotany(III) i azotany(V)). Przemiana azotu organicznego do azotu amonowego (N-NH_4) odbywa się w procesie amonifikacji [1, 3, 6].

Stosowane standardowo metody oznaczania wskaźników zanieczyszczeń wymagają zwykle dosyć długiego czasu na przeprowadzenie całej procedury bądź też kosztownego sprzętu lub reagentów. Te same trudności odnoszą się do oznaczeń w ściekach stężenia związków biogenych. Stąd też wielu badaczy stara się opracować odpowiednią metodę bioindykacyjną, która mogłaby stanowić użyteczne uzupełnienie standardowych badań fizykochemicznych wykonywanych przez eksploatatorów oczyszczalni ścieków. Badania nad tego typu metodami trwają cały czas wśród specjalistów różnych dziedzin nauki (chemików, biologów, hydrobiologów, ekologów) [7-12].

W związku z faktem, iż realizowane w pełnej skali technicznej procesy oczyszczania mają najczęściej charakter heterotroficzny, dobrym pomysłem wydaje się wybór organizmów wskaźnikowych (indykatorów) wśród organizmów heterotroficznych. Do tej grupy najczęściej zaliczane bywają: bakterie, drożdże, pierwotniaki, ameby, wiciowce, orzęski, wrotki, nicienie. Z kolei organizmy najliczniej występujące w próbkach pobranych w oczyszczalni Hajdów to: bakterie, wiciowce, ameby i orzęski. W związku z potrzebą wyboru do analizy organizmów charakteryzujących się dużą wrażliwością na zmiany stężenia zanieczyszczeń w badanych obiektach jako najbardziej odpowiednie wytypowano ameby oraz orzęski [7-12].

Materiał i metoda

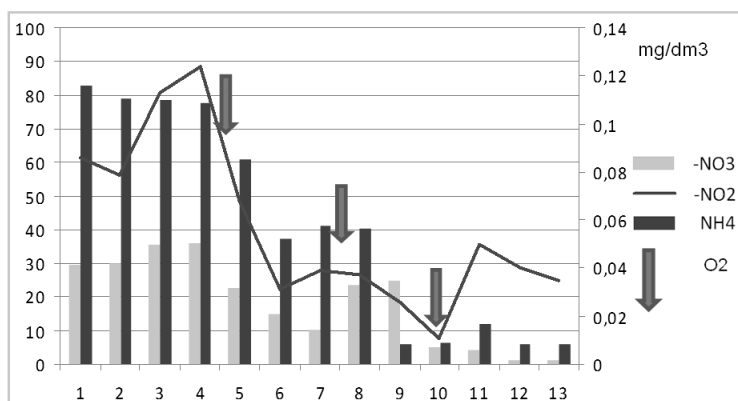
W celu pomiaru stężeń związków azotu w ściekach oraz wykonania ilościowej i jakościowej analizy występowania wybranych bioindykatorów posłużyły próbki ścieków pochodzące z 13 miejsc pobrania w ciągu technologicznym Miejskiej Oczyszczalni Ścieków „Hajdów” w Lublinie. Próbkę pobierano w środy (w tym dniu prowadzone są

również standardowe pomiary jakości ścieków przez eksploatatorów oczyszczalni) przez trzy tygodnie, w lipcu 2010 r. o godzinie 9 rano. Punktami poboru były kolejno: 1 - komora przed kratami, 2 - komora za kratami, 3 - wlot na piaskownik, 4 - wylot z piaskownika, 5 - wylot z osadnika wstępnego, 6 - komora mieszania, 7 - wylot z komory beztlenowej, 8 - wylot z komory denitryfikacji, 9 - wlot z komory denitryfikacji II, 10 - wylot z komory nityfikacji (napowietrzania), 11 - recyrkulat, 12 - wylot z osadnika wtórnego, 13 - kanał odprowadzający oczyszczone ścieki do odbiornika.

Analizy wykonywano w laboratoriach Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Lubelskiej. Do przeprowadzenia badań wykorzystano spektrofotometr HACH DR2800 i określoną dla danej substancji odpowiednią metodę spektrofotometryczną. Równoległe z badaniami fizykochemicznymi prowadzono badania mikroskopowe liczebności grup pierwotniaków i bezkręgowców. Najwięcej uwagi poświęcono amebom i orzęskom jako drapieżnikom regulującym i utrzymującym bakterie w stanie wzrostu wykładniczego [7, 8, 12]. Wyniki przedstawiają uśrednione wartości z trzech serii pomiarowych.

Omówienie wyników

Najbardziej zauważalne zmiany w stężeniach związków azotu występują w komorach bioreakcji w punktach 6-10 (rys. 1). Efektem oczyszczania ścieków w badanych próbach jest spadek wartości stężenia azotanów(V) z blisko 30 mg/dm^3 do około 1 mg/dm^3 , azotanów(III) z około $0,1 \text{ mg/dm}^3$ do około $0,03 \text{ mg/dm}^3$ oraz azotu amonowego z ponad 80 mg/dm^3 do około 5 mg/dm^3 .

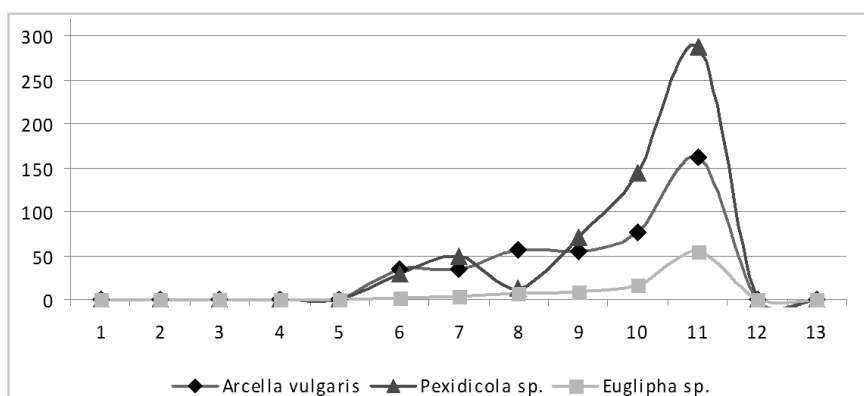


Rys. 1. Wartości stężeń związków azotu w poszczególnych punktach pobrania próbek

Fig. 1. Nitrogen compounds concentration at the different sampling points

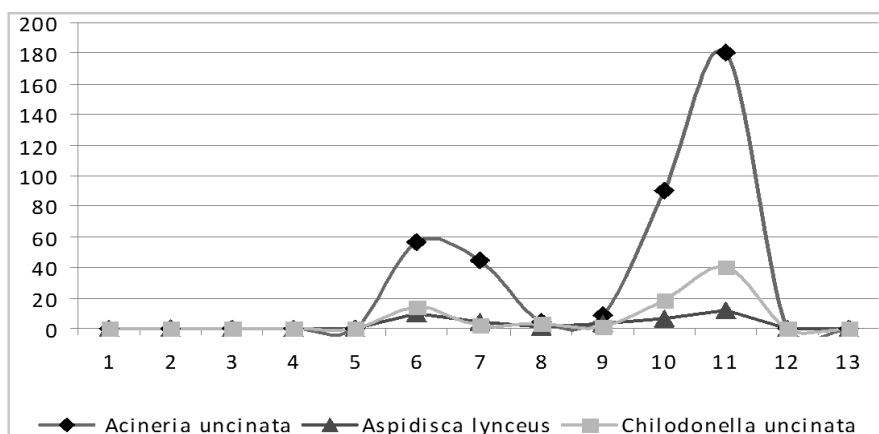
Podczas analizy mikroskopowej pobranych próbek odnotowano największą ilość ameb *Pexidicola*, sięgającą blisko 300 osobników, w recyrkulacie odprowadzonym z osadnika wtórnego (rys. 2). Podobna sytuacja występowała również w przypadku pozostałych dwu analizowanych taksonów *Arcella* oraz *Euglipha*. Znaczna ilość ameb w recyrkulacie może być spowodowana ciągłym napływem osadu czynnego z komór napowietrzania i w efekcie akumulacją następującą w wyniku procesu fizycznego zagęszczenia. Najmniejsza liczba przedstawicieli wspomnianych gatunków odnotowana została

w urządzeniach części mechanicznej oczyszczalni (pkt. 1-5) oraz na wylocie z osadnika wtórnego do kanału odprowadzającego ścieki do odbiornika (pkt. 12 i 13). Natomiast w komorach bioreakcji realizujących procesy przy braku rozpuszczonego tlenu molekularnego odnotowano najmniejszą liczbę ameb (pkt. 8 i 9), wystąpił tam również zauważalny wzrost stężenia azotanów.



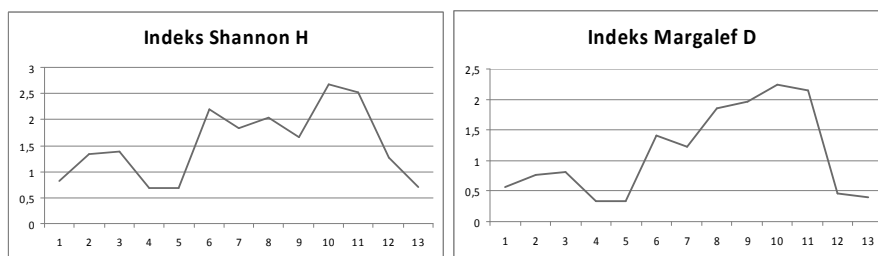
Rys. 2. Liczba przedstawicieli wybranych gatunków ameb w poszczególnych punktach pobrania próbek
Fig. 2. Abundances of amoebas at the different sampling points

Analizując próbki ścieków oraz osadu czynnego pobrane w kolejnych urządzeniach ciągu technologicznego oczyszczalni, odnotowano znaczące liczebności przedstawicieli orzęsków występujące w komorze mieszania (pkt 6) (gdzie do ścieków po części mechanicznej zawracany jest osad czynny w postaci recyrkulatu). Znaczny spadek ilościowości orzęsków następuje w punktach 8 i 9, najprawdopodobniej z uwagi na panujące tam warunki procesowe, z kolei największą ilość pierwotniaków, podobnie jak i ameb, stwierdzono w punktach 10 i 11 (rys. 3).



Rys. 3. Liczba przedstawicieli wybranych gatunków orzęsków w poszczególnych punktach pobierania próbek
Fig. 3. Abundances of ciliates at the different sampling points

Na podstawie ilości orzęsków w poszczególnych urządzeniach ciągu technologicznego obliczono indeksy biocenotyczne: Shannona H oraz Margalefa D . W komorach bioreakcji oczyszczalni ścieków (pkt. 6-10) indeks Shannona i indeks Margalefa mają ogólną tendencję do wzrostu, w części mechanicznej i odpływie do odbiornika mają wartości minimalne (rys. 4). Wskaźnik Shannona przybiera w komorach bioreakcji wartości od 1,5 do 3, natomiast wskaźnik Margalefa od 1 do 2,5.



Rys. 4. Wartość wskaźników Shannona H i Margalefa D w poszczególnych punktach pobierania próbek

Fig. 4. Shannon's H and Margalef's D Index at the different sampling points

Podsumowanie i wnioski

Rezultatem przeprowadzonych badań fizykochemicznych jest określenie zmian stężeń związków azotu następujące w poszczególnych urządzeniach ciągu technologicznego MOŚ „Hajdów”. Badania te stanowią tło i punkt odniesienia dla badań bioindykacyjnych, które powinny pozwolić na określenie korelacji pomiędzy ilościowością indykatorów (bądź też będącymi ich pochodną indeksami biocenotycznymi) a wybranymi fizykochemicznymi wskaźnikami jakości ścieków. Przedstawiciele analizowanych gatunków pierwotniaków pojawiają się w komorach mieszania (pochodzą one z osadu czynnego zagęszczanego w osadnikach i zawracanego na początek części biologicznej w formie recyrkulatu) i stykają się ze ściekami z osadnika wstępnego w celu zapoczątkowania procesów oczyszczania biologicznego. Analizowane gatunki pierwotniaków występują kolejno: w komorach beztlenowych, niedotlenionych, napowietrzania, aż do kanału odprowadzającego ścieki do odbiornika, gdzie praktycznie nie występują. Odpowiedni zespół pierwotniaków powoduje kształtowanie populacji organizmów osadu czynnego odpowiedzialnych za zmniejszanie stężenia związków azotu do wymaganego poziomu. Wśród komór bioreakcji komora napowietrzania cechowała się największą ilością pierwotniaków w osadzie czynnym. W komorze tej odnotowane zostało również najniższe stężenie związków azotu.

Podziękowania

Środki finansowe, które pozwoliły na wykonanie badań, pochodzą z grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego Nr 4949/B/T02/2008/34.

Literatura

- [1] Pliżga O., Jaromin K. i Łagód G.: *Examination of nitrogen compounds concentration in sewage from following devices of "Hajdów" WWTP by spectrophotometry methods*. Water management - state and prospects of development. Collected articles of young scientists. Rivne 2010, 1, 204-207.

- [2] Henze M., Harremoës P. i Arvin E.: Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes. Springer 2001.
- [3] Dymaczewski Z., Oleszkiewicz J.A. i Sozański M.M.: Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków. Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Poznań 1997.
- [4] Лагуд Г., Яромін К. і Гіроль А.: Біоіндексаційні дослідження процесу очищення міських стоків на прикладі очисних споруд «Хайдув» в Любліні - ЕТЕВК 2009, Міжнародний Конгрес і Технічна Виставка, Ялта 2009, 270-274.
- [5] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [DzU2006.137.984].
- [6] Janosz-Rajczyk M.: Badania wybranych procesów oczyszczania ścieków. Wyd. Polit. Częstochowskiej, Częstochowa 2008.
- [7] Klimowicz H.: Znaczenie mikrofauny przy oczyszczaniu ścieków osadem czynnym. Zakład Wyd. Instytutu Kształtowania Środowiska, Warszawa 1983.
- [8] Fyda J. i Babko R.: *Prosty klucz o oznaczania orzęsków osiadłych (Peritrichia) najczęściej występujących w osadzie czynnym*. Forum Eksploatatora, 2007, 4, 27-30.
- [9] Bitton G.: Wastewater Microbiology. Hoboken, John Wiley & Sons Inc., New Jersey 2005.
- [10] Buck H.: Mikroorganizmy w osadzie czynnym. Wyd. Seidel-Przywecki, Szczecin 1999.
- [11] Eikelboom, D.H. i Van Buijsen H.J.J.: Microscopic Sludge Investigation Manual, 2nd edition. TNO Research Institute for Environmental Hygiene, Delft 1983.
- [12] Eikelboom D.H.: Process Control of Activated Sludge Plants by Microscopic Investigation. IWA Publishing, London 2000.

ABUNDANCES OF PROTOZOA ON PARTICULAR DEVICES OF "HAJDÓW" WWTP ON THE BACKGROUND OF THE NITROGEN COMPOUNDS CONCENTRATION

¹Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

²Laboratory of Zoogeography, Department of Fauna and Systematic of Invertebrates,
Schmalhausen Institute of Zoology NAS of Ukraine, Kiev

Abstract: Urbanization progress and complex sewage composition are the reasons of development of methods and devices for its purification. All of developed and implemented methods require suitable procedures of inspection of the processes, as well as quality control of treatment sludge before it comes to the receiver. It is a very important for technical reasons these methods to be effective, quite fast and cheap. Traditionally applied standard biophysical methods require long time for the procedure fulfillment - for example from the point of view of the processes implemented on WWTP, pollution indicator BOD₅ to 5 days. Other existing methods of identification like TOC require expensive equipment or reagents. The same problems refer to the concentration of biogenic compounds in sludge. That is why a lot of scientists try to create a proper bioindication method, which could provide useful supplement of standard physicochemical tests carrying by advisors of WWPT. This article refers to these researches presenting changes of nitrogen compounds concentration in sewage occurred under the technological processes in particular devices of "Hajdow" WWPT in Lublin. Basing on mentioned physicochemical researches, there have been presented the numbers of bioindicators such as amoeba and ciliates, which were the base to calculate biocenotic Shannon's and Margelf's indices. In the presented researches it is clearly visible that inside bioreaction chambers the values of indices are noticeable higher than in mechanical part, outflow from final settler and inflow to the river. Simultaneously, in the same measuring points low level of nitrogen compounds concentration was observed.

Keywords: bioindicators, protozoa, sewage purification, nitrogen compounds

Władysław KAMIŃSKI¹, Elwira TOMCZAK¹ i Andrzej GÓRAK¹

BIOBUTANOL - METODY WYTWARZANIA I OCZYSZCZANIA

BIOBUTANOL - PRODUCTION AND PURIFICATION METHODS

Abstrakt: Perspektywa wyczerpania naturalnych zasobów produktów ropopochodnych oraz rosnące ceny tych surowców skłaniają do poszukiwania paliw z odnawialnych źródeł energii, czyli biopaliw. Główna uwaga do tej pory skupiana była na bioetanolu ze względu na dostępność surowców do jego wytwarzania i dobrze opracowane metody wydzielenia i oczyszczania. Alkohol butylowy - biobutanol może być traktowany jako potencjalne biopaliwo. Biobutanol jest bardzo atrakcyjnym źródłem energii, gdyż - w przeciwieństwie do bioetanolu - jest niehigroskopijny, nie powoduje korozji i ma większą wartość opałową. Produkcja butanolu może odbywać się w procesie fermentacji zwanej ABE (od aceton, butanol, etanol), przeprowadzanej najczęściej przez bakterie *Clostridium acetobutylicum*. Podstawowy problem szerszego wykorzystania biobutanolu leży w jego wytwarzaniu z odpowiednią wydajnością, a ta z kolei jest limitowana wydzieleniem butanolu z brzojki fermentacyjnej. Proces destylacji nie jest w tym przypadku możliwy do realizacji. Klasyczna ekstrakcja wymaga zastosowania cieczy albo palnych, albo toksycznych. W celu wydzielenia i oczyszczania biobutanolu proponuje się zastosowanie cieczy jonowych IL. Wykorzystanie cieczy jonowych do ekstrakcji butanolu (usuwania ze środowiska fermentacji) może być zrealizowane albo poprzez bezpośrednie zastosowanie cieczy w bioreaktorze i oddzielenie butanolu na zewnątrz bioreaktora, albo poprzez wyprowadzenie brzojki fermentacyjnej na zewnątrz bioreaktora i oddzielenie butanolu w kontraktorze membranowym.

Słowa kluczowe: biobutanol, odnawialne źródło energii, ciecze jonowe

Butanol jest bezbarwnym, palnym alkoholem. Ma szerokie zastosowanie w przemyśle, między innymi jest wykorzystywany jako rozpuszczalnik. Wzbudza szczególne zainteresowanie ze względu na rolę, jaką może odgrywać w przyszłości jako biopaliwo. Oczekuje się, iż produkcja biobutanolu może uniezależnić przemysł samochodowy od ropy naftowej i gazu ziemnego oraz ograniczy emisję szkodliwych gazów do atmosfery [1, 2].

W przemyśle petrochemicznym wykorzystuje się alkohole, głównie etanol, jako dodatek do paliwa, podnoszący jego jakość. Badania wykazują, że wykorzystanie butanolu do tego celu jest znacznie korzystniejsze niż stosowanie etanolu. Butanol cechuje się znacznie wyższą kalorycznością, która wynosi 29,2 MJ/dm³. Ponadto ma on stosunkowo małe ciepło parowania i jest mniej korozyjny niż etanol (temperatura topnienia -89,5°C; wrzenia 117,2°C; zapłonu 36°C, samozapłonu 340°C). Wszystkie te cechy zwiększają jego przydatność zarówno jako dodatku do benzyny, jak również jako biopaliwa. Obecnie butanol stosuje się tylko jako dodatek do benzyny, ponieważ nie skonstruowano silników pracujących wyłącznie na tym związku. Prowadzi się jednak intensywne badania w tym kierunku [1-3].

Otrzymywanie biobutanolu

Butanol można otrzymywać z paliw stałych lub też jego produkcja może odbywać się w procesie fermentacji, przeprowadzanej przez bakterie z rodzaju *Clostridium*. Proces ten zachodzi w warunkach beztlenowych, a butanol powstający jako jeden z produktów zwany jest biobutanołem [1, 4].

¹ Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczajska 215, 90-924 Łódź, tel. 42 631 37 08, email: kaminski@wipos.p.lodz.pl

Jednym z gatunków bakterii przeprowadzających fermentację jest *Clostridium acetobutylicum*. Fermentację taką nazwano ABE (aceton-butanol-ethanol) ze względu na nazwy głównych produktów tego procesu, przy czym typowy stosunek tych związków wynosi 3:6:1. Końcowa koncentracja butanolu wynosi ok. 3% [1, 5].

W trakcie przemysłowej produkcji biobutanolu z wykorzystaniem procesu fermentacji należy wziąć pod uwagę trzy czynniki, warunkujące opłacalność tego procesu: koszt substratów i procesów ich wstępnej obróbki, stosunkowo małą ilość uzyskanego produktu i jego znaczną toksyczność, koszt procesów odzyskiwania produktu z bulionu fermentacyjnego. *Clostridium acetobutylicum* należy do bakterii amylolytycznych, w związku z czym dobrym substratem do produkcji butanolu dla tego szczepu jest skrobia. Jednak wykorzystanie do procesu fermentacji produktów upraw, mających dużą zawartość tego związku, nie jest zbyt ekonomiczne, przede wszystkim ze względu na zbyt duże zapotrzebowanie przemysłu spożywczego na te produkty, a w związku z tym zbyt wysokie ceny. Dlatego do produkcji butanolu powszechnie stosuje się głównie odpady rolnicze, np. słomę, co jest znacznie bardziej opłacalne z ekonomicznego punktu widzenia. Poszukuje się również innych źródeł biomasy roślinnej, których produkcja nie wymagałaby dużych nakładów pracy i kosztów (np. hodowla glonów) [1, 6, 7].

Zastosowanie cieczy jonowych

Wydzielanie butanolu z brzezki fermentacyjnej jest bardzo trudnym problemem technicznym. Destylacja jest procesem energetycznie i ekonomicznie nieopłacalna, gdyż temperatura wrzenia wody jest niższa niż butanolu, a maksymalne stężenie butanolu brzezce fermentacyjnej wynosi 3% mas. Prowadzi to do małych wydajności oraz wysokich kosztów wydzielania i oczyszczania butanolu [8, 9]. Proces ekstrakcji z zastosowaniem klasycznych rozpuszczalników może być przydatny, jednakże wymaga stosowania rozpuszczalników, które są lotne, często toksyczne i niebezpieczne. Ciecze jonowe (IL - *Ionic Liquids*), które są ostatnio w centrum zainteresowań naukowców i praktyków przemysłowych, mogą stanowić rozwiązanie w tym przypadku. Ciecze jonowe są solami organicznymi występującymi w stanie ciekłym w warunkach pokojowych i w ciągu ostatnich kilku lat rośnie ich zastosowanie jako nietlotnych, przyjaznych środowisku rozpuszczalników dla różnych procesów chemicznych [10, 11].

Wnioski

1. Zastosowanie biobutanolu w przemyśle wywoła pozytywny efekt ekologiczny.
2. Biobutanol jako dodatek do paliw spowoduje redukcje emisji gazów cieplarnianych.
3. Biochemiczne metody otrzymywania biobutanolu są bardziej efektywne i mniej kosztowne.
4. Obiecującą metodą wydzielania biobutanolu z brzezki fermentacyjnej jest zastosowanie cieczy jonowych.

Literatura

- [1] Dörre P.: *Fermentative butanol production bulk chemical and biofuel*. Ann. N. Y. Acad. Sci., 2008, 1125, 353-362.
- [2] Fortman J.L., Chhabra S., Mukhopadhyay A., Chou H., Lee T.S., Steen E. i Keasling J.D.: *Biofuel alternatives to ethanol: pumping the microbial well*. Trends in Biotechnol., 2008, 26(7), 375-381.

- [3] Wackett L.P.: *Biomass to fuels via microbial transformations*. Curr. Opinion in Chem. Biol., 2008, **12**, 187-193.
- [4] Qureshi N., Saha B.C., Hector R.E., Hughes S.R. i Cotta M.A.: *Butanol production from wheat straw by simultaneous saccharification and fermentation using Clostridium beijerinckii: Part I - Batch fermentation*. Biomass and Bioener., 2008, **32**, 168-175.
- [5] Qureshi N. i Maddox I.S.: *Continuous production of acetone-butanol-ethanol using immobilized cells of Clostridium acetobutylicum and integration with product removal by liquid-liquid extraction*. J. Ferment. Bioengin., 1995, **80**(2), 185-189.
- [6] Christi Y.: *Biodiesel from microalgae beats bioethanol*. Trends Biotechnol., 2008, **26**(3), 126-131.
- [7] Christi Y.: *Biodiesel from microalgae*. Biotechnol. Advan., 2007, **25**, 294-306.
- [8] Evasn P. J. i Wang H.Y.: *Enhancement of butanol fermentation by Clostridium acetobutylicum in presence of decanol-oleyl alcohol mixed extractions*. Appl. Environ. Microbiol., 1988, **54**, 1662-1667.
- [9] Roffler S.R., Blanch H.W. i Wilke C.R.: *In situ extraction fermentation of acetone and butanol*. Biotechnol. Bioengin., 1988, **31**, 135-143.
- [10] Sangoro J.R., Serghei A., Naumov S., Galvosas P., Kärger J., Wespe C., Bordusa F. i Kremer F.: *Charge transport and mass transport in imidazolium-based ionic liquids*. Phys. Rev. E, 2008, **77**(5), art. no. 051202.
- [11] Silvester D.S., Rogers E.I., Barrosse-Antle L.E., Broder T.L. i Compton R.G.: *The electrochemistry of simple inorganic molecules in room temperature ionic liquids*. J. Braz. Chem. Soc., 2008, **19**(4), 611-620.

BIOBUTANOL - PRODUCTION AND PURIFICATION METHODS

Faculty of Process and Environmental Engineering, Technical University of Lodz

Abstract: The prospect of depletion of natural resources, petroleum products and rising prices of raw materials tend to look for fuels from renewable energy sources and biofuels. The focus so far has been on bioethanol due to the availability of raw materials for its production and well-developed methods for isolation and purification. Butyl alcohol - biobutanol can be regarded as a potential biofuel. Biobutanol is a very attractive energy source because - as opposed to the bioethanol - is non-hygroscopic, does not cause corrosion and has a higher calorific value. Production of butanol may be made by a fermentation process called ABE (from acetone, butanol, ethanol), carried out mostly by the bacterium *Clostridium acetobutylicum*. The basic problem of wider use of biobutanol lies in its production with sufficient efficiency and this in turn is limited by separation of butanol from fermentation broth. The distillation process is not applicable. The classical extraction requires the use of a flammable or toxic liquid. For separation and purification of biobutanol it is proposed to apply ionic liquids. Use of ionic liquids for the extraction of butanol (to remove from the fermentation environment) can be achieved either through direct application of the liquid in the bioreactor and separation of butanol on the outside of bioreactor or through directing fermentation broth outside the bioreactor and separation of butanol in the membrane contractor.

Keywords: biobutanol, renewable energy sources, ionic liquids

Małgorzata KOSTECKA¹

BADANIA POZOSTAŁOŚCI FUNGICYDÓW W ZIARNACH ZBÓŻ POCHODZĄCYCH Z TERENÓW WSCHODNIEJ POLSKI

SURVEY OF FUNGICIDE RESIDUES IN CEREAL GRAIN OF THE EASTERN PROVINCES OF POLAND

Abstrakt: Państwa członkowskie Wspólnoty Europejskiej mają obowiązek prowadzenia kontroli żywności w celu udokumentowania i zagwarantowania jej bezpieczeństwa. W przypadku fungicydów zadania te realizowane są poprzez badania ich pozostałości w żywności znajdującej się w obrocie i handlu. W Polsce kontrolę pozostałości fungicydów prowadzi się na zgodność z najwyższymi dopuszczalnymi poziomami pozostałości (NDP). Próbkę ziaren zbóż z upraw zlokalizowanych na terenach wschodniej Polski (województwa lubelskie i podlaskie) były pobierane w 2009 roku. Ogółem zostało przebadanych 81 próbek (pszenica jara i ozima, jęczmień jary i ozimy oraz żyto). Badaniami objęto 11 fungicydów popularnie stosowanych w ochronie roślin. Dolna granica oznaczalności została wyznaczona dla poszczególnych fungicydów w przedziale $0,01 \pm 0,05 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Najczęściej w analizowanych próbkach wykrywano pozostałości tebuconazolu i flusilazolu. Ogółem znaleziono pozostałości 9 z 11 poszukiwanych fungicydów i stwierdzono przekroczenia NDP badanych fungicydów w 41 z 81 prób ziaren zbóż.

Słowa kluczowe: pozostałości fungicydów, GC-MS, ziarna zbóż

Jednym z ważniejszych czynników mających wpływ na rozwój człowieka i stan jego zdrowia jest sposób żywienia, a istotną rolę odgrywa w nim jakość produktów spożywczych. Jakość żywności obejmuje przede wszystkim bezpieczeństwo zdrowotne, ale również cechy użytkowe produktów, często decydujące o ich wyborze przez konsumenta. Żywność bezpieczna powinna charakteryzować się zarówno odpowiednią wartością odżywczą, jak i możliwie niską zawartością substancji, których obecność może stanowić ryzyko dla zdrowia [1, 2].

Tabela 1

Dopuszczalne zawartości pozostałości (NDP) środków ochrony roślin w zbożach

Table 1

Maximum residue levels (MRL) according to Polish standard in cereals

Fungicyd	Substancja aktywna	NDP [mg/kg] zboża
AMISTAR 250 S.C. OLYMPUS 480 SC	AZOKSYSTROBINA	0,30
TILT PLUS 400 EC ARTEA 330EC	PROPICONAZOL	0,05
PUNCH BIS 400 EC ESCUDO FORTE 375 SC CHARISMA 207 EC	FLUSILAZOL	0,02
WIRTUOZ 520 EC	TEBUCONAZOL	0,20
EMINENT 125 SL	TETRACONAZOL	0,05
SFERA 267,5 EC	TRIFLOKSYSTROBINA	0,05
FANDANGO 200 EC	FLUOKSASTROBINA	0,03

¹ Katedra Chemii, Wydział Nauk o Żywności i Biotechnologii, Uniwersytet Przyrodniczy, ul. Akademicka 15, 20-950 Lublin, tel. 81 445 68 46, email: julka-portal@wp.pl

O przydatności ziarna zbóż do przerobu bądź spożycia decyduje jego wartość biologiczna oraz jakość handlowa. Ziarno zbóż uznawane jest za zdrowe oraz o odpowiedniej jakości handlowej, jeżeli ma typową dla danego rodzaju barwę, jest wolne od zapachów i żywych szkodników, a zawartość substancji aktywnych nie przekracza dopuszczalnych poziomów. Spośród wszystkich zanieczyszczeń typu biologicznego w żywności i paszach środki ochrony roślin, obok mikotoksyn, stanowią najbardziej niebezpieczne substancje skażające. Ich najwyższe dopuszczalne poziomy dla środków spożywczych w Polsce określa Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16.04.2004 [3] z późniejszymi zmianami, natomiast dla pasz jest to Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 07.04.2004 [4]. Zestawienie badanych substancji aktywnych przedstawiono w tabeli 1.

Metodyka badań

Materiał do badań stanowiło 81 próbek ziaren zbóż pochodzących z terenów wschodniej Polski (województwa lubelskie i podlaskie). Wybrano po 5 genotypów pszenicy jarej i ozimej, 7 genotypów jęczmienia ozimego i jarego oraz 5 genotypów żyta. Materiał do badań pochodził z indywidualnych gospodarstw rolniczych oraz z Doświadczalnego Gospodarstwa w Uhninie.

Zakres metody obejmował siedem substancji aktywnych, będących składnikami 11 stosowanych w uprawie zbóż fungicydów.

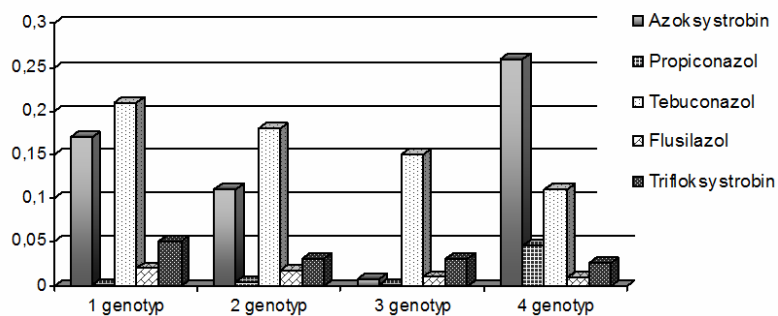
Do oznaczania pozostałości stosowano zwalidowane metody analityczne. Metody te polegały na ekstrakcji obecnych w ziarnie substancji aktywnych rozpuszczalnikiem organicznym i dalszym oczyszczaniu za pomocą chromatografii kolumnowej. Końcowe oznaczenie wykonano za pomocą chromatografu gazowego z detektorem mas GC-MS 1200 firmy Varian. Substancje rozdzielono na kolumnie kapilarnej DB-5 MS i oznaczono w specyficznych warunkach fragmentacji MS/MS zoptymalizowanych indywidualnie dla każdej analizowanej substancji [5, 6].

Uzyskane wyniki odniesiono do najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości (NDP) obowiązujących w Polsce.

Wyniki

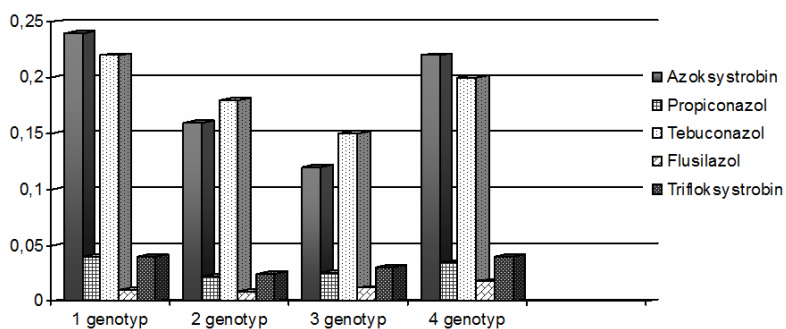
W przypadku badanych ziaren zbóż pszenicy, zarówno jarej, jak i ozimej, (rys. rys. 1 i 2), niewielkie przekroczenia stwierdzono dla tebuconazolu, będącego składnikiem rzadko stosowanego fungicydu Wirtuoz 520 EC i popularnego w rolnictwie flusilazolu. Natomiast najwyższe przekroczenia i w największej liczbie próbek otrzymano dla jęczmienia jarego w 15 z 21 próbek i jęczmienia ozimego w 9 z 21 próbek ziaren (rys. rys. 3 i 4). Przekroczenia dotyczyły wszystkich badanych substancji aktywnych, ale najwyższe ilości wykryto w przypadku azoksystrobiny 0,35 mg/kg - substancji czynnej wchodzącej w skład powszechnie stosowanych w ochronie roślin Amistaru 250 SC i Olympusu 480 SC.

Analizując otrzymane wyniki, stwierdzono przekroczenie dopuszczalnych poziomów pozostałości fungicydów w 41 z 81 próbek zbóż. Najmniejsze przekroczenie uzyskano dla żyta, gdzie tylko w 3 próbkach stwierdzono obecność flusilazolu (rys. 5) w stężeniu 0,028 mg/kg - substancji czynnej takich fungicydów, jak: Punch Bis 400EC, Escudo Forte 375 SC i Charisma 207 EC.



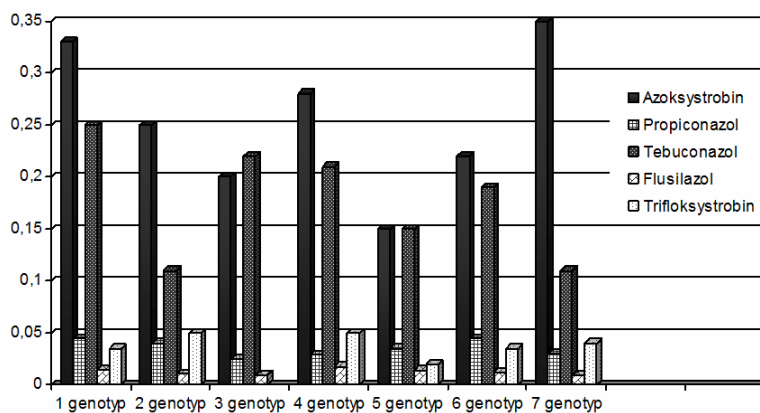
Rys. 1. Zawartość pozostałości fungicydów [mg/kg] (substancji aktywnych) w badanych genotypach pszenicy jarej

Fig. 1. Content of fungicide residues (active compounds) in the spring wheat genotypes [mg/kg]



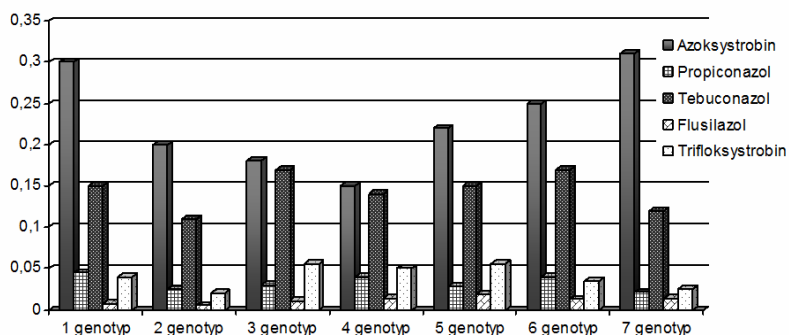
Rys. 2. Zawartość pozostałości fungicydów [mg/kg] (substancji aktywnych) w badanych genotypach pszenicy ozimej

Fig. 2. Content of fungicide residues (active compounds) in the winter wheat genotypes [mg/kg]



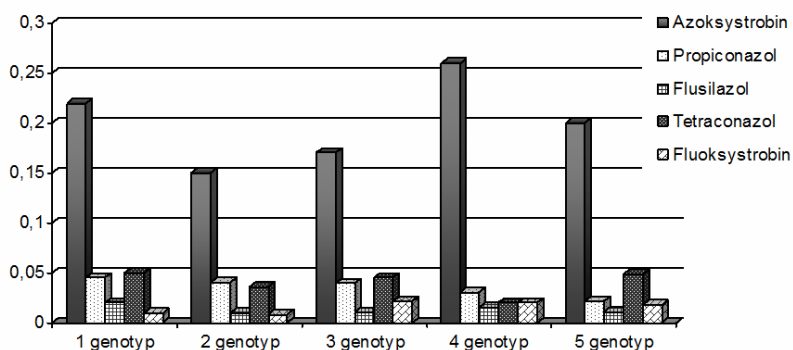
Rys. 3. Zawartość pozostałości fungicydów [mg/kg] (substancji aktywnych) w badanych genotypach jęczmienia jarego

Fig. 3. Content of fungicide residues (active compounds) in the spring barley genotypes [mg/kg]



Rys. 4. Zawartość pozostałości fungicydów [mg/kg] (substancji aktywnych) w badanych genotypach jęczmienia ozimego

Fig. 4. Content of fungicide residues (active compounds) in the winter barley genotypes [mg/kg]



Rys. 5. Zawartość pozostałości fungicydów [mg/kg] (substancji aktywnych) w badanych genotypach żyta

Fig. 5. Content of fungicide residues (active compounds) in the rye genotypes [mg/kg]

Wszystkie stwierdzone przekroczenia NDP były niewielkie i mogą być efektem niedokładnego zapoznania się rolników z zalecanymi dawkami i nieznaną konsekwencją dla zdrowia konsumentów wynikającą z niewłaściwego stosowania środków ochrony roślin.

Wnioski

Wykonane badania potwierdziły sygnalizowany przez inne zespoły badawcze problem występowania pozostałości środków ochrony roślin w glebie, wodzie i materiale roślinnym.

Najczęściej w analizowanych próbkach wykrywano pozostałości tebuconazolu i flusilazolu. Ogółem znaleziono pozostałości 9 z 11 stosowanych w zabiegach agrotechnicznych fungicydów i stwierdzono przekroczenia NDP badanych związków w 41 z 81 próbek ziaren zbóż.

Wykryte przekroczenia dopuszczalnego poziomu pozostałości substancji aktywnych w badanych ziarnach zbóż wymagają zwiększenia kontroli jakości ziarna zarówno w okresie zbioru, jak również podczas przechowywania. Planowane jest powtórzenie badań

na próbkach ziarna pochodzącego ze zbioru w 2010 roku i po okresie przechowywania w 2011 roku.

Literatura

- [1] Nowacka A. and Gnusowski B.: *Ocena ryzyka zagrożenia zdrowia ludzi pozostałościami środków ochrony roślin w polskich płodach rolnych w 2005 roku*. Progr. Plant Protect., 2006, **46**(1), 532-535.
- [2] Łozowicka B., Kaczyński P., Rutkowska E., Masłowska M.: *Obraz skażeń pozostałościami pestycydów w uprawach rolniczych północno-wschodniej Polski*. Progr. Plant Protect., 2008, **48**(4), 1215-1218.
- [3] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16.04.2004. DzU Nr 85, poz. 801 z późn. zm.
- [4] Rozporządzenie Ministra Rozwoju Rolnictwa i Wsi z dnia 7.04.2004. DzU Nr 83, poz. 771, 2004 z późn. zm.
- [5] Leandro C., Hancock P., Fussell R. and Keely B.: *Comparison of ultra-performance liquid chromatography and high-performance liquid chromatography for the determination of priority in baby foods by tandem quadrupole mass spectroscopy*. J. Chromatogr. A., 2006, **1103**(1), 94-101.
- [6] Góralczyk K., Ludwicki J., Czaja K. and Struciński P.: *Monitoring pozostałości pestycydów w żywności w Polsce*. Roczn. PZH, 1998, **49**, 331-339.

SURVEY OF FUNGICIDE RESIDUES IN CEREAL GRAIN OF THE EASTERN PROVINCES OF POLAND

Department of Chemistry, Faculty of Food Science and Biotechnology, University of Life Science in Lublin

Abstract: The Member States of European Union are obliged to provide the official food control. For the fungicides, each country develops the monitoring and official control of fungicide residues in food on the market. In Poland the monitoring of residues in food are performed in order to check compliance with the Maximum Residue Levels (MRLs). Samples of cereal grain of cultivation of the eastern provinces of Poland were collected in 2009. Totally, 81 samples were indicated (spring and winter wheat and barley also rye). The studies included 11 fungicides popularly used in plants protection. The limit of quantification for determined fungicides were between 0.01 to 0.05 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Contamination with tebuconazole and flusilazole were mostly detected. Totally, nine of eleven studied fungicides were found and during those investigations residues above the MRLs were detected in 41 of 81 samples of cereal grain.

Keywords: fungicide residues, GC-MS, cereal grain

Dariusz KOWALSKI¹ i Katarzyna JAROMIN¹

METODA WYZNACZANIA ZASIĘGU STREFY OCHRONY WODOCIĄGOWYCH PRZEWODÓW TRANZYTOWYCH

DESIGNING METHOD OF PROTECTION ZONES RANGE OF WATER TRANSIT PIPES

Abstrakt: Postępujący proces urbanizacji wymusza zajmowanie coraz to nowych terenów pod budownictwo mieszkaniowe i przemysłowe. Rozwój terytorialny miast powoduje, że tereny te kolidują często z wodociągowymi przewodami tranzytowymi. Przewody te często mają dużą średnicę i pracują pod wysokim ciśnieniem. Konsekwencje awarii takich przewodów, przebiegających przez tereny zabudowy, mogą być znaczne. W związku z tym należy zastanowić się nad określeniem powierzchni strefy ochronnej, na której terenie zabronione byłoby budownictwo komunalne i przemysłowe. W artykule przedstawiono propozycję metody wyznaczania zasięgu strefy ochrony dla przewodów tranzytowych w wybranym mieście Polski. Przewód o średnicy 1,0 m transportuje wodę ze zbiorników wyrównawczych do sieci miejskiej. Proponowana metoda korzysta z określania zasięgu pełnego nasycenia gruntu w bezpośrednim sąsiedztwie przewodów przy założeniu jego awarii. Jako granicę czasową symulacji przyjęto moment wpływu wody na powierzchnię. W prezentowanych badaniach stosowano program narzędziowy FEFLOW, korzystający z metody elementów skończonych. Badania symulacyjne zostały wykonane na podstawie rozpoznania geotechnicznego gruntu, zawartego w projekcie technicznym rurociągu.

Słowa kluczowe: wodociągi, strefy ochrony, rurociągi

Rozwój terytorialny miast powoduje, że tereny te często kolidują z wodociągowymi przewodami tranzytowymi. Przewody te transportują wodę z ujęć i zbiorników zlokalizowanych poza miastem do miejskiej sieci dystrybucyjnej. Często mają one dużą średnicę i pracują pod wysokim ciśnieniem. Konsekwencje awarii takich przewodów przebiegających przez tereny zabudowy mogą być znaczne. Liczne opisy przyczyn i skutków takich awarii można znaleźć w literaturze [1, 2].

Biorąc pod uwagę rysujący się konflikt pomiędzy tendencją zabudowy terenów podmiejskich, potencjalnymi skutkami awarii i koniecznością zachowania przebiegu omawianej infrastruktury wodociągowej, należy zastanowić się nad określeniem powierzchni strefy ochronnej, na której terenie zabronione byłoby budownictwo komunalne i przemysłowe.

W latach 60. obowiązywało w tym względzie Zarządzenie nr 54 Ministra Gospodarki Komunalnej z dn. 14 sierpnia 1963 r., zawierające „Tymczasowe wytyczne projektowania sieci przewodów podziemnych i nadziemnych w ulicach i placach miejskich”. Zgodnie z tym zarządzeniem, rozmiar strefy ochronnej przewodów wynosił 8 m, licząc od osi przewodu. W latach 80. zarządzenie powyższe przestało obowiązywać. Nie wprowadzono jednak na jego miejsce żadnych nowych wytycznych. Sytuacja taka powoduje szereg problemów zarówno dla przedsiębiorstw wodociągowych, planistów zagospodarowania przestrzennego, jak i potencjalnych inwestorów.

Celem artykułu jest przedstawienie propozycji metody wyznaczania strefy ochronnej podziemnych przewodów tranzytowych, korzystającej z symulacji przepływu wody

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 81 538 47 78, email: D.Kowalski@.pollub.pl

w gruncie, w bezpośrednim sąsiedztwie przewodów. Zastosowano ją w rzeczywistych warunkach jednego z miast Polski.

Metoda badawcza

Do rozwiązania postawionego zadania wyznaczania strefy ochrony przewodów podziemnych przewodów wodociągowych przyjęto obliczenia symulacyjne uwzględniające metodę elementów skończonych. Jako podstawowe narzędzie obliczeniowe wykorzystano program FEFLOW 5.2. prod. WASY, Kanada. Zastosowana wersja programu realizuje obliczenia w układzie 2D. Umożliwia ona obliczenia transportu wody w gruncie zarówno w strefie nasyconej, jak i nienasyconej. Zdaniem autorów, można ją wykorzystać do symulowania oddziaływania na warunki gruntowo-wodne zarówno dużych, jak i małych awarii (przestrzenie) przewodów. Ruch wody w gruncie opisywany jest za pomocą trzech równań: Darcy'ego (1) [3, 4], Richardsa (2) [5, 6] oraz Boussinesque'a (3) [7-9]:

$$q^w = -k_{ij} \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \quad (1)$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} [C(h) + S_s] = \frac{\partial}{\partial x} \left[k^r(h) \left(k_{xx} \frac{\partial h}{\partial x} + k_{xz} \frac{\partial h}{\partial z} + k_{zx} \frac{\partial h}{\partial x} + k_{zz} \frac{\partial h}{\partial z} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[k^r(h) \left(k_{zx} \frac{\partial h}{\partial x} + k_{zz} \frac{\partial h}{\partial z} + k_{zz} \frac{\partial h}{\partial z} \right) \right] + S \quad (2)$$

$$\mu \cdot \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(T \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(T \frac{\partial h}{\partial z} \right) + S \quad (3)$$

gdzie: ϕ - całkowita wysokość hydrauliczna, k_{ij} - elementy tensora przewodności hydraulicznej ośrodka gruntowego, x_j - zmienna przestrzenna, h - wysokość ciśnienia, x, z - współrzędne przestrzenne, wysokość - czas, μ - wsp. odsączalności gruntu. $k_{xx}, k_{xz}, k_{zx}, k_{zz}$ - elementy tensora przewodności hydraulicznej nasyconej, $k^r(h)$ - względna przewodność hydrauliczna gruntu zależna od wysokości ciśnienia S_s - pojemność sprężysta gruntu, $C(h)$ - pojemność wodna gruntu zależna od wysokości ciśnienia, S - człon źródłowy lub upustowy, T - transmisyjność gruntu.

Wykorzystanie programu FEFLOW wymaga przeprowadzenia stosownej parametryzacji gruntu oraz przyjęcia warunków początkowych i brzegowych obliczeń. Jako warunki początkowe przyjęto zawartość wilgoci w gruncie (*moisture content*) które liczbowo odpowiadają tzw. polowej pojemności wodnej. Jako warunki brzegowe przyjęto:

- warunek pierwszego rodzaju (*HEAD*), tzw. warunek Dirichleta, opisywany za pomocą równania (4) [10, 11]:

$$h(x_i, t) = h_1^R(t) \quad (4)$$

gdzie: $h_1^R(t)$ - narzucona wysokość hydrauliczna dla czasu t . Wzór ten obowiązuje dla przestrzeni czasowej $\Gamma_1 = [t, \infty)$.

Za pomocą tego warunku zdefiniowano napór wody gruntowej na poziomie odpowiadającym dolnej granicy rozpatrywanego obiektu. Wykorzystano go również do zadania ciśnienia wody wypływającej z badanego rurociągu do gruntu. Ciśnienie to przyjęto

w wysokości odpowiadającej całkowitemu napełnieniu zbiornika zapasowo-wyrównawczego (rys. 1).

- warunek drugiego rodzaju (FLUX), tzw. warunek von Neumanna, opisywany za pomocą równania [10, 11]:

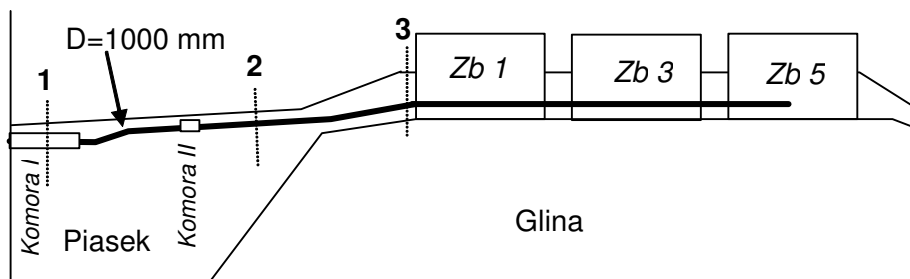
$$q_{n_h}(x_p, t) = q_h^R(t) = -k_{ij} \frac{\partial h}{\partial x_j} n_i \quad (5)$$

gdzie: $q_h^R(t)$ - założony dopływ w czasie t , n_i - jednostkowy wektor normalny. Wzór ten obowiązuje dla przestrzeni czasowej $\Gamma_1 = (t, \infty)$.

Za pomocą tego warunku zadano parowanie z powierzchni badanego gruntu o wartości 5 mm/d.

Obiekt badań

Do badań wybrano obiekt przedstawiony na rysunku 1. Składa się na niego układ wodociągowego przewodu tranzytowego o średnicy 1000 mm, współpracującego z grupą zbiorników zapasowo-wyrównawczych o łącznej pojemności 25 tys. m³. Parametry gruntu określono na podstawie dokumentacji geotechnicznej budowy obiektu. Zestawiono je w tabeli 1 oraz na rysunku 2.



Rys. 1. Profil podłużny rozpatrywanego obiektu. 1, 2, 3 - przekroje obliczeniowe, Zb - zbiorniki wodne

Fig. 1. Profile of investigated object. 1, 2, 3 - calculation cross - sections, Zb - water tanks

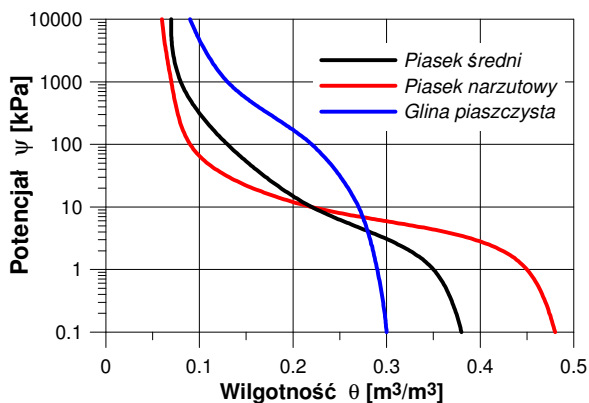
Przyjęte do obliczeń parametry gruntu

Tabela 1

Assumed parameters of the soils

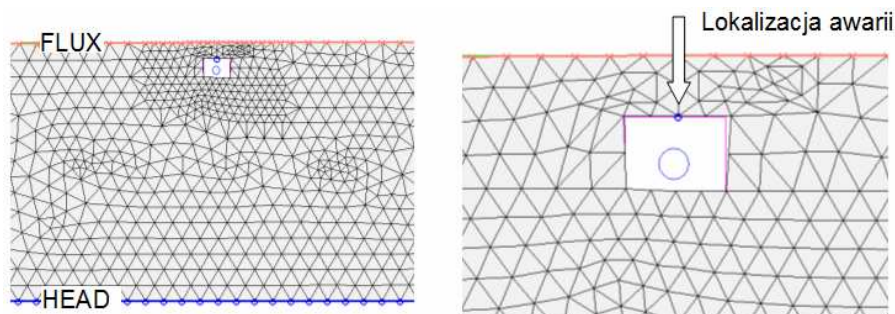
Table 1

Rodzaj gruntu	Porowatość	Współczynnik filtracji [m/s]	Wilgotność naturalna
Piasek nasypowy z kamieniami	48% obj. 0,48 m ³ /m ³	10 ⁻² ÷10 ⁻³ przyjęto 5·10 ⁻³	9,0% obj. - 0,09 m ³ /m ³
Piasek średni	38% obj. 0,38 m ³ /m ³	10 ⁻³ ÷10 ⁻⁴ przyjęto 5·10 ⁻⁴	13,0% obj. - 0,13 m ³ /m ³
Głina piaszczysta	30% obj. 0,30 m ³ /m ³	10 ⁻⁴ ÷10 ⁻⁵ przyjęto 5·10 ⁻⁵	22,0% obj. - 0,22 m ³ /m ³



Rys. 2. Krzywe retencji wodnej występujących w obiekcie rodzajów gruntu [12, 13]

Fig. 2. Retention curves of soils present at investigated field [12, 13]



Rys. 3. Siatka elementów skończonych, warunki brzegowe i przykładowe miejsce awarii w przekroju 1 (rys. 1)

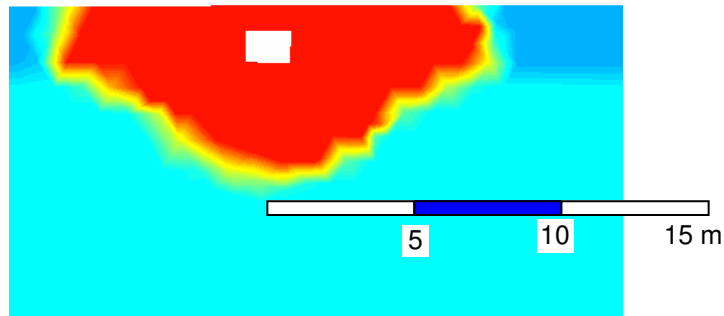
Fig. 3. Finite elements network, boundary conditions and example of failure location at cross-section 1 (Fig.1)

Do badań symulacyjnych wykorzystano siatkę elementów skończonych. Przykładowy schemat wykorzystanej siatki wraz z lokalizacją warunków brzegowych oraz jednego z rozpatrywanych miejsc wystąpienia awarii przedstawiono na rysunku 3.

Analiza wyników

Obliczenia symulacyjne prowadzono w dwóch wyróżnionych na rysunku 1 profilach (nr 1 i 2). Profil 1 zawierał komorę betonową otaczającą badany przewód. W profilu 2 badany przewód leżał bezpośrednio w ziemi. W badaniach zakładano różne miejsca wystąpienia awarii - w górnej i dolnej części przewodu. Symulację prowadzono do momentu osiągnięcia pełnego nasycenia gruntu wodą w strefie powierzchniowej. Założono, że strefa nasycenia w tym momencie odpowiadać będzie potencjalnej strefie zniszczeń wywołanych wpływem wody z badanego przewodu. Przykład wyników obliczeń dla profilu 1 przedstawiono na rysunku 4.

We wszystkich rozpatrywanych przypadkach czas osiągnięcia stanu pełnego nasycenia gruntu w strefie powierzchniowej wahał się od 5 do 6 minut. Strefa pełnego nasycenia wahała się pomiędzy 8 a 12 m w obu kierunkach, licząc od osi przewodu.



Rys. 4. Przykład wyników symulacji dla profilu nr 1 (rys. 1)

Fig. 4. Example of the simulation results for profile 1 (Fig. 1)

Uzyskane wartości są zbliżone do podawanych przez cytowane we wstępie Zarządzenia z lat 60., korzystającego z danych zebranych w czasie wcześniej występujących awarii. Należy jednak podkreślić, że symulacje sytuacji awaryjnych zostały przeprowadzone przy założeniu jednorodności gruntu. W rzeczywistości warunki gruntowe często nie są jednorodne (lokalna szczelina, grunt o mniejszej gęstości) [14], co w większości przypadków przyspiesza wypływ wody na powierzchnię, zmniejszając zasięg nasycenia gruntu, a jednocześnie stwarzając większe zagrożenie na powierzchni terenu.

Analiza rozmiaru zasięgu rozpatrywanej strefy pełnego nasycenia uzyskiwanej w trakcie obliczeń symulacyjnych wskazuje, że zgodnie z przewidywaniami istnienie budowli betonowych stanowi dodatkowe zabezpieczenie. Woda z uszkodzonego przewodu będzie wypływać na powierzchnię przede wszystkim przez włazy do tych budowli, a dopiero później, po dodatkowej awarii stropu lub ściany, w innym miejscu. Awaria przewodu nieosłoniętego konstrukcją betonową może doprowadzić do powstania zniszczenia terenu o zasięgu od 8 do 12 m, zależnie od rodzaju posadowienia przewodu.

Wnioski

Przedstawione w artykule wyniki badań symulacyjnych oraz ich porównanie z obowiązującym w latach 60. normatywem wykazały, że zastosowana metoda symulacyjna daje wartości zbliżone do zaleceń w nim zawartych. Należy jednak pamiętać, że prezentowane wyniki obliczeń symulacyjnych zostały uzyskane przy założeniu jednorodności gruntu, co w rzeczywistości rzadko ma miejsce. Niestety niezwykle rzadko dokumentacja geotechniczna budowy rurociągów wodociągowych podaje informacje na ten temat. Konieczne staje się więc eksperymentalne potwierdzenie uzyskanych wyników obliczeniowych. Dopiero po jego przeprowadzeniu prezentowana metoda może zostać wdrożona do praktyki.

Literatura

- [1] Kwietniewski M.: Raport dot. dużych awarii systemów wodociągowych w roku 2008. Materiał niepublikowany. Zakład Zaopatrzenia w Wodę i Odprowadzania Ścieków. Wydział Inżynierii Środowiska. Politechnika Warszawska, Warszawa 2008.
- [2] Rak J.R.: Wybrane zagadnienia niezawodności i bezpieczeństwa w zaopatrzeniu w wodę. Ofic. Wyd. Polit. Rzeszowskiej, Rzeszów 2008.

- [3] Byczkowski A.: Hydrologia. Wyd. SGGW, Warszawa 1999.
- [4] Walczak R., Baranowski P. i Sławiński C.: Parametry i procesy glebowe jako czynniki determinujące wzrost i rozwój roślin - modelowanie. Mat. Konf. Modelowanie i monitorowanie procesów agrofizycznych w środowisku glebowym. Instytut Agrofizyki PAN, Lublin 1999, 107-113.
- [5] Maciejewski S.: Procesy przepływu rozpuszczonych w wodzie substancji w gruncie nienasyconym. Instytut Budownictwa Wodnego PAN, Biblioteka Naukowa Hydrotechnika nr 26, Gdańsk 1998.
- [6] Zaradny H.: Groundwater Flow in Saturated and Unsaturated Soil. A.A. Balkema/Rotterdam, Brookfield 1993.
- [7] Gabryszewski T. i Wieczysty A.: Ujęcia wód podziemnych. Arkady, Warszawa 1985.
- [8] Maciejewski S. i Nützmann G.: Modelling studies for determining unsaturated flow components in a sandy soil during dual tracer test, 2003.
- [9] Wieczysty A.: Hydrogeologia inżynierska. PWN, Warszawa 1982.
- [10] Diersch H.J.G.: FEFLOW 5.3 Finite Element Subsurface Flow & Transport Simulation System. Reference Manual. WASY GmbH, Berlin 2005.
- [11] Diersch H.J.G.: FEFLOW 5.3 Finite Element Subsurface Flow & Transport Simulation System, User's Manual. WASY GmbH, Berlin 2006.
- [12] Olsza W. i Zaradny H.: Pomiarowe i obliczeniowe metody określania współczynnika przewodności hydraulicznej gleb przy niepełnym nasyceniu. Mater. Instrukc. 95. Falenty: IMUZ 1991.
- [13] Zaradny H.: Matematyczny model procesów transportu wody i zanieczyszczeń glebach nienasyconych i nasyconych dla potrzeb nawodnień. Etap I. Opracowanie wewnętrzne IBW PAN dla CPBR 10.8.7.1.B.12.03.1990.
- [14] Kowalik P.: Ochrona środowiska glebowego. Wyd. Polit. Gdańskiej, Gdańsk 1999.

DESIGNING METHOD OF PROTECTION ZONES RANGE OF WATER TRANSIT PIPES

Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: The constant urbanisation process provides to occupation of new territories for housing and industry constructions. Territorial growth of the cities causes, that inside their new zones can lay the water transit pipes. Their main aim is water transit from intakes or storage tanks to distribution systems. Very often they have a big diameter and work under high pressure. The break-down of such pipes causes essential consequences, especially in urbanised zones. From that point of view there is necessary to take into consideration the implementation of protection zones, where communal and industrial construction would be prohibited. In the paper the proposition of the new method of protection zones is presented. All divagations based on selected Polish city conditions. Water transit pipe has 1.0 m diameter. It transports the water from storage tanks to distribution system. Proposed method bases on the calculations of full saturation ground range in the neighbourhood of the pipes. The two types of pipe damages, longitude and cross-section breaks were assumed. As the time limit of the simulations the water outflow on the ground surface has been taken. The investigations presented in the paper, base on the FEFLOW program which uses finite element method. Simulations have been done under conditions of geotechnical profiles received from the technical documentation of conduit construction. Simulation results are completed by two methods of additional protection, which can be used in the neighbourhood of transit pipes at the city housing or industrial zones.

Keywords: water supply, protection zones, pipe network

Ireneusz KRUKOWSKI¹, Marcin WIDOMSKI¹, Małgorzata IWANEK¹
i Grzegorz ŁAGÓD¹

PROCES EKSFILTRACJI Z PRZEWODÓW KANALIZACYJNYCH A ROZPRZESTRZENIANIE SIĘ WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ - BADANIA MODELOWE

EXFILTRATION FROM SANITATION PIPES AND TRANSPORT OF CHOSEN POLLUTANTS - A MODEL STUDY

Abstrakt: Eksploatacja sieci kanalizacji sanitarnej związana jest z możliwością wystąpienia eksfiltracji ścieków z przewodu kanalizacyjnego do otaczającego środowiska gruntowego. Eksfiltrujące ścieki zawierające często duże stężenia zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych mogą stanowić zagrożenie zarówno dla jakości wód gruntowych, jak i środowiska naturalnego gleby. Monitoring jakościowo-ilościowy wód wydostających się z uszkodzonego przewodu kanalizacyjnego jest bardzo trudny, a często w warunkach terenowych niemożliwy. W związku z tym coraz większą popularność zdobywa numeryczne modelowanie rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w środowisku gruntowo-wodnym. Niniejsza praca przedstawia wyniki obliczeń numerycznych rozprzestrzeniania się wybranych zanieczyszczeń (kadm, chrom) wydostających się z uszkodzonego przewodu kanalizacji sanitarnej grawitacyjnej, zlokalizowanego w profilu ul. Nadstawnej w Lublinie. Obliczenia numeryczne zostały wykonane za pomocą oprogramowania FEFLOW 5.2, WASY, Niemcy. Parametry transportowe gruntów, warunki początkowe oraz warunki brzegowe zostały wyznaczone na podstawie wyników badań literaturowych, laboratoryjnych i terenowych. Dane z obliczeń umożliwiają analizę wpływu awarii przewodów kanalizacyjnych na środowisko glebowe i wody gruntowe. Obliczenia symulacyjne należy poddać weryfikacji empirycznej w celu potwierdzenia prawidłowości przyjętych warunków początkowych i brzegowych.

Słowa kluczowe: eksfiltracja, rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń, modelowanie numeryczne

Działalność antropogenna, w szczególności przemysł metalurgiczny, włókienniczy, garbarski i chemiczny obciążają sieć kanalizacyjną zwiększonym stężeniem chromu i kadmu w transportowanych ściekach [1].

Chrom powszechnie występuje na dwóch stopniach utlenienia jako Cr(III) i Cr(VI). Sześciowartościowy chrom Cr(VI) to pierwiastek stosunkowo dobrze rozpuszczalny, dzięki czemu może być łatwo transportowany w ośrodku gruntowo-wodnym. Aż 90% przypadków skażenia chromem powoduje Cr(VI) [2]. Z powodu swoich silnych właściwości muta- i kancerogennych jest on bardzo ważnym zagrożeniem dla środowiska naturalnego.

Kadm obecny w ściekach jest równie niebezpieczny jak chrom. Ma on działanie rakotwórcze i teratogenne, a w organizmie ludzkim kumuluje się głównie w nerkach. Obecność kadmu w ściekach związana jest bezpośrednio z intensywną działalnością antropogenną, głównie przemysłem: metalurgicznym i chemicznym. Transport, koncentracja i toksyczność Cr(VI) i Cd w środowisku zależą od wielu procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych zachodzących w środowisku gruntowo-wodnym oraz od jego właściwości [3, 4].

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 81 538 44 31, email: I.Krukowski@wis.pol.lublin.pl

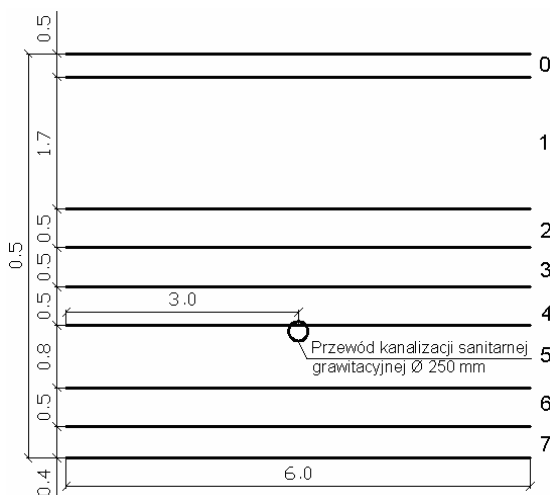
Celem niniejszej pracy było przedstawienie rozprzestrzeniania się wybranych zanieczyszczeń (kadm, chrom) wydostających się z uszkodzonego przewodu kanalizacji sanitarnej grawitacyjnej zlokalizowanego w profilu ul. Nadstawnej w Lublinie.

Metoda badawcza

Do obliczeń wykorzystano następujące materiały udostępnione przez MPWiK Sp. z o.o. Lublin:

1. Mapę z punktami pobierania próbek gruntu i numeryczną sieci wod.-kan.
2. Wyniki inspekcji kanałowych przeprowadzonych na ul. Nastawnej w Lublinie (Raport z inspekcji nr /607/T/06 z dn. 15.11.2006).
3. Materiały z rozpoznania konstrukcji nawierzchni drogowej i podłoża gruntowego, rozpoznanie przeprowadzone w dniach 03.09.2004 i 06.04.2005.
4. Skład ścieków surowych w oczyszczalni Hajdów za rok 2007.

Do badań modelowych wybrano przewód kanalizacji sanitarnej grawitacyjnej zlokalizowany w ul. Nadstawnej w Lublinie. Materiały udostępnione przez MPWiK pozwoliły na przyjęcie do badań profilu podłoża gruntowego, którego schemat przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat przyjętego do badań modelowych profilu

Fig. 1. Scheme of the modeled profile

Dla poszczególnych warstw założono siatkę trójkątnych elementów skończonych uzależnioną od zróżnicowania składu granulometrycznego warstwy. Właściwości fizyko-wodne poszczególnych warstw profilu przyjęto na podstawie opracowań literaturowych [8-10] i zestawiono w tabeli 1. Jako podstawowe zanieczyszczenia wydostające się z uszkodzonego przewodu kanalizacji sanitarnej wybrano chrom i kadm, których stężenia przyjęto na podstawie badań przeprowadzonych w 2007 roku przez Centralne Laboratorium MPWiK Lublin. Dla chromu przyjęto stężenie $0,1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, a dla kadmu $0,337 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Tabela 1

Parametry fizyko-wodne gruntu w poszczególnych warstwach profilu

Table 1

Physical parameters of soils in individual layers of the studied profile

Numer warstwy	Parametry kształtu krzywej retencji wodnej		Przepuszczalność gruntu w stanie nasycenia	Porowatość	Maksymalne nasycenie	Resztowe nasycenie
	[cm ⁻¹]	[-]				
0	4,100	1,100	1,00·10 ⁻⁹	0,100	1,0	0,000
1	0,075	1,890	1,23·10 ⁻⁵	0,410	1,0	0,159
2	0,036	1,560	2,89·10 ⁻⁶	0,430	1,0	0,181
3	0,0065	1,325	1,78·10 ⁻⁷	0,430	1,0	0,000
4-6	0,019	1,310	7,17·10 ⁻⁷	0,410	1,0	0,232

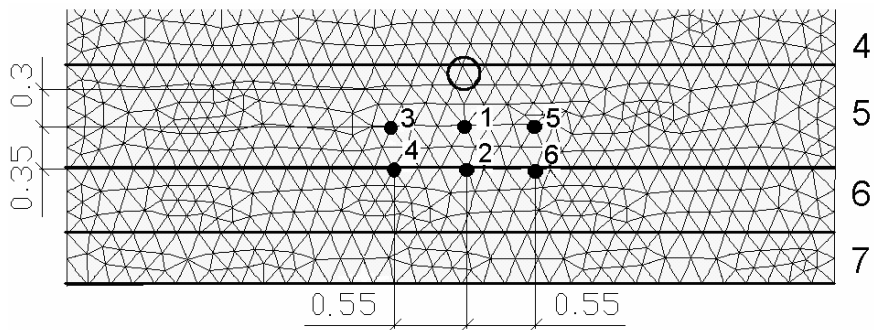
Tabela 2

Parametry adsorpcji i dyspersji dla poszczególnych warstw profilu

Table 2

Parameters of adsorption and dispersion for the individual layers of the profile

Numer warstwy	Współczynnik					
	sorpcji wg Henry'ego	dyfuzji molekularnej	dyspersji podłużnej	dyspersji poprzecznej	rozpadu w reakcji pierwszego rzędu	
	[-]	[m ² ·s ⁻¹]	[m]	[m]	[s ⁻¹]	
KADM	1	79,57	1,0·10 ⁻⁹	4,00	0,5	1,727·10 ⁻⁸
	2	29,70	1,0·10 ⁻⁹	36,00	0,5	1,727·10 ⁻⁸
	3	27,94	1,0·10 ⁻⁹	2,50	0,5	1,727·10 ⁻⁸
	4-6	28,16	1,0·10 ⁻⁹	1,50	0,5	1,727·10 ⁻⁸
CHROM	1	2,43	1,0·10 ⁻⁹	4,00	0,5	2,886·10 ⁻⁷
	2	0,20	1,0·10 ⁻⁹	36,00	0,5	2,886·10 ⁻⁷
	3	0,191	1,0·10 ⁻⁹	2,50	0,5	2,886·10 ⁻⁷
	4-6	0,192	1,0·10 ⁻⁹	1,50	0,5	2,886·10 ⁻⁷



Rys. 2. Schemat profilu z założonymi punktami referencyjnymi

Fig. 2. Scheme of the profile with reference points

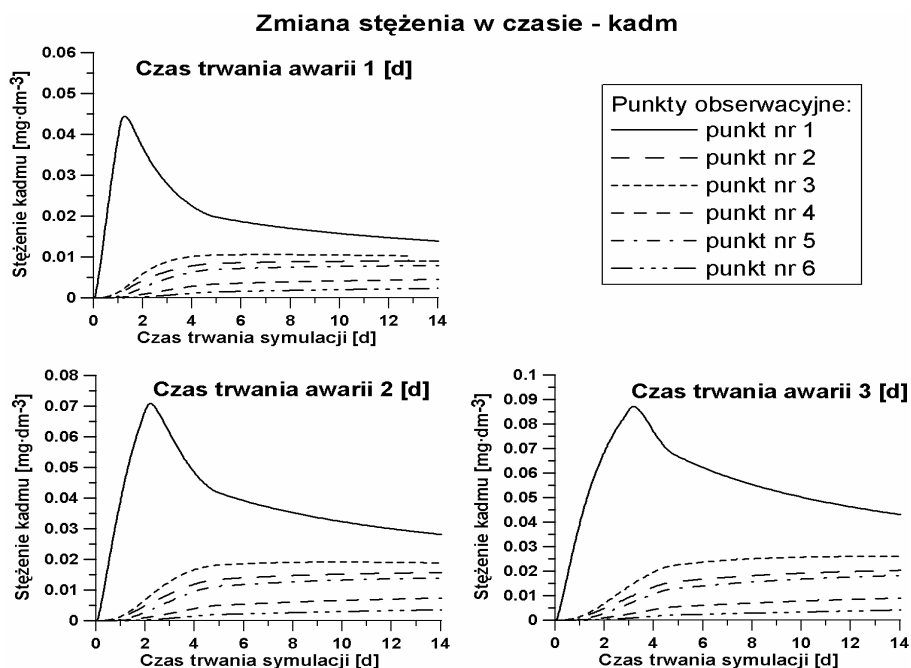
Na podstawie opracowań literaturowych przyjęto również parametry adsorpcji i dyspersji, które zaprezentowano w tabeli 2 [11-15]. Parametry fizyko-wodne gruntu oraz parametry adsorpcji i dyspersji przyporządkowano wyróżnionym warstwom. Do obliczeń symulacyjnych przyjęto również warunek początkowy nasycenia profilu gruntowego 70%

i początkowe stężenie zanieczyszczeń w gruncie o wartości $0,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Na powierzchni ulicy w górnej części profilu założono warunki brzegowe, zapewniające szczelność nawierzchni ulicy. W dolnej części profilu przyjęto warunek brzegowy gradientowy, pozwalający na swobodny odpływ w głąb profilu.

W celu odczytania stężenia przyjętych do badań zanieczyszczeń założono sześć punktów referencyjnych, a schemat z założonymi punktami przedstawiono na rysunku 2.

Analiza wyników

Obliczenia prowadzono dla trzech różnych wariantów: I - czas trwania awarii 1 doba, II - czas trwania awarii 2 doby i III - awaria przez 3 doby. Niezależnie od wariantu obliczeniowego symulację prowadzono dla czasu 14 d. Dla każdego z wariantów zakładano warunki brzegowe dla przepływu wody $0,2 \text{ m}$ i dla przepływu zanieczyszczenia kadm - $0,337 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, chrom - $0,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ w zależności od czasu trwania awarii.



Rys. 3. Zmiany stężenia kadmu w zależności od czasu

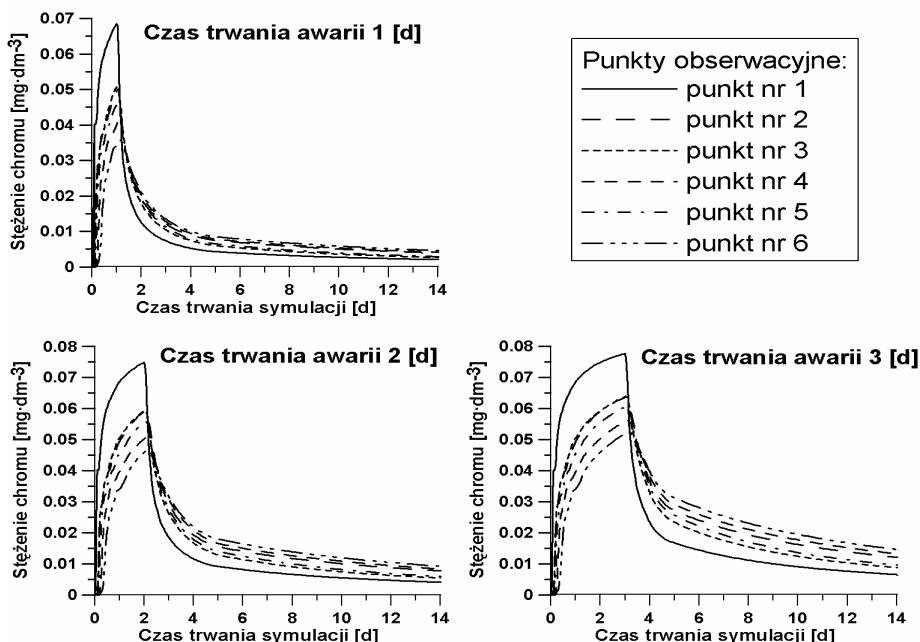
Fig. 3. Changes of the concentrations of cadmium in time

Zmiany stężenia kadmu w czasie dla przyjętych punktów referencyjnych przedstawiono na rysunku 3. Dla każdego z wariantów obliczeniowych w punkcie nr 1 stężenie kadmu gwałtownie rośnie, a po przekroczeniu czasu trwania awarii z opóźnieniem spada, czego nie odnotowano w kolejnych punktach. W pozostałych punktach stężenie kadmu po osiągnięciu pewnej wartości nie ulega większym zmianom.

Zmiany stężenia chromu w zależności od czasu trwania awarii dla założonych punktów obserwacyjnych przedstawiono na rysunku 4. Zaobserwowano, że stężenie

chromu po rozpoczęciu symulacji gwałtownie rośnie, a po przekroczeniu czasu trwania awarii z opóźnieniem gwałtownie spada. Im gwałtowniejszy przyrost, tym równie gwałtowny spadek stężenia chromu.

Zmiana stężeń w czasie - chrom



Rys. 4. Zmiany stężenia chromu w zależności od czasu
Fig. 4. Changes of the concentrations of the chrome in time

Wnioski

Uzyskane wyniki z przeprowadzonych obliczeń numerycznych pozwalają na postawienie następujących wniosków:

1. Obliczenia symulacyjne pokazały, że wraz ze wzrostem czasu trwania awarii stężenia zanieczyszczeń w założonych punktach obserwacyjnych rosną. Dla każdego z zanieczyszczeń największą wartość stężenia uzyskano przy awarii trwającej 3 doby, w przypadku kadmu wynosiła ona $0,087 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a chromu $0,078 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$.
2. Uzyskane wyniki obliczeń numerycznych pokazały, że stężenia chromu są większe w porównaniu ze stężeniami kadmu, pomimo iż stężenie wydostającego się chromu z uszkodzonego przewodu było ponad 3-krotnie mniejsze niż kadmu.
3. Zanieczyszczeniu chromem towarzyszy gwałtowny przyrost i spadek stężenia. Oznacza to, że zanieczyszczenie chromem łatwo przemieszcza się w ośrodku gruntowym i w niewielkim stopniu podlega procesowi sorpcji.
4. Zanieczyszczenie kadmem podlega zwiększonej kumulacji w ośrodku gruntowym w porównaniu z zanieczyszczeniami chromem.
5. Przeprowadzone badania numeryczne wymagają weryfikacji empirycznej.

Literatura

- [1] Fonseca B., Teixeira A., Figueiredo H. i Tavares T.: *Modelling of the Cr(VI) transport in typical soils of the North of Portugal*. J. Hazard. Mater., 2009, **167**, 756-762.
- [2] Hossain A.: *Modeling nonlinearly transient zero-order bioreduction and transport of Cr(VI) in groundwater*. Environ. Model. Assess., 2005, **10**, 315-321.
- [3] Lichner L., Dlapa P., Sir M., Cipakova A., Houskova B., Fasko P. i Nagy V.: *The fate of cadmium in field soils of the Danubian lowland*. Soil & Tillage Res., 2006, **85**, 154-165.
- [4] Yolcubal I. i Akyol N.H.: *Retention and transport of hexavalent chromium in calcareous karst soils*. Turkish J. Earth Sci., 2007, **16**, 363-379.
- [5] Diersch H.J.G.: FEFLOW 5.3 Finite Element Subsurface Flow & Transport Simulation System. Reference Manual. WASY GmbH, Berlin 2005.
- [6] Diersch H.J.G.: FEFLOW 5.3 Finite Element Subsurface Flow & Transport Simulation System, User's Manual. WASY GmbH, Berlin 2006.
- [7] Trefry, M.G. i Muffels Ch.: *FEFLOW: a finite-element ground water flow and transport modeling tool*. Ground Water, 2007, **45**(5), 525-528.
- [8] Basile A., Mele G. i Terribile F.: *Soil hydraulic behaviour of a selected benchmark soil involved in the landslide of Sarno 1998*. Geoderma, 2003, **117**, 331-346.
- [9] Van Dam J., Huygen J., Wesseling J., Feddes R., Kabat P., Van Walsum P., Groenendijk P. i Van Diepen C.: *Theory of SWAP version 2.0. Simulation of Water Flow, Solute Transport and Plant Growth in the Soil-Water Atmosphere-Plant Environment*. Wageningen Agricultural University and DLO Winand Staring Centre, Wageningen 1997.
- [10] Wessolek G., Plagge R., Leij F. i Van Genuchten M.: *Analysing problems in describing field and laboratory measured soil hydraulic properties*. Geoderma, 1994, **64**, 93-110.
- [11] Baker, F.G. i Pavlik H.F.: *Characterization and modelling of groundwater flow in a heterogeneous aquifer system to evaluate contaminant migration*. Fifth Canadian/American Conference on Hydrogeology, S. Bachu (Ed.), National Water Well Association, 1990, 453.
- [12] Dunnivant F.M., Jardine P.M., Taylor D.L. i McCarthy J.F.: *Cotransport of cadmium and hexachlorobiphenyl by dissolved organic carbon through columns containing aquifer material*. Environ. Sci. Technol., 1992, **26**(2), 360-368.
- [13] Huyakorn P.S., Anderson P.F., Motz F.J., Guver O. i Melville J.G.: *Simulations of two-well tracer tests in stratified aquifers at the Chalk River and the mobile sites*. Water Res., 1986, **22**(7), 1016-1030.
- [14] Lau L.K., Kaufman W.J. i Todd D.K.: *Studies of dispersion in a radial flow system, Canal Seepage Research: Dispersion Phenomena in Flow Through Porous Media*. Progress Rep. 3, I.E.R. Ser. 93, issue 3. Sanit. Eng. Res. Lab., Dep. of Eng. and School of Public Health, Univ. of Calif., Berkeley, USA 1957.
- [15] Vukovic M. i Biscan J.A.: *A contribution to environmental risk assessment for transport of cadmium through groundwater layers. Case study of the Sava River Region*. Water Res., 1998, **32**(12), 3765-3771.
- [16] Zaradny H.: *Matematyczne metody opisu i rozwiązań przepływu wody w nienasyconych i nasyconych gruntach i glebach*. Praca IBW PAN 23, 1990.
- [17] Mualem Y.: *A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media*. Water Res., 1976, **12**(3), 513-522.

EXFILTRATION FROM SANITATION PIPES AND TRANSPORT OF CHOSEN POLLUTANTS - A MODEL STUDY

Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: Sanitation systems exploitation may result in the possibility of sewage exfiltration. The exfiltrating sewage, very often containing the high concentration of organic and inorganic pollutants may cause the clear danger for the groundwater and soil environment. The qualitative and quantitative monitoring of wastewater leaving the damaged sewage pipe is quite difficult and often, in practice - impossible. Recently, the numerical modelling of pollutants transport in groundwater and soil has gained the increased popularity. This paper presents the results of numerical calculations of chosen pollutants (cadmium and chromium) exfiltrating from the damaged gravitational sewer system pipe located in the profile of Nadstawna St., Lublin, Poland. The numerical calculations were conducted by FEFLOW 5.2, WASY, Germany model. Soils transport parameters as well as

initial and boundary conditions were obtained as results of literature, laboratory and field studies. The results of our researches enable the analysis of sanitation pipe failure effect on soil environment and groundwater. However, the empirical verification of the modelling results in order to verify the validity of initial and boundary conditions is required.

Keywords: exfiltration, pollutants transport, numerical modelling

Teresa KRZYŚKO-ŁUPICKA¹

WYBRANE ASPEKTY WYKORZYSTANIA ANTAGONISTYCZNYCH WŁAŚCIWOŚCI BAKTERII DO ZWALCZANIA FUZARIOZY PSZENICY

SOME ASPECTS OF ANTAGONISTIC BACTERIA STRAINS APPLICATION TO CONTROL OF WHEAT FUSARIOSIS

Abstrakt: Badano uzdolnienia pięciu szczepów antagonistycznych bakterii (*Erwinia herbicola* ID25, *Erwinia herbicola* IIA1, *Bacillus subtilis* ID20, *Nocardia* sp.37C/IV i *Streptomyces* sp. 5B/IV) do produkcji substancji typu regulatorów wzrostu roślin w zależności od warunków hodowli. Bakterie te wyizolowane z ryzosfery zbóż wykazywały działanie antagonistyczne w stosunku do fitopatogennych grzybów *Fusarium culmorum* i *Fusarium avenaceum*. Aktywność biologiczną metabolitów oceniono w teście z sałatą, a wyodrębnienie i wstępną identyfikację metabolitów typu regulatorów wzrostu (auksyn i giberelin) przeprowadzono metodą TLC. Stwierdzono, że testowane szczepy nie tylko ograniczają porażenie roślin, ale i stymulują ich wzrost. Najlepszy efekt stymulacji wykazał szczep promieniowca *Streptomyces* sp. 5B/IV. Wytwarzał on szereg metabolitów typu auksyn (Rf 0,07±0,87) i giberelin (Rf 0,08±0,88) o różnych wartościach Rf i różnych barwach.

Słowa kluczowe: auksyny, gibereliny, *Streptomyces*, *Fusarium avenaceum*, *Fusarium culmorum*

W ochronie roślin przed fuzariozami wywoływanymi przez grzyby z rodzaju *Fusarium* dominują metody chemiczne. Jest to związane z ich krótkim czasem działania, wysoką skutecznością stosowanych fungicydów i względną łatwością wykonania zabiegów. Jednak wzrost kosztów ich stosowania, skażenie środowiska naturalnego, a także częste przypadki uodparniania się na nie fitopatogenów sprawiają, że wzrasta zainteresowanie biologicznymi metodami ochrony roślin z wykorzystaniem saprofitycznych lub słabo patogennych szczepów bakterii i grzybów [1].

Antagonistyczne, w stosunku do fitopatogenów - *Fusarium avenaceum* i *Fusarium culmorum*, szczepy mikroorganizmów wyodrębniono poprzez trójstopniową selekcję obejmującą sprawdzenie aktywności substancji biologicznych, konkurencję i fungistazę. Działanie osłonowe na rośliny kontrolowano w teście wegetacyjnym z siewkami pszenicy w warunkach sztucznego zakażenia gleby grzybami *Fusarium avenaceum* i *Fusarium culmorum*. W tym kierunku przebadano około 450 szczepów bakterii i grzybów wyizolowanych z ryzosfery zbóż. Kilkanaście szczepów antagonistycznych znosiło hamujące działanie fitopatogenów na rozwój siewek pszenicy, ale tylko szczepienie nasion pszenicy zawiesinami izolatów, takich jak: *Erwinia herbicola* IIA1, *Erwinia herbicola* I25, *Bacillus subtilis* ID20, *Streptomyces* 5B/4 i *Nocardia* 37C/IV, chroniło siewki pszenicy przed infekcją, poprawiało wschody i stymulowało rozwój roślin [2]. Nasunęło to przypuszczenie, że właśnie te bakterie mogą być producentami metabolitów typu regulatorów wzrostu roślin, takich jak auksyny, gibereliny, cytokininy, etylen i kwas abscynowy [3, 4].

Na szczególną rolę promieniowców z rodzaju *Streptomyces* w funkcjonowaniu ekosystemów zwróciły uwagę Marcinkiewicz i Bis [5].

¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 4, 45-035 Opole, tel. 77 401 60 57, email: teresak@uni.opole.pl

Celem przedstawianej pracy było przebadanie antagonistycznych szczepów bakterii *Erwinia herbicola* IIA1, *Erwinia herbicola* I25, *Bacillus subtilis* ID20, *Streptomyces* sp. 5B/IV i *Nocardia* sp. 37C/IV, znoszących hamujące działanie *Fusarium avenaceum* i *F. culmorum* na infekcję siewek pszenicy, w kierunku wytwarzania substancji typu regulatorów wzrostu roślin.

Materiał i metodyka badań

Materiał badawczy stanowiły wyselekcjonowane antagonistyczne w stosunku do *Fusarium avenaceum* i *F. culmorum* trzy szczepy bakterii właściwych (*Erwinia herbicola* IIA1, *Erwinia herbicola* I25, *Bacillus subtilis* ID20) i dwa szczepy promieniowców (*Streptomyces* sp. 5B/IV i *Nocardia* sp. 37C/IV).

Do kontroli aktywności biologicznej metabolitów testowanych mikroorganizmów zastosowano podłoża, na jakich wyodrębniano je z ryzosfery zbóż: do hodowli bakterii właściwych podłoże DDG z ekstraktem drożdżowym, a promieniowców podłoże Williams-Doviesa [6].

Podłoża szczepiono standaryzowanym inoculum o $\zeta = 2$ przy długości fali $\lambda = 520$ nm i inkubowano w temperaturze 28°C przez 9 dób. Następnie hodowle odwirowywano i korygowano pH płynów pochodzących do pH wody destylowanej. Aktywność biologiczną kolejnych dziesięciokrotnych rozcieńczeń ($10^0 \div 10^{-5}$) metabolitów wytworzonych przez testowane szczepy bakterii oceniano metodą reakcji wzrostowej siewek sałaty (*Lactuca sativa*) wg Sobieszczańskiego [7, 8]. Kontrolę stanowiła sterylna woda destylowana jako związek obojętny dla roślin. Oznaczenie wykonano w czterech powtórzeniach.

Wybrane szczepy bakterii, wykazujące największą stymulację wzrostu siewek sałaty, hodowano w podłożach, jak podano wcześniej. Oceniano wpływ warunków hodowli na produkcję auksyn i giberelin, dawki tryptofanu (200 i 500 mg·dm⁻³) jako prekursora auksyn, dawki inoculum (2 i 5 cm³) i odczynu podłoża (pH 6,0 i 7,2÷7,4). Wyodrębnienie i wstępną identyfikację metabolitów typu regulatorów wzrostu roślin, z płynów pochodzących najaktywniejszych szczepów, przeprowadzono metodą chromatografii cienkowarstwowej, TLC. Substancje typu regulatorów wzrostu ekstrahowano octanem etylu (2 x 50 cm³) z 9-dobowych hodowli, odwadniano i zagęszczano (1 cm³), a następnie наносzono (40 µl; 1 µl = 1 mm³) na płytki chromatograficzne DC Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄. Na płytce наносzono wzorce (40 µl): auksyn - IAA (kwas indolilo-3-octowy), IPA (kwas indolilo-3-propionowy), IAN (3-indoliloacetonitryl) i giberelin - GA₃ (kwas giberelinowy). Metabolity były rozdzielane z użyciem układów rozwijających: auksyny - chloroform:octan etylu:kwas octowy lodowaty (70:40:5); gibereliny - benzen:butanol:kwas octowy lodowaty (80:25:5). Płytki chromatograficzne wywołało z zastosowaniem testu Ehrlicha dla auksyn i testu fluorescencyjnego (UV, $\lambda = 254$ nm) dla giberelin.

Wyniki i dyskusja

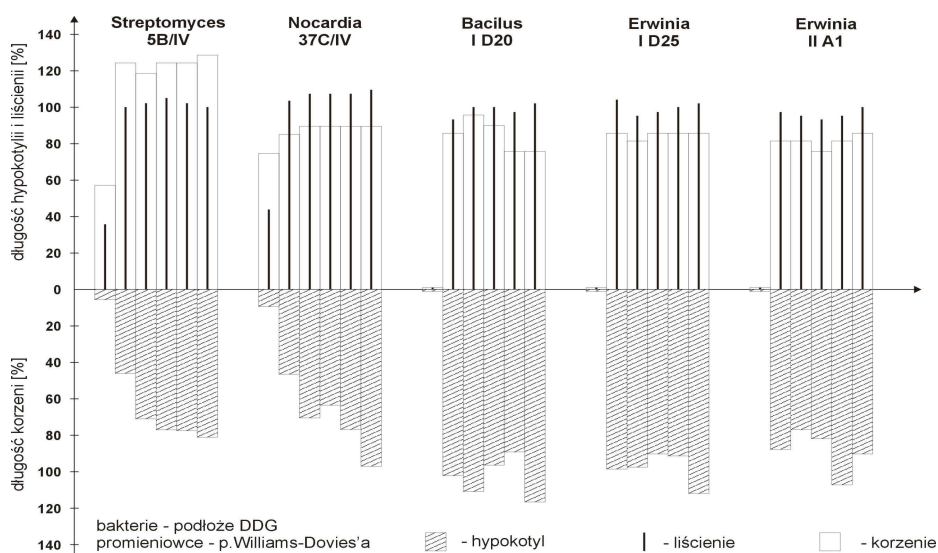
Testowane szczepy bakterii właściwych (*Erwinia herbicola* IIA1, *Erwinia herbicola* I25, *Bacillus subtilis* ID20) i promieniowców (*Streptomyces* sp. 5B/IV i *Nocardia* sp. 37C/IV) nie tylko ograniczały porażenie siewek pszenicy, ale i stymulowały ich wzrost [2]. Takie działanie może być związane z produkcją specyficznych metabolitów, do których

należą auksyny i gibereliny - związki o dużej aktywności fizjologicznej wpływającej na wzrost i rozwój roślin [3, 9].

Aktywność biologiczną metabolitów oceniano reakcją wzrostową siewek sałaty, a ich wyodrębnienie i rozdział przeprowadzono metodą TLC.

Metabolity produkowane przez testowane szczepy różnie oddziaływały na wzrost siewek sałaty. Stwierdzono, że jedynie metabolity produkowane przez *Streptomyces* sp. 5B/IV istotnie stymulowały wzrost hypocotyłu w granicach $18 \div 25\%$, ale hamowały wzrost korzeni sałaty ($18 \div 50\%$), przy czym efekt ten malał wraz ze wzrostem rozcieńczenia metabolitów. Natomiast metabolity pozostałych testowanych szczepów niezależnie od rozcieńczenia (w porównaniu do kontroli) hamowały wzrost hypocotyłu sałaty, a tylko w największych rozcieńczeniach stymulowały rozwój korzeni (rys. 1).

Wyniki uzyskane dla siewek sałaty wykazały, że metabolity wytworzone przez badane szczepy charakteryzowały się różną aktywnością: hamowały lub stymulowały wzrost siewek sałaty. Zjawisko to sugeruje, że są to różne związki. Starano się przynajmniej częściowo zidentyfikować związki stymulujące rozwój roślin jako jednego z czynników antagonistycznego oddziaływania z fitopatogennymi grzybami *Fusarium avenaceum* i *Fusarium culmorum*.

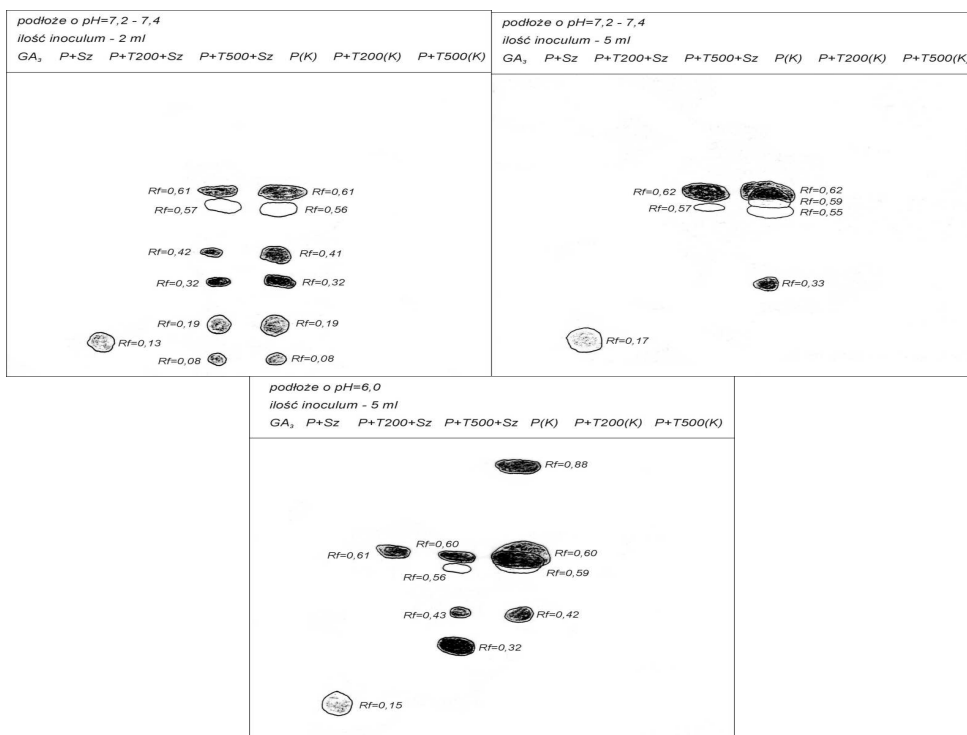


Rys. 1. Reakcja [%] siewek sałaty na obecność metabolitów wytworzonych w podłożach hodowlanych przez testowane szczepy bakterii i promieniowców

Fig. 1. Response of lettuce seedlings on the presence of metabolites synthesis by tested bacteria and actinomycetes on medium [%]

Z przeprowadzonego rozdziału chromatograficznego wynika, że niezależnie od dawki inoculum szczep *Streptomyces* sp. 5B/IV wytwarzał zarówno metabolity typu auksyn (R_f $0,07 \div 0,61$), jak i giberelin ($0,08 \div 0,88$) o różnych wartościach R_f i różnych barwach (rys. rys. 2 i 3).

Działanie substancji typu regulatorów wzrostu roślin w zależności od ich stężenia może stymulować lub hamować wzrost roślin [10]. Dobierając odpowiedni skład podłoża i warunki hodowli, można sterować produkcją substancji biologicznie aktywnych przez szczepy mikroorganizmów antagonistycznych [3, 11, 12].



Układ rozwijający - benzen:butanol:kwas octowy lodowaty (80:25:5)

Test wywołujący: Ehrlicha

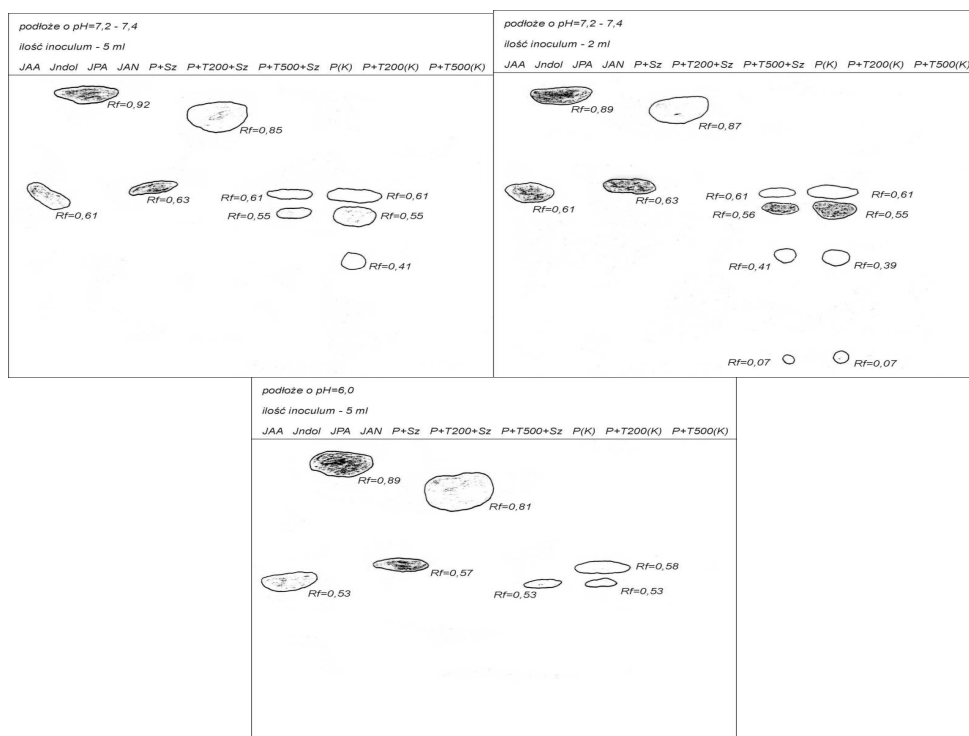
K - kontrola; P - podłoże; T - tryptofan; Sz - szczep *Streptomyces* sp. 5B/IV; GA₃ - kwas giberelinowy.

Rys. 2. Chromatogram zagęszczonego ekstraktu octanowego z płynów pochodzących z kultury promieniowej *Streptomyces* sp. 5B/IV - gibereliny

Fig. 2. Chromatogram of condense extracts from postliquid cultures *Streptomyces* sp. 5B/IV strain - gibberellin

Na podstawie porównania z zastosowanymi wzorcami wykryto IPA (kwas indolilo-3-propionowy). Natomiast w przypadku IAA (kwasu indolilo-3-octowego) co prawda uzyskano metabolity o wartościach R_f zbliżonych do wzorca, ale o innej barwie. Nie stwierdzono wśród metabolitów substancji zgodnych z wzorcami, takimi jak: IAN (3-indoliloacetonytryl) czy GA₃ (kwas giberelinowy) (rys. 3).

Uzyskane wyniki sugerują, że antagonistyczne szczepy nie tylko wykazują działanie ochronne na rośliny przed infekcją grzybami z rodzaju *Fusarium*, ale mogą również stymulować wzrost roślin, co w przypadku szczepu *Streptomyces* sp. 5B/IV jest związane z produkcją substancji auksyno- i giberelinopodobnych.



Układ rozwijający - chloroform:octan etylu:kwas octowy lodowaty (70:40:5)

Test wywołujący: fluorescencyjny

K - kontrola; P - podłoże; T - tryptofan; Sz - szczep *Streptomyces* sp. 5B/IV; IAA - kwas indolilo-3-octowy;
IPA - kwas indolilo-3-propionowy; IAN - 3-indoliloacetonytryl

Rys. 3. Chromatogram zagęszczonego ekstraktu octanowego z płynu pochodzącego z kultury promieniowca *Streptomyces* sp. 5B/IV - auksyny

Fig. 3. Chromatogram of condensed extracts from postliquid cultures *Streptomyces* sp. 5B/IV strain - auxins

Reasumując można uznać, że istnieją podstawy do wykorzystania szczepu promieniowca *Streptomyces* sp. 5B/IV w biologicznej ochronie przed fitopatogennymi grzybami z rodzaju *Fusarium*.

Wnioski

1. Uzyskane wyniki sugerują, że antagonistyczne szczepy nie tylko wykazują działanie ochronne na rośliny przed infekcją grzybami z rodzaju *Fusarium*, ale mogą również stymulować wzrost roślin, co w przypadku szczepu *Streptomyces* sp. 5B/IV może być związane z produkcją substancji auksyno- i giberelinopodobnych.
2. Z przeprowadzonego rozdziału chromatograficznego wynika, że niezależnie od dawki inoculum szczep *Streptomyces* sp. 5B/IV wytwarzał zarówno metabolity typu auksyn (R_f 0,07÷0,61), jak i giberelin (0,08÷0,88) o różnych wartościach R_f i różnych barwach.

Literatura

- [1] Kirk J.I., Beaudette L.A., Hart M., Moutoglis P., Klironomos J.N., Lee H. i Trevors J.T.: J. Microbiol. Methods, 2004, **58**, 169-188.
- [2] Krzyśko-Łupicka T.: *Rola mikroorganizmów ryzosfery zbóż w ograniczaniu rozwoju fitopatogennych grzybów z rodzaju Fusarium*. Przygotowane do druku, 2010.
- [3] Pietr S.: Post. Nauk Roln., 1990, **3**, 19-36.
- [4] Pour M.: Chem. Listy, 2003, **97**, 1061-1069.
- [5] Marcinkiewicz K i Bis H.: Zesz. Nauk. AR Wrocław, 1998, **332**, 45-54.
- [6] Difco manual. Dehydrated culture media and reagents for microbiology. Difco Laboratories, Detroit, Michigan, 48232 USA, tenth ed., 1984.
- [7] Sobieszczański J.: Acta Microbiol. Polon., 1965, **14**, 183-202.
- [8] Sobieszczański J.: Acta Microbiol. Polon., 1966, **15**(1), 67-84.
- [9] Rumińska A., Suchorska K. i Węglarz Z.: Acta Horticult. (ISHS), 1978, **73**, 131-136.
- [10] Wierzbowska J. i Bowszys T.: J. Elementol., 2008, **13**(3), 411-422.
- [11] Sobieszczański J., Stempniewicz R. i Krzyśko T.: *Interrelationships between Microorganisms and Plant in Soil* (ed. Vancura V. i Kunc F.). Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Praha 1987, 201-205.
- [12] Stempniewicz R., Sobieszczański J. i Krzyśko T.: Mat. Ogólnopol. Symp. Wzajemne stosunki między drobnoustrojami a roślinami wyższymi. Poznań - Dymaczewo 2-5.06.1987, 22-23.

SOME ASPECTS OF ANTAGONISTIC BACTERIA STRAINS APPLICATION TO CONTROL WHEAT FUSARIOSIS

Independent Chair of Biotechnology and Molecular Biology, University of Opole

Abstract: The abilities of five bacteria strains (*Erwinia herbicola* ID25, *Erwinia herbicola* IIA1, *Bacillus subtilis* ID20, *Nocardia* sp. 37C/IV and *Streptomyces* sp. 5B/IV) to produce plant growth regulators according to the medium and methods of cultivation were examined. These bacteria isolated from cereals rhizospheres were antagonistic to phytopathogenic fungi: *Fusarium culmorum* and *Fusarium avenaceum*. The biological activity of the microbial metabolites was determined using lettuce seedlings bioassay and the identification of metabolites was achieved using TLC. The most active was strain stimulated the growth of lettuce - *Streptomyces* 5B/IV. It was shown that strains *Streptomyces* 5B/IV produced auxin (R_f 0.07÷0.61) and gibberellin - like substances (R_f 0.08÷0.88). Among these metabolites was detected 3-indole propionic acid (IPA).

Keywords: auxin, gibberellin, *Fusarium culmorum*, *Fusarium avenaceum*, *Streptomyces* sp.

Magdalena KUSIAK¹ i Longina STĘPNIAK¹

METODY SONOCHEMICZNE USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH Z WODY

SONOCHEMICAL METHODS OF REMOVING THE ORGANIC IMPURITIES FROM WATER

Abstrakt: Wody powierzchniowe charakteryzują się zmiennością składu i stężeń organicznych zanieczyszczeń zarówno naturalnych, jak i antropogennych. Zanieczyszczenia i domieszki organiczne, na skutek przemian chemicznych wywołanych utlenianiem i dezynfekcją, mogą stać się prekursorami szkodliwych ubocznych produktów tych procesów (UPU/UPD). Usuwanie zanieczyszczeń organicznych jest więc ważnym problemem technologii wody. Zmniejszenie organicznego zanieczyszczenia wody uzyskuje się metodami: koagulacji, adsorpcji, utleniania i procesów membranowych. Prowadzone są także badania nad możliwością zastosowania w tym celu innych rozwiązań. Są one skierowane na tzw. metody hybrydowe, łączące metody chemiczne z fizykalnymi. Przykładem mogą być procesy pogłębionego utleniania, w których jako inicjatory rodników hydroksylowych wykorzystuje się promieniowanie ultrafioletowe oraz fale ultradźwiękowe. Badania literaturowe wskazują, że niekonwencjonalna metoda ultradźwiękowa jest opisana na podstawie efektów uzyskanych dla wód preparowanych (najczęściej komercyjnymi preparatami kwasów humusowych). Z punktu widzenia składu substancji humusowych w wodach powierzchniowych (gdzie dominują kwasy fulwowe) uzasadniona jest weryfikacja tych efektów w środowisku wód naturalnych. Przedstawiono wyniki badań dotyczące efektów stosowania pola ultradźwiękowego o dużym natężeniu i stałej częstotliwości 24 kHz. Obiektem badań była woda powierzchniowa. Testy laboratoryjne prowadzono przy zmiennym czasie nadźwiękowania i różnej amplitudzie drgań. Kontrolę zmian zanieczyszczenia organicznego wody zapewniały głównie analizy wskaźnika OWO. Badano także wpływ pH wody na usuwanie zanieczyszczeń organicznych mierzonych wskaźnikiem OWO. W tym celu eksperymenty prowadzono dla pH wody naturalnej oraz przy odczynie zasadowym i kwaśnym. Na początku badania i po zastosowaniu metody sonochemicznej wykonywano oznaczenia parametrów: OWO, RWO, barwy, utlenialności, UV₂₅₄, mętności, pH i temperatury. Na ich podstawie oceniano efekty procesu w zależności od zmiennych parametrów ultradźwiękowych.

Słowa kluczowe: uzdatnianie wody, zanieczyszczenia organiczne, ultradźwięki

Potrzeba zminimalizowania ilości reagentów zużywanych w procesie uzdatniania wody oraz zmniejszenia zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO) do jak najniższego poziomu zapoczątkowała poszukiwania bardziej skutecznych metod usuwania zanieczyszczeń organicznych, które równocześnie nie prowadziłyby do powstawania UPU/UPD i nie obciążałyby środowiska naturalnego. Stąd coraz większym zainteresowaniem cieszą się metody pogłębionego (zaawansowanego) utleniania (*Advanced Oxidation Processes - AOP*). Są to metody kombinowane, łączące chemiczny proces utleniania z czynnikami fizycznymi, takimi jak ultradźwięki, promieniowanie ultrafioletowe oraz dodatki katalizatorów (TiO₂, MnO₂, Fe²⁺). Połączenie tych metod powoduje powstanie rodników hydroksylowych (OH[·]) o bardzo wysokim potencjale utleniającym 2,8 V. Jest on wystarczająco skuteczny w usuwaniu związków organicznych poprzez ich przekształcenie do ditlenku węgla i wody. Ważne jest, że nawet przy niepełnym utlenieniu materii organicznej uzyskuje się prostsze formy o mniejszych masach molekularnych, podatne na biodegradację [1, 2]. Pole ultradźwiękowe (UD) - dzięki zjawisku kawitacji ultradźwiękowej - może również samodzielnie inicjować tworzenie się

¹ Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, email: mkusiak@is.pcz.czest.pl, stepniak@is.pcz.czest.pl

rodników hydroksylowych, nadtlenu wodoru i ozonu. Wygenerowane wolne rodniki stają się głównym źródłem tzw. reakcji sonochemicznych. Ich intensywność przy dodatkowym połączeniu ultradźwięków z reagentami chemicznymi bądź wprowadzeniu fazy gazowej (powietrza, argonu) może się jeszcze zwiększyć. Rodniki hydroksylowe, reagując z molekułami różnych substancji (rozpuszczonych czy zawieszonych w wodzie), prowadzą do ich chemicznego rozpadu: utleniania lub destabilizacji. Potwierdzono wpływ metod sonochemicznych na degradację wielu związków organicznych, najczęściej jednak w badaniach wykorzystywano substancje modelowe, np.: tetrachlorek węgla (CCl_4) czy fenol. Badania nad zastosowaniem niekonwencjonalnej metody ultradźwiękowej do usuwania organicznych domieszek z wody opisane są na podstawie efektów uzyskanych dla wodnych roztworów preparowanych komercyjnymi preparatami kwasów humusowych. Przykładowe wyniki tych badań przytoczono poniżej.

Naddeo i współprac. [3] zbadali efektywność ultradźwiękowego usuwania naturalnej materii organicznej (NOM). Badania pokazały, że stopień usuwania NOM jest uzależniony od czasu i intensywności nadźwiękawiania. Roztwory o objętości 300 cm^3 sporządzono z komercyjnego preparatu kwasów humusowych firmy Aldrich. Nadźwiękawianie prowadzono przy użyciu dezintegratora Sonics & Materials VCX-750, wyposażonego w sonotrodę o średnicy $1,3 \text{ cm}$ i wytwarzającego falę o częstotliwości 20 kHz oraz natężeniu pola od 7 do 42 W/cm^2 . Zawartość NOM mierzono jako OWO oraz absorbancję dla zakresu długości fali $\lambda = 220\div 620 \text{ nm}$. Autorzy odnotowali redukcję stężenia kwasów humusowych (mierzonego jako OWO) na poziomie od $24,5$ do $34,9\%$, po 20 minutach nadźwiękawiania i przy natężeniu 42 W/cm^2 . Jednakże wyniki pomiaru absorbancji nie korelowały z OWO. Wzrost pochłaniania promieniowania UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) i wzrost mętności roztworów poddanych nadźwiękawianiu autorzy tłumaczą agregacją rozszczepionych fragmentów kwasów humusowych. Wskazują również, że pomiar OWO tego nie ujmuje.

Y.-S. Ma i J.-G. Lin [4] zbadali wpływ różnych metod wstępnego uzdatniania na usuwanie kwasów humusowych z wody. W tym celu porównali skuteczność trzech układów: ultradźwięki, tlen O_2 oraz ultradźwięki/ O_2 . Użyto generatora ultradźwiękowego o charakterystyce: 20 kHz , moc do 160 W , natężenie $126,5 \text{ W/cm}^2$. Parametrami reprezentującymi skuteczność danego układu były: potencjał oksydacyjno-redukcyjny, BZT₅ oraz OWO. Substratem badań były roztwory sporządzone z kwasów humusowych (Tokio Chem. HO161) i wody dejonizowanej. Początkowe stężenie OWO wynosiło $18,6 \pm 0,4 \text{ mg/dm}^3$. Proces skojarzony ultradźwięki/ O_2 okazał się najskuteczniejszy w mineralizacji kwasów humusowych - obniżenie OWO po 120 min nadźwiękawiania o $52,6\%$. Metody niełączone wykazały zmniejszenie wartości OWO w przypadku samych UD - $26,5\%$, i dla samego O_2 - $27,4\%$. Autorzy wykazują w eksperymencie, że hybrydowy proces (UD/ O_2) podnosi usuwalność OWO i redukuje zapotrzebowanie na chlor.

W opisanym przez Shemer i Narkis [5] doświadczeniu wykorzystano procesor ultradźwiękowy (20 kHz , natężenie pola $3,75 \text{ W/cm}^2$) do usuwania trihalometanów z wodnych roztworów. Autorzy zestawili efektywność usuwania THM w zależności od czasu nadźwiękawiania. W ciągu 180 min działania pola UD usunięto sonochemicznie 100% CHCl_3 i podczas sonodegradacji - 80% CHBr_3 , 60% CHJ_3 .

Jak donoszą Chemat i współprac. [6], alternatywą względem konwencjonalnych metod utleniania jest zastosowanie pola o dużym natężeniu ($>10 \text{ W/cm}^2$) w połączeniu z aplikacją komercyjnego utleniacza H_2O_2 . W założeniu badaczy układ taki miał zapewnić wzrost

degradacji i mineralizacji związków organicznych. Użyto pola o częstotliwości 20 kHz i mocy 50 W (w ośrodku 20 W). Wykonano oznaczenia korelujące z zawartością substancji humusowych - OWO i absorbancją UV_{254} . Obniżenie wartości absorbancji wskazywało na całkowite usunięcie syntetycznych kwasów humusowych po 60 min nadźwiękawiania, czego nie potwierdziła analiza OWO (usunięcie tylko 40%). Autorzy tłumaczą to dokładnością oznaczenia OWO, które wykrywa także produkty pośrednie. Po 180 min nadźwiękawiania uznano, że redukcja OWO była na poziomie 90%. W kolejnym etapie eksperymentu porównano efektywność działania utleniacza wspomaganego mieszadłem magnetycznym (50 obr/min) i utleniacza wspomaganego ultradźwiękami. Mineralizacja związków organicznych w pierwszym modelu wyniosła 25%, natomiast dla takiego samego czasu kontaktu utleniacza, ale wspomaganego UD, uzyskano 90% mineralizacji. Celem badań było również określenie wpływu pH i stężenia H_2O_2 na degradację kwasów humusowych. Najlepsze efekty (50% względem absorbancji przy $\lambda = 254$ nm) uzyskano dla pH = 3. Analiza wpływu dawki utleniacza (0, 50, 100, 200, 300, 500 mg/dm³) dla 100 mg/dm³ kwasów humusowych wskazała, że najkorzystniejsze wyniki $[OWO]/[OWO]_0$ i $[UV_{254}]/[UV_{254}]_0$ uzyskano dla stężenia H_2O_2 wynoszącego 200 mg/dm³.

Badania literaturowe wskazują zatem, że skuteczność niekonwencjonalnej metody ultradźwiękowej opisana w dotychczasowych badaniach wód preparowanych nie zawsze może być brana pod uwagę w technologii uzdatniania wody. Z punktu widzenia składu substancji humusowych w wodach powierzchniowych (gdzie dominują kwasy fulwowe) uzasadniona jest weryfikacja tych efektów szczególnie w środowisku tych wód naturalnych.

Część doświadczalna

Celem przeprowadzonych badań była ocena skuteczności obniżania zawartości OWO w wodzie powierzchniowej przy zastosowaniu metod sonochemicznych z udziałem pola ultradźwiękowego o dużym natężeniu. Woda naturalna pobrana została ze zbiornika Poraj. Procesowi nadźwiękawiania poddawano próbki o stałej objętości 500 cm³. Zastosowano dezintegrator Hielscher UP400S, który charakteryzował się następującymi parametrami:

- częstotliwość drgań: 24 kHz,
- moc użyteczna: 400 W (300 W w wodzie),
- średnica sonotrody H22: 22 mm ($S = 3,8$ cm²),
- maksymalne natężenie pola ultradźwiękowego: 85 W/cm² (dla wybranej sonotrody i maksymalnej amplitudy $A = 60$ μm).

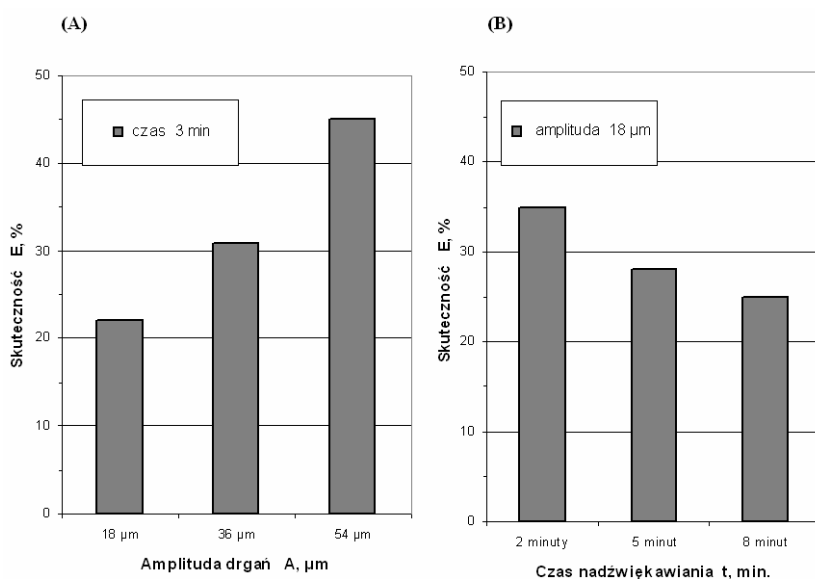
Oceniano wpływ amplitudy drgań i czasu nadźwiękawiania jako podstawowych parametrów ultradźwięków decydujących o poziomie natężenia pola i wprowadzonej energii. W tym celu sprawdzono kombinację parametrów ultradźwiękowych: stała amplituda drgań i różny czas nadźwiękawiania z zakresu 2 do 8 min oraz stały czas nadźwiękawiania przy zróżnicowanej amplitudzie drgań 18, 36, 54 μm. Zważywszy na fakt, że poszczególne frakcje substancji humusowych rozpuszczają się w charakterystycznym dla siebie środowisku, eksperyment prowadzono przy pH wody naturalnej zbiornika (pH = 7,92), odczynie zasadowym (pH = 9,04) i kwaśnym (pH = 3,01). Na początku eksperymentu i po zastosowaniu badanych metod wykonywano oznaczenia wytypowanych parametrów: OWO, RWO, barwy, utlenialności, UV_{254} , mętności, pH i temperatury. Na ich podstawie oceniano efekty procesu w zależności od zmiennych

parametrów ultradźwiękowych. Podstawowym oznaczeniem stosowanym do oceny zmiany zawartości związków organicznych w wodzie był wskaźnik OWO.

Analiza wyników badań

Badana woda powierzchniowa charakteryzowała się następującymi parametrami: OWO = $10,27 \div 14,69$ mg C/dm³, RWO = $8,01 \div 11,97$ mg C/dm³, utlenialność $9,79 \div 10,4$ mg O₂/dm³, pH = $7,92 \div 8,55$, mętność $8,31 \div 14,9$ NTU.

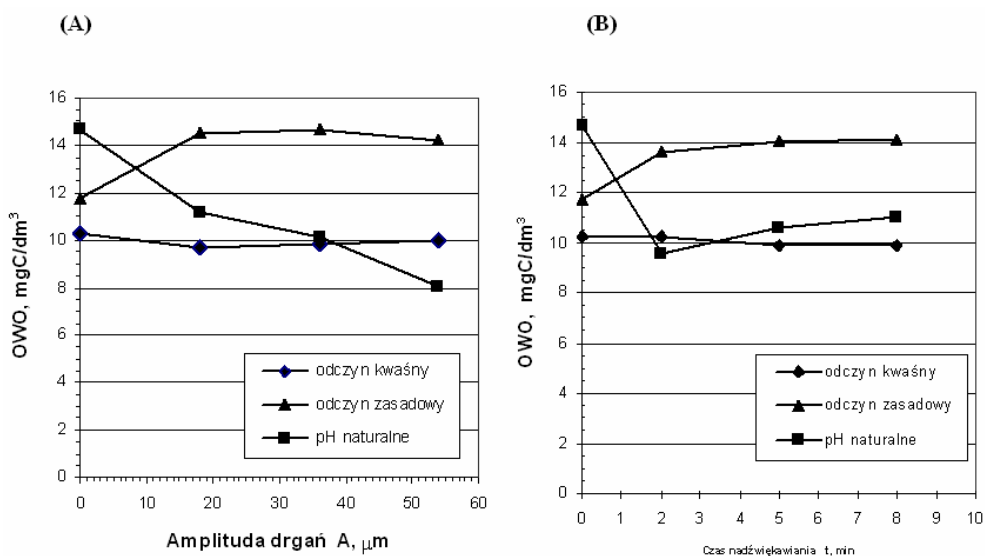
Widoczny w wynikach badań wpływ parametrów ultradźwiękowych wskazuje, że istotne znaczenie dla efektów procesu ma amplituda drgań. Największe obniżenie wartości wskaźnika OWO odnotowano dla najkrótszego czasu nadźwiękawiania i przy najwyższej wartości amplitudy. Wzrost amplitudy drgań pozwala uzyskać zwiększenie natężenia pola ultradźwiękowego, które dla $A = 54$ μm wynosiło około 75 W/cm². Stosując 3-minutowe nadźwiękawianie, potwierdzono 45% skuteczność obniżenia OWO (zmniejszenie o 6,64 mg C/dm³) dla badanej wody (rys. 1A). W drugiej kombinacji parametrów stosowano zróżnicowany czas nadźwiękawiania, jednak jego wydłużenie zmniejszało skuteczność procesu usuwania związków organicznych, mierzonych wskaźnikiem OWO (rys. 1B). W rozszerzonych oznaczeniach próbek wody potwierdzono także, że barwa wody i utlenialność uległy zmniejszeniu dla wszystkich przyjętych wartości czasu i amplitudy [7]. Korzystne rezultaty obniżenia OWO uzyskano zatem po krótszym nadźwiękawianiu niż w cytowanych w części literaturowej badaniach wód preparowanych kwasami humusowymi (KH).



Rys. 1. Skuteczność obniżania OWO przy zmiennej amplitudzie drgań ($t = 3$ min) (A) i przy zmiennym czasie nadźwiękawiania ($A = 18$ μm) (B)

Fig. 1. The effectiveness of the TOC decreasing at the changeable vibration amplitude ($t = 3$ min) (A) and at the changeable sonication time ($A = 18$ μm) (B)

Dalsze wyniki badań potwierdzają, że skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych mierzonych OWO zależy od pH wody (rys. 2). Można przypuszczać, że ważna dla procesu jest forma występowania substancji humusowych dominujących w ich składzie. Przy odczynie kwaśnym lub obojętnym KH mogą być głównie w postaci koloidów, ale w wodzie powierzchniowej jest ich niewielka zawartość. Jednocześnie duże natężenie pola ultradźwiękowego nie sprzyja ich koagulacji. Brak efektów przy odczynie kwaśnym ($\text{pH} = 3,0$) jest widoczny w wynikach. Wzrost stopnia dysocjacji występujących w wodzie substancji humusowych na skutek wzrostu pH powodował korzystny efekt zmniejszenia ilości zanieczyszczeń organicznych mierzonych OWO. Obserwowano to przy lekko zasadowym odczynie wody naturalnej wynoszącym $\text{pH} = 7,92$. O skuteczności badanego procesu decyduje w głównej mierze podatność na UD kwasów fulwowych i ich związków, występujących w przewodzie w wodach powierzchniowych. Jako związki dobrze rozpuszczalne w wodzie ulegają dysocjacji już przy niższym pH. Wzrost amplitudy (natężenia) intensyfikuje ten efekt (rys. 2A). Znaczące obniżenie OWO zachodzi już w pierwszych 2 min sonifikacji przy amplitudzie $18 \mu\text{m}$ (rys. 2B). Usuwanie zanieczyszczeń organicznych metodą ultradźwiękową nie zachodziło natomiast w środowisku mocno zasadowym ($\text{pH} = 9,04$).



Rys. 2. Wpływ amplitudy drgań ($A = 18 \mu\text{m}$) (A) i czasu nadźwiękawiania ($t = 3 \text{ min}$) (B) na zmiany wskaźnika OWO w zależności od pH wody

Fig. 2. The influence of the vibration amplitude ($A = 18 \mu\text{m}$) (A) and the sonification time ($t = 3 \text{ min}$) (B) on the TOC index changes depending on the water pH

Podsumowanie

Zanieczyszczenia organiczne mierzone wskaźnikiem OWO usuwane były z wody naturalnej w różnym stopniu, w zależności od zastosowanych parametrów pola ultradźwiękowego i wartości pH. W badanej wodzie potwierdzono wpływ natężenia pola

ultradźwiękowego wyznaczonego amplitudą drgań na wzrost skuteczności procesu. Maksymalną skuteczność metody ultradźwiękowej, tj. 45%, uzyskano dla najwyższej amplitudy 54 μm i krótkiego czasu ekspozycji 3 minuty. Dyskusyjnym pozostaje wpływ pH wody na skuteczność procesu. Na podstawie przytoczonych wstępnych wyników badań można wnioskować, że najkorzystniejsze jest środowisko pH wody naturalnej. Nie rozstrzyga to jednak kwestii uniwersalności uzyskanego efektu dla innych wód naturalnych, tj. przy innej wartości pH wody. Stąd też następne badania będą kontynuowane dla wód powierzchniowych o różnym pH. Do ustalenia wstępnych zależności wykorzystane będą wody preparowane kwasami fulwowymi, występującymi w przewodzie w środowisku wody powierzchniowej.

Dalsze eksperymenty będą również skierowane na określenie skuteczności procesu hybrydowego H_2O_2 i UD, w zależności od dawki nadtlenu wodoru oraz kolejności stosowania obu czynników.

Podziękowania

Badania sfinansowano ze środków BW 401/203/07.

Literatura

- [1] Biń A.K.: *Zastosowanie procesów pogłębianego utleniania do uzdatniania wody*. Ochr. Środow., 1998, **1**(68), 3-6.
- [2] Świdarska R., Czerwińska M. i Kutz R.: *Utlennianie zanieczyszczeń organicznych za pomocą odczynnika Fentona*. VII Ogólnopol. Konf. Nauk. Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska. Zesz. Nauk. nr 22, Polit. Koszalińska, Koszalin 2005.
- [3] Naddeo V., Belgiorno V. i Napoli R.M.A.: *Behaviour of natural organic mater during ultrasonic irradiation*. Desalination, 2007, **210**, 175-182.
- [4] Ma Y.-S. i Lin J.-B.: *Effect of pre-sonication on removal organic matters resulting from chlorinated humic acids*. Water Sci. Tech., 1998, **38**(6), 253-260.
- [5] Shemer H. i Narkis N.: *Sonochemical removal of trihalomethanes from aqueous solutions*. Ultrason. Sonochem., 2005, **12**, 495-499.
- [6] Chemat F., Teunissen P.G.M., Chemat S. i Bartels P.V.: *Sono-oxidation treatment of humic substances in drinkink water*. Ultrason. Sonochem., 2001, **8**, 247-250.
- [7] Chejduk K.: *Zmiany wskaźnika OWO pod wpływem pola ultradźwiękowego o wysokim natężeniu*. Praca magisterska. Politechnika Częstochowska, Częstochowa 2009.

SONOCHEMICAL METHODS OF REMOVING THE ORGANIC IMPURITIES FROM WATER

Institute of Environmental Engineering, Czestochowa University of Technology

Abstract: Surface water is characterized by changeability of composition/content and organic intensity of both natural and anthropogenic impurities. As a result of chemical changes developed in the process of oxidation and disinfection, impurities and organic admixtures may become harbingers of damaging by-products of these processes (OBP/DBP). Thus, removing organic impurities from water is a crucial problem in water technology, which predominates in the research subject matter. The decrease of water organic contamination can be obtained by the following methods: coagulation, adsorption, oxidation and membrane processes. The use of different solutions in this field has been researched recently as well. The present research is aimed at so called "hybrid methods" combining chemical methods with physical factors. For instance, the processes of profound oxidation, in which ultraviolet or ultrasounds are used as hydroxyl radical initiators. The literature based research presented in the first part of the article indicates that the unconventional ultrasound method was described on the basis of the effects obtained with the use of prepared water (most frequently with commercial humic acids preparation). Due to

the composition of humic substances in surface water (where fulvic acids are predominant), the verification of these effects in natural water environment is justified. In the following part of the article we presented the research results concerning the effects of the use of ultrasound field with the high intensity and constant frequency of 24 kHz. The substrate for the research was surface water. The laboratory tests were conducted at changing sonification time and vibration amplitude. Changes in water organic impurity were controlled mainly by the TOC index analyses. What was researched as well, was the influence of water pH on the removal of organic impurities measured by the TOC index. In order to characterize it the experiments were conducted at natural water pH, alkaline and acid reaction. At the beginning of the experiment and after the use of the researched sonochemical method we determined the chosen parameters: TOC, DOC, colour, oxygen consumption, UV_{254} , turbidity, pH and temperature. On the basis of these parameters we evaluated the effects of the process depending on the changing ultrasound parameters.

Keywords: water treatment, organic impurities, ultrasounds

