

Artykuły

Papers

Ewa ADAMEK¹, Justyna JAKUBCZYK¹, Wojciech BARAN¹, Andrzej MAKOWSKI¹
Ilona LIPSKA¹, Justyna ZIEMIANSKA^{1,2} i Andrzej SOBCZAK^{1,2}

FOTODEGRADACJA WYBRANYCH LEKÓW PRZECIWPALNYCH W ŚRODOWISKU WODNYM

PHOTODEGRADATION OF THE SELECTED ANTI-INFLAMMATORY DRUGS IN THE AQUATIC ENVIRONMENT

Abstrakt: W ostatnich latach obserwuje się wzrost produkcji farmaceutyków oraz ich nadmiernej konsumpcji. Polska jest na piątym miejscu w Europie pod względem ilości sprzedawanych bez recepty *leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych* (NLPZ). Część tych farmaceutyków jest odporna na biodegradację i nie ulega całkowitej eliminacji podczas procesu biologicznego oczyszczania ścieków. W rezultacie trafiają one do ekosystemów wodnych w postaci niezmienionej lub jako aktywne metabolity. W ostatnich dziesięcioleciach z powodzeniem podejmuje się próby wykorzystania procesów zaawansowanego utleniania do oczyszczania wód powierzchniowych i ścieków ze związków trudno biodegradowalnych. Celem pracy było porównanie efektywności fotokatalitycznej degradacji leków przeciwzapalnych w roztworach modelowych oraz w próbkach rzeczywistych, do których dodawano badane związki. Na podstawie wstępnych badań ustalono, że wybrane farmaceutyki nie ulegają fotolizie. W trakcie doświadczeń roztwory leków naświetlano promieniowaniem UV-A ($\lambda_{\max} = 366$ nm) w otwartych naczyniach w obecności fotokatalizatora (komercyjny TiO_2 P25). Po określonym czasie pobierano próbki, w których określano - metodą HPLC - stężenie farmaceutyków nierozłożonych w trakcie fotodegradacji. Na podstawie zależności $\ln C/C_0$ od czasu naświetlania próbek wyznaczono stałe szybkości reakcji. Stwierdzono, że wybrane leki ulegają fotodegradacji zarówno w roztworach modelowych, jak i w ściekach komunalnych (po 60 min naświetlania ścieków stopień degradacji leków był rzędu 90%), a proces fotokatalitycznego utleniania przebiegał zgodnie z kinetyką reakcji pseudo-I-rzędu.

Słowa kluczowe: leki przeciwbólowe, fotodegradacja, ścieki, TiO_2

Farmaceutyki stanowią grupę aktywnych biologicznie i trwałych związków o potencjalnie negatywnym działaniu na różne ekosystemy. Dane przedstawione w raportach (np. Posejdon) potwierdzają powszechność występowania pozostałości leków w influentach i efluentach z oczyszczalni ścieków, wodach powierzchniowych (rzekach, strumieniach, jeziorach), wodzie gruntowej i pitnej [1]. Problem związany z obecnością leków w ekosystemach wodnych może się nasilać m.in. za sprawą rosnącej populacji ludzi, produkcji farmaceutyków oraz nadmiernej konsumpcji (zwłaszcza *niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych*, NLPZ) sięgającej w krajach wysokorozwiniętych nawet kilkuset ton rocznie. Na przykład w Europie największe spożycie ibuprofenu odnotowano w Niemczech (> 340 Mg/rok, co stanowi około 4,2 g/osobę rok) [2] i Hiszpanii (> 275 Mg/rok, co stanowi około 6,4 g/osobę rok) [3]. Ponadto, z roku na rok zwiększa się spożycie popularnych leków dostępnych w aptekach bez recepty (tzw. OTC, *Over-The-Counter*). Wyniki badań dotyczące występowania leków w wodach powierzchniowych (opublikowane przez amerykańską agencję U.S. Geological Survey w 2002 roku) wykazały, że w 80% analizowanych próbek (w 139 punktach pobierania) były obecne leki OTC [4].

¹ Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, email: ewa.adamek@wp.pl

² Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, ul. Kościelna 13, 41-200 Sosnowiec

Ze względu na to, że leki są stale wprowadzane do ekosystemów wodnych (w postaci niezmienniczej lub jako aktywne metabolity) nawet w małych stężeniach, to ich pozostałości mogą ulegać kumulacji w organizmach żywych, a tym samym negatywnie oddziaływać na wiele pokoleń. NLPZ nie stwarzają raczej ryzyka wystąpienia ostrej toksyczności u organizmów wodnych, natomiast dane dotyczące skutków ich długotrwałego narażenia na subtoksyczne stężenia są niepełne, a niekiedy sprzeczne [5]. Część farmaceutyków jest odporna na procesy biodegradacji i nie ulega całkowitej eliminacji nawet podczas biologicznego oczyszczania ścieków. Oceny skuteczności eliminacji NLPZ (porównując ich stężenia w influencie i efluencie) mogą się różnić nawet o 99% [6, 7]. Z tego względu ważne jest poszukiwanie i wdrażanie metod, które pozwolą w skuteczny sposób na usunięcie i degradację tych leków występujących w ściekach.

Jedną z metod pozwalających na trwałe usuwania toksycznych zanieczyszczeń występujących w wodach powierzchniowych i w ściekach jest proces fotokatalitycznego utleniania (fotodegradacji), przebiegający przy udziale promieniowania UV lub światła słonecznego i w obecności półprzewodników (fotokatalizatorów). Najprawdopodobniej mechanizm tego procesu jest wolnorodnikowy i polega na generowaniu wysoce reaktywnych, a przy tym mało selektywnych rodników hydroksylowych (HO^\cdot), należących do jednych z najsilniejszych utleniaczy [8]. Mogą one dokonać rozkładu niemal wszystkich substancji organicznych (a także bakterii [9]), z utworzeniem łatwiej degradowalnych produktów przejściowych lub powstania CO_2 , H_2O i związków nieorganicznych (całkowita mineralizacja).

Jako katalizatory powszechnie stosuje się tlenki metali, np. TiO_2 , ZnO , SnO_2 , oraz siarczki, np. ZnS , CdS . Spośród badanych półprzewodników największe zastosowanie ma TiO_2 , a zwłaszcza komercyjny TiO_2 P25, będący mieszaniną 70% anatazu i 30% rutyłu. Charakteryzuje się on dużą aktywnością, stabilnością fotochemiczną, odpornością na zmiany pH środowiska, możliwością prowadzenia procesu w łagodnych warunkach (ciśnienie i temperatura) i obojętnością biologiczną [10].

Fotokatalityczna degradacja popularnych NLPZ w roztworach modelowych (w wodzie destylowanej) była przedmiotem licznych badań [11]. Niewiele jest jednak prac dotyczących praktycznego wykorzystania tej metody do usuwania farmaceutyków ze ścieków rzeczywistych (np. komunalnych). Wybrane do badań NLPZ są dosyć trwałe w środowisku naturalnym, a dane dotyczące skuteczności ich usuwania w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków są rozbieżne [12].

Celem niniejszych badań była optymalizacja fotokatalitycznej degradacji ibuprofenu i kwasu mefenamowego w roztworach modelowych oraz ocena możliwości wykorzystania tego procesu do degradacji NLPZ aplikowanych do ścieków rzeczywistych.

Materiały i metody

W pracy stosowano dwa leki zaliczane do grupy NLPZ: sól sodową ibuprofenu (IBU, Sigma-Aldrich Chemical Co.) oraz kwas mefenamowy (MEF, Sigma-Aldrich Chemical Co.).

W badaniach modelowych stosowano $0,1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztwory IBU i MEF w wodzie destylowanej, przy czym roztwór MEF (ze względu na jego małą rozpuszczalność w czystej wodzie) alkalizowano za pomocą NaOH do $\text{pH} = 8,5$. Stosowane w badaniach ścieki (przewodność elektryczna [konduktywność] właściwa $0,792 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, mętność

135 FTU, pH ~ 7,6) pochodziły z otwartego kolektora odprowadzającego ścieki komunalne w Zagórz (dzielnica Sosnowca). Podczas badań dodawano do nich roztworów IBU i MEF ($10,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) w takiej objętości, aby końcowe ich stężenia były równe $0,1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Próbkę (roztwory leków lub ścieki z dodanymi lekami) o objętości 100 cm^3 naświetlano promieniowaniem UV-A o natężeniu $8,76 \cdot 10^{-9} \text{ E} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ i maksimum emisji przy $\lambda = 366 \text{ nm}$ w obecności stałego $\text{TiO}_2 \text{ P25}$ (Aeroxide® Evonik Degussa GmbH) jako katalizatora. W celu ustalenia optymalnych wartości pH fotodegradacji stosowano korektę roztworów IBU lub MEF za pomocą roztworów NaOH lub HCl, natomiast w celu ustalenia optymalnego stężenia fotokatalizatora do badanych roztworów dodawano 25, 50 lub $100 \text{ mg TiO}_2 \text{ P25}$. Przez 10 min przed rozpoczęciem i podczas naświetlania próbki były stale mieszane w mieszadłach magnetycznych i miały swobodny kontakt z powietrzem. Postęp fotodegradacji IBU i MEF oceniano na podstawie zmian ich stężenia oznaczanego metodą HPLC (detektor Waters TAD-486, pompa Knauer 64). Szczegółowe warunki rozdzielania przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Warunki rozdzielania chromatograficznego

Table 1

Conditions for chromatographic separation

Badany lek	Kolumna	Faza ruchoma	Przepływ [$\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$]	Czas retencji [min]	λ_{max} [nm]
Ibuprofen (IBU)	Supelcosil LC-18 ziarno $5 \mu\text{m}$, $250 \times 4,6 \text{ mm}$	KH_2PO_4 ($10 \text{ mmol}/\text{dm}^3$, pH = 8,2) : CH_3CN , 95:5 (v/v)	1,2	2,44	220
Kwas mefenamowy (MEF)	Cadenza HS-C18 ziarno $3 \mu\text{m}$, $150 \times 3,0 \text{ mm}$	KH_2PO_4 ($20 \text{ mmol}/\text{dm}^3$, pH = 8,2) : CH_3CN , 60:40 (v/v)	1,1	3,46	220

Stałą szybkości (k) fotokatalitycznej degradacji leków (reakcja pseudo-I-rzędu) wyznaczono jako współczynnik kierunkowy z równania regresji liniowej:

$$\ln(C/C_0) = kt + b \quad (1)$$

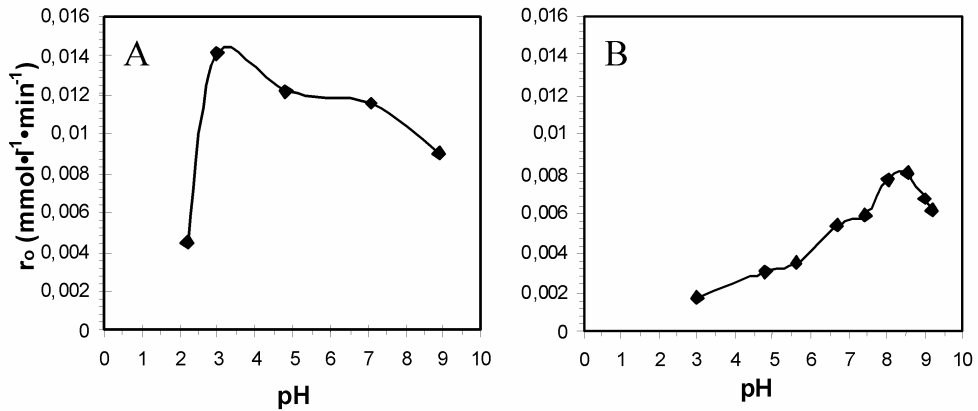
gdzie: C_0 - stężenie początkowe leków, C - stężenie po czasie naświetlania t [min].

Szybkość początkową reakcji (r_0) wyznaczono na podstawie ogólnego równania kinetycznego dla reakcji pierwszego rzędu:

$$r_0 = k C_0$$

Wyniki i ich omówienie

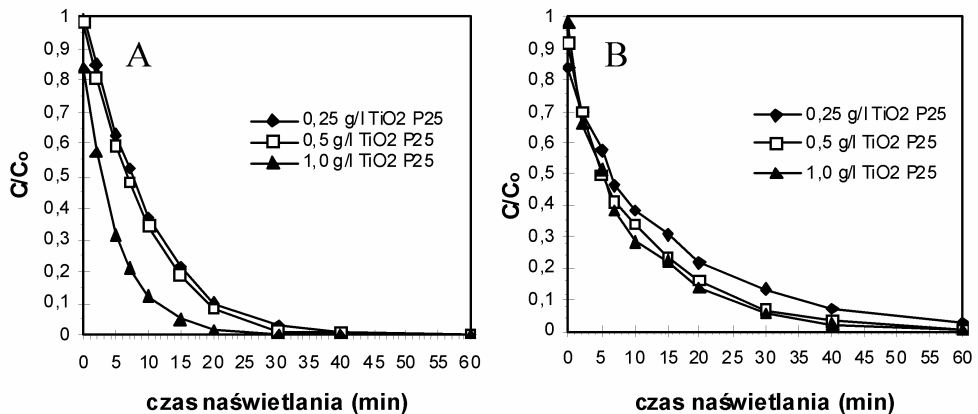
Wstępnie przeprowadzono ocenę podatności na fotolizę badanych leków. W tym celu wyjściowe roztwory IBU i MEF o stężeniu $0,1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (bez dodatku $\text{TiO}_2 \text{ P25}$) naświetlano przez 60 min. Stwierdzono, że w badanych warunkach żaden z wybranych związków nie ulegał fotolizie. W dalszej kolejności ustalano optymalne pH do prowadzenia fotodegradacji IBU i MEF. Ponieważ w początkowym etapie naświetlania można było wyznaczyć liniowe zależności $\ln C/C_0 = f(t)$, to na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono zależności pomiędzy szybkościami początkowymi reakcji r_0 a pH badanych próbek (rys. 1).



Rys. 1. Wpływ pH na szybkość początkową r_0 degradacji IBU (A) i MEF (B) w obecności TiO_2 P25 (50 mg), stężenie początkowe $C_0 = 0,1 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$

Fig. 1. Effect of pH on the initial degradation rate r_0 of IBU (A) and MEF (B) in the presence of TiO_2 P25 (50 mg), the initial concentration $C_0 = 0.1 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$

Oba związki ulegają fotodegradacji w obecności TiO_2 P25, a szybkość degradacji zależy od pH. Z wykresów zamieszczonych na rysunku 1 wynika, że najwyższą wartość r_0 fotodegradacji IBU osiągnięto przy pH ~3, natomiast dla MEF efektywność tego procesu była największa w środowisku zasadowym przy pH ~8,5. Dynamikę degradacji IBU i MEF przy różnych stężeniach fotokatalizatora (przy ustalonych wartościach pH) przedstawiono na rysunku 2.



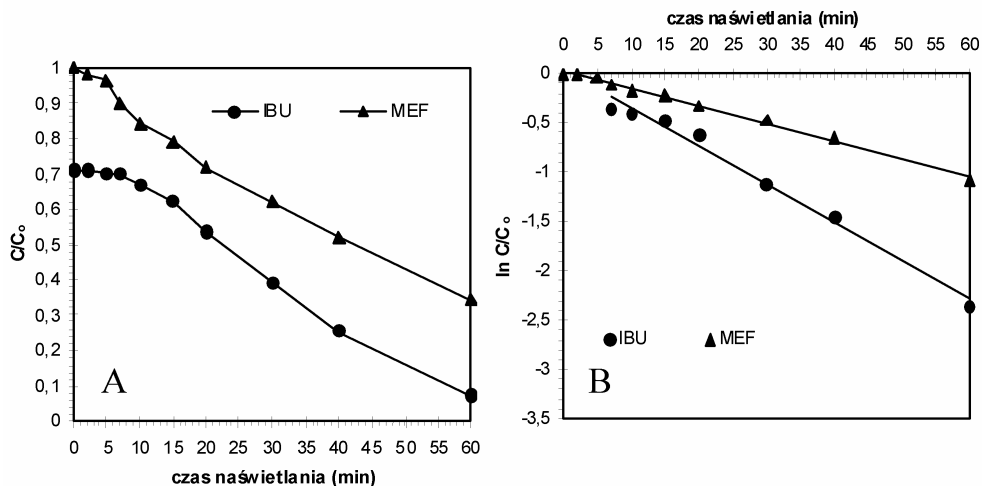
Rys. 2. Dynamika degradacji IBU (pH ~3,0) (A) oraz MEF (pH ~8,5) (B) podczas naświetlania roztworów promieniowaniem UV-A w obecności TiO_2 P25

Fig. 2. Dynamics of degradation of IBU (pH ~3.0) (A) and MEF (pH ~8.5) (B) during UV-A irradiation of solutions in the presence of TiO_2 P25

Stwierdzono, że degradacja obu badanych związków najefektywniej przebiega przy stężeniu TiO_2 P25 wynoszącym $1,0 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Już po 30 min naświetlania obserwowano prawie całkowity rozkład IBU (rys. 2A) oraz ponad 90% rozkład MEF (rys. 2B). Zmniejszenie stężenia IBU (o około 15%) obserwowane po dodaniu katalizatora, a przed rozpoczęciem naświetlania było spowodowane jego adsorpcją.

W celu oceny możliwości praktycznego wykorzystania metody fotokatalitycznego utleniania procesowi degradacji poddano rzeczywiste ścieki komunalne, do których dodawano badane leki. Ścieki nie były poddane żadnym wstępnym procesom. Do 100 ml ścieków dodawano $1,0 \text{ cm}^3$ roztworu IBU lub MEF ($10,0 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$) oraz TiO_2 P25 (100 mg), ustalano optymalne pH (za pomocą NaOH lub NaOH) i naświetlano je promieniowaniem UV-A. Na podstawie uzyskanych wyników przygotowano wykresy (rys. 3).

Stwierdzono, że oba związki ulegają fotokatalitycznej degradacji w ściekach rzeczywistych. Efektywniej przebiegała degradacja IBU - po 60 min naświetlania ponad 90% związku uległo rozkładowi. Fotodegradacja MEF przebiegała z mniejszą wydajnością - po 60 min naświetlania około 65% związku uległo rozkładowi. Obserwowano również adsorpcję IBU na powierzchni katalizatora - przed rozpoczęciem naświetlania, a przed dodaniem TiO_2 stężenie leku zmniejszyło się o około 30%.



Rys. 3. Zmiana stężenia IBU i MEF (A) oraz zależność logarytmu naturalnego C/C_0 od czasu naświetlania ścieków (B); IBU pH $\sim 3,0$; MEF pH $\sim 8,5$; TiO_2 P25 $1 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$

Fig. 3. Changes in concentration of IBU and MEF (A) and relationship between the natural logarithm of C/C_0 and irradiation time (B) of wastewater; IBU pH $\sim 3,0$; MEF pH $\sim 8,5$; TiO_2 P25 $1 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$

W ściekach niedostatecznie natlenionych często występują związki o charakterze redukującym (np. siarczki), które - oprócz agregacji cząstek fotokatalizatora czy pochłonięcia części promieniowania UV-A - mogą brać udział w konkurencyjnych reakcjach wolnorodnikowych. Ich obecność może w ten sposób negatywnie wpłynąć na efektywność fotodegradacji, a nawet zahamować omawiany proces. W przeprowadzonych

badaniach wykazano, że fotokatalityczne utlenianie IBU i MEF okazało się w pełni skuteczne, chociaż czas naświetlania potrzebny do efektywnej degradacji obu związków był dłuższy niż w przypadku roztworów modelowych. Uzyskane wyniki potwierdzają skuteczność procesu fotokatalitycznej degradacji do usuwania leków przeciwzapalnych ze ścieków komunalnych.

Wnioski

Badane niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ), mianowicie: ibuprofen (IBU) i kwas mefenamowy (MEF), charakteryzują się trwałością w środowisku wodnym oraz wykazują odporność na działanie promieniowania UV-A (nie rozkładają się podczas fotolizy). Ulegają fotokatalitycznemu utlenieniu w obecności TiO_2 jako fotokatalizatora, a reakcje te przebiegają zgodnie z kinetyką reakcji pierwszego rzędu. Proces fotodegradacji najefektywniej przebiegał przy pH $\sim 3,0$ dla IBU oraz przy pH $\sim 8,5$ dla MEF, a optymalnym stężeniem TiO_2 P25 było $1,0 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Badane związki ulegają efektywnej degradacji w ściekach komunalnych.

Podziękowania

Praca była finansowana z umowy statutowej KNW 1-015/10.

Literatura

- [1] Ternes T.A., Janex-Habibi M.-L., Knacker T., Kreuzinger N. i Siegrist H.: Poseidon. detailed report to the overall project duration: January 1st, 2001-June 30th, 2004. <http://www.eu-poseidon.com/>
- [2] Fent K., Weston A.A. i Caminada D.: *Aquat. Toxicol.*, 2006, **76**, 122-159.
- [3] Werner J.J., McNeill K. i Arnold W.A.: *Chemosphere*, 2005, **58**, 1339-1346.
- [4] Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B. i Buxton H.T.: *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**, 1202-1211.
- [5] Santos L.H.M.L.M., Araujo A.N., Fachini A., Pena A., Delerue-Matos C. i Montenegro M.C.B.S.M.: *J. Hazard. Mater.*, 2010, **175**, 45-95.
- [6] Lindqvist N., Tuhkanen T., Kronberg L.: *Water Res.*, 2005, **39**, 2219-2228.
- [7] Ternes T.A.: *Water Res.*, 1998, **32**, 3245-3260.
- [8] Herrmann J.M.: *Catal. Today*, 1999, **53**, 115-129.
- [9] Banerjee S., Gopal J. i Muraleedharan P.: *Current Sci.*, 2006, **90**, 1378-1383.
- [10] Carp O., Huisman C.L. i Reller A.: *Progr. Solid State Chem.*, 2004, **32**, 33-177.
- [11] Mendez-Arriaga F., Esplugas S. i Gimenez J.: *Water Res.*, 2008, **42**, 585-594.
- [12] Tauxe-Wuersch A., De Alencastro L.F., Grandjean D. i Tarradellas J.: *Water Res.*, 2005, **39**, 1761-1772.

PHOTODEGRADATION OF THE SELECTED ANTI-INFLAMMATORY DRUGS IN THE AQUATIC ENVIRONMENT

¹Department of General and Inorganic Chemistry, Silesian Medical University, Sosnowiec

²Institute of Occupational Medicine and Environmental Health, Sosnowiec

Abstract: During the last decades, it has been observed a significant increase in the production of pharmaceuticals and their consumption. In Europe, Poland takes fifth place in the quantities of *painkillers and anti-inflammatory drugs* (NSAIDs) that are sold without a prescription (*over the counter*, OTC). Some of these pharmaceuticals are resistant to biodegradation and are not eliminated completely during biological wastewater treatment. As a result, they get into aquatic ecosystems as unchanged or as active metabolites. Since the 1990s, it has made attempts to apply the advanced oxidation processes for the treatment of surface water and wastewater from non-biodegradable compounds. The aim of this study was to compare the efficiency of photocatalytic degradation of selected drugs in

model solutions and in real samples. Based on preliminary studies it was found that selected pharmaceuticals did not undergo photolysis. In the experiments, drug solutions were irradiated with UV-A irradiation ($\lambda_{\max} = 366 \text{ nm}$) in open vessels, in the presence of photocatalyst (commercial TiO_2 P25). After an appropriate time, aliquots of samples were taken out and concentrations of non-degraded drugs were determined using HPLC method. The reaction rate constants were estimated based on the dependence between $\ln C/C_0$ and the irradiation time. It was found that the selected drugs underwent the photodegradation in the model solutions as well as in wastewater samples (the degree of degradation was above 90% after 60 min irradiation). Moreover, the process of photocatalytic oxidation proceeded in accordance with the pseudo-first-order kinetics.

Keywords: anti-inflammatory drugs, photodegradation, wastewater, TiO_2

Agnieszka BARAN¹

REAKCJA KUKURYDZY NA TOKSYCZNĄ ZAWARTOŚĆ CYNKU W GLEBIE

MAIZE RESPONSE TO TOXIC ZINC CONTENT IN SOIL

Abstrakt: Przeprowadzono równoległe doświadczenie wazonowe nad wpływem dawki cynku na plon kukurydzy na dwóch glebach: glebie lekkiej (piasek słabo gliniasty) i ciężkiej (ił pylasty). W doświadczeniu zastosowano cztery poziomy cynku: Zn₀ - 0 mg (obiekt kontrolny), Zn₁ - 50 mg, Zn₂ - 250 mg, Zn₃ - 750 mg · kg⁻¹ s.m. gleby. Wykazano, że kukurydza jest rośliną mało wrażliwą na dużą zawartość cynku w glebach. Istotne zmniejszenie plonu części nadziemnych kukurydzy stwierdzono przy dawce cynku wynoszącej 250 mg, a korzeni dopiero przy 750 mg · kg⁻¹ s.m. Większą redukcję plonu kukurydzy stwierdzono na glebie lekkiej, o czym świadczą niższe wartości indeksu tolerancji. Na glebie ciężkiej wzrastające dawki cynku nie miały znaczącego wpływu na plonowanie kukurydzy, a obliczony indeks tolerancji był zbliżony do jedności.

Słowa kluczowe: kukurydza, cynk, plon, indeks tolerancji

Cynk ze względu na wiele funkcji fizjologicznych, które pełni w roślinach, uważany jest za niezbędny dla nich składnik pokarmowy [1]. Ponieważ jednak dość powszechnie występuje w środowisku, a także jest składnikiem wielu związków emitowanych do środowiska i substancji odpadowych stosowanych w rolnictwie, może ulegać kumulacji w glebie. Rośliny wykazują na ogół dużą tolerancję na podwyższoną zawartość cynku w glebie. Niemniej jednak zbyt duże stężenie tego metalu jest dla roślin szkodliwe z uwagi na łatwość gromadzenia w częściach wegetatywnych i generatywnych, co powoduje zmniejszenie plonów i pogorszenie się ich jakości [2-5]. Stopień tolerancji roślin na cynk zależy przede wszystkim od czynników glebowych, takich jak: odczyn, skład granulometryczny, zawartość materii organicznej, forma, w jakiej występuje, jego rozpuszczalność oraz gatunku rośliny [6-8]. Celem przedstawianych badań była ocena wpływu zwiększonych dawek cynku na plon kukurydzy.

Materiał i metodyka

Doświadczenie nad wpływem dawki cynku na plon kukurydzy przeprowadzono równoległe na dwóch glebach: lekkiej i ciężkiej. Gleba lekka o składzie granulometrycznym piasku słabo gliniastego charakteryzowała się odczynem obojętnym, natomiast gleba ciężka o składzie granulometrycznym iłu pylastego miała odczyn kwaśny. Całkowita zawartość cynku w glebie lekkiej wyniosła 62 mg, a w glebie ciężkiej 158,35 mg · kg⁻¹. Cynk rozpuszczalny w 1 mol HCl · dm⁻³ stanowił w glebie lekkiej 36%, a w glebie ciężkiej 16% jego całkowitej zawartości. W doświadczeniu zastosowano cztery poziomy stężenia cynku: Zn₀ - 0 mg (obiekt kontrolny), Zn₁ - 50 mg, Zn₂ - 250 mg, Zn₃ - 750 mg · kg⁻¹ s.m. gleby. Dla wszystkich obiektów doświadczalnych zastosowano jednakowe nawożenie mineralne: 0,225 g N, 0,14 g P oraz 0,275 g K · kg⁻¹ s.m. gleby. Sole mineralne w formie siarczanu(VI) cynku, azotanu(V) amonu, diwodorofosforanu(V) potasu oraz chlorku potasu wprowadzono przed siewem rośliny. Rośliną testową była kukurydza

¹ Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, al. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków, tel. 12 662 43 41, email: Agnieszka.Baran@ur.krakow.pl

(*Zea mays*) odmiany „Bora”. Zbioru roślin dokonano w fazie 7-9 liści, po 40 dniach wegetacji, wydzielając: części nadziemne oraz korzenie. Po zbiorze materiał roślinny suszono w suszarce z wymuszonym obiegiem powietrza w temp. 70°C i określono ilość plonu suchej masy. Otrzymane wyniki opracowano statystycznie przy wykorzystaniu jednoczynnikowej analizy wariancji i testu Tukeya. Test stosowano, gdy wykazano brak równości pomiędzy średnimi. Analizę wariancji prowadzono przy poziomie istotności $\alpha = 0,01$.

Wyniki

W doświadczeniu wykazano znaczący wpływ wzrastających dawek cynku na zmniejszenie się plonu części nadziemnych (tab. 1). Uzyskana biomasa nadziemna w zależności od poziomu zanieczyszczenia cynku była mniejsza odpowiednio o 7% (Zn_1), 10% (Zn_2) i 25% (Zn_3) na glebie lekkiej oraz o 8% (Zn_1), 10% (Zn_2) i 21% (Zn_3) na glebie ciężkiej w porównaniu do obiektu kontrolnego. Niezależnie od dawki cynku na obu glebach plony biomasy nadziemnej były porównywalne (tab. 1). Zanieczyszczenie gleb cynkiem zmniejszyło również plonowanie korzeni, przy czym w warunkach gleby lekkiej zależności te były statystycznie istotne (tab. 1). Wraz ze wzrostem dawki cynku ilość biomasy podziemnej na glebie lekkiej zmniejszała się o 15% (Zn_2) i 58% (Zn_3) w porównaniu do obiektu kontrolnego. W warunkach gleby ciężkiej, pod wpływem zanieczyszczenia gleb cynkiem, wykazano jedynie zniżkową tendencję w plonowaniu korzeni odpowiednio o 7% (Zn_1), o 9% (Zn_2) i o 11% (Zn_3) w porównaniu do obiektu bez dodatku cynku (tab. 1). W obiekcie kontrolnym oraz z pierwszą i drugą dawką cynku uzyskano większe plony korzeni na glebie lekkiej niż ciężkiej odpowiednio od 7 do 30%. Jedynie w obiekcie z trzecią dawką cynku stwierdzono odwrotną zależność, tj. plony korzeni na glebie ciężkiej były większe o 85% niż na glebie lekkiej.

Tabela 1

Plony części nadziemnych i korzeni kukurydzy

Table 1

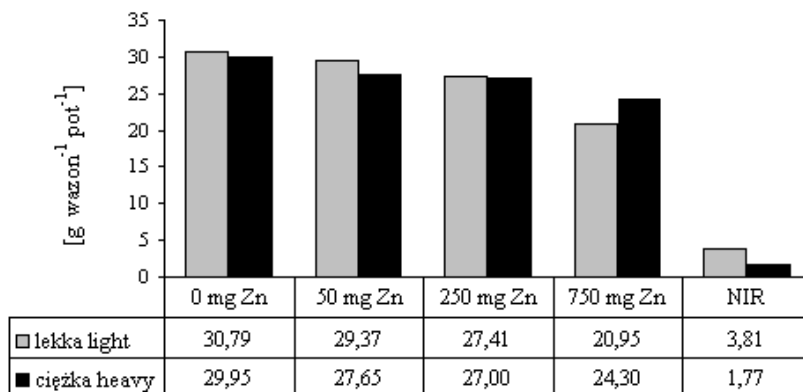
Yields of shoots and roots of maize

Obiekt/Treatment	Część nadziemna/Shoots		Korzenie/Roots	
	gleba lekka/ light soil	gleba ciężka/ heavy soil	gleba lekka/ light soil	gleba ciężka/ heavy soil
Zn_0 - 0 mg	24,47 ^a	24,41 ^c	6,31 ^b	5,54
Zn_1 - 50 mg	22,72 ^{bc}	22,52 ^b	6,66 ^b	5,14
Zn_2 - 250 mg	22,02 ^b	21,97 ^b	5,39 ^b	5,02
Zn_3 - 750 mg	18,29 ^a	19,36 ^a	2,66 ^a	4,94
NIR _{0,01} , LSD _{0,01}	1,74	1,36	1,24	n.i. ^{**}

* grupy jednorodne wyznaczone testem Tukeya/homogenous groups according to Tukey test, ** n.i. - nieistotne statystycznie/statistically non-significant

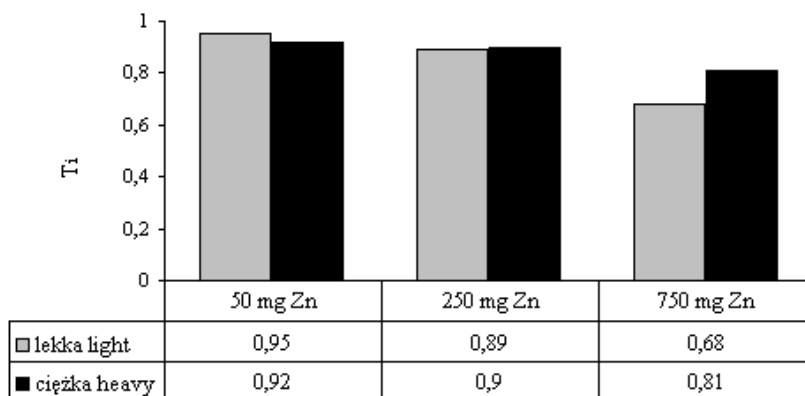
Sumaryczny plon kukurydzy (części nadziemne + korzenie) przedstawiono na rysunku 1. W badaniach wykazano, że już najmniejsza z zastosowanych dawek cynku spowodowała zmniejszenie plonowania rośliny testowej o 5% (gleba lekka) i o 7% (gleba ciężka) w stosunku do obiektu kontrolnego. Na obu glebach istotne zmniejszenie plonów uzyskano przy dawce 750 mg $Zn \cdot kg^{-1}$ s.m. Plon kukurydzy na tym obiekcie był mniejszy o 32% na glebie lekkiej i o 19% na glebie ciężkiej w stosunku do plonu otrzymanego w obiekcie

kontrolnym. W doświadczeniu nie wykazano istotnych różnic w plonowaniu rośliny w obiektach z 50 i 250 mg Zn · kg⁻¹ s.m. gleby (rys. 1). Niezależnie od poziomu zanieczyszczenia gleb cynkiem większe od 2 do 6% plony kukurydzy stwierdzono na glebie lekkiej niż ciężkiej, jedynie w obiekcie z dawką cynku 750 mg Zn · kg⁻¹ s.m. zależność ta była odwrotna.



Rys. 1. Sumaryczny (części nadziemne + korzenie) plon kukurydzy

Fig. 1. Total yield of maize



Rys. 2. Indeks tolerancji kukurydzy

Fig. 2. Index of tolerance of maize

W badaniach obliczono indeks tolerancji (T_i) kukurydzy na wzrastające dawki cynku w glebach lekkiej i ciężkiej (rys. 2). Parametr jest uznawany jako najbardziej miarodajny wskaźnik toksycznej dla roślin zawartości metali ciężkich w glebach [2, 3]. Wskaźnik ten definiowano jako stosunek ilości plonu uzyskanego na glebie zanieczyszczonej cynkiem do plonu zebranego na glebie kontrolnej. Wartość indeksu tolerancji rozpatruje się w trzech

kategoriach: $T_i = 1$, $T_i < 1$, $T_i > 1$. Jeśli wartość $T_i = 1$, świadczy to o braku wpływu zwiększonej zawartości cynku w glebie na plon roślin, wartość $T_i < 1$ oznacza zahamowanie wzrostu roślin lub całkowite ich obumarcie, natomiast wartość $T_i > 1$ informuje o pozytywnym oddziaływaniu cynku na wzrost i rozwój roślin. Na obu glebach już przy najmniejszej dawce cynku indeks przybierał wartość mniejszą niż jeden. Świadczy to o ograniczonym wzroście kukurydzy pod wpływem zwiększonej zawartości cynku w glebie. Przy czym zauważono, że obniżenie plonowania, jak wskazuje indeks tolerancji, był znacznie większy na glebie lekkiej niż ciężkiej. Znaczną gradację wartości indeksu tolerancji w warunkach gleby lekkiej otrzymano dla kukurydzy przy dawce cynku $750 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby, indeks ten przyjmował wartość 0,68. Na glebie ciężkiej natomiast wzrastające dawki cynku nie miały znaczącego wpływu na plonowanie kukurydzy, a obliczony indeks tolerancji oscylował w granicach jedności lub nieco poniżej tej wartości.

Rośliny wykazują na ogół dużą tolerancję na podwyższone zawartości cynku w glebie, a stopień tolerancji w stosunku do tego metalu zależy przede wszystkim od właściwości fizykochemicznych gleby. Zauważa się także różną reakcję poszczególnych gatunków i odmian roślin [4, 5]. Tolerancja roślin na duże zawartości cynku jest dość powszechna, zwłaszcza w rejonach zanieczyszczonych tym pierwiastkiem, a rośliny przy dużej jego zawartości w glebach mogą nie wykazywać symptomów toksyczności [6]. W niniejszych badaniach nie stwierdzono znaczącego wpływu dużych dawek cynku na wschody. Widoczne zahamowanie wzrostu części nadziemnych kukurydzy zarówno na glebie lekkiej, jak i ciężkiej zaobserwowano dopiero przy zastosowaniu najwyższej dawki cynku, tj. $750 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. Podobne dane nad wpływem dużych dawek cynku na wschody i wzrost roślin uzyskali Roszyk i współprac. [5] oraz Kuduk [4]. Roszyk i współprac. [5] wykazali, że niezależnie od dawki cynku i rodzaju gleby wschody owsa, gorczycy i seradeli były równomierne, natomiast w miarę wydłużania się okresu wegetacji rośliny wykazywały słabszy wzrost lub wyginęły w obiektach z największą dawką cynku ($500 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1}$). Z kolei w badaniach Kuduka [4] wykazano, że dopiero największe dawki cynku, tj. 652 i $1304 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1}$ wyraźnie hamują wzrost grochu, owsa, pszenicy oraz jęczmienia. W niniejszych badaniach na obu glebach istotne zmniejszenie plonu części nadziemnych stwierdzono przy dawce cynku wynoszącej 250 mg, a korzeni dopiero przy dawce $750 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. Badania Gembarzewskiego i współprac. [7] wskazały kukurydzę jako roślinę bardziej odporną na zanieczyszczenie gleb cynkiem niż koniczyna i pszenica. Również w badaniach Łyszczka i Ruszkowskiej [10] wykazano, że rośliną najbardziej odporną na nadmiar cynku jest kukurydza w porównaniu do owsa, grochu i słonecznika. Autorzy dowiedli, że dawka $33 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby tylko w nieznacznym stopniu zmniejszyła plon części nadziemnych kukurydzy, a dawki większe (do $132 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) powodowały mniej gwałtowny spadek plonu niż to miało miejsce w doświadczeniu ze słonecznikiem i owsem. W prezentowanych badaniach wartość indeksu tolerancji, choć pod wpływem wzrastających dawek cynku, była mniejsza od jedności, to również wskazywała, że obniżenie plonowania kukurydzy było zauważalne tylko na glebie lekkiej dopiero przy najwyższej dawce cynku. Wartość indeksu tolerancji kukurydzy na cynk w warunkach tej gleby przy największej dawce cynku wyniosła 0,68 i mogła świadczyć o małej wrażliwości kukurydzy na ten metal. Podobne wyniki otrzymała Spiak i współprac. [8], badając wpływ wysokich dawek cynku (0, 100, 250, $500 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1}$) na owies, grykę, gorczycę i seradelę. Autorzy wykazali, że już przy najniższej dawce cynku indeks tolerancji przybierał wartość poniżej jedności, a przy wyższych dawkach, szczególnie na glebach

bardzo lekkich i lekkich gwałtownie spadał osiągając wartość nawet 0,03. Dla gleb ciężkich autorka podobnie jak w niniejszych badaniach otrzymała indeks tolerancji bliski jedności [8]. Także w badaniach Baran i współprac. [9] dotyczących wpływu dużych dawek cynku i kadmu na plon roślin testowych (len, wyka, groch, gorczyca) wykazano, że już przy najniższym poziomie zanieczyszczenia gleby metalami (50 mg Zn, 2 mg Cd · kg⁻¹ s.m. gleby) indeks tolerancji przybierał wartość mniejszą niż jeden. Drastyczną gradacją wartości tego wskaźnika wykazano dla lnu, wyki i gorczycy przy dawce cynku 250 mg i kadmu 10 mg, a dla grochu 750 mg Zn i 30 mg Cd · kg⁻¹ s.m. gleby. W badaniach Spiak i współprac. [8] owies wykazywał mniejszą redukcję plonów niż gryka, gorczyca i seradela. Również Roszyk i współprac. [5] stwierdzili większą odporność na wysokie dawki cynku owsa, następnie seradeli, a najmniejszą gorczycy, która reagowała największą redukcją plonu pod wpływem zanieczyszczenia gleb cynkiem. Większa wrażliwość roślin dwuliściennych na stres cynkowy wynika z przemieszczania dużych ilości cynku z korzeni do części nadziemnych już w najwcześniejszych fazach rozwojowych. Z kolei Chaney [12] wrażliwość roślin na toksyczne zawartości cynku w glebie uzależnia od odczynu gleb. Autor donosi, że w glebach kwaśnych rośliny jednoliścienne są generalnie mniej wrażliwe na ponadnormatywne zawartości cynku niż rośliny dwuliścienne, jednakże w glebach zasadowych występuje odwrotna zależność.

Wnioski

1. Wykazano, że kukurydza jest rośliną mało wrażliwą na ponadnormatywne zawartości cynku w glebach. Istotne zmniejszenie plonu części nadziemnych kukurydzy stwierdzono przy dawce cynku wynoszącej 250 mg, a korzeni dopiero przy 750 mg · kg⁻¹ s.m.
2. Większą redukcję plonu kukurydzy pod wpływem wzrastających dawek cynku stwierdzono na glebie lekkiej, o czym świadczą mniejsze wartości indeksu tolerancji. Na glebie ciężkiej wzrastające dawki cynku nie miały znaczącego wpływu na plonowanie kukurydzy, a obliczony indeks tolerancji był zbliżony do jedności.

Literatura

- [1] Alloway B.J.: Zinc in soils and crop nutrition. International Zinc Association, IZA Publications, Brussels 2004.
- [2] Kiekens L. i Camerlynck R.: *Determination of upper critical level heavy metals in plants*. Prot. VDLUFA Congress, Munster 1992, 255-261.
- [3] Spiak Z.: Badania nad określeniem szkodliwej dla roślin uprawnych zawartości cynku w glebach. Rozprawa habilitacyjna. AR, Wrocław 1993.
- [4] Kuduk C.: *Doświadczenia wazonowe z wpływem wysokich dawek cynku na rośliny*. Roczn. Glebozn., 1987, **38**(2S), 151-160.
- [5] Roszyk E., Roszyk S. i Spiak Z.: *Toksyczna dla roślin zawartość cynku w glebach*. Roczn. Glebozn., 1988, **39**, 57-69.
- [6] Siedlecka A.: *Some aspects of interactions between heavy metals and plant mineral nutrients*. Acta. Soc. Bot. Polon., 1995, **64**(3), 265-272.
- [7] Gemabarzewski H., Stanisławska-Głubiak E. i Korzeniowska J.: *Wpływ zakwaszenia gleby na toksyczność cynku dla roślin*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1998, **456**, 415-419.
- [8] Spiak Z., Romanowska M. i Radoła J.: *Toksyczna zawartość cynku w glebach dla różnych roślin uprawnych*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2000, **471**, 1125-1134.
- [9] Baran A., Jasiewicz C. i Klimek A.: *Reakcja roślin na toksyczną zawartość cynku i kadmu w glebie*. Proc. ECOpole 2008, **2**(2), 417-422.

- [10] Łyszcz S. i Ruskowska M.: *Zróżnicowana reakcja kilku gatunków roślin na nadmiar cynku*. Roczn. Glebozn., 1991, **42**(3/4), 215-221.
- [11] Kuduk C.: *Wpływ wzrastających dawek cynku na rozwój grochu (Pisum arvense L.)*. Zesz. Nauk. AR, Wrocław 1994, **254**, 33-38.
- [12] Chaney R.L.: Zinc phytotoxicity. [In:] Zinc in soils and plants, ed. A.D. Robson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1993, 135-150.

MAIZE RESPONSE TO TOXIC ZINC CONTENT IN SOIL

Department of Agricultural and Environmental Chemistry, University of Agriculture in Krakow

Abstract: Pot experiment on the effects of doses of zinc on the yield of maize was carried out in two soils: light and heavy. The experiment used four levels of zinc: Zn₀ - 0 mg (control), Zn₁ - 50 mg, Zn₂ - 250 mg, Zn₃ - 750 mg Zn · kg⁻¹ d.m. soil. It has been shown that maize crop is sensitive to high zinc content in soils. Significant reduction in shoot of maize yield was found at a dose of 250 mg of zinc, and roots at 750 mg · kg⁻¹ d.m. Greater reduction in yield of maize was found on light soil, as evidenced by lower index values of tolerance. On heavy soil increasing doses of zinc had no significant effect on maize yield and tolerance index calculated was close to one.

Keywords: maize, zinc, yield, tolerance index

Robert BICZAK¹, Barbara HERMAN¹ i Piotr RYCHTER¹

WPLYW NAWOŻENIA AZOTEM, FOSFOREM I POTASEM NA PLONOWANIE I WARTOŚĆ BIOLOGICZNĄ SELERA NACIOWEGO CZĘŚĆ I: PLON I SKŁAD MINERALNY WARZYW

EFFECTS OF NITROGEN, PHOSPHORUS AND POTASSIUM FERTILIZATION ON YIELD AND BIOLOGICAL VALUE OF LEAF CELERY PART I: VEGETABLES YIELD AND MINERAL COMPOSITION

Abstrakt: W eksperymencie wazonowym przebadano wpływ wzrastających dawek azotu (25, 50, 75, 100 i 150 mg/kg gleby), fosforu (20, 50, 75 i 100 mg/kg gleby), potasu (30, 75, 100 i 150 mg/kg gleby) i zróżnicowanych poziomów łącznego nawożenia tymi składnikami (NPK) na plon suchej masy selera naciowego (*Apium graveolens* L. var. *dulce* (Mill.) Pers.) oraz zmiany zawartości składników mineralnych: N-ogółem, fosforu, potasu, wapnia i magnezu. Wszystkie z zastosowanych kombinacji nawozowych prowadziły do zwiększenia plonu suchej masy selera naciowego. Największy wzrost plonu wystąpił pod wpływem łącznego nawożenia NPK oraz jednostronnego nawożenia azotem. Zastosowane w doświadczeniu nawożenia azotem, fosforem i potasem oraz nawożenie NPK w sposób istotny wpłynęły na skład mineralny liści selera naciowego, najkorzystniejsze okazało się kompleksowe nawożenie NPK. Badania z selerem naciowym wykazały ponadto, iż optymalne dawki nawożenia ze względu na zawartość składników mineralnych różnią się od dawek optymalnych ze względu na plon.

Słowa kluczowe: nawożenie mineralne, seler naciowy, plon, skład mineralny roślin

Seler naciowy jest cennym warzywem smakowym, dietetycznym i leczniczym uprawianym w Polsce na niewielką skalę, bardzo popularnym natomiast w krajach Europy Zachodniej. Dzięki swym właściwościom warzywo to zdobywa popularność także na naszym rynku [1, 2]. Ogonki liściowe, stanowiące część jadalną selera naciowego, zawierają 0,6÷1,4% białka, wiele związków biologicznie czynnych, takich jak witaminy C, E, karoten, flawonoidy oraz sole mineralne magnezu, wapnia, potasu i żelaza [3-6].

Duże znaczenie warzyw w odżywianiu ludzi sprawia, że uprawa ich jest ważną gałęzią gospodarki rolnej [7]. Dla uzyskania wysokich plonów stosuje się intensywne nawożenie mineralne, które może prowadzić jednocześnie do zmiany jakości warzyw [8-10], w tym poziomu składników mineralnych [11-15].

Celem przeprowadzonych badań była ocena wpływu wzrastających dawek nawożenia mineralnego azotem, fosforem i potasem oraz łącznego nawożenia tymi składnikami (NPK) na plon suchej masy i skład mineralny liści selera naciowego (poziom N-ogółem, fosforu, potasu, wapnia i magnezu) oraz wyznaczenie optymalnych dawek nawożeń ze względu na plon suchej masy i zawartość składników mineralnych.

¹ Katedra Biochemii i Technologii Bioproduktów, Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, tel. 34 361 51 54, fax 34 366 53 22, email: r.biczak@ajd.czyst.pl, b.herman@ajd.czyst.pl, p.rychter@ajd.czyst.pl

Metodyka badań

W ramach badań przeprowadzono trzyletnie doświadczenia wazonowe z selerem naciowym (*Apium graveolens* L. var. *dulce* (Mill.) Pers.) odmiany Utah 52-70. Wazony plastikowe o powierzchni 0,15 m² napełniono 10 kg gleby (piasek gliniasty mocny – pgm) o zawartości próchnicy 1,2% i pH(KCl) 6,8. Wyjściowy poziom zasobności podłoża, przy którym uprawiano rośliny w obiekcie kontrolnym (N₀P₀K₀) wynosił: 12 mg N, 52 mg P₂O₅, 60 mg K₂O i 76 mg MgO na 1 kg gleby.

Rośliny selera naciowego uprawiane były z rozsady wyprodukowanej na rozsadniku i sadzonej w fazie 5-6 liści (3 rośliny na wazon), przez cały okres uprawy utrzymywano stałą wilgotność podłoża, na poziomie 70% połowej pojemności wodnej.

Nawożenie fosforem (w postaci NaH₂PO₄ · 2H₂O) oraz potasem (w formie KCl) przeprowadzono jednorazowo, przedwegetacyjnie w końcu kwietnia, nawożenie azotem (w postaci NH₄NO₃) stosowano natomiast w dwóch dawkach, pierwszą przedwegetacyjnie w końcu kwietnia, drugą zaś pogłównie w końcu czerwca. Zastosowane dawki nawożenia azotem, fosforem i potasem oraz pełnego nawożenia NPK podano w tabeli 1.

Tabela 1

Dawki nawożenia mineralnego [mg kg⁻¹ gleby]

Table 1

Doses of mineral fertilization [mg kg⁻¹ soil]

Zastosowane nawożenie		I termin nawożenia			II termin nawożenia		
		N	P	K	N	P	K
Próba kontrolna	N ₀ P ₀ K ₀	-	-	-	-	-	-
Nawożenie azotem	N ₂₀ P ₀ K ₀	10	-	-	10	-	-
	N ₅₀ P ₀ K ₀	25	-	-	25	-	-
	N ₇₅ P ₀ K ₀	37,5	-	-	37,5	-	-
	N ₁₀₀ P ₀ K ₀	50	-	-	50	-	-
	N ₁₅₀ P ₀ K ₀	75	-	-	75	-	-
Nawożenie fosforem	N ₀ P ₂₀ K ₀	-	20	-	-	-	-
	N ₀ P ₅₀ K ₀	-	50	-	-	-	-
	N ₀ P ₇₅ K ₀	-	75	-	-	-	-
	N ₀ P ₁₀₀ K ₀	-	100	-	-	-	-
Nawożenie potasem	N ₀ P ₀ K ₃₀	-	-	30	-	-	-
	N ₀ P ₀ K ₇₅	-	-	75	-	-	-
	N ₀ P ₀ K ₁₀₀	-	-	100	-	-	-
	N ₀ P ₀ K ₁₅₀	-	-	150	-	-	-
Nawożenie azotem, fosforem i potasem	N ₂₀ P ₂₀ K ₃₀	10	20	30	10	-	-
	N ₅₀ P ₅₀ K ₇₅	25	50	75	25	-	-
	N ₇₅ P ₇₅ K ₁₀₀	37,5	75	100	37,5	-	-
	N ₁₀₀ P ₁₀₀ K ₁₅₀	50	100	150	50	-	-

Pełnego nawożenia NPK dokonano w stosunku zbliżonym lub równym 2:2:3, zalecanym w uprawach selera naciowego.

Każde z czterech doświadczeń zostało założone metodą kompletnej randomizacji w pięciu powtórzeniach i obejmowało łącznie z kontrolą 6 obiektów w przypadku

nawożenia azotem oraz po 5 obiektów w pozostałych rodzajach nawożeń. Łączna liczba roślin badanych w jednym obiekcie wynosiła 15 sztuk.

Analizy składu mineralnego liści selera naciowego dokonano w wysuszonych próbkach materiału roślinnego pobranych przy zbiorze warzyw w końcu września, wyniki podano w g kg^{-1} suchej masy roślin. Poziom N-ogólnego i fosforu oznaczono na Autoanalyzerze II firmy „Bran+Luebbe” po mineralizacji materiału roślinnego w bloku mineralizacyjnym Kjeldatherm KB 20 firmy „Gerard”. Zawartość potasu, wapnia i magnezu oznaczono na spektrofotometrze absorpcji atomowej AAS Spektra 400 firmy „Varian” po mineralizacji próbek roślinnych w mineralizatorze mikrofalowym firmy „CEM-MDS 2000”. W czasie zbioru oznaczono ponadto plon suchej masy [g s.m. wazon^{-1}].

Na podstawie uzyskanych wyników określono zależności pomiędzy plonem suchej masy selera naciowego i poziomem składników mineralnych (N, P, K, Ca i Mg) a wielkością dawki nawożenia - x (N, P, K, NPK). Do opisu zależności zastosowano funkcję wielomianową 2^o o ogólnej postaci:

$$y = a + bx + cx^2$$

a dawki optymalne obliczono z zależności $x_{\text{opt}} = -b/2c$.

Ocenę istotności otrzymanych wyników przeprowadzono, wykorzystując analizę wariancji (test F Fishera-Snedecora), a wartości $\text{NIR}_{0,05}$ obliczono testem Tukeya.

Wyniki badań

Zastosowane w trzyletnim doświadczeniu wazonowym nawożenia azotem, fosforem i potasem oraz łączne nawożenie NPK w znacznym stopniu wpłynęły na plon suchej masy liści selera naciowego. Wszystkie zastosowane nawożenia prowadziły do zwiększenia plonu suchej masy, przy czym obserwowany wzrost w dużym stopniu uzależniony był zarówno od rodzaju nawożenia, jak i wielkości dawki (tab. 2, rys. 1). Największy wzrost plonu suchej masy wystąpił przy pełnym nawożeniu mineralnym NPK oraz jednostronnym nawożeniu azotem. Przy większych dawkach NPK odnotowano aż 69% wzrost plonu suchej masy, podczas gdy dla średnich z zastosowanych dawek azotu wzrost ten wynosił 59÷64%.

Obliczenia, przeprowadzone korzystając z funkcji wielomianowej 2^o, dotyczącej zależności między plonem suchej masy a zastosowanymi dawkami nawożenia mineralnego pozwoliły na ustalenie optymalnych dawek poszczególnych składników w uprawie selera naciowego (tab. 3). Najwyższy plon suchej masy selera naciowego może zapewnić nawożenie następującymi dawkami nawozów: N - 104 mg kg^{-1} gleby, P - 57 mg kg^{-1} gleby, K - 76 mg kg^{-1} gleby, a przy łącznym ich stosowaniu dawka 288 mg kg^{-1} gleby. Najwyższy plon suchej masy można otrzymać przy pełnym nawożeniu azotem, fosforem i potasem, zastosowanym w dawce optymalnej.

Wyniki przeprowadzonych analiz chemicznych dowiodły, że nawożenie mineralne modyfikuje nie tylko plon, lecz także skład mineralny liści selera naciowego (tab. 4, rys. 1). Zawartość poszczególnych pierwiastków: N-ogólnego, fosforu, potasu, wapnia i magnezu w liściach selera naciowego uzależniona była zarówno od roku badań, jak i od rodzaju oraz dawki nawożenia mineralnego (tab. 4).

Tabela 2
Wpływ nawożenia azotem, fosforem i potasem oraz pełnego nawożenia NPK na plon suchej masy selera naciowego

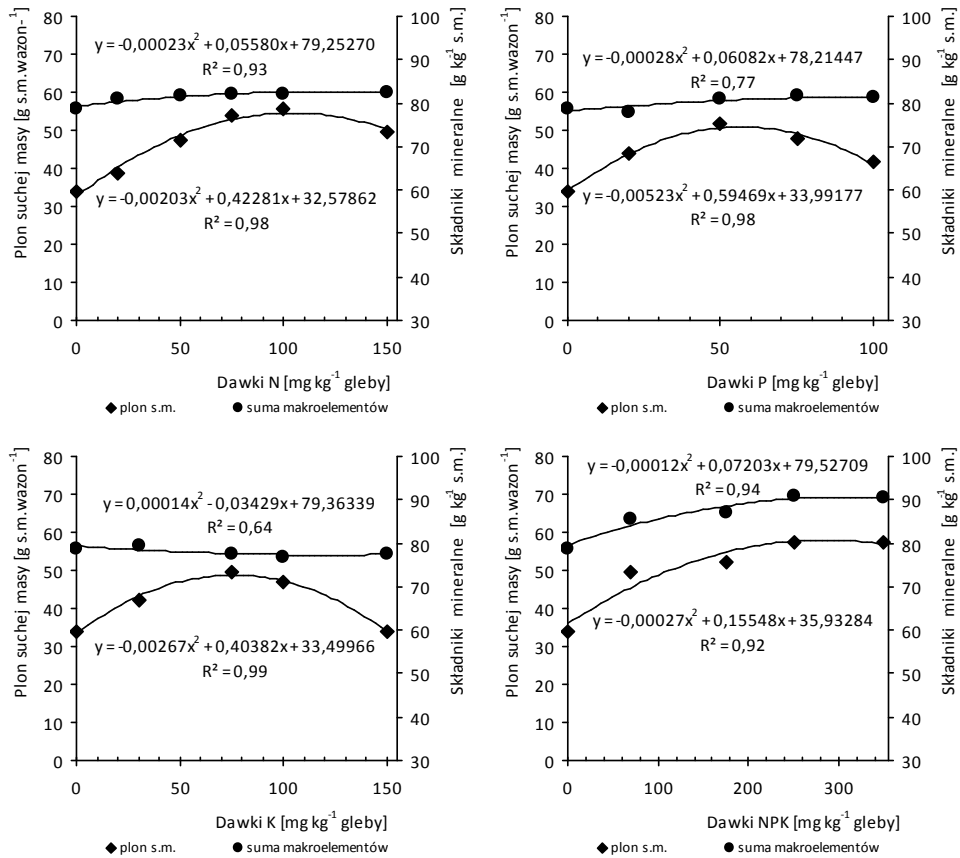
Table 2
Effect of nitrogen, phosphorus, potassium and NPK fertilization on dry matter yield of leaf celery

Zastosowane nawożenie	Plon suchej masy [g s.m. wazon ⁻¹]			
	I rok badań	II rok badań	III rok badań	średnia
Próba kontrolna				
N ₀ P ₀ K ₀	33,32	38,07	30,22	33,87
Nawożenie azotem				
N ₂₀ P ₀ K ₀	39,68	39,99	37,01	38,89
N ₅₀ P ₀ K ₀	48,91	44,20	48,50	47,20
N ₇₅ P ₀ K ₀	55,46	51,75	53,97	53,73
N ₁₀₀ P ₀ K ₀	57,60	51,66	57,72	55,66
N ₁₅₀ P ₀ K ₀	50,97	48,50	49,62	49,70
średnia	50,52	47,22	49,36	49,04
NIR _{0,05}	dla lat - 4,87 dla poziomów nawożenia - 3,45			
Nawożenie fosforem				
N ₀ P ₂₀ K ₀	44,89	43,74	42,48	43,70
N ₀ P ₅₀ K ₀	56,03	49,71	49,35	51,70
N ₀ P ₇₅ K ₀	47,15	47,18	49,16	47,83
N ₀ P ₁₀₀ K ₀	42,56	41,06	41,24	41,62
średnia	47,66	45,42	45,56	46,21
NIR _{0,05}	dla lat - 4,84 dla poziomów nawożenia - 3,75			
Nawożenie potasem				
N ₀ P ₀ K ₃₀	45,63	42,99	38,56	42,39
N ₀ P ₀ K ₇₅	46,70	50,89	50,87	49,49
N ₀ P ₀ K ₁₀₀	47,93	46,93	46,04	46,97
N ₀ P ₀ K ₁₅₀	31,20	34,90	35,78	33,96
średnia	42,87	43,93	42,81	43,20
NIR _{0,05}	dla lat - 5,40 dla poziomów nawożenia - 4,18			
Nawożenie azotem, fosforem i potasem				
N ₂₀ P ₂₀ K ₃₀	51,29	46,58	51,16	49,68
N ₅₀ P ₅₀ K ₇₅	52,22	53,14	51,68	52,35
N ₇₅ P ₇₅ K ₁₀₀	55,78	57,96	58,21	57,32
N ₁₀₀ P ₁₀₀ K ₁₅₀	57,41	57,81	56,97	57,40
średnia	54,18	53,87	54,51	54,19
NIR _{0,05}	dla lat - 4,60 dla poziomów nawożenia - 3,56			

Tabela 3
Funkcje wielomianowe wpływu dawki nawożenia x (N, P, K, NPK) na plon suchej masy selera naciowego (y)

Table 3
Polynomial function of the effect of fertilization rate x (N, P, K, NPK) on dry matter of leaf celery (y)

Nawożenie	Funkcja wielomianowa 2°	Dawki optymalne [mg kg ⁻¹ gleby]	Plon suchej masy dla dawki optymalnej [g s.m. wazon ⁻¹]
N	$y = 32,57862 + 0,42281x - 0,00203x^2$	104	54,59
P	$y = 33,99177 + 0,59469x - 0,00523x^2$	57	50,90
K	$y = 33,49966 + 0,40382x - 0,00267x^2$	76	48,77
NPK	$y = 35,93284 + 0,15548x - 0,00027x^2$	288	56,08



Rys. 1. Krzywe reakcji selera naciowego na nawożenie azotem, fosforem, potasem oraz łącznie NPK. N_{opt} , K_{opt} , P_{opt} , NPK_{opt} - optymalne dawki nawożenia ze względu na plon suchej masy

Fig. 1. The response of leaf celery to nitrogen, phosphorus, potassium and NPK fertilization. N_{opt} , K_{opt} , P_{opt} , NPK_{opt} - optimum doses of fertilization for the dry matter yield

Tabela 4

Wpływ nawożenia azotem, fosforem i potasem oraz łącznego nawożenia NPK na skład mineralny liści selera naciowego

Table 4

Effect of nitrogen, phosphorus, potassium and NPK fertilization on mineral elements content in the leaves of the leaf celery

Zastosowane nawożenie	N-ogólny [g kg ⁻¹ s.m.]				P [g kg ⁻¹ s.m.]				K [g kg ⁻¹ s.m.]			
	I rok badań	II rok badań	III rok badań	średnia	I rok badań	II rok badań	III rok badań	średnia	I rok badań	II rok badań	III rok badań	średnia
Próba kontrolna												
$N_0P_0K_0$	22,03	19,49	20,03	20,52	2,98	3,33	2,95	3,09	25,07	25,66	23,42	24,72

Nawożenie azotem												
N ₂₀ P ₀ K ₀	23,48	25,50	22,19	23,72	2,89	3,40	2,71	3,00	24,99	25,78	23,28	24,68
N ₅₀ P ₀ K ₀	23,99	25,59	22,85	24,14	2,99	3,41	2,81	3,07	25,11	25,60	24,23	24,98
N ₇₅ P ₀ K ₀	24,21	26,16	23,48	24,62	3,05	3,48	3,11	3,21	25,38	26,22	24,22	25,27
N ₁₀₀ P ₀ K ₀	25,07	27,41	24,14	25,54	3,23	3,56	3,48	3,42	24,10	26,12	23,60	24,61
N ₁₅₀ P ₀ K ₀	27,69	27,50	26,61	27,27	3,31	3,50	3,08	3,30	23,64	25,92	23,41	24,32
średnia	24,89	26,43	23,84	25,05	3,09	3,47	3,04	3,20	24,64	25,93	23,75	24,77
NIR _{0,05}	dla lat - 1,85 dla poziomów nawożenia - 1,31				dla lat - 0,22 dla poziomów nawożenia - 0,16				dla lat - 0,80 dla poziomów nawożenia - 0,57			
	Nawożenie fosforem											
N ₀ P ₂₀ K ₀	20,61	23,33	22,86	22,27	3,28	3,46	3,50	3,41	23,66	23,91	21,64	23,07
N ₀ P ₅₀ K ₀	23,58	24,98	24,50	24,35	3,44	3,50	3,65	3,53	23,71	24,15	21,45	23,10
N ₀ P ₇₅ K ₀	25,93	25,49	24,20	25,21	3,43	3,58	3,60	3,54	24,76	24,43	22,32	23,84
N ₀ P ₁₀₀ K ₀	24,14	25,89	23,49	24,51	3,43	3,57	3,51	3,50	24,20	23,98	21,93	23,37
średnia	23,57	24,92	23,76	24,08	3,40	3,53	3,57	3,50	24,08	24,12	21,84	23,35
NIR _{0,05}	dla lat - 2,28 dla poziomów nawożenia - 1,77				dla lat - 0,19 dla poziomów nawożenia - 0,15				dla lat - 0,44 dla poziomów nawożenia - 0,34			
	Nawożenie potasem											
N ₀ P ₀ K ₃₀	20,03	22,03	20,94	21,00	3,12	3,37	3,53	3,34	25,93	26,71	23,64	25,43
N ₀ P ₀ K ₇₅	20,26	20,15	19,97	20,13	2,93	3,49	3,09	3,17	25,29	27,03	23,63	25,32
N ₀ P ₀ K ₁₀₀	18,69	20,10	18,13	18,97	2,98	3,20	3,13	3,10	27,00	29,44	25,06	27,17
N ₀ P ₀ K ₁₅₀	18,13	19,46	18,94	18,84	2,81	3,15	2,95	2,97	29,31	29,62	28,02	28,98
średnia	19,28	20,44	19,50	19,74	2,96	3,30	3,18	3,15	26,88	28,20	25,09	26,73
NIR _{0,05}	dla lat - 1,83 dla poziomów nawożenia - 1,42				dla lat - 0,24 dla poziomów nawożenia - 0,19				dla lat - 1,11 dla poziomów nawożenia - 0,86			
	Nawożenie azotem, fosforem i potasem											
N ₂₀ P ₂₀ K ₃₀	25,91	27,20	26,29	26,47	2,93	3,34	3,17	3,15	25,70	26,58	25,35	25,88
N ₅₀ P ₅₀ K ₇₅	26,55	29,41	27,94	27,97	2,99	3,44	3,18	3,20	25,83	27,01	25,30	26,05
N ₇₅ P ₇₅ K ₁₀₀	30,89	31,95	32,09	31,64	3,03	3,52	3,27	3,27	26,90	28,33	27,22	27,48
N ₁₀₀ P ₁₀₀ K ₁₅₀	31,98	31,89	30,84	31,57	3,00	3,47	3,22	3,23	26,91	28,54	27,10	27,52
średnia	28,83	30,11	29,29	29,41	2,99	3,44	3,21	3,21	26,34	27,62	26,24	26,73
NIR _{0,05}	dla lat - 2,03 dla poziomów nawożenia - 1,57				dla lat - 0,11 dla poziomów nawożenia - 0,09				dla lat - 0,76 dla poziomów nawożenia - 0,59			

Zastosowane nawożenie	Ca [g kg ⁻¹ s.m.]				Mg [g kg ⁻¹ s.m.]			
	I rok badań	II rok badań	III rok badań	średnia	I rok badań	II rok badań	III rok badań	średnia
Próba kontrolna								
N ₀ P ₀ K ₀	25,95	28,95	28,55	27,82	2,59	2,80	2,72	2,70
Nawożenie azotem								
N ₂₀ P ₀ K ₀	26,45	27,75	26,15	26,78	2,50	2,79	2,57	2,62
N ₅₀ P ₀ K ₀	25,80	28,25	26,45	26,83	2,44	2,70	2,54	2,56
N ₇₅ P ₀ K ₀	25,35	27,10	27,15	26,53	2,45	2,68	2,51	2,55
N ₁₀₀ P ₀ K ₀	25,20	26,65	26,45	26,10	2,36	2,61	2,41	2,46
N ₁₅₀ P ₀ K ₀	24,65	26,00	25,30	25,32	2,28	2,59	2,39	2,42
średnia	25,49	27,15	26,30	26,31	2,41	2,67	2,48	2,52
NIR _{0,05}	dla lat - 1,07 dla poziomów nawożenia - 0,76				dla lat - 0,05 dla poziomów nawożenia - 0,04			

Nawożenie fosforem								
N ₀ P ₂₀ K ₀	25,35	28,60	26,30	26,75	2,51	2,72	2,62	2,62
N ₀ P ₅₀ K ₀	25,95	28,40	27,80	27,38	2,53	2,66	2,66	2,62
N ₀ P ₇₅ K ₀	25,45	27,65	26,65	26,58	2,38	2,55	2,65	2,53
N ₀ P ₁₀₀ K ₀	26,70	27,25	27,90	27,28	2,41	2,62	2,64	2,56
średnia	25,86	27,98	27,16	27,00	2,46	2,64	2,64	2,58
NIR _{0,05}	dla lat - 1,27				dla lat - 0,09			
	dla poziomów nawożenia - 0,98				dla poziomów nawożenia - 0,07			
Nawożenie potasem								
N ₀ P ₀ K ₃₀	26,15	27,30	27,65	27,03	2,40	2,72	2,60	2,57
N ₀ P ₀ K ₇₅	25,80	27,35	26,45	26,53	2,41	2,62	2,45	2,49
N ₀ P ₀ K ₁₀₀	23,10	25,65	26,15	24,97	2,33	2,59	2,42	2,45
N ₀ P ₀ K ₁₅₀	23,15	24,85	25,45	24,48	2,30	2,55	2,44	2,43
średnia	24,55	26,29	26,43	25,75	2,36	2,62	2,48	2,49
NIR _{0,05}	dla lat - 1,06				dla lat - 0,07			
	dla poziomów nawożenia - 0,82				dla poziomów nawożenia - 0,05			
Nawożenie azotem, fosforem i potasem								
N ₂₀ P ₂₀ K ₃₀	26,10	28,15	28,30	27,52	2,43	2,72	2,50	2,55
N ₅₀ P ₅₀ K ₇₅	25,95	28,20	27,75	27,30	2,41	2,62	2,52	2,52
N ₇₅ P ₇₅ K ₁₀₀	23,40	26,45	28,15	26,00	2,44	2,59	2,45	2,49
N ₁₀₀ P ₁₀₀ K ₁₅₀	23,05	26,45	27,45	25,65	2,37	2,60	2,41	2,48
średnia	24,62	27,31	27,91	26,62	2,41	2,63	2,47	2,51
NIR _{0,05}	dla lat - 1,32				dla lat - 0,07			
	dla poziomów nawożenia - 1,03				dla poziomów nawożenia - 0,05			

Bardzo duże zmiany po zastosowaniu nawożenia mineralnego odnotowano w zawartości azotu. Najwyższym poziomem N-ogólnego cechowały się rośliny kompleksowo nawożone azotem, fosforem i potasem, przy dwóch wyższych dawkach tego nawożenia zaobserwowany wzrost wynosił około 54% w odniesieniu do roślin kontrolnych, nienawożonych. Znaczny wzrost poziomu N-ogółem, tym większy, im większe były dawki nawozu, odnotowano również podczas jednostronnego nawożenia azotem, przy najwyższej z zastosowanych dawek wynosił on około 33%. Jednostronne nawożenie fosforem także prowadziło do zwiększenia poziomu N-ogółem, podczas gdy nawożenie potasem do obniżenia poziomu tego składnika w liściach selera. Zmiany poziomu pozostałych analizowanych składników mineralnych w liściach selera naciowego nie były już tak duże jak N-ogółem. Poziom fosforu był na ogół wyższy w roślinach nawożonych, przy czym najwyższe zmiany, od 10 do 15%, odnotowano w liściach selera nawożonego tym pierwiastkiem. Wzrost zawartości potasu był widoczny w roślinach nawożonych tym pierwiastkiem (do 17%) oraz poddanych łącznemu odżywianiu azotem, fosforem i potasem (do 11%). Wszystkie z zastosowanych kombinacji nawozowych prowadziły natomiast do obniżenia zawartości wapnia i magnezu, przy czym najmniejsze zmiany wystąpiły pod wpływem nawożenia fosforem (2÷4% spadek poziomu Ca oraz 3÷6% Mg), a największe przy jednostronnym nawożeniu potasem (3÷12% zmniejszenie poziomu Ca oraz 5÷10% Mg).

Przedstawione na rysunku 1 dane wskazują na przebieg zależności między plonem suchej masy a sumaryczną zawartością składników mineralnych w liściach selera naciowego. Obliczone, z przebiegu funkcji wielomianowej 2°, optymalne dawki nawożenia ze względu na sumaryczną zawartość składników mineralnych (tab. 5) nie pokrywają się z dawkami optymalnymi ze względu na plon (tab. 3).

Tabela 5

Funkcje wielomianowe wpływu dawki nawożenia x (N, P, K, NPK) na zawartość składników mineralnych (N + P + K + Ca + Mg) w liściach selera naciowego (y)

Table 5

Polynomial function of the effect of fertilization rate x (N, P, K, NPK) on mineral elements content (N + P + K + Ca + Mg) in the leaves of the leaf celery (y)

Nawożenie	Funkcja wielomianowa 2°	Dawki optymalne [mg kg ⁻¹ gleby]	Zawartość składników mineralnych dla dawki optymalnej [g kg ⁻¹ s.m.]
N	$y = 79,25270 + 0,05580x - 0,00023x^2$	121	82,64
P	$y = 78,21447 + 0,06082x - 0,00028x^2$	109	81,52
K	$y = 79,36339 - 0,03429x + 0,00014x^2$	-	-
NPK	$y = 79,52709 + 0,07203x - 0,00012x^2$	300	90,33

W przypadku stosowania nawożenia jednostronnego azotem i fosforem oraz łącznego nawożenia NPK obliczone dawki optymalne ze względu na sumaryczną zawartość analizowanych składników mineralnych były większe od dawek optymalnych ze względu na plon suchej masy selera naciowego.

Na podstawie uzyskanych wyników należy wnioskować, że podobnie jak w przypadku plonu suchej masy najkorzystniejsze ze względu na poziom składników mineralnych jest nawożenie selera naciowego łącznie azotem, fosforem i potasem. Przy pełnym nawożeniu selera naciowego NPK obliczone dawki optymalne ze względu na sumaryczną zawartość składników mineralnych są bardzo zbliżone do optymalnych dawek ze względu na plon suchej masy.

Omówienie i analiza wyników

Jednym z warunków uzyskiwania wysokich plonów roślin uprawnych, w tym i warzyw, jest odpowiednie zaopatrzenie roślin w składniki pokarmowe. Wyniki badań przeprowadzonych z różnymi gatunkami roślin uprawnych jednoznacznie wskazują na silne uzależnienie uzyskiwanego plonu [8, 13, 16, 17] czy plonu suchej masy [18, 19] od zastosowanego nawożenia mineralnego azotem, fosforem i potasem. Badania przeprowadzone dla selera naciowego także wykazały wzrost plonu suchej masy pod wpływem zastosowanych nawożeń azotem, fosforem i potasem, przy czym obserwowany wzrost w dużym stopniu uzależniony był od rodzaju nawożenia i wielkości dawki. Największe przyrosty plonów wystąpiły przy kompleksowym nawożeniu NPK oraz przy nawożeniu azotem. Wyniki te wykazały, że kluczowym pierwiastkiem decydującym o plonowaniu warzyw jest azot, co jest zgodne z innymi doniesieniami literaturowymi [20-22]. Najwyższe plony suchej masy otrzymano dla nawożeń zastosowanych w dawkach optymalnych, wyższe poziomy nawożenia należy uznać jako nieskuteczne.

Uzyskane wyniki są zgodne z wcześniejszymi doniesieniami, w których zwraca się uwagę, że dla uzyskania dużych plonów ważne jest zachowanie odpowiedniej proporcji poszczególnych składników pokarmowych oraz dawka nawozu, przენawożenie może prowadzić do spadku plonu roślin uprawnych [8, 17-19, 23].

W uprawie warzyw, obok wielkości plonu, coraz większą uwagę zwraca się na jakość uzyskiwanych plonów mierzoną nie tylko takimi cechami, jak wygląd czy smak, lecz również zawartością składników organicznych i mineralnych [2, 6, 8, 12, 15, 16]. O jakości

warzyw decyduje m.in. poziom azotu, fosforu, potasu, wapnia i magnezu z uwagi na funkcje, jakie pełnią te pierwiastki w organizmie człowieka [11, 14, 15, 24].

Intensywne nawożenie mineralne może nie tylko obniżyć plony, lecz także prowadzić do zmiany składu mineralnego roślin [12, 13, 18, 25, 26]. W przeprowadzonym eksperymencie zastosowane nawożenia mineralne także modyfikowały poziom składników mineralnych w liściach selera naciowego. Największe zmiany wystąpiły w poziomie azotu, wzrost zawartości N-ogółem zaobserwowano pod wpływem jednostronnych nawożeń azotem i fosforem oraz przy pełnym nawożeniu NPK, zmiany były tym większe, im wyższe były dawki nawozów. Wyniki innych badań także wskazują na stymulujący wpływ nawożenia azotem [25-27] i fosforem [25] na poziom azotu w roślinach uprawnych. Zastosowane w eksperymencie nawożenia mineralne modyfikowały także zawartość pozostałych analizowanych składników mineralnych w liściach selera naciowego. Wszystkie z zastosowanych nawożeń mineralnych na ogół podnosiły poziom fosforu, przy czym największe zmiany odnotowano przy nawożeniu tym pierwiastkiem. Wyższym poziomem K cechowały się rośliny nawożone potasem oraz łącznie azotem, fosforem i potasem. O wzroście poziomu fosforu i potasu w roślinach uprawnych po nawożeniach wzbogacających podłoże w te pierwiastki donoszono już wcześniej [18, 25]. Wszystkie zastosowane w eksperymencie kombinacje nawozowe prowadziły natomiast do nieznacznego obniżenia zawartości wapnia i magnezu w liściach selera naciowego. Niewielkie, nieregularne, często spadkowe zmiany zawartości wapnia i magnezu w roślinach pod wpływem nawożenia mineralnego azotem, fosforem i potasem zaobserwowali także Awad i Jager [25] oraz Gülser [26].

Analiza sumarycznej zawartości składników mineralnych (N, P, K, Ca, Mg) w liściach selera naciowego pozwala wnioskować, że, podobnie jak w przypadku plonu suchej masy, najkorzystniejsze ze względu na poziom składników mineralnych jest nawożenie selera naciowego łącznie azotem, fosforem i potasem. Obliczone, optymalne dawki nawożenia ze względu na poziom składników mineralnych nie pokrywają się z dawkami optymalnymi ze względu na plon suchej masy. W przypadku jednostronnego nawożenia azotem, fosforem oraz pełnego nawożenia NPK dawka optymalna ze względu na sumaryczną zawartość analizowanych składników mineralnych była wyższa od optymalnej dawki ze względu na plon suchej masy selera naciowego. Najmniejsze różnice wielkości obliczonych dawek optymalnych stwierdzono przy kompleksowym nawożeniu NPK oraz dla jednostronnego nawożenia azotem. O tym, że optymalne dawki nawożenia, ze względu na plon, nie zawsze prowadzą do najwyższej jakości roślin uprawnych świadczą wyniki innych badań [8, 19, 26].

Wnioski

1. Wszystkie zastosowane kombinacje nawożenia mineralnego prowadziły do zwiększenia plonu suchej masy selera naciowego, przy czym obserwowany wzrost w dużym stopniu uzależniony był od rodzaju nawożenia oraz wielkości dawki.
2. Spośród przebadanych nawożeń najbardziej stymulująco na plon suchej masy oddziaływało pełne nawożenie NPK oraz jednostronne nawożenie azotem.

3. Pełne nawożenie NPK okazało się także najkorzystniejsze ze względu na poziom składników mineralnych w liściach selera naciowego.
4. Wyliczone, z przebiegu funkcji wielomianowej 2^o, optymalne dawki nawożenia ze względu na sumaryczną zawartość składników mineralnych nie pokrywają się z dawkami optymalnymi ze względu na plon suchej masy. Najbardziej zbliżone okazały się dawki optymalne przy pełnym nawożeniu selera naciowego NPK oraz przy nawożeniu azotem.

Literatura

- [1] Słodkowski P. i Rekowska E.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2008, **527**, 303-308.
- [2] Michalik Ł., Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2008, **527**, 213-219.
- [3] Bubicz M.: Nowości Warzywnicze, 1981, **10**, 12-19.
- [4] Frączek T.: Nowości Warzywnicze, 1981, **10**, 37-44.
- [5] Gurgul E., Kołota E., Herman B. i Biczak R.: Zesz. Nauk. AR Wrocław, Rolnictwo LXV, 1995, **278**, 9-18.
- [6] Raffo A., Sinesio F., Moneta E., Nardo N., Peparario M. i Paoletti F.: Eur. Food Res. Technol., 2006, **222**, 590-599.
- [7] Dalal M., Dani R.G. i Kumar P.A.: Sci. Hortic., 2006, **107**, 215-225.
- [8] Gurgul E., Kołota E., Herman B. i Biczak R.: Zesz. Nauk. AR Wrocław, Rolnictwo LXXIII, 1998, **347**, 143-153.
- [9] Thönnissen C., Midmore D.J., Ladha J.K., Holmer R.J. i Schmidhalter U.: Agron. J., 2000, **92**, 245-253.
- [10] Chen Q., Zhang X., Zhang H., Christie P., Li X., Horlacher D. i Liebig H.P.: Nutr. Cycling Agroecosyst., 2004, **69**, 51-58.
- [11] Sanchez-Castillo C.P., Dewey P.J.S., Aguirre A., Lara J.J., Vaca R., de la Barra P.L., Ortiz M., Escamilla I. i James W.P.T.: J. Food Comp. Anal., 1998, **11**, 340-356.
- [12] Reddy N.S. i Bhatt G.: Plant Foods Hum. Nutr., 2001, **56**, 1-6.
- [13] Moreno D.A., Villoro G. i Romero L.: Sci. Hortic., 2003, **97**, 121-127.
- [14] White P.J. i Broadley M.R.: Trends Plant Sci., 2005, **10**(12), 586-593.
- [15] Ekholm P., Reinivuo H., Mattila P., Pakkala H., Koponen J., Happonen A., Hellström J. i Ovaskainen M.: J. Food Compos. Anal., 2007, **20**, 487-495.
- [16] Evers A.M., KETOJA E., Hägg M., Plaami S., Häkkinen U. i Pessala R.: Plant Foods Hum. Nutr., 1997, **51**, 173-186.
- [17] Quaggio J.A., Mattos D. Jr., Catarella H., Almeida E.L.E. i Cardoso S.A.B.: Sci. Hortic. 2002, **96**, 151-162.
- [18] Soumaré M., Tack F.M.G. i Verloo M.G.: Bioresour. Technol., 2003, **86**, 15-20.
- [19] Aydin I. i Uzun F.: Eur. J. Agron., 2005, **23**, 8-14.
- [20] Jarosz Z. i Dzida K.: Acta Agrophysica., 2006, **7**(3), 591-597.
- [21] Zhou X.J., Liang Y., Chen H., Shen S.H. i Jing Y.X.: Photosynthetica, 2006, **44** (4), 530-535.
- [22] Kołota E. i Czerniak K.: Acta Sci. Pol., Hortorum Cultus, 2010, **9** (2), 31-37.
- [23] Kołota E. i Biesiada A.: Zesz. Nauk. AT-R Bydgoszcz, Rolnictwo 42, 1998, **215**, 11-19.
- [24] Guerrero J.L.G., Martínez J.J.G. i Isasa M.E.T.: J. Food Compos. Anal., 1998, **11**, 322-328.
- [25] Awad M.A. i De Jager A.: Sci. Hortic., 2002, **92**, 265-276.
- [26] Gülser F.: Sci. Hortic., 2005, **106**, 330-340.
- [27] Schulte auf'm Erley G., Kaul H.P., Kruse M. i Aufhammer W.: Eur. J. Agron., 2005, **22**, 95-100.

EFFECTS OF NITROGEN, PHOSPHORUS AND POTASSIUM FERTILIZATION ON YIELD AND BIOLOGICAL VALUE OF LEAF CELERY PART I: VEGETABLES YIELD AND MINERAL COMPOSITION

Institute of Chemistry, Environment Protection and Biotechnology, Jan Długość University in Czestochowa

Abstract: In the pot experiments, the effect of increasing amount of nitrogen (25, 50, 75, 100 and 150 mg/kg of the soil), phosphorus (20, 50, 75 and 100 mg/kg soil), potassium (30, 75, 100 and 150 mg/kg soil) as well different levels of complex NPK fertilization on the dry matter yield of leaf celery has been investigated. Changes in the content of mineral elements (N-total, phosphorus, potassium, calcium, magnesium) in tested plant has been also determined. Applied fertilizer combinations increased the dry matter yield of leaf celery. The highest crop has been harvested for NPK fertilization and single fertilization with nitrogen. The single fertilization with nitrogen, phosphorus, and potassium, and NPK co-fertilization applied in the experiment which significantly affected the mineral composition of leaf celery, complex NPK fertilization was found to be the most favourable. Moreover, fertilizing rates optimal for mineral elements content and yield of leaf celery was different.

Keywords: mineral fertilization, leaf celery, yield, mineral plants composition

January BIEN¹, Monika CHLEBOWSKA-OJRZYŃSKA¹
i Magdalena ZABOCHNICKA-ŚWIĄTEK¹

EKSTRAKCYJA SEKWENCYJNA W OSADACH ŚCIEKOWYCH

SEQUENTIAL EXTRACTION IN SEWAGE SLUDGE

Abstrakt: Wykorzystanie osadów ściekowych do gruntów na cele rolne i nierolne ma pewne ograniczenia ze względu na zawartość metali ciężkich i skażeń sanitarnych. Metale ciężkie w glebie ulegają procesom mogącym powodować zmiany stężeń i form chemicznych, dlatego też ich ogólna zawartość nie zawsze jest odpowiednim wskaźnikiem ich bioprzyswajalności. Znajomość mechanizmów immobilizacji chemicznych form pierwiastków pozwala zredukować zagrożenie dla środowiska. W tej pracy przedstawiono metody ekstrakcji sekwencyjnej, które pozwalają określić względny udział poszczególnych frakcji danego pierwiastka i ocenić ich ekotoksyczność. Posługując się analizą sekwencyjną, można określić ilość danego pierwiastka, który może zostać włączony do łańcucha: osad - gleba - roślina - człowiek. Omówiono istniejące metody ekstrakcji sekwencyjnej, przedstawiono rodzaje użytych ekstrahentów, dokonano opisu warunków prowadzonych procesów i oceny zastosowanych metod ekstrakcyjnych. Przeanalizowano wpływ sposobów ekstrakcji sekwencyjnej na rozdział i mobilność metali w osadach ściekowych. Zaprezentowano metodę chemicznej ekstrakcji sekwencyjnej do oceny jakościowej i ilościowej zawartości metali w poszczególnych frakcjach. Ponadto, przedstawiono porównania i wyniki, mające zobrazować skuteczność ekstrakcji sekwencyjnej we wskazaniu realnych zagrożeń chemicznych. Zaobserwowano, iż do form najbardziej mobilnych, a więc łatwo przechodzących do roztworu, należą metale występujące w połączeniach rozpuszczalnych w wodzie, wymienne oraz metale związane z węglanami (frakcje 1 i 2). Metale związane z tlenkami żelaza i manganu oraz materią organiczną są również łatwo dostępne, jednak ich uwalnianie zachodzi znacznie wolniej (frakcje 3 i 4). Za unieruchomione metale uznano ich formy, które gromadzą się w pozostałości nierozpuszczalnej w stężonych kwasach. Metale tej frakcji są chemicznie stabilne i biologicznie nieaktywne. Wskazano, iż analiza form chemicznych metali powstałych podczas ekstrakcji zależała od: ilości uzyskanych frakcji, rodzaju i stężenia reagentów, warunków prowadzenia ekstrakcji. Na podstawie uzyskanych przez różnych autorów wyników stwierdzono, że udział określonych form chemicznych pierwiastków uzależniony jest od zastosowanej procedury. Dobór odpowiedniej metody ekstrakcji metali z osadów ściekowych powinien być uzależniony od celu prowadzonej analizy specjacyjnej i analizowanych form chemicznych. Ponadto stwierdzono, iż metody, zarówno zaproponowane przez Tessiera, jak również BCR (*Commission of European Communities Bureau of Reference*), są wystarczająco powtarzalne i odtwarzalne, aby mogły być stosowane do frakcjonowania metali z osadów ściekowych.

Słowa kluczowe: ekstrakcja sekwencyjna, osady ściekowe, metale ciężkie, mobilność metali ciężkich

Akumulacja osadów ze środowiska wodno-kanalizacyjnego stanowi obecnie bardzo duży problem. Jedną z większych trudności towarzyszących intensywnie rozwijającej się cywilizacji jest zanieczyszczenie środowiska naturalnego człowieka, spowodowane urbanizacją obszarów wielkomiejskich. Zjawisko to jest nierozłącznie powiązane z gęstym zaludnieniem, szybkim rozwojem różnych gałęzi przemysłu, dużym zużyciem energii oraz gwałtownie rozwijającym się transportem drogowym. Dlatego też przetworzenie i unieszkodliwianie osadów ściekowych w każdej oczyszczalni powinny prowadzić do maksymalnego, ekonomicznie uzasadnionego zmniejszenia ich masy i objętości oraz pozbowienia ich szkodliwego wpływu na środowisko [1, 2]. Podejście do gospodarki osadowej od strony technologii mało- lub bezodpadowych jest obecnie najważniejsze. Do takich technologii można zaliczyć spalanie, zgazowanie czy kompostowanie z odpadami miejskimi i innymi komponentami. Zarówno wykorzystanie rolnicze, jak i gromadzenie

¹ Zakład Biologii i Biotechnologii, Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, email: mchlebowska@wartasa.cze.pl

osadów ściekowych na składowiskach przyczynia się do zachwiania naturalnego obiegu materii w przyrodzie, zanieczyszczenia gleb, wód i powietrza oraz zajmowania terenów rolno-leśnych. Znajomość mechanizmów immobilizacji chemicznych form pierwiastków daje możliwość zmniejszenia zagrożenia dla środowiska [3, 4]. Właściwości gleby, takie jak odczyn, pojemność sorpcyjna, rodzaj i ilość związków próchnicznych, węglany, związki żelaza i manganu, mają decydujący wpływ na występowanie metali w poszczególnych formach [5, 6].

W odniesieniu do metali obecnych w osadach ściekowych będą to te formy, które są zdolne do migracji w środowisku wodno-gruntowym, a przez to łatwiej pobierane przez rośliny i włączane w łańcuch troficzny. Wobec powyższego celowe staje się oznaczanie nie tylko sumarycznej zawartości metali, ale również ich poszczególnych form, w tym form przyswajalnych. Oznaczanie poszczególnych form metali wymaga ich wydzielenia, co może być zrealizowane na drodze ekstrakcji sekwencyjnej [7].

Celem pracy było przedyskutowanie sposobów ekstrakcji sekwencyjnej i ich wpływu na rozdział i mobilność metali w osadach ściekowych. Wykorzystanie metody chemicznej ekstrakcji sekwencyjnej do oceny jakościowej i ilościowej zawartości metali w poszczególnych frakcjach było najmniej skomplikowane i najwygodniejsze. Porównania i wyniki miały zobrazować skuteczność ekstrakcji sekwencyjnej we wskazaniu realnych zagrożeń chemicznych. Zakres pracy objął omówienie metod ekstrakcji sekwencyjnej, rodzajów użytych ekstrahentów, warunków prowadzonych procesów i ocenę przeprowadzonych metod ekstrakcyjnych.

Charakterystyka ekstrakcji sekwencyjnej

W celu ustalenia wpływu metali ciężkich na środowisko nie jest wystarczające określenie jedynie ich całkowitej zawartości w danym elemencie środowiska. Całkowita zawartość wskazuje bowiem tylko na stopień zanieczyszczenia środowiska, nie podając informacji o biodostępności metali i wynikającym z tego zagrożeniu dla organizmów żywych. Biodostępność metali zależy od formy chemicznej, w jakiej występują one w danym elemencie środowiska. Ustalenie form występowania metali umożliwia badania specyacyjne [8].

Obecnie w literaturze opisywanych jest wiele różnych procedur ekstrakcji. Sekwencyjny schemat ekstrakcyjny Tessiera [9] umożliwia wyodrębnienie pięciu podstawowych frakcji, w których metale ciężkie są zdeponowane w osadach. Należą do nich:

- frakcja jonowymienna,
- węglanowa,
- związana z tlenkami żelaza i manganu,
- organiczna oraz pozostałościowa.

Specjacja metali ciężkich jest jedną z nowoczesnych technik badawczych, pozwalającą na rozróżnienie źródeł emisji metali ciężkich oraz umożliwiającą przewidywanie ich przemian i migracji w środowisku wodnym.

Zdolność poszczególnych ekstrahentów do uwalniania jonów metalu z badanej próbki zależy od formy chemicznej jonu metalu, w jakiej on występuje, i reaktywności danego odczynnika z poszczególnymi frakcjami danego materiału. Stwierdzono, że metoda

ekstrakcji sekwencyjnej pozwala określić względny udział poszczególnych frakcji danego pierwiastka, w tym pozwala ocenić ich „ekoszkodliwość” [10].

Posługując się analizą sekwencyjną, można określić ilość danego pierwiastka, który może zostać włączony do łańcucha osad - gleba - roślina - człowiek [11].

Nowoczesnym podejściem, mogącym umożliwić ocenę wystąpienia rzeczywistych zagrożeń chemicznych odłożonych w czasie, jest właśnie zastosowanie w badaniach środowiskowych technik specjacyjnych w odniesieniu do osadów. Badanie form metali ciężkich pozwala także na określenie ich toksyczności i biologicznej przyswajalności [12].

Ekstrakcja sekwencyjna w osadach ściekowych - analiza danych literaturowych

Przeanalizowano wpływ sposobów ekstrakcji sekwencyjnej na rozdział i mobilność metali w osadach ściekowych. Do oceny wzięto pod uwagę publikacje dotyczące metody ekstrakcji sekwencyjnej w osadach ściekowych. Sanchez-Martin i współprac. [6], Nomeda i współprac. [11], Yangsheng i współprac. [14], a także Czechowska-Kosacka [13] badali formy metali ciężkich metodą ekstrakcji sekwencyjnej wg Tessiera. Zmodyfikowaną trzystopniową ekstrakcję sekwencyjną (zaproponowaną przez Commission of European Communities Bureau of Reference - BCR) zastosowali Zemberyova i współprac. [15] i Hullebusch i współprac. [16].

Z badań przedstawionych autorów wynika, iż miedź wykazywała znaczne powinowactwo do związków organicznych. Mobilność tych związków zależała od masy molekularnej. Związki powstające podczas rozkładu substancji organicznej mogą zwiększać jej labilność. W osadach ściekowych w środowisku silnie alkalicznym obserwowany był wzrost jonowymiennych form miedzi. Spowodowane było to powstawaniem ruchliwych form anionowych $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ i $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ [17, 18]. Cynk w czystym osadzie związany był głównie z frakcją 3 (tlenkami żelaza i manganu), która jest wrażliwa na zmiany potencjału redoks. Związanie tego metalu z tlenkami żelaza i manganu można powiązać ze znaczną ilością żelaza dodawanego w postaci PIX-u w celu wytrącenia trudno rozpuszczalnych fosforanów żelaza, na których może zachodzić sorpcja tego metalu [18]. Cynk w pozostałych frakcjach, w porównaniu do frakcji 3, występował w niewielkiej ilości. Kadm był bardziej związany z frakcjami 3 i 5 niż z frakcjami 1 i 2. W miarę wzrostu alkaliczności spada sorpcja tego metalu, prawdopodobnie powodowana wypieraniem go z kompleksu sorpcyjnego przez kationy metali alkalicznych Ca^{2+} i Mg^{2+} . Dodatek fosforu do osadów powodował przejście do frakcji powiązanych z węglanami i tlenkami, a także do frakcji organicznej [18]. Ołów w osadach ściekowych związany był głównie z frakcją 5 (pozostałą), stanowiącą około 70% całkowitej zawartości. Pierwiastek ten był również sorbowany przez tlenki żelaza i manganu w ok. 22%. Wytrącanie tego pierwiastka w postaci węglanów decyduje o jego unieruchomieniu przy $\text{pH} > 6,5$. Udział procentowy tego pierwiastka we frakcji jonowymiennej nie przekraczał 3,5%. W środowisku kwaśnym mobilne formy ołowiu występują głównie jako kationy Pb^{2+} i PbHCO_3^- oraz kompleksy organiczne. Chrom w osadach ściekowych związany był przede wszystkim z frakcjami 4 (53%) i 5 (24%), a więc z substancją organiczną i trudno rozpuszczalną oraz w ok. 20% z frakcją związaną Fe/Mn. W pozostałych frakcjach Cr stanowił niewielki udział. Głównymi czynnikami wpływającymi na formę oraz sorpcję chromu są potencjał redoks i odczyn. W miarę wzrostu kwasowości wzrasta sorpcja Cr^{3+} , a maleje Cr^{6+} . Nikiel w osadach ściekowych

szczególnie łatwo był wiązany przez tlenki Fe/Mn, substancję organiczną oraz pozostałość. Metal ten tworzył też mobilne związki organiczne. W osadach ściekowych pierwiastek ten tworzył kilkunastoprocentowy udział we frakcji jonowymiennej.

Porównując ekstrakcję sekwencyjną wg Tessiera z ekstrakcją zaproponowaną przez BCR, stwierdzono, iż zawartość oznaczanych pierwiastków, tj. kobaltu, cynku, niklu i miedzi, jest porównywalna. W procedurze zaproponowanej przez Tessiera nikiel gromadził się głównie we frakcji węglanowej i wymiennej, natomiast w procedurze BCR we frakcji utleniającej, związanej ze składnikami organicznymi i siarczkowymi. Procedura Tessiera pozwala na specjację bez frakcji podatnej na redukcję. W procedurze BCR podczas ekstrakcji oznaczane pierwiastki są utleniane, gdzie grupa związana ze składnikami organicznymi i siarczkowymi jest rozpuszczalna względem kolejności ekstrakowania. Stężenia metali dla obu procedur układały się w tej samej kolejności.

Podsumowanie i wnioski

1. Znajomość całkowitej zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych nie odzwierciedla w pełni zagrożenia, jakie mogą one stwarzać dla ekosystemu. Ich dostępność dla organizmów żywych jest uwarunkowana mobilnością, co jest związane z formą ich występowania.
2. Stosowane procedury ekstrakcji sekwencyjnej dotyczą grupowego wydzielenia metali i nie zawsze są selektywne w odniesieniu do poszczególnych metali ciężkich.
3. Ekstrakcja sekwencyjna pozwala określić względny udział poszczególnych frakcji danego pierwiastka, w tym pozwala ocenić ich „ekoszkodliwość”.
4. W celu oznaczenia połączeń, w jakich występują dane metale ciężkie, a co za tym idzie - ich biodostępność, należy korzystać ze zmodyfikowanej ekstrakcji sekwencyjnej.
5. Za najbardziej mobilne, a więc łatwo przechodzące do roztworu, uważa się metale występujące w połączeniach rozpuszczalnych w wodzie, oraz metale związane z węglanami (frakcje 1 i 2). Metale związane z tlenkami żelaza i manganu oraz materią organiczną są również dostępne, jednak ich uwalnianie zachodzi znacznie wolniej (frakcje 3 i 4). Za metale unieruchomione uważa się te które są zgromadzone w pozostałości rozpuszczalnej dopiero w stężonych kwasach. Metale tej frakcji są chemicznie stabilne i biologicznie nieaktywne.
6. Prowadzone badania nad oceną zawartości poszczególnych frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych wykazały, że te metale związane były w różnym stopniu z poszczególnymi frakcjami stałymi, występującymi w badanych osadach ściekowych.
7. Na bazie przedstawionych wyników badań i przeanalizowanych doświadczeń pierwiastki Cr oraz Pb były najbardziej mobilne we frakcji związanej z materią organiczną oraz pozostałej, natomiast Zn, Cd, Ni we frakcjach wymiennej, związanej z węglanami oraz z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu.
8. Analiza form chemicznych metali powstałych podczas ekstrakcji zależy od:
 - ilości uzyskanych frakcji;
 - zastosowanej metody;
 - rodzaju i stężenia reagentów;
 - warunków prowadzenia ekstrakcji.

9. Ekstrakcja sekwencyjna w analizie specjacyjnej odgrywa niezwykle ważną rolę w oszacowaniu rzeczywistego zagrożenia dla danego ekosystemu ze strony składowania osadów.
10. Najczęściej stosowaną metodą ekstrakcji sekwencyjnej jest model Tessiera, który wyróżnia pięć frakcji metali:
 - wymienną;
 - związaną z węglanami;
 - związaną z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu;
 - związaną z materią organiczną;
 - metale trwale związane z minerałami.
11. Uzyskane przez różnych autorów wyniki wskazują, że udział określonych form chemicznych pierwiastków zależy od zastosowanej procedury. We frakcjach wymiennej i łatwo rozpuszczalnej każdy z pierwiastków może zostać uwolniony w środowisku kwaśnym.
12. Dobór odpowiedniej metody ekstrakcji osadów ściekowych zależy od celu prowadzonej analizy specjacyjnej i analizowanych form chemicznych.

Literatura

- [1] Fuentes A., Llorens M., Saez J., Antonio S., Aguilar M I., Ortuno J. i Meseguer V.: *Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges*. Chemosphere, 2004, **54**, 1039-1047.
- [2] Nyamangara J.: *Use of sequential extraction to evaluate zinc and copper in a soil amended with sewage sludge and inorganic metal salts*. Agriculture, Ecosyst. Environ., 1998, **69**, 135-141.
- [3] Obrador A., Rico M.I., Mingot J.I. i Alvarez J.M.: *Metal mobility and potential bioavailability in organic matter-rich soil - sludge mixtures: effect of soil type and contact time*. Sci. Total Environ., 1997, **206**, 117-126.
- [4] Siepak J.: *Analiza specjacyjna metali w próbkach wód i osadów dennych*. UAM, Poznań 1998.
- [5] Kabata-Pendias A. i Pendias H.: *Trace elements in silos and plants*. CRC Press, Boca Raton 2001.
- [6] Sanchez-Martin M.J., Garcia-Delego M., Lorenzo L.F., Rodriguez Gruz M.S. i Arienzo M.: *Heavy metals in sewage sludge amended soils determined by sequential extractions as a function of incubation time of soils*. Geoderma, 2007, **142**, 262-273.
- [7] Bezak-Mazur E. i Dąbek L.: *Analiza metali ciężkich w osadach ściekowych z wykorzystaniem ekstrakcji sekwencyjnej*. IV Ogólnopolska Konferencja Naukowa Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska, Zesz. Nauk. Polit. Koszalińskiej 2003, Seria Inżynieria Środowiska Nr 21, 183-194.
- [8] Bojanowska I. i Świerk K.: *Analiza specjacyjna metali ciężkich zawartych w osadach przemysłowych*. Konferencja Naukowa - Polska Chemia w Unii Europejskiej, Gdańsk 2004.
- [9] Tessier A., Cambell P.G. i Bisson M.: *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*. Anal. Chem., 1979, **51**(7), 844-851.
- [10] Rosik-Dulewska C.: *Formy wybranych metali ciężkich w kompostach z odpadów komunalnych jako wskaźnik ich oddziaływania na środowisko*. Streszcz. Referatów „Komposty z odpadów komunalnych, ich produkcja, wykorzystania i wpływ na środowisko”. Wrocław 2003.
- [11] Nomedas S., Valdas P., Chen S. i Lin J.: *Variations of metal distribution in sewage sludge composting*. Waste Manage., 2008, **28**, 1637-1644.
- [12] Dmochowski D. i Prędecka A.: *Wpływ liniowej emisji ołowiu, cynku i niklu ze źródeł komunikacyjnych na zanieczyszczenie małych zbiorników wód powierzchniowych, usytuowanych na terenie aglomeracji warszawskiej*. Zakład Monitorowania Bezpieczeństwa, Katedra Analiz i Prognoz Bezpieczeństwa, SGSP 2008.
- [13] Czechowska-Kosacka A.: *Solidifikacja osadów ściekowych mineralnymi surowcami odpadowymi a formy specjacyjne metali*. II Kongres Inżynierii Środowiska – materiały. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, tom 1, vol. 32, 2005, 1071-1079.
- [14] Yangsheng L., Lantan M., Yaqiong L. i Liting Z.: *Evolution of heavy metal speciation during the aerobic composting process of sewage sludge*. Chemosphere, 2007, **67**, 1025-1032.

- [15] Zemberyova M., Jankovic R., Hagarova I. i Kuss H.M.: *Electrothermal atomic absorption spectrometric of vanadium in extracts of soil and sewage sludge certified reference materials after fractionation by means of the Communities Bureau of Reference modified sequential extraction procedure*. Spectrochim. Acta Part B, 2007, **62**, 509-513.
- [16] Hullebusch E., Sudarmo U., Zandvoort M. i Lens P.: *Comparison of three sequential extraction procedures to describe metal fractionation in anaerobic granular sludges*. Talanta, 2005, **65**(2), 549-558.
- [17] Kabata-Pendias A. i Pendias H.: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1999.
- [18] Kabata-Pendias A.: *Heavy metals in silos - issues in Central and Eastern Europe*, Heavy Metals in Environment. Hamburg 1996.

SEQUENTIAL EXTRACTION IN SEWAGE SLUDGE

Institute of Environmental Engineering, Czestochowa University of Technology

Abstract: Usage of sewage sludge for agricultural and non-agricultural purposes is limited because of contents of heavy metal particles and sanitary contamination. Heavy metals in soil undergo processes that could cause changes of concentrations and chemical forms, and therefore their overall contents is not always the right indicator of their bioassimilation. Knowledge of immobilization mechanisms related to chemical forms of elements helps to reduce environmental risk. In present paper, sequential extraction methods were presented. These methods allow to determine relative share of each fraction of a certain element, and assess their harmfulness to environment. Sequential analysis can be used to determine concentration of a certain element, which could join to the chain: "sludge - soil - plant - human". Known methods of sequential extraction have been discussed, types of extractors and description of process parameters have been presented, extraction methods have been valuated. Influence of used extraction method on separation and mobility of metals in sewage sludge has been analyzed. Chemical sequential extraction has been presented as the method for quantitative and qualitative estimation of heavy metals contents in each fraction. In addition, several comparisons and test results have been presented, in order to confirm effectiveness of sequential extraction as the right method to indicate real chemical hazards. It was observed, that metals in easily water-soluble forms, exchangeable metals or bound with carbonates (fraction 1 and 2) are most mobile forms, means easily migrating into the solution. Metals bound with iron oxides, manganese oxides and also bound with organic matter are also easily available, but they are released much slower (fraction 3 and 4). Metals in remaining part, soluble in concentrated acids, are considered as immobile form. Metals in this fraction are chemically stable and biologically inactive. It was indicated, that analysis of chemical forms of metals created during extraction depended on number of fractions, type and concentration of reagents and extraction process parameters. On the basis of results given by various authors, it was concluded that share of certain chemical forms of elements depends on the procedure used for the analysis. Choosing the method of extraction of metals from sewage sludge should depend on the purpose of spacing analysis and types of chemical forms that have to be analyzed. Additionally it was stated, that methods proposed by Tessier and BCR (Commission of European Communities Bureau of Reference) are repeatable and reproducible enough, to be used for fractionation of metals from sewage sludge.

Keywords: sequential extraction, sewage sludge, heavy metals, heavy metals mobility

January B. BIEN¹ i Katarzyna WYSTALSKA¹

WPLYW POZOSTAŁOŚCI PO PROCESACH SPALANIA NA WITRYFIKACJĘ ŻUŻLI WYTWORZONYCH PODCZAS UNIESZKODLIWIANIA ODPADÓW MEDYCZNYCH

INFLUENCE OF SLAG AND ASH AFTER MUNICIPAL WASTES COMBUSTION PROCESS ON VITRIFICATION PROCESS OF SLAG MADE DURING MEDICAL WASTES PYROLYSIS

Abstrakt: Przedstawiono wyniki badań dotyczących witrifikacji żużli powstałych po termicznym unieszkodliwianiu odpadów medycznych. W wyniku przekształcania substratu uzyskano produkty o matowej, miejscami chropowatej powierzchni. Dopiero w efekcie przekształcania mieszanek substratu oraz żużla pozostałego po spalaniu odpadów komunalnych w większości uzyskano produkty charakteryzujące się szklistą powierzchnią oraz przełamem. Jakość witrifikatów była zróżnicowana w zależności od udziału poszczególnych składników mieszanki. Najlepszej jakości produkty uzyskano z mieszanki zawierającej 30% żużla po pirolizie i 70% żużla po spalaniu. W procesie modyfikacji mieszanek żużla po pirolizie i popiołu po spalaniu odpadów komunalnych substraty uległy całkowitemu przereagowaniu w produkty mające cechy witrifikatów. Były one, szkliste na powierzchni oraz w przełame. Najlepszej jakości witrifikaty uzyskano, przekształcając mieszankę zawierającą 50% żużla po pirolizie i 50% popiołu po spalaniu. Dla wybranych produktów oznaczono gęstość oraz twardość w skali Mohsa. Twardość uzyskanych witrifikatów mieściła się w zakresie 6,0÷6,5 (w kilku przypadkach obniżała się do 5). Gęstość otrzymanych witrifikatów mieściła się w przedziale 2,63÷2,92 g/cm³.

Słowa kluczowe: odpady medyczne, piroliza, popiół, żużel, odpady komunalne, spalanie, witrifikacja

Wykorzystanie procesów termicznych do unieszkodliwiania odpadów staje się obecnie coraz bardziej pożądanym i rozważanym rozwiązaniem w gospodarce odpadami. Termiczne unieszkodliwianie odpadów powiązane jest z wytworzeniem stałych pozostałości poprocesowych - żużli i popiołów. Pozostałości te mogą zawierać duże ilości substancji toksycznych, pochodzących z odpadów wejściowych lub wytworzonych w trakcie realizacji procesu unieszkodliwiania. Jeśli wzrośnie ilość odpadów przekształcanych metodami termicznymi, wzrośnie również ilość wytworzonych żużli i popiołów, wymagających dalszego zagospodarowania. Jedną z metod przekształcania odpadów po procesach termicznych może być witrifikacja umożliwiająca uzyskanie z odpadów produktów o właściwościach szklopodobnych. W zależności od specyfiki odpadów oraz rodzaju procesu wykorzystanego do ich unieszkodliwiania pozostałości poprocesowe mają odmienne właściwości i są bardziej lub mniej podatne na witrifikację.

Substraty badań

Do badań wykorzystano żużel uzyskany w procesie unieszkodliwiania odpadów medycznych wg technologii Purotherm Pyrolise. Substrat ten z uwagi na specyfikę procesu pirolizy charakteryzuje się dużą zawartością węgla całkowitego, co utrudnia proces witrifikacji realizowany bez udziału tlenu [1]. Wysokotemperaturowe przekształcanie substratu z wprowadzaniem tlenu w strefę reakcji może skutkować wytworzeniem

¹ Instytut Inżynierii Środowiska, Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60A, 42-200 Częstochowa, tel. 34 372 13 04, email: iis@is.pcz.czyst.pl

toksycznych składników gazowych (dioksyn i furanów) [2]. Dlatego podjęto cykl badań polegających na próbach witrifikacji żużla bez wprowadzania tlenu w strefę reakcji, stosując materiały dodatkowe, których zadaniem jest ułatwienie procesu zeszkliwienia.

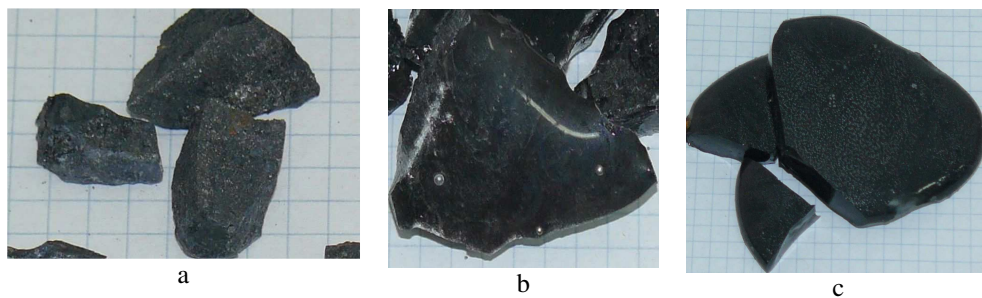
Substrat przeznaczony do badań (żużel uzyskany w procesie unieszkodliwiania odpadów medycznych) miał budowę bardzo heterogenną. Podczas analizy składu tlenkowego jako dominujące składniki oznaczono: CaO - 27,13% i SiO₂ - 13,7%. Oznaczono stratę prażenia na poziomie 38%. Jako dodatki wspomagające proces zeszkliwienia wykorzystano żużel i popiół, pochodzące ze spalania odpadów komunalnych w piecu rusztowym. Materiały te charakteryzowały się znaczną zawartością ditlenku krzemu: 48,64% (żużel) oraz 40,89% (popiół).

Metodyka badań

Próby zeszkliwienia prowadzono, wykorzystując samodzielny substrat oraz mieszanki substratu i dodatków wspomagających, zawierające różne udziały masowe poszczególnych składników. Witrifikację prowadzono w piecu plazmowym przystosowanym do umieszczania na dolnej elektrodzie (anodzie) tygli grafitowych z materiałem wsadowym.

Wyniki badań

Efektom przekształcania substratu było uzyskanie produktów charakteryzujących się matową, miejscami chropowatą powierzchnią zarówno na powierzchni, jak i w przełamie (rys. 1a). Produkty uzyskane z mieszanek żużla wytworzonego w procesie pirolizy odpadów medycznych oraz żużla pozostałego po spalaniu odpadów komunalnych w większości charakteryzowały się szklistą powierzchnią oraz przełamem (rys. 1b).



Rys. 1. Produkt uzyskany podczas przekształcania żużla po pirolizie odpadów medycznych (a), produkt uzyskany z mieszanki żużla po pirolizie (30%) i żużla po spalaniu (70%) (b), produkt uzyskany z mieszanki żużla po pirolizie (50%) i popiołu po spalaniu (50%) (c)

Fig. 1. The product obtained after the transformation of slag generated during pyrolysis of medical waste (a), the product obtained from the mixture: slag after pyrolysis (30%) and slag after incineration (70%) (b), the product obtained from the mixture: slag after pyrolysis (50%) and ash after incineration (50%) (c)

Niektóre jednak miały niejednorodną strukturę i chropowatą powierzchnię. Jakość witrifikatów była zróżnicowana w zależności od udziału poszczególnych składników mieszanki. Najlepszej jakości produkty uzyskano z mieszanki zawierającej 30% żużla po pirolizie i 70% żużla po spalaniu. W procesie modyfikacji mieszanek żużla po pirolizie i popiołu po spalaniu substraty uległy całkowitemu przereagowaniu w produkty mające

cechy witrifikatów. Były szkliste na powierzchni oraz w przełamie, posiadały jednorodną strukturę (rys. 1c). Najlepszej jakości witryfikaty uzyskano, przekształcając mieszanke zawierającą 50% żużla po pirolizie i 50% popiołu po spalaniu.

Witryfikaty ocenione wizualnie jako najlepsze poddano analizie pod względem twardości oraz gęstości. Produkty uzyskane z mieszanek żużla wytworzonego w procesie pirolizy odpadów medycznych oraz żużla pozostałego po spalaniu odpadów komunalnych charakteryzowały się gęstością $2,63 \text{ g/cm}^3$, natomiast produkty uzyskane z mieszanek żużla po pirolizie i popiołu po spalaniu miały gęstość $2,92 \text{ g/cm}^3$. Twardość ww. produktów mieściła się w zakresie $6,0 \div 6,5$ w skali Mohsa. W przypadku kilku produktów uzyskanych z mieszanek żużla wytworzonego w procesie pirolizy odpadów medycznych oraz żużla pozostałego po spalaniu odpadów komunalnych twardość obniżała się do 5 jedn. w skali Mohsa. Przeprowadzona analiza rentgenowska wybranych witrifikatów potwierdziła uzyskanie produktów o budowie amorficznej - charakterystycznej dla szkielek. Wykorzystując elektronowy mikroskop skaningowy, uzyskano odwzorowanie morfologii oraz punktową analizę chemiczną próbek pobranych z witrifikatów. Głównymi składnikami szkliska witrifikatów są: Si, Al, O i Ca. W „matrycy” zaobserwowano niewielkie wtrącenia S, Fe, C, NaCl i KCl.

Podsumowanie i wnioski

Uzyskanie dobrej jakości witrifikatów z żużli wytworzonych w procesie termicznego, pirolitycznego przekształcania odpadów medycznych jest możliwe podczas witryfikacji mieszanek żużli po pirolizie i stałych pozostałości po procesie spalania odpadów komunalnych, przy czym:

- w przypadku przekształcania mieszanek żużla po pirolizie odpadów medycznych oraz żużla uzyskanego ze spalania odpadów komunalnych jakość uzyskiwanych witrifikatów polepsza się wraz ze wzrostem udziału żużla z procesu spalania w mieszance, zaś najlepsze efekty osiągnięto dla mieszanki zawierającej odpowiednio 30 i 70% wymienionych składników; widoczne w odzwierciedleniu morfologii powierzchni pozostałości po pęcherzykach gazu wskazują prawdopodobnie na zbyt krótki czas witryfikacji;
- w przypadku przekształcania mieszanek żużla po pirolizie odpadów medycznych oraz popiołu z procesu spalania odpadów komunalnych najlepsze efekty uzyskano, przekształcając mieszanki zawierające odpowiednio po 50% każdego ze składników, zmniejszenie lub zwiększenie udziału poszczególnych składników pogarsza jakość uzyskiwanych produktów;
- twardość uzyskanych witrifikatów jest porównywalna do twardości szkielek; w przypadku kilku witrifikatów uzyskanych podczas przekształcania mieszanek typu I oznaczono znacznie mniejszą twardość (5 jedn. w skali Mohsa) niż w przypadku witrifikatów uzyskanych z mieszanek typu II;
- gęstość witrifikatów otrzymanych z obydwu typów mieszanek wynosiła powyżej $2,6 \text{ g/cm}^3$, osiągając wartość $2,924 \text{ g/cm}^3$ - charakterystyczną dla szkła kwarcowego - w przypadku witrifikatu uzyskanego z mieszanki żużla po pirolizie i popiołu po spalaniu;

- w przypadku przekształcania mieszanek żużla po pirolizie odpadów medycznych oraz żużla uzyskanego ze spalania odpadów komunalnych istnieje prawdopodobnie możliwość odzysku składników metalicznych;
- dodatek popiołu po spalaniu odpadów umożliwia uzyskanie lepszych efektów witrafikacji żużla po pirolizie odpadów medycznych niż dodatek żużla po spalaniu,
- najlepszej jakości witrafikaty (biorąc pod uwagę gęstość, twardość, morfologię powierzchni) uzyskano w wyniku przekształcania mieszanki żużla po pirolizie i popiołu po spalaniu w proporcjach masowych 50% do 50%.

Podziękowanie

„Sprzęt, który posłużył do badań zakupiono w ramach projektu: Wyposażenie Centralnego Laboratorium Środowiskowego nr WKP_1/1.4.3/2/2005/61/180/365/2006/U, Sektorowy Program Operacyjny Wzrost konkurencyjności przedsiębiorstw, lata 2004-2006, Priorytet 1 Rozwój przedsiębiorczości i wzrost innowacyjności poprzez wzmocnienie instytucji otoczenia biznesu. Działanie 1.4. Wzmocnienie współpracy między sferą badawczo-rozwojową a gospodarką”.

Badania sfinansowano z BW 401/204/08/KB.

Literatura

- [1] Bień J., Białczak W. i Wystalska K.: *Solid waste vitrification using a direct current plasma arc*. Environmental Engineering, Pawłowski, Dudzińska & Pawłowski. Proc. The Second National Congress of Environ. Eng., Lublin, Poland, 4-8 September 2005. Taylor & Francis Group, London 2005, 307-310.
- [2] Wystalska K. i Bień J.: *Stale i gazowe produkty uzyskane w procesie plazmowego przekształcania odpadów*. Ochr. Środ. Zasob. Natural., 2007, (33), 87-92.

THE INFLUENCE OF SLAG AND ASH AFTER MUNICIPAL WASTES COMBUSTION PROCESS ON VITRIFICATION PROCESS OF SLAG MADE DURING MEDICAL WASTES PYROLYSIS

Institute of Environmental Technology, Faculty of Environmental Protection and Engineering
Czestochowa University of Technology

Abstract: The paper presents the results of the investigations on vitrification of slag generated during thermal utilization of medical waste. The transformation of the substrate resulted in a product of a dull and coarse surface. Only in case of the transformation of the substrate and slag remaining after the incineration of municipal waste most products showed glassy surface and the fracture. The quality of vitrified products was diverse and affected by the ratio of particular components of the mixture. The best quality products were obtained from the mixture of 30% of slag after pyrolysis and 70% of slag after incineration. In the process of modification of the mixtures containing the slag after the pyrolysis and the ash after incineration of municipal waste, the substrates underwent the complete transformation into the products with properties typical for vitrified products. They were glassy on the surface and in the fracture. The vitrified products of the best quality were obtained from the transformation of the mixture containing 50% of slag after pyrolysis and 50% of ash after incineration. The density and hardness in the Mohs scale were determined for the selected products. The hardness of the obtained vitrified products was in the range of 6.0÷6.5 (in some cases it decreased to 5). The density of the vitrified products ranged from 2.63 g/cm³ to 2.92 g/cm³.

Keywords: medical wastes, pyrolysis, ash, slag, municipal wastes, combustion process, vitrification

Grzegorz BOCZKAJ¹ i Marian KAMIŃSKI¹

BADANIA EMISJI LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH PODCZAS NALEWU ASFALTU DO AUTOCYSTERN ORAZ BUDOWY DRÓG ASFALTOWYCH

EMISSION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS FROM ROAD BITUMEN DURING TANK FILLING AND ROAD PAVING

Abstrakt: Ostatnio ma miejsce dyskusja poświęcona emisji lotnych związków organicznych towarzyszącej „niehermetycznemu” nalewowi asfaltów oraz budowie dróg asfaltowych. Asfalt naftowy wytwarzany jest poprzez utlenianie pozostałości z destylacji próżniowej. Zarówno na etapie destylacji próżniowej ropy naftowej, jak również w reaktorach utleniania asfaltu może dochodzić do przegrzewania wsadu na elementach grzejnych instalacji, a w wyniku zachodzi kraking termiczny i powstają związki o charakterze nienasyconym (głównie olefin i związków aromatycznych). Dalsze reakcje, głównie utleniania, prowadzą do powstawania szerokiego spektrum lotnych związków organicznych, często złownonych, a niekiedy toksycznych. Znaczna część powstałych związków jest odprowadzana z reaktora w gazach odlotowych, oczyszczanych w skruberach, a następnie spalanych. Część lotnych związków pozostaje jednak rozpuszczona w asfalcie i może być uwalniana podczas nalewu asfaltu do autocystern lub w trakcie budowy dróg, gdzie asfalt jest podgrzewany i stosowany jako lepiszcze. W pracy przedstawiono wyniki badań porównawczych emisji lotnych związków organicznych, w tym m.in. lotnych związków siarki, w warunkach rzeczywistych podczas nalewu asfaltu do autocystern oraz z wykorzystaniem techniki analizy fazy nadpowierzchniowej. Badania prowadzono z wykorzystaniem desorpcji termicznej oraz chromatografii gazowej (GC) z *detektorami płomieniowo-jonizacyjnym* (FID) oraz pulsacyjnym detektorem *płomieniowo-fotometrycznym* (PFPD). Zbadano korelację wyników ilościowych i jakościowych uzyskanych w obu warunkach prowadzenia analiz. Wykazano możliwość stosunkowo dokładnego oszacowania emisji podczas nalewu asfaltu za pomocą techniki analizy fazy nadpowierzchniowej próbek asfaltów. Otrzymane rezultaty porównano z wynikami badań emisji lotnych związków organicznych (LZO-VOC) podczas budowy dróg. Otrzymane wyniki mogą być podstawą do oceny przez toksykologów i ekotoksykologów stopnia toksyczności powietrza podczas niehermetycznego nalewu asfaltu, a także podczas budowy dróg asfaltowych.

Słowa kluczowe: asfalt, lotne związki organiczne, złowność, chromatografia gazowa, analiza fazy nadpowierzchniowej, termiczna desorpcja

Wiele zakładów przemysłu rafineryjno-petrochemicznego i chemicznego emituje do atmosfery znaczącą ilość związków chemicznych [1-3]. W większości przypadków w emitowanym strumieniu występują związki chemiczne o charakterze złownym i ekotoksycznym. W przypadku asfaltów pochodzenia naftowego emisja związków do atmosfery może występować zarówno na etapie wytwarzania oraz ekspedycji produktów, jak również podczas dalszego wykorzystania produktu, jakim jest asfalt, do wytwarzania bitumicznych nawierzchni drogowych [4-7] czy uszczelniania dachów [8, 9].

Najpowszechniejszą metodą wytwarzania asfaltów jest utlenianie gorącym powietrzem pozostałości próżniowej z destylacji ropy naftowej, czasem blending z tzw. asfalem propanowym lub pentanowym, a niekiedy również z ekstraktami deasfaltyzatu. Do reaktora (na ogół w górnej części, na wysokości lustra asfaltu) wprowadza się wsad w temperaturze 170÷180°C. W przeciwnym (lub z zastosowaniem systemu turbin) wdmuchuje się powietrze. Dołem reaktora odbiera się gotowy asfalt. Gazy odlotowe

¹ Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, tel. 58 347 17 29, fax 58 347 26 94, email: grzegorz.boczka@gmail.com, mknkj@chem.pg.gda.pl

powstające w trakcie procesu są oczyszczane w skruberze i kierowane do pieca dopalającego [35].

Zarówno na etapie destylacji próżniowej ropy naftowej, jak również w reaktorze utleniania pozostałości próżniowej w wytwórni asfaltów ma miejsce w różnym stopniu krawing termiczny. Przyczyną jest przegrzewanie surowca na powierzchni elementów grzejnych. Pierwotnie powstają węglowodory nienasycone (olefiny). Dalsze przemiany, którym ulegają olefiny, to kondensacja, addycja do wiązania podwójnego, utlenianie. To skutkuje powstawaniem całej gamy związków organicznych, przede wszystkim ketonów i aldehydów, a także związków siarkoorganicznych, WWA (PAHs) i innych. Aldehydy, w większości, szybko ulegają utlenieniu do kwasów karboksylowych. Znaczna część powstałych w ten sposób lotnych związków chemicznych jest usuwana w wyniku „mycia” gazów odlotowych w skruberze. Jednak niewielka ich ilość pozostaje rozpuszczona w asfalcie.

Na świecie od wielu lat prowadzone są badania nad szkodliwością emisji oparów asfaltu [10-15], szczególnie w odniesieniu do osób pracujących bezpośrednio w zasięgu emitowanych oparów. Główną uwagę zwraca się na wpływ wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych (WWA), występujących w asfalcie, a które są powszechnie uznawane za związki kancerogenne [16, 17]. Problem występowania w oparach niskolotnych związków, o większych masach molekularnych, tj. WWA, dotyczy głównie pracowników narażonych na bezpośredni kontakt oparów ze skórą i drogami oddechowymi. Badania przeprowadzane na zwierzętach oraz z wykorzystaniem biotestów wskazują na zauważalny, choć niewielki, negatywny wpływ oparów asfaltowych [11, 14]. Badania prowadzone na pracownikach wykonujących roboty w obszarze bezpośredniego narażenia na kontakt z oparami asfaltu nie dają jednoznacznych wyników. Zwraca się uwagę na wiele czynników wpływających na końcowe wyniki badań, co uniemożliwia jednoznaczną ocenę wpływu oparów na zdrowie człowieka [10, 12, 13, 15]. Może to wynikać zarówno ze złożoności oddziaływań, jakim w życiu codziennym poddawany jest organizm ludzki, i szkodliwego trybu życia (jak np. palenie papierosów czy spożywanie smażonej lub grillowanej żywności), jak również z zastosowanego podejścia metodologicznego podczas analizy składu emitowanych oparów czy niewystarczająco czułych metod analitycznych.

Większy zasięg oddziaływania na środowisko (ze względu na dyspersję zanieczyszczeń) i bezpośrednio odczuwalny wpływ na stan aerosanitarny mogą mieć natomiast lotne związki organiczne (LZO) występujące w oparach gorącego asfaltu. Dotychczas w Polsce nie powstały solidne ramy formalnoprawne regulujące kwestię kontroli uciążliwości zapachowej zakładów przemysłowych [1], a tym bardziej kwestię realizacji inwestycji drogowych czy budowlanych, w których wykorzystuje się produkty pochodzenia bitumicznego. W większości przypadków *ocena oddziaływania na środowisko* (OOS) inwestycji drogowych zawarta w raportach OOS ogranicza się, przy ocenie oddziaływań w trakcie realizacji inwestycji, do stwierdzenia o chwilowym i krótkotrwałym charakterze emisji. Obecnie substancje odorowe najczęściej bada się z wykorzystaniem chromatografii gazowej oraz olfaktometrii, które w przypadku monitorowania emisji substancji odorowych podczas procesów technologicznych są stosowane odpowiednio w 81 i 69% przypadków [18]. Olfaktometria jako jedyna metoda wykorzystująca ludzki węch pozwala na obiektywną ocenę odorowości, stąd w wielu badaniach jest jedynie stosowaną metodą lub stanowi metodę odniesienia [18-27] dla wyników uzyskiwanych

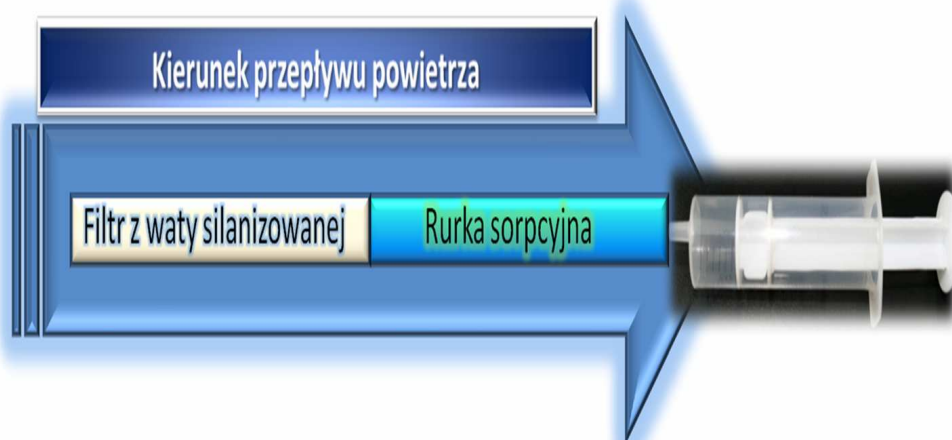
metodami instrumentalnymi, tj. chromatografii gazowej czy nosa elektronicznego, którymi próbuje się zastąpić olfaktometrię. Rozwój analityki w zakresie wykorzystania e-nosa jest na tyle zaawansowany, że w niektórych badaniach stanowił on jedyne narzędzie służące do identyfikacji i oznaczania odorantów [28-30]. W przypadku analityki oparów asfaltu dotychczasowe badania były ukierunkowane głównie na określenie składu mgły asfaltowej [31-33]. Tylko w nielicznych pracach znajduje się bardziej szczegółowe analizy składu oparów asfaltu w zakresie lotnych związków organicznych [34].

W pracy porównano wyniki analiz jakościowych i ilościowych LZO w oparach asfaltu podczas nie w pełni hermetycznego nalewu asfaltu do autocystern oraz z wykorzystaniem techniki analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej. Zbadano możliwość korelacji, a w konsekwencji przewidywania poziomu emisji dla badanego typu asfaltu.

Metodyka

Badania emisji LZO w oparach asfaltu w warunkach rzeczywistych - podczas nalewu asfaltu do autocystern

Próbki powietrza pobierano z zastosowaniem rurek sorpcyjnych wypełnionych sorbentem TENAX[®] TA. Powietrze było zasysane do rurki przez strzykawkę polietylenową. Każda rurka sorpcyjna była poprzedzona rurką ochronną wypełnioną watą silanizowaną. Schemat pobierania próbek powietrza przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat pobierania próbek powietrza

Fig. 1. Scheme of air samples collection

W celu określenia rzeczywistego poziomu emisji podczas nalewu asfaltu do cystern próbki powietrza pobrano na nawierzchni nalewaka, zawietrznej oraz w miejscu nalewu (w odległości ok. 2,5 m od króćca głowicy nalewczwej, na wysokości ok. 1,70 m względem podłoża). Analizy na zawartość LZO, w tym *lotnych związków siarki (LZS)*, wykonano

z zastosowaniem systemu do *desorpcji termicznej* (TD) sprzężonego z chromatografem gazowym.

Badania emisji LZO z wykorzystaniem analizy fazy nadpowierzchniowej (Static HeadSpace SHS) i chromatografii gazowej

Próbkę asfaltu (identycznego z analizowanym w warunkach rzeczywistych) o masie 2,5 g umieszczono w fiolce o objętości 15 cm³ i zamknięto szczelnie membraną silikonowo-teflonową oraz zakapslowano. Próbki były termostатовane odpowiednio w temperaturze 70, 100 oraz 150°C przez 1,5 godziny. Próbka pobrana z fazy nadpowierzchniowej o objętości 0,5 cm³ była dozowana przy użyciu strzykawki gazoszczelnej. Tryb dozowania - Split 5:1. Temperatura dozownika 280°C.

Warunki analizy

Oznaczenie sumarycznej zawartości lotnych związków organicznych (LZO) - chromatografia gazowa z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID), rozdzielanie na kolumnie kapilarnej o wym. 60 m x 0,32 mm x 1,0 μm (DB1).

Identyfikacja i analiza ilościowa lotnych związków siarki (LZS) - chromatografia gazowa z pulsacyjnym detektorem płomieniowo-fotometrycznym (GC-PFPD), rozdzielanie na kolumnie kapilarnej o wym. 60 m x 0,32 mm x 1,0 μm (HP1).

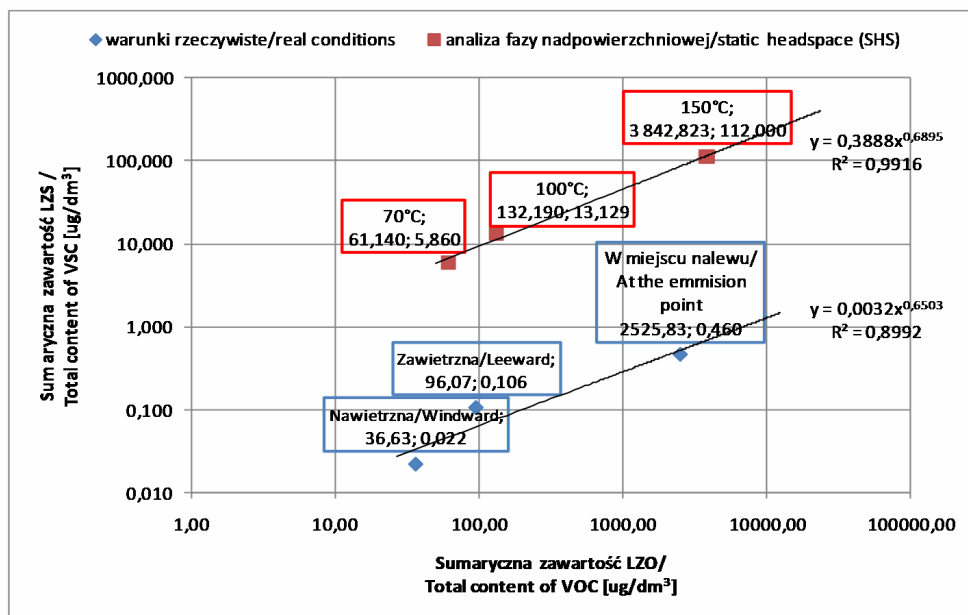
Analiza ilościowa

Sumaryczną zawartość LZO oznaczono w przeliczeniu na metan z zastosowaniem 3-punktowej krzywej kalibracyjnej. Zawartość poszczególnych zidentyfikowanych LZS oznaczono, stosując kalibrację wykonaną indywidualnie dla każdego związku. Dla niezidentyfikowanych związków przyjęto średni współczynnik odpowiedzi detektora PFPD (detektor charakteryzuje się bliską równopolewej odpowiedzią na siarkę).

Wyniki i ich omówienie

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki badań w warunkach rzeczywistych (wartości średnie dla trzech cykli analiz realizowanych w okresie kwiecień-październik) - podczas nalewu asfaltu do autocystern oraz z wykorzystaniem techniki analizy fazy nadpowierzchniowej. Wyniki wskazują na możliwość oszacowania poziomu emisji w miejscu nalewu z zastosowaniem analizy fazy nadpowierzchniowej (SHS) próbki asfaltu dla temperatury termostатовania ok. 130°C.

W obu przypadkach (pomiaru rzeczywiste oraz SHS) wartości sumarycznej zawartości LZO dobrze korelowały z wartościami sumarycznej zawartości LZS. Tym niemniej w warunkach rzeczywistych „poziom stężenia” LZS okazał się być znacznie niższy - od 0,02÷0,11% sumarycznej zawartości LZO w porównaniu z SHS - od 2,91 (dla 150°C) do 9,58÷9,93% (odpowiednio w 70 i 100°C) LZO. Powyższe różnice mogą wynikać zarówno ze znacznych różnic współczynników dyfuzji LZS względem innych grup związków emitowanych w oparach asfaltu - co wpływa zarówno na dynamikę emisji z asfaltu, jak również szybkość dyfundowania w powietrzu w rzeczywistych warunkach pomiarów. W przypadku zastosowania SHS osiągnięta jest równowaga termodynamiczna asfalt - faza nadpowierzchniowa.



Rys. 2. Korelacja wyników dla warunków rzeczywistych oraz z zastosowaniem analizy fazy nadpowierzchniowej
 Fig. 2. Correlation of results for real time conditions and static headspace

W warunkach rzeczywistych proces emisji ma charakter dynamiczny - opadający na dno cysterny asfalt rozpryskuje się, następuje wzmożona emisja oparów zawierających substancje lotne, ale przede wszystkim mikrokrople asfaltu. Dodatkowo, w przypadku występowania w cysternie przed nalewem niewielkich ilości wody w momencie kontaktu z gorącym asfaltem następuje jej gwałtowne odparowanie i swoista destylacja lotnych związków z parą wodną, co z jednej strony intensyfikuje emisję LZO, ale także może zmieniać stosunek stężeń poszczególnych grup emitowanych związków. Stąd, w celu lepszego określenia rozkładu stężeń za konieczne uważa się zastosowanie również bardziej zaawansowanych technik, tj. dynamicznej analizy fazy nadpowierzchniowej (*purge&trap*).

Przedstawione wyniki wskazują również, że znaczna część lotnych związków, pomimo stosunkowo intensywnej emisji podczas nalewu, może pozostawać rozpuszczona w asfalcie. Stąd do kolejnej emisji LZO do atmosfery może dochodzić podczas budowy dróg o nawierzchni bitumicznej, gdzie ma miejsce ponowne podgrzanie asfaltu (zakłada się maksymalnie do 150°C), w celu obniżenia lepkości i połączenia z kruszywem, z którego układa się górne warstwy nawierzchni. Na tym etapie, oprócz oczywistej możliwości emisji LZO, również może zachodzić częściowy kraking termiczny podgrzewanej masy bitumicznej - tak jak ma to miejsce podczas wytwarzania asfaltów, przy czym na tym etapie utlenianie powstałych związków o charakterze nienasyconym będzie zachodziło w znacznie mniejszym stopniu. Problem emisji LZO podczas budowy dróg jest dostrzegany przez światowych producentów asfaltu, którzy w celu zminimalizowania emisji LZO stosują specjalne dodatki, których zadaniem jest wiązanie lotnych związków w asfalcie.

Badania emisji LZO podczas budowy dróg o nawierzchni bitumicznej będą przedmiotem przyszłych badań autorów niniejszej pracy i kolejnych publikacji w tym zakresie.

Podziękowania

Autorzy pragną podziękować Grupie LOTOS S.A. za pomoc w realizacji niniejszej pracy.

Praca współfinansowana przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego. Projekt systemowy województwa pomorskiego pn. „InnoDoktorant - stypendia dla doktorantów, II edycja”.

Literatura

- [1] Kośmider J., Mazur-Chrzanowska B. i Wyszyński B.: *Odory*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2002.
- [2] Kolb C., Herndon S., Barrymcmanus J., Shorter J., Zahniser M., Nelson D., Jayne J., Canagaratna M. i Worsnop D.: *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**(21), 5694-5703.
- [3] Villberg K. i Vejjanen A.: *Anal. Chem.*, 2001, **73**(5), 971-977.
- [4] Chauhan S.K., Sharma S., Shukla A. i Gangopadhyay S.: *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2010, **17**(9), 1493-1501.
- [5] Wang J., Lewis D.M., Castranova V., Frazer D.G., Goldsmith T., Tomblyn S., Simpson J., Stone S., Afshari A. i Siegel P.D.: *Anal. Chem.*, 2001, **73**(15), 3691-3700.
- [6] Mickelsen R.L., Shulman S.A., Kriech A.J., Osborn L.V. i Redman A.P.: *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**(18), 5661-5667.
- [7] Jullien A., Moneron P., Quaranta G. i Gaillard D.: *Resour., Conservat. Recycl.*, 2006, **47**(4), 356-374.
- [8] Franzenand M. i Trumbore D.: *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**(12), 2582-2586.
- [9] Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A. i Cass G.: *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**(10), 2726-2730.
- [10] Binet S., Pfohl-Leszkowicz A., Brandt H., Lafontaine M. i Castegnaro M.: *Sci. Total Environ.*, 2002, **300**(1-3), 37-49.
- [11] Reinke G., Swanson M., Paustenbach D. i Beach J.: *Mutation Res.*, 2000, **469**(1), 41-50.
- [12] Burgaz S., Erdem O., Karahalil B. i Karakaya A.E.: *Mutation Res.*, 1998, **419**(1-3), 123-130.
- [13] Karakaya A., Yucesoy B., Turhan A., Erdem O., Burgaz S. i Karakaya A.E.: *Toxicology*, 1999, **135**(1), 43-47.
- [14] Heikkilä P.R., Vaananen V., Hameila M. i Linnainmaa K.: *Toxicol. in Vitro*, 2003, **17**(4), 403-412.
- [15] de Vocht F., Burstyn I., Ferro G., Olsson A., Hashibe M., Kromhout H. i Boffetta P.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 2009, **82**(6), 723-733.
- [16] Blomberg J., de Groot P.C., Brandt H.C.A., van der Does J.J.B. i Schoenmakers P.J.: *J. Chromatogr. A*, 1999, **849**(2), 483-494.
- [17] Pośniak M.: *Polish J. Environ. Stud.*, 2005, **14**(6), 809-815.
- [18] Munoz R., Sivret E.C., Parcsi G., Lebrero R., Wang X., Suffet I.H. i Stuetz R. M.: *Water Res.*, 2010, **44**(18), 5129-5149.
- [19] Bitter F., Muller B. i Muller D.: *Build. Environ.*, 2010, **45**(1), 197-204.
- [20] Capelli L., Sironi S., Del Rosso R., Centola P. i Grande M.: *Atmos. Environ.*, 2008, **42**(30), 7050-7058.
- [21] Sironi S., Capelli L., Centola P., Del Rosso R. i Pierucci S.: *Atmos. Environ.*, 2010, **44**(3), 354-360.
- [22] Orzi V., Cadena E., D'Imporzano G., Artola A., Davoli E., Crivelli M. i Adani F.: *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**(19), 7330-7337.
- [23] Laska M. i Hudson R.: *Chem. Sens.*, 1991, **16**(6), 651-662.
- [24] Kośmider J.: *Sensoryczne metody oceny zapachowej jakości powietrza i skutecznej dezodoryzacji*. Wyd. Polit. Szczecińskiej, Szczecin 1991.
- [25] Sówka I., Nych A., Zwoździak J. i Szklarczyk M.: *Zastosowanie badań ankietowych do oceny zapachowej jakości powietrza*. IIOŚ, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2007.
- [26] Hobbs P.J., Misselbrook T.H. i Pain B.F.: *J. Agr. Eng. Res.*, 1995, **60**(2), 137-144.
- [27] d'Acampora Zellner B., Casilli A., Dugo P., Dugo G. i Mondello L.: *J. Chromatogr. A*, 2007, **1141**(2), 279-286.
- [28] Röck F., Barsan N. i Weimar U.: *Chem. Rev.*, 2008, **108**(2), 705-725.
- [29] Feilberg A., Liu D., Adamsen A.P.S., Hansen M.J. i Jonassen K.E.N.: *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**(15), 5894-5900.

- [30] Haas T., Lammers P.S., Diekmann B., Horner G. i Boeker P.: *Sens. Actuat. B*, 2008, **132**(2), 545-550.
- [31] Gasthauer E., Maze M., Marchand J.P. i Amouroux J.: *Fuel*, 2008, **87**(7), 1428-1434.
- [32] Fabrie J.F., Wrobel R., Gorner P., Bemer D., Bonnet P., Nunge H., Lafontaine M. i Binet S.: *J. Aerosol Sci.*, 2000, **31**(1), 1011-1012.
- [33] Roskam G.D. i Comans R.N.J.: *Waste Manage.*, 2009, **29**(1), 136-142.
- [34] Stroup-Gardiner M. i Lange C. R.: *Int. J. Pavem. Eng.*, 2005, **6**(4), 257-263.
- [35] Boczkaj G., Kamiński M. i Przyjazny A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**(24), 12654-12662.

EMISSION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS FROM ROAD BITUMEN DURING TANK FILLING AND ROAD PAVING

Department of Chemical and Process Engineering, Chemical Faculty, Gdansk University of Technology

Abstract: Problems with emission of *volatile organic compounds* (VOC) during asphalt expedition and asphalt road paving are recently widely discussed. Petroleum bitumen is produced by oxidation of vacuum distillation residuum. In both processes - vacuum distillation of crude oil and the bitumen oxidation, some overheating of the primary material on the surface of heating elements is observed. A partial thermal cracking takes place, which results in formation of unsaturated hydrocarbons - olefins and aromatic compounds at first. Further conversions of olefins includes oxidation, condensation and addition to double bonds reactions, which results in wide variety of volatile organic compounds - many of them have unpleasant smell and some of them are toxic. Most of volatile compounds formed in this stage is removed from the bitumen with waste gases. The off-gas from reactor is injected to scrubber, where most of the compounds is removed from gas, and secondly waste gases are burned. However, some part of volatiles remains dissolved in bitumen, and can be emitted to atmosphere during asphalt expedition using trucks filled in hermetic or close to hermetic conditions, otherwise during a road paving process, where bitumen is heated before its using. In the work, results of comparative research of emission of volatile organic compounds, including volatile sulfur compounds, are presented. Investigations were performed during a real-time bitumen tank-up to trucks and for the same bitumen samples with utilization of the headspace analysis technique. A thermal desorption system and capillary gas chromatography with *flame ionization detector* (FID) and *pulsed flame photometric detector* (PFPD) were used. Dependences between qualitative and quantitative results for both conditions were examined, and a good correlation and precision of emission prediction using the headspace analysis technique were achieved. Quantitative results of VOC emission during real-time bitumen expedition were compared with emission profiles of VOC during road paving.

Keywords: gas chromatography, asphalt, bitumen, odours, volatile organic compounds, VOC, headspace analysis, thermal desorption

Jolanta BOHDZIEWICZ¹, Mariusz KUGLARZ² i Anna KWARCIAK-KOZŁOWSKA³

INTENSYFIKACJA FERMENTACJI METANOWEJ ODCHODÓW ZWIERZĘCYCH W WYNIKU DODATKU BIOODPADÓW KUCHENNYCH

IMPROVEMENT OF LIVESTOCK BY-PRODUCTS ANAEROBIC DIGESTION BY KITCHEN BIOWASTE ADDITION

Abstrakt: Celem badań przedstawionych w artykule była intensyfikacja produkcji biogazu generowanego w procesie mezofilowej fermentacji metanowej gnojowicy świńskiej. Podjęto próby ustalenia najkorzystniejszego udziału w fermentowanej biomase kosubstratu, którym były bioodpady kuchenne. Jako kryterium oceny prawidłowości doboru składu poszczególnych mieszanin substratów, zapewniającego optymalny przebieg procesu beztlenowego rozkładu substancji organicznych, przyjęto: sumaryczną oraz jednostkową produkcję biogazu; stopień usunięcia suchej masy organicznej oraz stabilność procesu (LKT; LKT/Zasadowości). Dodatek bioodpadów kuchennych w ilości 20÷30% s.m. wpłynął pozytywnie na ilość i jakość generowanego biogazu fermentacyjnego oraz stopnie biokonwersji materii organicznej. Dla najkorzystniejszych mieszanin kofermentacyjnych odnotowano około 26÷35% wzrost sumarycznej oraz 12÷15% wzrost jednostkowej produkcji biogazu w porównaniu do fermentacji gnojowicy bez dodatku kosubstratu.

Słowa kluczowe: fermentacja metanowa, kofermentacja, biogaz, odchody zwierzęce, bioodpady kuchenne

Działalność rolno-hodowlana, a w szczególności produkcja zwierzęca na skalę przemysłową zaliczana jest do głównych źródeł zanieczyszczeń środowiska naturalnego. W zależności od przyjętego systemu gospodarowania chów zwierząt gospodarskich generuje stałe (obornik) oraz płynne (gnojowica, gnojówka) odchody zwierzęce. Obecnie coraz popularniejszy, szczególnie w przypadku produkcji zwierzęcej na dużą skalę, staje się system bezściółkowy. Odchody w tym systemie to tzw. gnojowica, czyli płynna lub półpłynna mieszanina kału, moczu, wody oraz resztek paszy [1].

Jednym ze sposobów unieszkodliwiania/zagospodarowania odchodów zwierzęcych jest proces fermentacji metanowej, którego głównymi produktami są biogaz oraz ustabilizowany nawóz organiczny, jakim jest przefermentowana gnojowica. Jednak, jak wskazują doświadczenia krajów zachodnich, fermentacja płynnych odchodów zwierzęcych w formie monosubstratów nie jest efektywna z ekonomicznego punktu widzenia. Jedną z możliwości intensyfikacji produkcji biogazu w biogazowniach rolniczych stanowi proces kofermentacji odchodów zwierzęcych z odpadami charakteryzującymi się wyższym udziałem materii organicznej [2-4]. Coraz większa popularność segregacji odpadów komunalnych w miejscu ich powstawania oraz rosnąca świadomość ekologiczna społeczeństwa [5] sprawiają, że selektywnie zbierane bioodpady kuchenne zawierające wysoki udział związków organicznych łatwo ulegających biodegradacji w warunkach beztlenowych stanowią wartościowy kosubstrat fermentacji metanowej.

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 15 26, fax 32 237 17 94, email: jolanta.bohdziewicz@polsl.pl

² Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, tel. 33 827 91 81, fax 33 827 91 01, email: mkuglarz@ath.bielsko.pl

³ Instytut Inżynierii i Ochrony Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60A, 42-200 Częstochowa, tel. 34 325 09 17, email: akwarciak@is.pczest.pl

Celem badań przedstawionych w artykule była intensyfikacja produkcji biogazu generowanego w procesie mezofilowej fermentacji metanowej gnojowicy świńskiej. Podjęto próby ustalenia najkorzystniejszego udziału w fermentowanej biomase kosubstratu, którym były bioodpady kuchenne. Jako kryteria oceny prawidłowo dobranego składu mieszanin poddawanych fermentacji przyjęto: sumaryczną oraz jednostkową produkcję biogazu, stopień usunięcia suchej masy organicznej oraz stabilność procesu (LKT, LKT/Zasadowości).

Materiał badawczy i metodyka badań

Substratami procesu fermentacji metanowej były gnojowica pochodząca z hodowli trzody chlewnej (główny substrat fermentacji) oraz bioodpady kuchenne (kosubstrat). Zebrane bioodpady homogenizowano poprzez rozdrobnienie do cząstek o wymiarach 1÷2 mm. Charakterystyka fizykochemiczna substratów fermentacji została przedstawiona w tabeli 1.

Tabela 1
Charakterystyka fizykochemiczna substratów poddawanych procesowi fermentacji metanowej

Table 1
Characteristics of the methane fermentation feedstock

Wskaźnik	Gnojowica świńska	Bioodpady kuchenne	Zaszczep fermentacji
pH [-]	6,6	4,7	7,6
s.m. [g/dm ³]	63,18	232,78	43,98
s.m.o. [g/dm ³]	52,08	211,32	31,67
C _{org} [% s.m.]	43,9	54,7	28,9
N _{og} [% s.m.]	3,1	2,9	3,9
C/N [-]	14,2	18,9	7,4
NH ₄ ⁺ [mg/dm ³]	5110	-	5650

Fermentację mezofilową (36°C) w warunkach statycznych (35 dni) prowadzono w bioreaktorach o pojemności roboczej 3 dm³, wyposażonych w mieszałki sterowane elektronicznie. Zawartość każdego z bioreaktorów była mieszana cyklicznie przez 5 minut w 3 godz. odstępach czasowych. Fermentacji poddawano gnojowicę świńską oraz mieszaniny bioodpadów kuchennych i gnojowicy zestawionych w następujących proporcjach suchej masy: 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40 oraz 70:30. W formie zaszczepu fermentacji (inokulum) użyto gnojowicy przefermentowanej pochodzącej z mezofilowej fermentacji prowadzonej w warunkach laboratoryjnych, którego charakterystykę przedstawiono w tabeli 1. Wsad fermentatora mieszano z inokulum w stosunku masowym 1:2. Podczas eksperymentu wykonywano analizy fizykochemiczne wsadu fermentatora/biomasy przefermentowanej oraz pomiary ilości i składu (CH₄) produkowanego biogazu. Wszystkie oznaczenia wykonano zgodnie z metodyką przedstawioną w Polskich Normach oraz Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater [6]. Pomiar ilości produkowanego biogazu wykonano w układzie składającym się z wyskalowanego cylindra, wypełnionego 5% chlorkiem sodu, oraz zbiornika wyrównawczego. Układ działał na zasadzie naczyń połączonych, a produkowany

biogaz wypychał nadmiar roztworu do zbiornika wyrównawczego. Objętość produkowanego biogazu przeliczono na warunki normalne.

Dyskusja wyników

Proces fermentacji metanowej, którego głównym produktem jest biogaz, przebiega wskutek biochemicznego rozkładu złożonych związków organicznych, co w konsekwencji prowadzi do ubytku suchej masy organicznej biomasy poddawanej fermentacji [2, 7, 8]. W przypadku mieszanin reakcyjnych zawierających w swym składzie bioodpady kuchenne uzyskano wyższy stopień usunięcia suchej masy organicznej (od 38,71 do 47,10%) niż w trakcie procesu fermentacji gnojowicy (37,67%) (tab. 2). Pozwala to na stwierdzenie, że bardziej zróżnicowany skład wsadu wpłynął korzystnie na efektywność przemian biochemicznych zachodzących podczas fermentacji metanowej, m.in. poprzez poprawę stosunku C/N [2].

Tabela 2

Charakterystyka fizykochemiczna biomasy przefermentowanej

Table 2

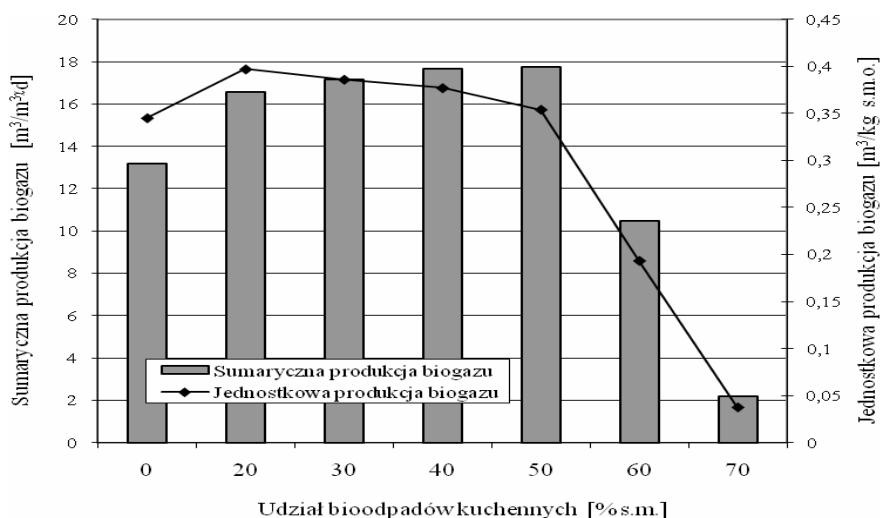
Physical and chemical characteristics of the digested biomass

Wskaźnik	Biomasa przefermentowana						
	Bioodpady kuchenne : Gnojowica świńska [% s.m.]						
	0:100	20:80	30:70	40:60	50:50	60:40	70:30
pH [-]	8,14	8,08	8,00	7,94	7,94	8,07	6,40
s.m.o. [g/dm ³]	23,99	25,62	26,54	27,74	27,56	28,28	35,34
Stopień usunięcia s.m.o. [%]	37,67	38,71	39,67	40,20	44,31	47,10	39,79
NH ₄ ⁺ [mg/dm ³]	5 815	5 645	5 756	5 534	5 495	5 398	5 345
LKT [mg/dm ³]	1 231	1 650	1 773	4 718	4 800	6 123	14 057
Zasadowość [mg CaCO ₃ /dm ³]	17 586	16 500	14 775	13 876	14 118	17 494	12 551
LKT/Zasadowości [-]	0,07	0,10	0,12	0,34	0,34	0,35	1,12

W trakcie eksperymentu dokonywano również dobowego pomiaru ilości wydzielającego się biogazu. Już niewielki dodatek bioodpadów kuchennych, tj. 20% oraz 30% s.m., doprowadził do wzrostu sumarycznej produkcji biogazu odpowiednio o 25,8 i 30,1%, w porównaniu z ilością biogazu powstałą podczas fermentacji samej gnojowicy. Najwyższą sumaryczną produkcję biogazu odnotowano dla mieszaniny, w której 50% s.m. pochodziło z bioodpadów kuchennych. Kształtowała się ona na poziomie 17,75 dm³ i była o 34,7% większa w porównaniu do ilości biogazu wygenerowanego w przypadku fermentacji gnojowicy bez dodatku bioodpadów (13,18 dm³). Jednostkowa produkcja biogazu osiągnęła swoją najwyższą wartość, tj. 0,397 dm³/g s.m.o. dla mieszaniny zawierającej w swoim składzie 20% udziału suchej masy pochodzącej z bioodpadów kuchennych. Była ona o 15% większa niż w przypadku fermentacji gnojowicy bez dodatku kosubstratu (0,345 dm³/g s.m.o.). Dalsze zwiększanie udziału kosubstratu w mieszaninach poddawanych kofermentacji (30÷50%) doprowadziło do stopniowego obniżenia jednostkowej produkcji biogazu (0,354±0,386 dm³/g s.m.o.).

Zwiększenie udziału bioodpadów kuchennych powyżej 50% s.m. skutkowało dalszym zmniejszaniem się ilości wydzielającego się biogazu oraz wartości jednostkowej produkcji biogazu (rys. 1).

Periodycznie analizowano zawartość metanu w produkowanym biogazie. Dla procesu fermentacji gnojowicy świńskiej bez dodatku kosubstratu zawartość metanu wyniosła 73% obj., podczas gdy dla procesów kofermentacji zawartość metanu kształtowała się w zakresie od 75 do 78% obj. Duży udział metanu w produkowanym biogazie oraz kilkuprocentowy wzrost jego zawartości, będący wynikiem dodatku bioodpadów kuchennych, przypisany został fermentacji substratów zawierających znaczną ilość substancji białkowych [7, 8].

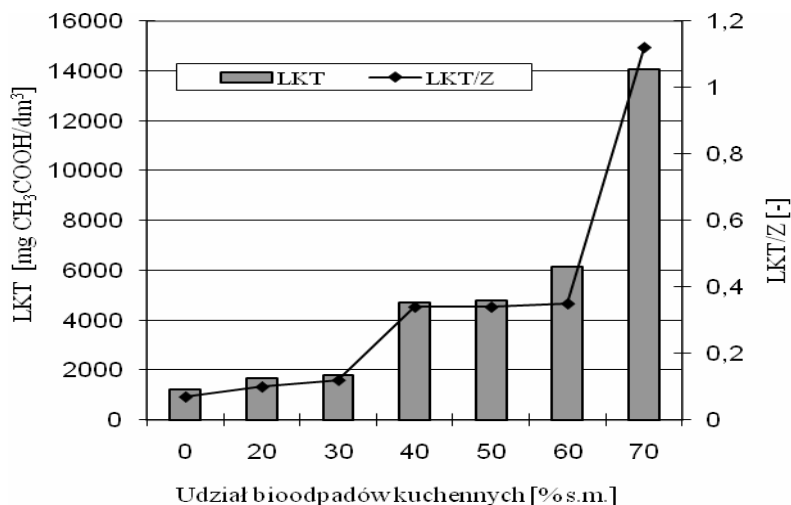


Rys. 1. Wpływ udziału bioodpadów kuchennych w fermentowanej biomacie na produkcję biogazu

Fig. 1. The influence of the kitchen biowaste addition as a co-substrate on the course of the biogas production

W badaniach analizowano również wpływ dodatku bioodpadów kuchennych na stabilność procesu fermentacji metanowej. Głównym czynnikiem wpływającym na rozwój oraz prawidłowe funkcjonowanie mikroorganizmów metanogennych jest odczyn, który traktowany jest jako jeden ze wskaźników. Akumulacja LKT prowadzi do znacznego spadku odczynu cieczy fermentacyjnej [2, 9]. Jednak, biorąc pod uwagę wzajemne interakcje pomiędzy wartością pH a zawartością LKT i azotu amonowego oraz fakt, iż wyraźne obniżenie wartości pH ma miejsce wtedy, gdy proces już się załamał i w reaktorze dominuje faza fermentacji kwaśnej, powszechnie stosowanym wskaźnikiem stabilności procesu fermentacji metanowej jest stosunek stężenia lotnych kwasów tłuszczowych do zasadowości (LKT/Z). Wartość tego wskaźnika powyżej 0,3÷0,4 wskazuje na to, iż proces fermentacji może ulec załamaniu [8-10]. Wyznaczony wpływ dodatku kosubstratu na kumulację LKT oraz wartość stosunku LKT/Z został przedstawiony na rysunku 2. Widać wyraźnie, że proces fermentacji zachodził stabilnie w przypadku gnojowicy bez dodatku kosubstratu oraz mieszanin kofermentacyjnych, w których udział bioodpadów kuchennych

wynosił 20÷30% s.m. Powyżej tego zakresu zaobserwowano znaczącą kumulację LKT oraz podwyższoną wartość stosunku LKT/Z.



Rys. 2. Wpływ dodatku bioodpadów kuchennych na stężenia LKT oraz stosunek LKT/Z

Fig. 2. The influence of the kitchen biowaste addition on the VFA concentration and the value of VFA/TA ratio

Wnioski

1. Kofermentacja bioodpadów kuchennych i odchodów zwierzęcych wpłynęła pozytywnie na ilość i jakość generowanego biogazu oraz stopnie biokonwersji materii organicznej. Najkorzystniejszy udział bioodpadów kuchennych wyniósł 20÷30%, co stanowi około 6÷11% objętościowego wsadu fermentatora.
2. Dla najkorzystniejszego udziału bioodpadów kuchennych (20÷30%) odnotowano około 26÷35% wzrost sumarycznej oraz 12÷15% jednostkowej produkcji biogazu w porównaniu z fermentacją gnojowicy bez dodatku kosubstratu. Ponadto nie zaobserwowano znaczącego pogorszenia stabilności procesu.
3. Dodatek bioodpadów komunalnych powyżej 30% s.m. nie wpłynął na poprawę parametrów produkcji biogazu. Ponadto zaobserwowano kumulację lotnych kwasów tłuszczowych oraz wzrost wartości wskaźnika LKT/Z, co świadczy o niestabilności procesu oraz zaburzeniach produkcji biogazu.
4. Wspólna kofermentacja bioodpadów kuchennych z odchodami zwierzęcymi stanowi może ważny element w planowaniu gospodarki odpadami w warunkach lokalnych, ponieważ poza produkcją energii odnawialnej instalacje biogazowe zapewniają utylizację odpadów oddziałujących niekorzystnie na środowisko.

Literatura

- [1] Romaniuk W.: Ekologiczne systemy gospodarki obornikiem i gnojowicą. Instytut Budownictwa, IMBER, Warszawa 2004.
- [2] Jędrcaz A.: Biologiczne przetwarzanie odpadów. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2007.
- [3] Juško-Kowalczyk A.: *Przegląd technologii produkcji biogazu*. *Czysta Energia*, 2009, 9(95), 248-251.

- [4] Gabryszewska M. i Rogulska M.: *Biogazownie rolnicze. Bariery rozwoju*. Przem. Chem., 2009, **3**(88), 48-49.
- [5] GUS: *Infrastruktura komunalna w 2007 roku*. Departament Handlu i Usług, Notatka informacyjna, Warszawa 2008.
- [6] Eaton A.D., Clesceri L.S. i Greenberg A.E.: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st Edition, APHA, Washington 2005.
- [7] Sung S. i Liu T.: *Ammonia inhibition on thermophilic acetoclastic methanogens*. Water Sci. Technol., 2002, **10**(45), 113-120.
- [8] Magrel L.: *Prognozowanie procesu fermentacji metanowej mieszaniny osadów ściekowych oraz gnojowicy*. Wyd. Polit. Białostockiej, Białystok 2004.
- [9] Dymaczewski Z. i Lozański M.: *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*. PZITS, Poznań 1995.
- [10] Callaghan F.J., Waste D.A.J., Thayanithy K. i Forster C.F.: *Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure*. Biomass Bioenergy, 2002, **22**(1), 71-77.

IMPROVEMENT OF LIVESTOCK BY-PRODUCTS ANAEROBIC DIGESTION BY KITCHEN BIOWASTE ADDITION

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

² Institute of Engineering and Environmental Protection, University of Bielsko-Biala

³ Institute of Environmental Engineering, Czestochowa University of Technology

Abstract: The paper contains experimental results aiming at establishing the optimal proportion of sourced-sorted kitchen biowaste as a co-substrate that can be added to the pig manure mesophilic methane fermentation. However, the addition of the co-substrate should not cause a deterioration of the digestion stability. The assessment of co-digestion mixtures composition, ensuring an appropriate course of the organic matter biodegradation, was based on the daily biogas production; biogas yield; VS reduction as well as stability parameters (VFA concentration, VFA/TA ratio). It was established that the addition of 20÷30% TS of kitchen biowaste had a positive influence on the amount of biogas produced, CH₄ content as well as indices of organic matter bioconversion. As compared with the sample containing pig manure exclusively, the biogas production rate and biogas yield recorded for optimal co-digestion mixtures increased by about 26÷35 and 12÷15%, respectively.

Keywords: anaerobic digestion, co-digestion, biogas, animals by-products, kitchen biowaste

Jolanta BOHDZIEWICZ¹, Mariusz KUGLARZ² i Bożena MROWIEC²

OCENA PODATNOŚCI BIOODPADÓW KUCHENNYCH I OSADÓW ŚCIEKOWYCH DO KOFERMENTACJI W WARUNKACH STATYCZNYCH

ASSESSMENT OF KITCHEN BIOWASTE AND SEWAGE SLUDGE SUSCEPTIBILITY TO METHANOGENIC CO-DIGESTION IN BATCH TESTS

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące ustalenia najkorzystniejszego udziału selektywnie zbieranych bioodpadów kuchennych poddawanych procesowi mezofilowej fermentacji z nadmiernym osadem czynnym. Wyznaczony optymalny skład mieszaniny kofermentacyjnej miał zapewnić stabilność prowadzonego procesu w warunkach statycznych. Podjęto również próbę zastąpienia części osadu czynnego poddawanego fermentacji metanowej pianą występującą okresowo na powierzchni komory napowietrzania. Dla najkorzystniejszego składu mieszaniny kofermentacyjnej (60% s.m. bioodpady kuchenne + 40% s.m. osad ściekowy) uzyskano ponad 3-krotny wzrost sumarycznej produkcji biogazu, w porównaniu z ilością biogazu generowanego w procesie fermentacji metanowej osadu nadmiernego. Nie zaobserwowano również znaczącego pogorszenia stabilności procesu (Lotne Kwasy Tłuszczowe/Zasadowości). Zastąpienie części osadu ściekowego pianą osadu czynnego nie wpłynęło negatywnie na efektywność oraz stabilność kofermentacji bioodpadów kuchennych i osadów ściekowych.

Słowa kluczowe: fermentacja metanowa, kofermentacja, biogaz, osady ściekowe, piana osadu czynnego, bioodpady kuchenne

Głównym produktem ubocznym procesów oczyszczania ścieków są osady ściekowe, których ilość wzrasta z roku na rok. Szacuje się, że ilość wytworzonych osadów ściekowych w oczyszczalniach komunalnych w 2015 roku wyniesie ok. 700 Gg s.m., co stanowi wzrost o około 23% w porównaniu z ilością osadów wytworzonych w 2008 roku [1]. Jedną z najbardziej rozpowszechnionych metod oczyszczania ścieków jest metoda osadu czynnego, która umożliwiła jednoczesne usunięcie związków organicznych oraz biogenów. Nadmiar biomasy, tzw. nadmierny osad czynny, powstający w wyniku rozkładu zanieczyszczeń zawartych w ściekach, jest okresowo usuwany z komór bioreaktora. Wykazano, że w trakcie oczyszczania ścieków tą metodą bardzo często powstaje piana (kożuch) gromadząca się na powierzchni komór nityfikacji/denitryfikacji. Utrudnia ona natlenienie ścieków oraz wpływa niekorzystnie na efektywność ich oczyszczania. Usuwanie powstałej piany prowadzi się mechanicznie i stanowi ona odpad wymagający zagospodarowania lub utylizacji [2, 3].

Również nadmierny osad czynny, będący efektem ubocznym biologicznego oczyszczania ścieków, wymaga ostatecznego zagospodarowania. Najczęściej poddawany jest procesowi stabilizacji prowadzonej w procesie fermentacji beztlenowej, który pomimo dużych kosztów inwestycyjnych i wielu problemów natury technicznej i technologicznej jest dzisiaj postrzegany jako atrakcyjny. Podyktowane to jest możliwością odzysku energii w postaci biogazu, umożliwiającej pokrycie potrzeb energetycznych oczyszczalni,

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 15 26, fax 32 237 17 94, email: jolanta.bohdziewicz@polsl.pl

² Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, tel. 33 827 91 81, fax 33 827 91 01, email: mkuglarz@ath.bielsko.pl

szczególnie w okresie zimowym. Kofermentacja osadów ściekowych z substratami o wyższym udziale substancji łatwo ulegających biodegradacji w warunkach beztlenowych stanowi interesujące rozwiązanie intensyfikacji produkcji biogazu. Coraz większa popularność segregacji odpadów komunalnych u źródła sprawia, że selektywnie zbierane bioodpady kuchenne zawierające duży udział związków organicznych uważane są za wartościowy kosubstrat fermentacji metanowej. W Polsce powstaje rocznie około 10 Gg stałych odpadów komunalnych, których jednym z głównym składników są właśnie bioodpady kuchenne [1].

Celem badań przedstawionych w artykule było ustalenie najkorzystniejszego udziału selektywnie zbieranych bioodpadów kuchennych poddawanych z nadmiernym osadem czynnym mezofilowej kofermentacji. Ich ilość należało dobrać tak, aby nie wpływały negatywnie na stabilność procesu. W przypadku najkorzystniejszego składu mieszaniny kofermentacyjnej podjęto również próby zastąpienia części osadu poddawanego fermentacji pianą występującą okresowo na powierzchni komór czynnego. Jako kryterium oceny odpowiednio dobranego składu mieszanin poddawanych fermentacji przyjęto ilość i skład produkowanego biogazu, stopień usunięcia suchej masy organicznej oraz stabilność procesu (Lotne Kwasy Tłuszczowe/Zasadowość).

Materiał badawczy i metodyka badań

Materiał badawczy stanowiły nadmierny osad czynny po zagęszczeniu (OŚ), *piana osadu czynnego* (POŚ) oraz selektywnie zbierane *bioodpady kuchenne* (BK). Osad ściekowy pochodził z oczyszczalni ścieków z podwyższonym usuwaniem biogenów działającej według technologii osadu czynnego. Pianę (kożuch) unoszącą się okresowo na powierzchni komór osadu czynnego pobierano z komory nityfikacji. Jako zaszczerpu w procesie fermentacji (inokulum) użyto osadu prefermentowanego pochodzącego z oczyszczalni, z której pobrano zagęszczony osad czynny. Charakterystyka fizykochemiczna substratów poddawanych fermentacji została przedstawiona w tabeli 1.

Tabela 1

Charakterystyka fizykochemiczna substratów fermentacji

Table 1

Characteristics of the digestion feedstock

Wskaźnik	Bioodpady kuchenne	Zagęszczony osad czynny	Piana osadu czynnego	Zaszczerp fermentacji
pH [-]	4,65	6,44	6,19	7,76
s.m. [%]	23,44	5,20	5,82	3,09
s.m.o. [%]	21,64	3,57	4,05	1,73
C _{org} [% s.m.]	55,18	38,44	33,22	31,02
N _{og} [% s.m.]	2,94	4,98	4,23	3,28
N-NH ₄ ⁺ [mg/dm ³]	-	18,3	20,5	1 850

Fermentację mezofilową (36°C) w warunkach statycznych (35 dni) prowadzono w bioreaktorach o pojemności roboczej 3 dm³, wyposażonych w mieszałki sterowane elektronicznie. W pierwszym etapie badań proces realizowano z zastosowaniem osadu ściekowego bez dodatku kosubstratu (odnośnik dla procesu kofermentacji), a w kolejnych dla mieszanin bioodpadów kuchennych i osadu ściekowego z uwzględnieniem następujących proporcji suchej masy składników: 20:80, 40:60, 50:50, 60:40 oraz 70:30.

Dla wyznaczonego najkorzystniejszego składu mieszaniny kofermentacyjnej (60% s.m. bioodpady kuchenne + 40% s.m. osad ściekowy) w dalszej części badań 10% s.m. oraz 20% s.m. osadu ściekowego poddawanego fermentacji zastąpiono pianą osadu czynnego. Mieszaniny fermentacyjne zaszczerpiono inokulum w stosunku masowym 1:2. W trakcie eksperymentu wykonywano analizy fizykochemiczne wsadu fermentatora/biomasy przefermentowanej oraz analizy ilościowe i jakościowe generowanego biogazu. Wszystkie oznaczenia wykonano zgodnie z metodyką przedstawioną w Polskich Normach oraz Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [4]. Pomiar ilości produkowanego biogazu wykonano w układzie składającym się z wyskalowanego cylindra, wypełnionego 5% chlorkiem sodu, oraz zbiornika wyrównawczego. Układ działał na zasadzie naczyń połączonych, a produkowany biogaz wypychał nadmiar roztworu do zbiornika wyrównawczego. Objętość produkowanego biogazu przeliczono na warunki normalne.

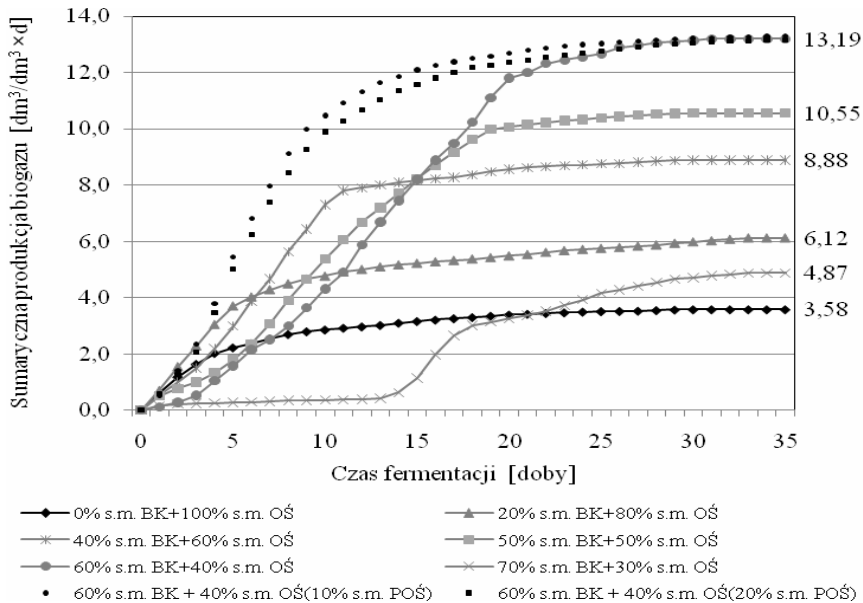
Omówienie i analiza wyników

Zgodnie z oczekiwaniami, w procesie fermentacji mieszanin zawierających w swym składzie bioodpady kuchenne i osad czynny zaobserwowano powstawanie znacznie większej ilości biogazu w porównaniu z fermentacją osadu ściekowego bez dodatku kosubstratu. Największą sumaryczną produkcję biogazu, tj. 13,19 dm³, otrzymano dla mieszaniny zawierającej 60% s.m. pochodzącej z kosubstratu, co w porównaniu do ilości biogazu wydzielonego z próbki zawierającej wyłącznie osad ściekowy (3,58 dm³) stanowiło ponad 3-krotny wzrost. Wykazano, że dalsze zwiększenie udziału bioodpadów we wsadzie fermentatora doprowadziło do znaczącej inhibicji produkcji biogazu.

Dla najkorzystniejszej mieszaniny kofermentacyjnej (60% s.m. bioodpady kuchenne + 40% s.m. osad ściekowy) wprowadzono dodatkowy kosubstrat poprzez zastąpienie 10% s.m. oraz 20% s.m. pochodzącej z osadu ściekowego pianą. Odnotowano porównywalne objętości sumarycznej produkcji biogazu w przypadku zarówno mieszaniny bez dodatku piany (13,19 dm³/dm³·d), jak również mieszanin z 10% (13,30 dm³/dm³·d) oraz 20% (13,16 dm³/dm³·d) udziałem suchej masy pochodzącej z piany osadu czynnego. Natomiast obecność piany wpłynęła pozytywnie na dynamikę produkcji biogazu. Mieszaniny zawierające w swym składzie pianę już w czwartym dniu fermentacji osiągnęły największą dobową produkcję biogazu, tj. 1,63 dm³/dm³·d (10% piany) oraz 1,53 dm³/dm³·d (20% piany), podczas gdy najwyższa jego dobową produkcja (0,98 dm³/dm³·d) dla mieszaniny bioodpadów kuchennych i osadów ściekowych bez dodatku piany została osiągnięta dopiero w 12 dniu procesu. Zależność ilości generowanego biogazu od składu mieszaniny substratów poddawanych procesowi fermentacji beztlenowej zilustrowano na rysunku 1.

Ponieważ wiadomo, że ilość wytwarzanego biogazu zależy od ilości mineralizowanych związków organicznych, natomiast jego skład jest limitowany zawartością rozkładanych substratów, w trakcie eksperymentu analizowano również udział CH₄ w produkowanym gazie fermentacyjnym. Średnia zawartość metanu dla osadu ściekowego bez dodatku kosubstratu wyniosła 56% obj. Dla próbek fermentacyjnych, których wsad fermentora zawierał bioodpady kuchenne, udział metanu oscylował pomiędzy 67 i 72% obj. Dodatek piany osadu czynnego nie wpłynął na ilość CH₄ w produkowanym biogazie. Wzrost zawartości metanu w próbkach zawierających bioodpady kuchenne można tłumaczyć

wprowadzeniem do układu substratu bogatego w substancje łatwo ulegające biodegradacji w warunkach beztlenowych (głównie białek i tłuszczów) i zapewniającego przebieg reakcji biochemicznych prowadzących do powstania większych ilości metanu [5, 6].



Rys. 1. Wpływ dodatku kosubstratów na sumaryczną produkcję biogazu

Fig. 1. The influence of the co-substrates addition on the total biogas production

Czynniki wpływające na stabilność procesu fermentacji metanowej

Tabela 2

Factors determining the stability of the methane fermentation

Table 2

Wskaźnik	Skład mieszanin poddawanych kofermentacji [% s.m.]							
	BK:OŚ						BK:OŚ(POŚ)	
	0:100	20:80	40:60	50:50	60:40	70:30	60:40(10)	60:40(20)
pH [-]	7,8	7,9	7,8	7,9	7,9	7,6	7,9	7,8
NH ₄ ⁺ [mg/dm ³]	1370	1390	1410	1490	1870	2160	1765	1864
LKT [mg/dm ³]	690	890	1030	1060	890	2600	790	815
Zasadowość [mg CaCO ₃ /dm ³]	6182	6846	6059	6438	9865	4333	9655	9456
LKT/Z [-]	0,11	0,13	0,17	0,16	0,09	0,60	0,08	0,09

Biogaz, będący głównym produktem procesu fermentacji metanowej, powstaje w wyniku biodegradacji związków organicznych, co w rezultacie odzwierciedla ubytek suchej masy organicznej. Dla wszystkich przebadanych mieszanin kofermentacyjnych odnotowano wyższy stopień usunięcia suchej masy organicznej (od 45,8 do 63,6%)

w porównaniu do próbki zawierającej wyłącznie osad ściekowy (42,8%). Pozwoliło to na stwierdzenie, że bardziej zróżnicowany skład wsadu fermentatora wpłynął korzystnie na efektywność przemian biochemicznych [7]. Zastąpienie części osadu pianą nie skutkowało zwiększeniem stopnia usunięcia materii organicznej.

Poza pomiarem ilości produkowanego biogazu oraz wyznaczeniem stopnia biodegradacji związków organicznych określono również wpływ rodzaju wprowadzanych kosubstratów na stabilność procesu metanogenezy. Niekontrolowane wprowadzenie kosubstratu zasobnego w substancje łatwo ulegające biodegradacji w warunkach beztlenowych może doprowadzić do akumulacji lotnych kwasów tłuszczowych, skutkującej obniżeniem wartości pH biomasy poza zakres sprzyjający rozwojowi bakterii metanogennych. Jednak biorąc pod uwagę fakt, iż wyraźne obniżenie pH ma miejsce wtedy, gdy proces już się załamał i w reaktorze dominuje fermentacja kwaśna wynikająca z akumulacji LKT [7, 8], bardziej wiarygodnym oraz powszechniej stosowanym wskaźnikiem stabilności procesu fermentacji metanowej jest stosunek stężenia lotnych kwasów tłuszczowych do zasadowości (LKT/Z). Wartość tego wskaźnika powyżej 0,3÷0,4 uważana jest za wartość, która może w krótkim czasie doprowadzić do załamania się procesu metanogenezy [8, 9]. Zgodnie z powyższym można wnioskować, że prowadzony proces fermentacji metanowej zachodził stabilnie dla mieszanin kofermentacyjnych zawierających w swym składzie 20÷60% s.m. pochodzącej z bioodpadów kuchennych. Zastąpienie części osadu ściekowego pianą nie wpłynęło na pogorszenie stabilności kofermentacji bioodpadów kuchennych i osadu ściekowego (tab. 2).

Wnioski

1. Najkorzystniejszy udział bioodpadów kuchennych wyniósł 60% s.m., co w przeliczeniu na udział masowy odpowiadało około 25% mas. Dla najkorzystniejszego składu mieszaniny kofermentacyjnej (60% s.m. bioodpady kuchenne + 40% s.m. osad ściekowy) uzyskano ponad 3-krotny wzrost sumarycznej produkcji biogazu oraz nie zaobserwowano znaczącego pogorszenia stabilności procesu (LKT/Zasadowości).
2. Zastąpienie części osadu ściekowego pianą tworzącą się okresowo na powierzchni komór osadu czynnego nie wpłynęło negatywnie na efektywność oraz stabilność kofermentacji bioodpadów kuchennych i osadów ściekowych.
3. Poza produkcją energii odnawialnej instalacje biogazowe zapewniają utylizację odpadów oddziałujących niekorzystnie na środowisko. Ponieważ proces stabilizacji beztlenowej osadów jest ekonomiczniejszy dla średnich i dużych oczyszczalni, to w przypadku częstego przewymiarowania komór fermentacyjnych istnieje możliwość pozyskania dodatkowych ilości biogazu wskutek kofermentacji osadów ściekowych np. z odpadami komunalnymi.

Literatura

- [1] GUS: Ochrona Środowiska (Roczniki Statystyczne). ZWS, Warszawa 2009.
- [2] Heard J., Harvey E., Johnson B.B., Wells J.D. i Angove M.J.: *The effect of filamentous bacteria on foam production and stability*. Coll. Surf. B, 2008, **63**(1), 21-26.
- [3] Drzewicki A., Filipkowska U. i Rodziewicz J.: *Problem of filamentous foaming of activated sludge in wastewater treatment plants removing biogenes in the Warmia and Mazury Province, Poland*. Polish J. Natur. Sci., 2008, **23**(3), 645-658.

- [4] Eaton A.D., Clesceri L.S., Greenberg A.E.: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Edition. APHA, Washington 2005.
- [5] Buraczewski G.: Fermentacja metanowa. PWN, Warszawa 1989.
- [6] Hartmann L.: Biologiczne oczyszczanie ścieków. Instalator Polski, Warszawa 1996.
- [7] Jędrzak A.: Biologiczne przetwarzanie odpadów. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2007.
- [8] Dymaczewski Z. i Lozański M.: Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków. PZITS, Poznań 1995.
- [9] Magrel L.: Prognozowanie procesu fermentacji metanowej mieszaniny osadów ściekowych oraz gnojowicy. Wyd. Polit. Białostockiej, Białystok 2004.

ASSESSMENT OF KITCHEN BIOWASTE AND SEWAGE SLUDGE SUSCEPTIBILITY TO METHANOGENIC CO-DIGESTION IN BATCH TESTS

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

² Institute of Engineering and Environmental Protection, University of Bielsko-Biala

Abstract: The main aim of the study was to establish the optimal proportion of sourced-sorted kitchen biowaste as a co-substrate that can be added to the *waste activated sludge* (WAS) mesophilic batch digestion without deterioration of the process stability. Moreover, an attempt was made to substitute a proportion of waste activated sludge for foam floating periodically on the surface of the aeration tank. It was established that in case of optimal co-digested mixture (60% TS of kitchen biowaste + 40% TS of activated waste sludge) the biogas production increased more than three times, as compared with the sample containing only waste activated sludge (WAS). The co-digestion process did not deteriorate the stability of the methane fermentation, expressed as VFA/TA ratio. The addition of waste activated foam did not impact on the stability as well as efficiency of the kitchen biowaste and waste activated sludge co-digestion.

Keywords: anaerobic digestion, co-digestion, biogas, sewage sludge, activated sludge foam, kitchen biowaste

Iwona DESKA¹ i Anna SZEWCZYK¹

WPŁYW WŁAŚCIWOŚCI GRUNTÓW NIEHOMOGENNYCH NA RÓŻNICĘ MIĘDZY MIĄŻSZOŚCIĄ POZORNĄ I RZECZYWISTĄ LNAPL NA ZWIERCIADLE WODY PODZIEMNEJ

INFLUENCE OF THE PROPERTIES OF INHOMOGENEOUS SOILS ON THE DIFFERENCE BETWEEN APPARENT AND ACTUAL THICKNESS OF LNAPL ON THE GROUNDWATER TABLE

Abstrakt: W niniejszym artykule zaprezentowano wyniki badań prowadzonych z zastosowaniem gruntów niehomogennych. Badania miały na celu sprawdzenie, czy w przypadku tego typu gruntów wartość współczynnika filtracji ma wpływ na różnicę między miąższością pozorną i rzeczywistą LNAPL. Przeanalizowano także znaczenie innych parametrów, takich jak średnica miarodajna i współczynnik nierównomierności uziarnienia. Na podstawie wyników badań laboratoryjnych ustalono, że współczynnik filtracji gruntu może mieć wpływ na obserwowaną różnicę między miąższością pozorną i rzeczywistą LNAPL w przypadku gruntów niehomogennych, zbliżonych do rzeczywistych. Zauważono również, że iloczyn współczynnika filtracji gruntu i współczynnika nierównomierności uziarnienia może odgrywać znaczącą rolę w modelu zależności między miąższością pozorną i rzeczywistą LNAPL na zwierciadle wody podziemnej.

Słowa kluczowe: LNAPL, miąższość rzeczywista, miąższość pozorna, współczynnik filtracji, współczynnik nierównomierności uziarnienia, średnica miarodajna

Lekkie ciecze organiczne niemieszające się z wodą (LNAPL), dostające się do środowiska gruntowo-wodnego, m.in. w wyniku wycieków z podziemnych zbiorników magazynujących paliwo lub na skutek awarii i nieszczelności rurociągów, stanowią bardzo poważne zagrożenie dla gruntów i wód podziemnych [1-3]. W przypadku występowania warstwy LNAPL na zwierciadle wody podziemnej wstępny etap remediacji powinien polegać na jej szcerpaniu [1, 2, 4]. W celu prawidłowego zaprojektowania szcerpywania niezbędne jest ustalenie rzeczywistej miąższości LNAPL na zwierciadle wody podziemnej [1]. Jednak miąższość zmierzona w studni obserwacyjnej (miąższość pozorna) jest zawsze większa od miąższości rzeczywistej, a różnica między nimi zależy zarówno od właściwości gruntu, jak i parametrów LNAPL [5-8]. Istnieje kilka metod ustalania rzeczywistej miąższości LNAPL na podstawie miąższości pozorowanej, jednak wyniki uzyskiwane przy ich zastosowaniu często są bardzo rozbieżne i nieprecyzyjne [5, 7, 9, 10].

Wyniki badań [7, 8, 10], prowadzonych wcześniej z zastosowaniem gruntów homogennych, wskazują, że prawidłowo opracowany model zależności między miąższością pozorną i rzeczywistą musi uwzględniać zarówno parametry gruntu, jak i właściwości LNAPL. Ustalono, że kluczowym parametrem gruntu może być współczynnik filtracji, natomiast kluczowymi parametrami LNAPL są gęstość i współczynnik lepkości dynamicznej [7, 8, 10].

Celem badań opisanych w niniejszym artykule jest sprawdzenie, czy współczynnik filtracji może również odegrać znaczącą rolę w modelu zależności między miąższościami

¹ Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60A, 42-200 Częstochowa, tel. 34 325 09 17, email: ideska@is.pcz.czyst.pl

w przypadku gruntów niehomogennych. Przeanalizowano również wpływ średnicy miarodajnej i współczynnika nierównomierności uziarnienia na różnicę między miąższością pozorną i rzeczywistą.

Metodyka badań

Badania zależności między miąższością pozorną i rzeczywistą LNAPL były prowadzone w kolumnach z plexiglasu o średnicy wewnętrznej 10 cm z wbudowanymi studniami obserwacyjnymi o przekroju półkolistym. W każdej kolumnie badawczej umieszczono także kolumnę wyrównawczą, posiadającą perforowane dno, której celem było wyrównywanie poziomów płynów w układzie. Badania prowadzono z użyciem 4-modelowych gruntów piaszczystych (tab. 1) i jednej LNAPL (tab. 2).

Właściwości gruntów użytych w badaniach

Tabela 1

Properties of soils used in the experiments

Table 1

Grunt	Średnica miarodajna d_{10} [mm]	Współczynnik filtracji w temperaturze 10°C k_{10} [m/d]	Współczynnik nierównomierności uziarnienia U [-]
1	0,19	1,123	2,53
2	0,17	1,037	2,18
3	0,33	3,456	1,64
4	0,18	0,778	1,56

Właściwości LNAPL użytych w badaniach (w temperaturze 20°C)

Tabela 2

Properties of LNAPLs used in the experiments (at temperature of 20°C)

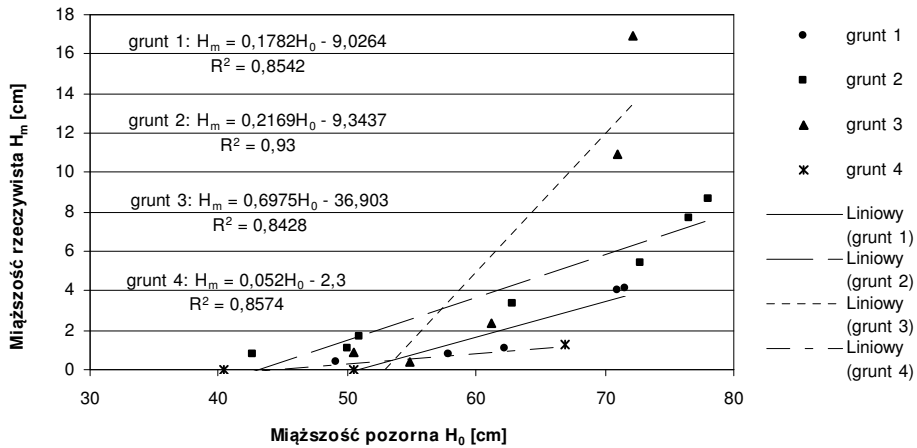
Table 2

Rodzaj LNAPL	Gęstość ρ_0 [kg/m ³]	Ciężar właściwy γ_0 [N/m ³]	Lepkość dynamiczna η_0 [kg/m·s]
Olej rzepakowy	918	9005,58	0,07

Każda kolumna badawcza została wypełniona modelowym gruntem. W górnej części gruntu, nad planowaną strefą wzniosu kapilarnego wody umieszczono pionowo perforowaną rurkę z plexiglasu, służącą do iniekcji LNAPL do gruntu. Kolumnę z gruntem napełniono wodą poprzez kolumnę wyrównawczą do takiej wysokości, by strefa wzniosu kapilarnego znalazła się poniżej wylotu rurki. Po około 3 dniach, nad strefę wzniosu kapilarnego, zatłoczono pierwszą porcję LNAPL (około 100 cm³). Po upływie 3-4 dni zmierzono miąższość pozorną oraz rzeczywistą przy danej ilości LNAPL wprowadzonej do układu. Jako miąższość rzeczywistą traktowano odległość między dolną granicą występowania LNAPL w gruncie a swobodnym zwierciadłem LNAPL w studni. Iniekcję LNAPL i odczytywanie miąższości pozornej i rzeczywistej powtarzano od kilku do kilkunastu razy. Górną część kolumny badawczej zabezpieczono pokrywą w celu zmniejszenia parowania płynów. Badania były prowadzone w temperaturze 20°C.

Wyniki badań i ich omówienie

Zależności między miąższością pozorną i rzeczywistą dla gruntów 1-4, ustalone na podstawie badań laboratoryjnych, przedstawiono na rysunku 1 w postaci wykresów punktowych. Dla każdego wykresu poprowadzono liniową linię trendu, opisaną równaniem regresji liniowej. W każdym przypadku uzyskano stosunkowo duże wartości współczynników determinacji ($R^2 = 0,8428 \div 0,93$).



Rys. 1. Zależność między miąższością pozorną i rzeczywistą dla gruntów 1-4

Fig. 1. The relationships between apparent and actual thicknesses for soils 1-4

Na podstawie otrzymanych równań dla każdego gruntu obliczono, ile wynosi miąższość pozorną dla arbitralnie przyjętej wartości miąższości rzeczywistej równej 5 cm. Następnie ustalono wartości różnic między miąższościami, odpowiadających przyjętej miąższości rzeczywistej równej 5 cm (tab. 3).

Tabela 3

Wartości różnic między miąższościami odpowiadające miąższości rzeczywistej równej 5 cm dla gruntów 1-4

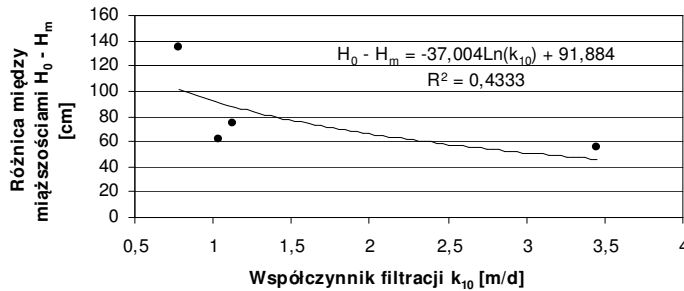
Table 3

Differences between apparent and actual LNAPL thicknesses at actual thicknesses of 5 cm for soils 1-4

Grunt	Miąższość rzeczywista H_m [cm]	Miąższość pozorną H_0 [cm]	Różnica między miąższościami $H_0 - H_m$ [cm]
1	5	78,71	73,71
2	5	66,13	61,13
3	5	60,08	55,08
4	5	140,38	135,38

Na rysunkach 2-5 przedstawiono zależność różnicy między miąższościami od wybranych właściwości gruntów 1-4. Wykres przedstawiony na rysunku 2 pokazuje wpływ współczynnika filtracji względem wody o temperaturze 10°C na różnicę między miąższościami. Wykres opisano równaniem o charakterze logarytmicznym. Uzyskana wartość współczynnika determinacji, wynosząca 0,4333, wskazuje, że zmiany

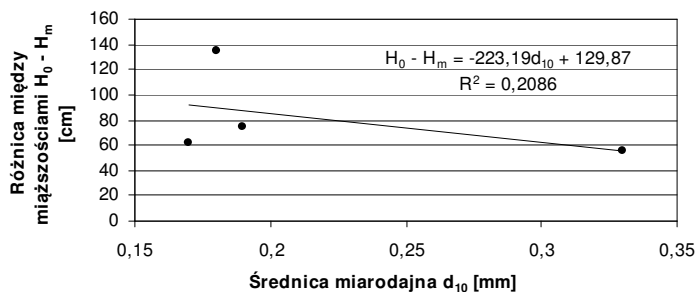
współczynnika filtracji w sposób umiarkowany wpływają na zmiany różnicy między miąższościami.



Rys. 2. Wpływ współczynnika filtracji na różnicę między miąższością pozorną i rzeczywistą dla gruntów 1-4

Fig. 2. The influence of the hydraulic conductivity on the difference between apparent and actual thicknesses for soils 1-4

Na rysunku 3 przedstawiono wpływ wartości średnicy miarodajnej d_{10} na różnicę między miąższością pozorną i rzeczywistą. W tym przypadku wykres opisano równaniem regresji liniowej, a uzyskana wartość współczynnika determinacji, wynosząca 0,2086, informuje o małym wpływie zmian średnicy miarodajnej na różnicę między miąższościami.

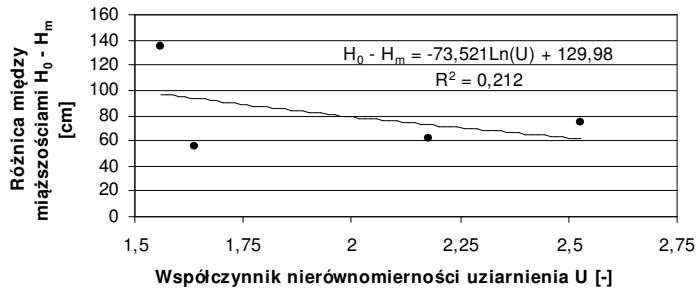


Rys. 3. Wpływ średnicy miarodajnej d_{10} na różnicę między miąższością pozorną i rzeczywistą dla gruntów 1-4

Fig. 3. The influence of the effective grain size on the difference between apparent and actual thicknesses for soils 1-4

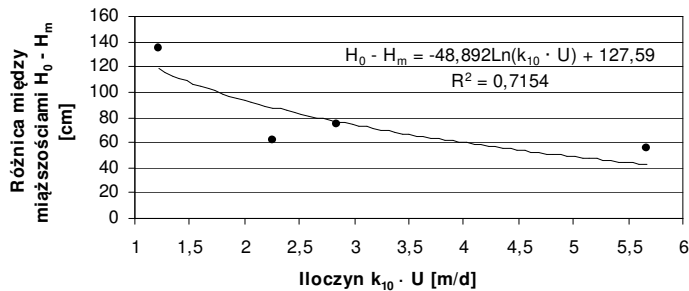
Rysunek 4 przedstawia wpływ współczynnika nierównomierności uziarnienia na różnicę między miąższością pozorną i rzeczywistą. Wykres został opisany funkcją logarymiczną, ale wartość współczynnika determinacji ($R^2 = 0,212$) również wskazuje na istnienie niewielkiego wpływu współczynnika U na różnicę między miąższościami.

Na rysunku 5 pokazano wpływ iloczynu współczynnika filtracji k_{10} i współczynnika nierównomierności uziarnienia na różnicę między miąższościami. Zależność tę opisano równaniem logarymicznym, a duża wartość współczynnika determinacji ($R^2 = 0,7154$) w tym przypadku świadczy o znaczącym wpływie iloczynu $k_{10} \cdot U$ na różnicę między miąższością pozorną i rzeczywistą.



Rys. 4. Wpływ współczynnika nierównomierności uziarnienia na różnicę między miąższością pozorną i rzeczywistą dla gruntów 1-4

Fig. 4. The influence of the coefficient of graining non-uniformity on the difference between apparent and actual thicknesses for soils 1-4



Rys. 5. Wpływ iloczynu współczynnika filtracji i współczynnika nierównomierności uziarnienia na różnicę między miąższością pozorną i rzeczywistą dla gruntów 1-4

Fig. 5. The influence of the product of the hydraulic conductivity and the coefficient of graining non-uniformity on the difference between apparent and actual thicknesses for soils 1-4

Wnioski

1. Na podstawie wyników badań prowadzonych z zastosowaniem gruntów niehomogennych można stwierdzić, że współczynnik filtracji wpłynął na różnicę między miąższością pozorną i rzeczywistą, ale nie jest jedynym parametrem decydującym o tej różnicy.
2. Zaobserwowano nieznaczny spadek różnicy między miąższościami wraz ze wzrostem średnicy miarodajnej gruntu. Jednak wartości współczynnika determinacji uzyskane w tym przypadku wskazują, że parametr ten nie może odegrać znaczącej roli w modelu zależności między miąższościami.
3. Wyniki badań wskazały, że współczynnik nierównomierności uziarnienia nie wpłynął znacząco na różnicę między miąższościami. Na podstawie poprowadzonej prostoliniowej linii trendu zaobserwowano nieznaczny spadek różnicy między miąższościami wraz ze wzrostem wartości tego parametru.
4. Wyniki badań wskazują, że iloczyn współczynnika filtracji i nierównomierności uziarnienia gruntu w znaczący sposób wpłynął na różnicę między miąższościami.

Parametr ten może odegrać znaczącą rolę w modelu opisującym zależność między miąższością pozorną i rzeczywistą w gruntach niehomogennych.

Podziękowania

Praca została sfinansowana w ramach badań statutowych BS-401/301/10.

Literatura

- [1] Cooper G.S., Peralta R.C. i Kaluarachchi J.J.: *Optimizing separate phase light hydrocarbon recovery from contaminated unconfined aquifers*. Adv. Water Resour., 1998, **21**, 339-350.
- [2] Cooper G.S., Peralta R.C. i Kaluarachchi J.J.: *Stepwise pumping approach to improve free phase light hydrocarbon recovery from unconfined aquifer*. J. Contam. Hydrol., 1995, **18**, 141-159.
- [3] Newell C.J., Acree S.D., Ross R.R. i Huling S.G.: Light Non-aqueous Phase Liquids. Ground Water Issue, EPA/540/S-95/500, 1995.
- [4] Adamek M., Koślacz R. i Zieliński W.: Wskazówki metodyczne wykonywania rekultywacji gruntów i wód podziemnych zanieczyszczonych produktami naftowymi. MOŚZNiL, Dep. Geologii, Multimedia s.c., Wrocław 1995.
- [5] Lenhard R.J. i Parker J.C.: *Estimation of free hydrocarbon volume from fluid levels in monitoring wells*. Ground Water, 1990, **28**(1), 57-67.
- [6] Deska I. i Malina G.: *Influence of fluid properties on difference between actual and apparent LNAPL thicknesses on groundwater table*. Proc. 4th Int. Conf. „Oils and Environment. AUZO 2005”. Gdańsk 2005, 120-125.
- [7] Deska I.: Ustalanie rzeczywistej miąższości lekkich cieczy organicznych na zwierciadle wody podziemnej. Praca doktorska WliOŚ, Polit. Częstochowska, Częstochowa 2008 (niepublikowane).
- [8] Deska I. i Malina G.: *Model empiryczny wyznaczania rzeczywistej miąższości lekkich cieczy organicznych (LNAPL) na zwierciadle wody podziemnej*. XIII Konferencja Naukowo-Szkoleniowa nt. Rekultywacja i Rewitalizacja Terenów Zdegradowanych, Puck 25-28 kwietnia 2007, 189-200.
- [9] EPA: How to effectively recover free product at leaking underground storage tank sites: A guide for state regulators. (EPA 510-R-96-001), 1996.
- [10] Deska I. i Malina G.: *Laboratory verification of models for estimation of LNAPL actual thickness on the groundwater table*. Proc. 14th Central European Conference ECOpole'05. Duszniki Zdrój - Hradec Kralove 2005, 55-59.

INFLUENCE OF THE PROPERTIES OF INHOMOGENEOUS SOILS ON THE DIFFERENCE BETWEEN APPARENT AND ACTUAL THICKNESS OF LNAPL ON THE GROUNDWATER TABLE

Institute of Environmental Engineering, Czestochowa University of Technology

Abstract: The paper presents the results of laboratory experiments conducted with use of the inhomogeneous soils. The focus of these experiments was to investigate if the hydraulic conductivity plays an important role in the case of such soils. Another aim of the research was to investigate the influence of the coefficient of graining non-uniformity and the effective grain size on the difference between apparent and actual thicknesses. The obtained results indicate that the hydraulic conductivity influences the difference between apparent and actual thickness of LNAPL in the case of inhomogeneous soils. The results confirmed that the product of the hydraulic conductivity of soil and the coefficient of graining non-uniformity can play an important role in the model describing the relationship between apparent and actual thickness of LNAPL on the groundwater table.

Keywords: LNAPL, actual thickness, apparent thickness, hydraulic conductivity, coefficient of graining non-uniformity, effective grain size

Dorota GAJUK¹, Marcin K. WIDOMSKI¹, Anna MUSZ¹ i Grzegorz ŁAGÓD¹

MODELOWANIE NUMERYCZNE W ILOŚCIOWEJ I JAKOŚCIOWEJ OCENIE MOŻLIWOŚCI ROZBUDOWY SIECI KANALIZACJI DESZCZOWEJ

NUMERICAL MODELING IN QUANTITATIVE AND QUALITATIVE ANALYSIS OF EXTENSION OF STORM SEWAGE SYSTEM

Abstrakt: W pracy przedstawiono próbę zastosowania modelowania numerycznego do ilościowej i jakościowej oceny możliwości rozbudowy systemu kanalizacji deszczowej. Model wybranego fragmentu sieci kanalizacyjnej miasta Chełm wykonano w programie SWMM5. W badaniach przeanalizowano trzy warianty charakteryzujące się różną intensywnością oraz czasem trwania opadu. Obliczenia hydrauliczne wykonano dla warunków przed i po rozbudowie sieci. Przedstawiona analiza została oparta na prędkościach przepływu ścieków, napełnieniu kanałów oraz ładunkach transportowanych zanieczyszczeń. Po wykonaniu obliczeń symulacyjnych sieci po jej rozbudowie otrzymano wyniki, w których zaobserwowano zmiany w prędkości przepływu, napełnieniach kanałów, ładunkach badanego zanieczyszczenia. Odnotowano także w wynikach symulacji wypływ ścieków ze studzienek połączeniowych lub rewizyjnych na powierzchnię odwadnianego terenu. Przeprowadzone badania wskazują również, iż istniejący system zaprojektowany na podstawie wzoru Błaszczyka w obecnych warunkach jest częściowo przewymiarowany. W związku z tym prędkość samooczyszczania przewodów nie została osiągnięta w znacznej części sieci. Ze względu na brak kalibracji przedstawianego modelu otrzymane wyniki należy traktować jako wyniki badań wstępnych.

Słowa kluczowe: kanalizacja deszczowa, modelowanie numeryczne, rozbudowa sieci, analiza ilościowa i jakościowa

Rozbudowa miejskich systemów kanalizacji deszczowej, ze względu na występujące już na etapie projektowania liczne problemy obejmujące powiększenie powierzchni zlewni, zmianę stopnia uszczelnienia odwadnianych powierzchni, wzrost natężenia spływu powierzchniowego, przepływu ścieków deszczowych oraz ładunków przenoszonych zanieczyszczeń wynikające ze zmiany powierzchni i charakteru odwadnianej zlewni, może być określona jako złożony i wymagający problem inżynierski [1]. Rozbudowa istniejących systemów może, w niektórych przypadkach, doprowadzić do poprawy właściwości hydraulicznych przepływu ścieków w kanałach deszczowych poprzez zapewnienie prędkości samooczyszczania kanałów w czasie spływu ścieków do odbiornika. Wynika to z faktu, iż zastosowane w części istniejących sieci kanalizacji deszczowych średnice przewodów uniemożliwiają samoczynne płukanie przewodów oraz usuwanie nagromadzonych osadów przez przepływające ścieki deszczowe [2, 3].

Przyjęcie błędnych rozwiązań projektowych przy rozbudowie sieci kanalizacji deszczowej może doprowadzić do okresowego podpiętrzania ścieków deszczowych w studzienkach, prowadzącego do zalewania ciągów komunikacyjnych, wydostawania się ścieków na powierzchnię terenu oraz wzrostu stężeń zanieczyszczeń transportowanych wraz ze ściekami deszczowymi i zrzucanych do odbiornika [4-6]. Występowanie okresowego podtapiania ciągów komunikacyjnych należy bezwzględnie uznać za zjawisko niekorzystne, wpływające na funkcjonowanie jednostki osadniczej. Natomiast wzrost

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 81 538 41 38, email: M.Widomski@wis.pol.lublin.pl

stężeń, a co za tym idzie - ładunków, zanieczyszczeń przenoszonych przez ścieki deszczowe może zdecydowanie negatywnie wpływać na jakość wód odbiornika. Ścieki deszczowe, jak wykazują badania literaturowe, w zależności od rodzaju i sposobu wykorzystania odwadniającej powierzchni zurbanizowanej przenoszą znaczne stężenia zanieczyszczeń, tj. zawiesiny ogólnej, ChZT, BZT, oraz metali ciężkich i związków ropopochodnych [6-8]. W związku z tym w wielu przypadkach w krajach Europy Zachodniej, zgodnie z Ramową Dyrektywą Wodną [9], podejmuje się decyzje o ograniczeniu stosowania kanalizacji deszczowej na rzecz zatrzymywania i oczyszczania ścieków deszczowych w miejscu ich powstawania [10, 11]. Stąd analiza wpływu zwiększonego zrztu ścieków deszczowych na jakość wód odbiornika przeprowadzona na etapie projektowania rozbudowy kanalizacji deszczowej wydaje się koniecznością.

Jak widać, rozbudowa sieci kanalizacji deszczowej może okazać się zadaniem złożonym, wymagającym przeprowadzenia analiz ilościowych i jakościowych już na etapie projektowania. Znacznym ułatwieniem dla projektantów i decydentów może okazać się zastosowanie modelowania numerycznego umożliwiającego wariantowe analizy przedprojektowe dla zróżnicowanych opadów oraz różnorodnego sposobu odwadniania i podłączania nowych zlewni o różnym stopniu uszczelnienia powierzchni. Jednym z najpopularniejszych programów umożliwiających prowadzenie wielowariantowych obliczeń jest opracowany przez United States Environmental Protection Agency (USEPA) model SWMM 5 (*Storm Water Management Model*). Program ten umożliwia prowadzenie dynamicznych analiz ilościowych i jakościowych działania sieci kanalizacji deszczowej o wielokrotnie pozytywnie zweryfikowanej jakości obliczeń [5, 12, 13].

Zaprezentowane badania miały na celu przeprowadzenie analizy ilościowej i jakościowej możliwości rozbudowy kanalizacji deszczowej dla wybranej zlewni w m. Chełm. Badania zostaną oparte na obliczeniach numerycznych przeprowadzonych za pomocą programu SWMM 5. Do analizy wybrano prędkości przepływu, napełnienia kanałów, a także stężenie i ładunek zawiesiny ogólnej na wylocie z układu kanalizacyjnego przed i po jego rozbudowie.

Materiały i metody

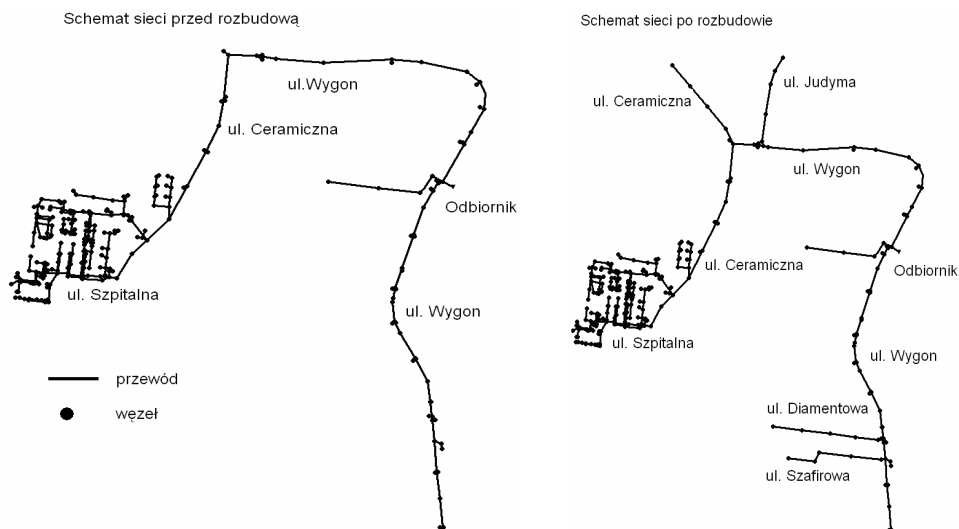
Badana zlewnia, o powierzchni 17,23 ha, obejmująca ulice Szpitalną, Wygon i Ceramiczną, leży w północno-zachodniej części miasta Chełm. Zlewnia obejmuje zabudowę jednorodziną oraz teren szpitala. Istniejąca sieć kanalizacyjna wykonana jest z przewodów betonowych o średnicach od 100 do 1600 mm i łącznej długości przewodów 1,3 km. Ścieki deszczowe odprowadzane są do zbiornika retencyjnego o powierzchni 0,62 ha i średniej głębokości 1,9 m, zlokalizowanego na końcówce sieci. W dalszej kolejności kierowane są do rzeki Uherki. Zaproponowana rozbudowa istniejącej sieci kanalizacji deszczowej będzie polegała na powiększeniu odwadnianego obszaru o zlewnie ulic Szafirowej, Diamentowej, Judyma i Ceramicznej. Rozbudowa kanalizacji spowoduje wzrost powierzchni zlewni o 6,66 ha.

Obliczenia numeryczne pracy sieci kanalizacji deszczowej przed oraz po jej rozbudowie wykonano w programie SWMM 5 [14]. Wartości parametrów modelu istniejącej sieci odczytano z mapy zasadniczej oraz dobrano z dostępnych zaleceń projektowych programu SWMM 5 [15], zaś dla sieci projektowanej obliczono

wg obowiązujących zasad projektowania kanalizacji deszczowej bądź przyjęto na podstawie danych literaturowych [16, 17].

Obliczenia numeryczne przeprowadzono dla trzech deszczy o różnym natężeniu i czasie trwania. Parametry deszczy, ze względu na brak stacji meteorologicznej na terenie m. Chełm, przyjęto na podstawie dostępnej literatury oraz aktualnych informacji pogodowych [18, 19]. Założone do obliczeń opady wyznaczono na podstawie obserwacji w stacji meteorologicznej w miejscowości Olszanka położonej 35 km od miasta Chełm w latach 2002-03, danych o najwyższych maksymalnych sumach dobowych opadów atmosferycznych w wybranych posterunkach w dorzeczu Wieprza (1951-2000) oraz wykresów archiwalnych pluwiogramów deszczy nawalnych z 6 stacji obserwacyjnych terenu Polski. Odpływ jednostkowy dla deszczu I o czasie trwania $t = 12$ h przyjęto w wysokości $3 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{ha}^{-1}$, deszczu II o $t = 1,5$ h $65 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{ha}^{-1}$, zaś dla deszczu III o $t = 2,5$ h $90 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{ha}^{-1}$.

Obliczenia jakościowe oparto o zaimplementowane w programie SWMM 5 równania powstawania i zmywania zanieczyszczeń z powierzchni zlewni. Wykorzystano liniowy model generowania zanieczyszczenia na powierzchni terenu oraz model zmywu oparty o średnie stężenie dla zjawiska opadowego (*event mean concentration, EMC*) [14, 15]. Dane wejściowe do obliczeń przyjęto na podstawie badań literaturowych dla dwóch przyjętych rodzajów zagospodarowania terenu [6, 20, 21]. Zastosowane modele wraz z przyjętymi wartościami niezbędnych danych zaprezentowano w tabeli 1.



Rys. 1. Schemat sieci przed oraz po rozbudowie

Fig. 1. Modeled storm water system existing and after development

Wykonany na potrzeby prezentowanych badań model numeryczny wymaga przeprowadzenia procesu kalibracji opartego na wielokrotnych pomiarach terenowych ilościowych i jakościowych charakterystyk pracy sieci.

Tabela 1

Modele zastosowane w obliczeniach jakościowych wraz z danymi wejściowymi

Table 1

Models and input data applied to qualitative calculations

		Gromadzenie zanieczyszczenia	Zmywanie zanieczyszczenia
Model		$B = \frac{C_1 \cdot t}{C_2 + t}$ B - stężenie zanieczyszczenia zgromadzonego na powierzchni [mg·dm ⁻³] C ₁ - maksymalne stężenia zanieczyszczenia [mg·dm ⁻³] C ₂ - czas osiągnięcia połowy maksymalnego stężenia zanieczyszczenia [d] t - czas [d]	$W = C_3 \cdot Q^{C_4}$ W - stężenie zanieczyszczenia w spływie powierzchniowym C ₃ - współczynnik zmywania, równy co do wartości EMC [-] C ₄ - wykładnik [-] Q - natężenie spływu powierzchniowego [dm ³ ·s ⁻¹]
Przyjęte wartości	Teren zurbanizowany	C ₁ = 50 mg·dm ⁻³ C ₂ = 2 d	C ₃ = 100 [-] C ₄ = 1[-]
	Teren zielony	C ₁ = 100 mg·dm ⁻³ C ₂ = 3 d	C ₃ = 70 [-] C ₄ = 1[-]

Wyniki i dyskusja

Analiza możliwości rozbudowy sieci kanalizacji deszczowej w wybranej zlewni m. Chełm została oparta na obliczonych prędkościach przepływu, napełnieniach kanałów, a także stężeniach i ładunkach zawiesiny ogólnej na wylocie z układu kanalizacyjnego przed i po jego rozbudowie. Wyniki przeprowadzonych obliczeń zostały zaprezentowane na rysunku 2 oraz w tabeli 2.

Tabela 2

Wyniki obliczeń ilościowych i jakościowych dla istniejącej oraz planowanej sieci kanalizacji deszczowej

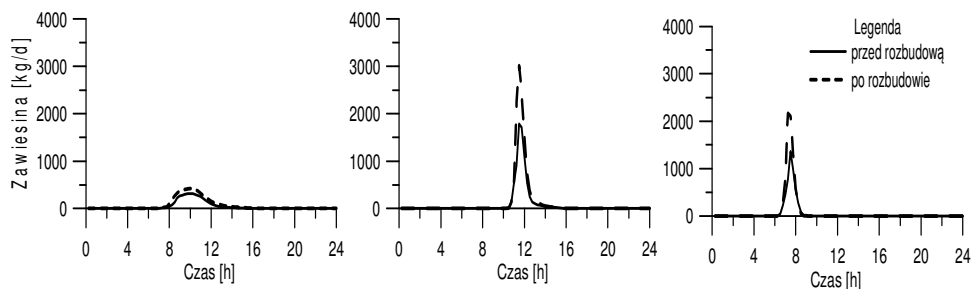
Table 2

Results of quantitative and qualitative calculations for existing and planned storm water network

	Jednostka	DESZCZ I		DESZCZ II		DESZCZ III	
		Przed rozbudową	Po rozbudowie	Przed rozbudową	Po rozbudowie	Przed rozbudową	Po rozbudowie
Prędkość [m·s ⁻¹]<0,3	[%]	57,80	53,13	11,66	10,89	8,48	7,92
Prędkość [m·s ⁻¹]>0,6	[%]	10,60	10,23	50,18	53,80	57,95	60,73
Liczba studzienek zagrożonych wylaniem	[szt.]	0	0	15	19	27	33
Zawiesina ogólna	[mg·dm ⁻³]	97,61	94,85	91,41	91,18	78,21	74,15

Przeprowadzone obliczenia numeryczne warunków hydraulicznych pracy sieci zarówno przed, jak i po jej rozbudowie wykazały, iż w sytuacji wystąpienia deszczu nr I prędkość przepływu ścieków w ponad 50% kanałów nie przekracza wartości 0,3 m·s⁻¹ (tab. 1). Zdecydowanie lepsze warunki hydrauliczne zaobserwowano po przyjęciu do obliczeń deszczu nr II i III charakteryzującego się znacznym natężeniem. Zaobserwowano,

iż w istniejącej sieci zaprojektowanej na podstawie wzoru Błaszczyka nawet w warunkach wystąpienia deszczu nr III w około 8% przewodów prędkość przepływu ścieków jest mniejsza od $0,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Po rozbudowie istniejącego systemu zalecana prędkość większa niż $0,6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ występuje w ok. 53% (wariant II) i ok. 60% (wariant III) przewodów. Jednocześnie wyniki przeprowadzonych obliczeń wykazały, iż w przypadku deszczu o znacznych natężeniach zaobserwowano liczne wylania ścieków na powierzchnię terenu: dla deszczu II odnotowano wypływ ścieków z 15 studzienek dla sieci istniejącej oraz 19 po rozbudowie oraz odpowiednio 27 i 33 dla deszczu nr III. Zdecydowana większość studzienek zagrożonych wylaniem zlokalizowana jest w południowej części ul. Wygon na odcinkach sieci istniejącej o średnicach $0,3\pm 0,5 \text{ m}$ oraz nowo projektowanych kolektorach bocznych w ul. Diamentowej i Szafirowej o założonej średnicy $0,3 \text{ m}$. Widoczne jest, iż w przypadku rozbudowy sieci o zlewnie ul. Diamentowej i Szafirowej niezbędna jest zmiana średnicy istniejącego kolektora położonego w ul. Wygon.



Rys. 2. Ładunki zawiesiny ogólnej odprowadzanej z sieci kanalizacji deszczowej do odbiornika

Fig. 2. Loads of TSS discharged to storm sewage receiver

Wyniki obliczeń jakościowych analizy rozbudowy sieci kanalizacji deszczowej przedstawiono na rysunku 2. Widoczny jest wzrost ładunku analizowanego zanieczyszczenia (zawiesiny ogólnej) dla wszystkich badanych przypadków wywołany wzrostem powierzchni odwadnianej oraz udziałem powierzchni niezagospodarowanych - plac manewrowy oraz działki niezagospodarowane w rejonach ulic Szafirowej, Diamentowej, Judyma i Ceramicznej. Zaobserwowany maksymalny przyrost ładunków zawiesiny ogólnej osiągnął poziom odpowiednio dla poszczególnych deszczu: 32,1, 68,79 oraz 58,72%.

Nie zaobserwowano przekroczenia dopuszczalnego przez rozporządzenie [4] wartości stężenia zawiesiny ogólnej w wodach opadowych zrzucanych do odbiornika. Wyznaczona drogą obliczeń numerycznych maksymalna, dynamiczna wartość stężenia zawiesiny kształtowała się na poziomie $97,61 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, gdy wartość dopuszczalna wynosi $100 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Uzasadnione wydaje się jednak w tym przypadku wykorzystywanie otwartego zbiornika retencyjnego zlokalizowanego przy ul. Wygon do wstępnego podczyszczenia ścieków deszczowych przed ich odprowadzeniem do rzeki Uherki. Obniżone względem wariantów I i II wartości stężeń i ładunków zaobserwowane dla wariantu trzeciego wynikają najprawdopodobniej ze znacznego modelowego wypływu ścieków na powierzchnię terenu podczas opadu ekstremalnego.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały przydatność zastosowania modelowania numerycznego w ilościowej i jakościowej analizie możliwości rozbudowy sieci kanalizacji deszczowej o nowe zlewnie w warunkach m. Chełm. Uzyskano możliwość analizy ilościowej i jakościowej sieci kanalizacji deszczowej zarówno istniejącej, jak i po proponowanej rozbudowie. Wyniki przeprowadzonych obliczeń wykazały, iż w zaprojektowanej z zastosowaniem wzoru Błaszczyka sieci kanalizacji deszczowej w przypadku opadów o niewielkim natężeniu panują niesprzyjające warunki hydrauliczne, które ulegają poprawie po rozbudowie sieci. Efektem powyższego może być, spowodowane niewystępowaniem prędkości samooczyszczania kanałów, odkładanie się zanieczyszczeń w przewodach kanalizacyjnych. Jednocześnie wykazano prawdopodobieństwo wystąpienia znacznych utrudnień komunikacyjnych wynikających z możliwości wypływu ścieków deszczowych na powierzchnię terenu i okresowego podtopienia ciągów komunikacyjnych w czasie deszczy nawalnych. Podtopienia występują zarówno w wariantach symulacji dla sieci istniejącej, jak i po rozbudowie i zlokalizowane są w większości na kolektorze położonym w południowej części ul. Wygon.

Wykonana analiza jakościowa wykazała wyraźny przyrost ładunków zawiesiny ogólnej po ewentualnej rozbudowie sieci. Nie odnotowano przekroczenia dopuszczalnych stężeń zawiesiny ogólnej w ściekach deszczowych opuszczających badany układ kanalizacyjny.

Zaprezentowane badania należy traktować jako wstępne, gdyż z przyczyn obiektywnych nie przeprowadzono kalibracji modelu istniejącej sieci kanalizacji deszczowej. Przewiduje się kontynuację niniejszych badań ukierunkowaną na ocenę efektywności wykorzystania zbiornika retencyjnego jako miejsca wstępnego podczyszczania ścieków deszczowych oraz przeprowadzenie pomiarów terenowych mających na celu umożliwienie kalibracji wykonanego modelu.

Literatura

- [1] Karnib A., Al-Hajjar J. i Boissier D.: *An expert system to evaluate the sensitivity of urban areas to the functioning failure of storm drainage networks*. Urban Water, 2002, **4**, 43-51.
- [2] Jaromin K., Borkowski T., Łagód G. i Widomski M.: *Analiza wpływu rodzaju materiału oraz czasu i sposobu eksploatacji kolektorów kanalizacji grawitacyjnej na prędkość przepływu ścieków*. Proc. ECOpole 2009, **3**(1), 139-145.
- [3] Jililati A., Jaromin K., Widomski M. i Łagód G.: *Charakterystyka osadów w wybranym systemie kanalizacji grawitacyjnej*. Proc. ECOpole 2009, **3**(1), 147-152.
- [4] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, z dnia 29.01.2009 r. DzU Nr 137, poz. 984.
- [5] Larm T.: *Stormwater quantity and quality in a multiple pond-wetland system: Flemingsbergsviken case stud.* Ecol. Eng., 2000, **15**, 57-75.
- [6] Taebi A. i Droste R.L.: *Pollution loads in urban runoff and sanitary wastewater*. Sci. Total Environ., 2004, **327**, 175-184.
- [7] Gnecco I., Berretta C., Lanza L.G. i La Barbera P.: *Storm water pollution in the urban environment of Genoa, Italy*. Atmosph. Res., 2005, **77**, 60-73.
- [8] Soonthornonda P. i Christensen E.R.: *Source apportionment of pollutants and flows of combined sewer wastewater*. Water Res., 2008, **42**, 1989-1998.
- [9] Ramowa Dyrektywa Wodna EU 2000/60/EC.

- [10] Lindholm O.G. i Nordeide T.: *Relevance of some criteria for sustainability in a project for disconnecting of storm runoff*. Environ. Impact Assess. Rev., 2000, **20**, 413-423.
- [11] Villarreal E.L., Semadeni-Davies A. i Bengtsson L.: *Inner city stormwater control using a combination of best management practices*. Ecol. Eng., 2004, **22**, 279-298.
- [12] Chen J. i Adams B.J.: *A derived probability distribution approach to stormwater quality modelling*. Adv. Water Resour., 2007, **30**, 80-100.
- [13] Park M.-H., Swamikannu X. i Stenstrom M.K.: *Accuracy and precision of the volume-concentration method for urban stormwater modeling*, Water Res., 2009, **43**, 2773-2786.
- [14] Rossman L.A.: *Storm water management model user's manual version 5.0. national risk management research laboratory*. Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati 2009.
- [15] Gironás J.L., Roesner A. i Davis J.: *Storm water management model applications manual. National risk management research laboratory*. Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati 2009.
- [16] Warunki techniczne wykonania i odbioru sieci kanalizacyjnych. Wymagania Techniczne CORBTI Instal, Warszawa 2003.
- [17] Heidrich Z.: *Wodociągi i kanalizacja, część 2 Kanalizacja*. Wyd. Szkol. Pedagog., Warszawa 1999.
- [18] Patro M.: *Warunki meteorologiczne*. [W:] Zintegrowany system zabezpieczeń przeciwerozyjnych i ochrony wód terenów wyżynnych intensywnie użytkowanych rolniczo, pod red. D. Kowalski, W. Olszta, Rozprawy i Monografie, Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN w Lublinie **121**, Lublin 2005, 15-19.
- [19] Kaszewski B.M. i Siwek K.: *Dobowe sumy opadu atmosferycznego ≥ 50 mm w dorzeczu Wieprza i ich uwarunkowania cyrkulacyjne (1951-2000)*. [W:] Ekstremalne zjawiska hydrologiczne, pod red. E. Bogdanowicz. Polskie Towarzystwo Geofizyczne, Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Warszawa 2005, 122-130.
- [20] USEPA. Results of the nationwide urban runoff program, volume I - final report. NTIS PB84-185552. US Environmental Protection Agency, Washington 1983.
- [21] Jacob J.S. i Lopez R.: *Is denser greener? An evaluation of higher density development as an urban stormwater-quality best management practice*. J. Amer. Water Resour. Assoc., 2009, **45**(3), 687-701.

NUMERICAL MODELING IN QUANTITATIVE AND QUALITATIVE ANALYSIS OF EXTENSION OF STORM SEWAGE SYSTEM

Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: This paper presents the attempt of numerical modeling application to quantitative and qualitative analysis of storm-water sewer system extension in conditions of the selected urbanized catchment in Chelm, Poland. The USEPA's (*United States Environmental Protection Agency*) software SWMM 5 was applied to our studies. Three different rainfall events of various intensity and time were studied in our research. Our calculations considered hydraulic operational conditions before and after attachment of new pipelines. The presented analysis was based on sewage flow velocity, wastewater level along the pipelines and the load of pollutants leaving the sewer system. The visible changes in flow velocity, discharged loads of selected pollutants and sewage outflow from several join or inspection chambers were observed after development of an existing sewer system. Our studies reveals also the fact that the existing system, designed basing on Blaszczyk's formula is partially oversized, the velocity of pipes' self-purification was not assured in the some part of studied network. The quality of our observations may be reduced by the lack of model calibration.

Keywords: storm sewer, numerical modeling, network expansion, quantitative and qualitative analysis

Klaudiusz GRÚBEL¹ i Alicja MACHNICKA¹

ODDZIAŁYWANIE DEZINTEGRACJI MIKROFALOWEJ NA OSAD CZYNNY

IMPACT OF MICROWAVES DISINTEGRATION ON ACTIVATED SLUDGE

Abstrakt: Dezintegracja mikrofalowa osadu czynnego powoduje uwolnienie materii organicznej z fazy stałej do fazy ciekłej. Proces ten skutkuje wzrostem wartości ChZT w cieczy o ok. 614 mg O₂/dm³. Promieniowanie mikrofalowe korzystnie wpływa również na zmniejszenie indeksu objętościowego osadu (IOO) z wartości 195 do 54 cm³/g s.m. Przeprowadzone badania potwierdzają, iż zastosowanie fali elektromagnetycznej może stać się nową, korzystną metodą pozwalającą na udoskonalenie procesów oczyszczania ścieków i przeróbki powstających osadów ściekowych.

Słowa kluczowe: osad czynny, dezintegracja mikrofalowa, ChZT, indeks objętościowy osadu

Niszczanie ścian komórkowych mikroorganizmów, a w konsekwencji uwalnianie do otaczającej cieczy substancji wewnątrzkomórkowych prowadzone jest z zastosowaniem różnorodnych metod dezintegracji. Do najczęściej stosowanych metod destrukcji komórek należy zaliczyć: trawienie enzymatyczne, liżę detergentami i rozpuszczalnikami organicznymi, krojenie, homogenizację, sonifikację, rozcieranie, wirowanie różnicowe, wytrząsanie z kulkami szklanymi, szok osmotyczny oraz zamrażanie/rozmarzanie.

W ostatnich latach niektóre metody dezintegracji stosowane w biotechnologii znalazły również zastosowanie w procesach przeróbki osadów ściekowych. Wśród stosowanych i badanych metod należy wymienić:

- użycie energii termicznej [1, 2],
- użycie enzymów [3, 4],
- ozonowanie [5, 6],
- zakwaszanie [7],
- alkalizowanie [8],
- użycie wysokiego ciśnienia [9, 10],
- rozdrabnianie mechaniczne [11],
- użycie energii ultradźwięków [12, 13],
- użycie promieniowania mikrofalowego [14-16].

Do najważniejszych celów stosowania dezintegracji należy zaliczyć:

- uwolnienie do otoczenia enzymów wewnątrzkomórkowych, które powodują bezpośredni rozkład zanieczyszczeń,
- udostępnienie substancji organicznych, do których pozostała biomasa ma łatwiejszy dostęp (w przypadku dezintegracji części osadu czynnego czy też osadu w komorach fermentacyjnych),

¹ Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Wydział Nauk o Materiałach i Środowisku, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, ul. Willowa 2, 43-300 Bielsko-Biała, tel. 33 827 91 57, fax 33 827 91 01, email: kgrubel@ath.bielsko.pl

- uwolnienie substratu organicznego (w przypadku dezintegracji osadu nadmiernego), który może być źródłem łatwo przyswajalnego węgla organicznego dla procesu denitryfikacji, w sytuacji jego niedoboru w dopływających ściekach do bioreaktora,
- możliwość zastosowania dezintegracji w procesach oczyszczania ścieków do usuwania piany powstającej w bioreaktorach i likwidowania pienienia w komorach fermentacyjnych i osadnikach wtórnych.

Jedną z metod dezintegracji osadów ściekowych jest stosowanie mikrofal. Promieniowanie mikrofalowe to rodzaj promieniowania elektromagnetycznego o długości fali zawierającej się w granicach od 1 m do około 1 mm; spektrum fali zawarte jest w przedziale pomiędzy podczerwienią i falami ultrakrótkimi, co oznacza zakres 3×10^{-4} m do 3×10^{-1} m, częstotliwość $= 3 \cdot 10^9 \div 3 \cdot 10^{12}$ Hz, a długości $\lambda = 10^{-4} \div 10^{-1}$ m [17].

Promieniowanie mikrofalowe rozchodzi się w postaci wzajemnie przenikających się drgań elektrycznych i magnetycznych. Mikrofałe różnią się od innych fal elektromagnetycznych tym, iż generują ruch molekuł w zmiennym polu elektrycznym bez naruszania trwałości wiązań chemicznych w nich istniejących. Energia niesiona poprzez promieniowanie mikrofalowe jest znacznie mniejsza niż energia rozpadu wiązania chemicznego.

Fale elektromagnetyczne podlegają wszystkim zjawiskom fizycznym charakterystycznym dla ruchu falowego. Mogą być przepuszczone lub pochłonięte, ulegają odbiciu, załamaniu, ugięciu, interferencji oraz polaryzacji.

Promieniowanie mikrofalowe może być pochłaniane przez materię na drodze polaryzacji dipolowej (dielektryczna), która odpowiada za efekt ogrzewania mikrofalowego oraz poprzez przewodnictwo jonowe.

Mikrofałe w sposób negatywny oddziałują na organizm żywy. Do podstawowych mechanizmów oddziaływania pola elektromagnetycznego na organizmy należą [18]:

- bezpośrednie oddziaływanie na ściany (błony) komórek, co może prowadzić do ich: deformacji, depolaryzacji (przebiegunowania elektrycznego komórki), perforacji czy obumarcia komórki;
- oddziaływanie na ruch jonów w elektrolitach (co może mieć niekorzystne konsekwencje dla przewodnictwa nerwowego);
- bezpośrednie oddziaływanie na wodę zawartą w tkankach;
- oddziaływanie na substancje zawarte we krwi (np. żelazo w hemoglobinie).

Promieniowanie mikrofalowe jako źródło energii cieplnej zastosowane zostało także w procesach inżynierii środowiska. Proces oczyszczania ścieków prowadzi do wytworzenia dużych ilości osadów, których magazynowanie i późniejsze wykorzystanie jest kosztowne i tylko w niewielkim stopniu zostają one zagospodarowane. Osady ściekowe w swej masie zawierają ponad 70% wody, dzięki czemu mikrofałe mogą znacznie wpływać na ich cechy i strukturę. Ponadto w osadzie występują liczne bakterie, pierwotniaki, drożdże, grzyby oraz jaja pasożytów, które pod wpływem pola magnetycznego ulegają destrukcji [14].

Materiał i metodyka badań

Materiałem do badań był osad czynny z oczyszczalni ścieków, stosującej zaawansowane procesy biologicznego oczyszczania ścieków, polegające na równoczesnym usuwaniu związków organicznych oraz związków azotu i fosforu. Oczyszczalnia została zaprojektowana dla przepływu $120\,000\text{ m}^3/\text{d}$. Obecnie ilość dopływających ścieków wynosi

ok. 90 000 m³/d, czas zatrzymania ścieków ok. 14 dni, a stężenie osadu czynnego w bioreaktorze 4320÷4640 mg/dm³.

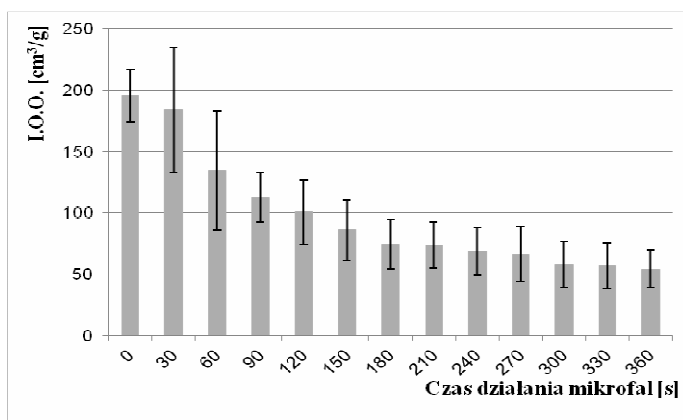
W pobieranych próbkach osadu czynnego analizowano wartość ChZT [18], oznaczano stężenie protein metodą Lowry [19] oraz zawartość zawiesiny, zmiany mętności i zmiany indeksu objętościowego osadu (IOO). Proces dezintegracji prowadzono przy pomocy mikrofalówki emitującej fale elektromagnetyczne o częstotliwości 2,45 GHz i mocy 900 W. Osad czynny poddawano dezintegracji w interwale czasowym 30 s. Przeprowadzono 10 serii badawczych i obliczono odchylenie standardowe.

Omówienie wyników badań

Mikrofalowa dezintegracja osadu czynnego spowodowała zmiany mętności w poszczególnych seriach badawczych. Wzrost mętności związany był z czasem trwania dezintegracji mikrofalowej, która w znaczący sposób wpływała na rozpad kłaczków, rozpad komórek mikroorganizmów i uwalnianie materii organicznej do badanej cieczy.

W trakcie badań określano również wpływ promieniowania mikrofalowego na właściwości sedymentacyjne osadu czynnego.

Średnie wartości indeksu objętościowego kształtowały się w przedziale 195,5÷54,1 cm³/g s.m. Jak przedstawiono na rysunku 1, największy spadek wartości indeksu osiągnięto do 3 minuty dezintegracji mikrofalami, uzyskując zmianę o 136,4 cm³/g, co świadczyło o zdecydowanym polepszeniu właściwości sedymentacyjnych osadu, gdyż małe wartości indeksu objętościowego, w granicach 100 cm³/g s.m., świadczą o dużej zdolności osadu do odwadniania. Dalsze wydłużanie czasu działania promieniowania mikrofalowego nie wpłynęło w decydujący sposób na zmianę analizowanego parametru.



Rys. 1. Zmiana IOO osadu wraz z czasem działania dezintegracji mikrofalowej

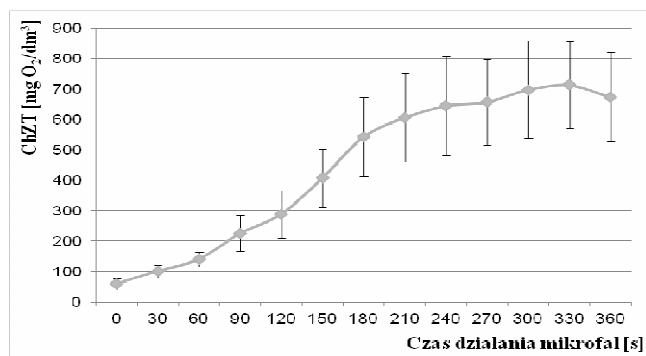
Fig. 1. Changes of sludge volume index with time of disintegration

Destrukcja mikrofalowa kłaczków i mikroorganizmów osadu czynnego powoduje uwolnienie wody związanej, dzięki czemu następuje szybsze odwodnienie osadu i lepsze zagęszczenie. Z przeprowadzonych badań wynika, że potraktowanie osadu czynnego polem elektromagnetycznym przyczynia się do zmiany właściwości sedymentacyjnych osadu

czynnego, tzn. wraz z wydłużaniem czasu dezintegracji mikrofalowej następowało coraz większe zagęszczenie osadu czynnego. Ograniczenie objętości powstającego osadu w skali technicznej mogłoby wpłynąć korzystanie na procesy przeróbki osadów, możliwości ich zagospodarowania, co mogłoby mieć także pozytywne odbicie w aspektach ekonomicznych.

Efektom destrukcyjnego działania promieniowania mikrofalowego na mikroorganizmy osady czynnego było uwalnianie do cieczy nadosadowej substancji organicznych wyrażonych wartościami ChZT i stężeniem protein. Z przeprowadzonych badań wynika, że efektywność stosowanego pola elektromagnetycznego jest zależna przede wszystkim od dawki promieniowania (czasu działania). Najskuteczniejszą dawką (czasem działania) było zastosowanie 3-minutowej ekspozycji osadu na działanie mikrofal.

Wartości ChZT zmieniały się średnio od 58,5 mg O₂/dm³ dla rzeczywistej cieczy nadosadowej aż do 712,4 mg O₂/dm³ dla próbki po 5,5-minutowej ekspozycji na promienie mikrofalowe (rys. 2). Największy wzrost wartości ChZT nastąpił w początkowym okresie poddawania próbek działaniu mikrofal, tj. w okresie od 0 do 3 minut, gdzie przyrost wyniósł średnio 482,7 mg O₂/dm³. Dalsze poddawanie próbek dezintegracji mikrofalami spowodowało wzrost o kolejne 171,2 mg O₂/dm³. Największy skok wartości ChZT widoczny był przy próbie, która poddana była 3-minutowemu działaniu mikrofal, gdzie wzrost wskaźnika osiągnął 135,2 mg O₂/dm³ (pomiędzy 2,5 i 3 minutami).



Rys. 2. Zmiana wartości ChZT cieczy nadosadowej wraz z czasem dezintegracji

Fig. 2. Changes of COD in liquid phase with time of disintegration

Użycie mikrofal wpływa na wzrost stosunku rozpuszczonego ChZT (sCOD - *soluble chemical oxygen demand*) do ChZT całkowitego (tCOD - *total Chemical Oxygen Demand*), czego odzwierciedleniem w osadzie jest podwyższona zawartość substancji organicznych uwolnionych z kłaczek osadu.

W celu dodatkowego potwierdzenia uwalniania materii organicznej z osadu czynnego podczas procesu dezintegracji mikrofalowej oznaczano stężenia protein w badanej cieczy nadosadowej. Stężenie protein, podobnie jak zmiana wartości ChZT, wzrastało wraz z czasem prowadzenia procesu dezintegracji mikrofalowej.

Zmiany stężenia protein potwierdziły spostrzeżenie o najwyższej skuteczności oddziaływania promieniowania mikrofalowego w ciągu pierwszych trzech minut na osad czynny.

Wnioski

Badania dotyczące możliwości zastosowania promieniowania mikrofalowego do dezintegracji osadu czynnego wykazały, iż działanie pola elektromagnetycznego wpływa destrukcyjnie na kłaczkę i mikroorganizmy osadu czynnego.

Poddawanie osadu czynnego działaniu fal magnetycznych powoduje:

- polepszenie właściwości sedymentacyjnych osadu,
- zmniejszenie indeksu objętościowego osadu z wartości 195,5 do 54,1 cm³/g s.m.,
- rozbitcie jednolitej struktury osadu i uwolnienie materii organicznej,
- uwolnienie materii organicznej do cieczy nadosadowej, o czym świadczył wzrost wartości ChZT z 58,5 do 673 mg O₂/dm³.

Z przeprowadzonych badań wynika, że zastosowanie promieniowania elektromagnetycznego może stać się nową, korzystną metodą pozwalającą na udoskonalenie procesów oczyszczania ścieków i przeróbki powstających osadów ściekowych.

Literatura

- [1] Appels L., Degroche J., van Der Bruggen B., van Impe J. i Dewil R.: *Influence of low temperature thermal pre-treatment on sludge solubilisation, heavy metal release and anaerobic digestion*. *Bioresource Technol.*, 2010, **101**, 5743-5748.
- [2] Wilson C.H.A. i Novak J.T.: *Hydrolysis of macromolecular components of primary and secondary wastewater sludge by thermal hydrolytic pretreatment*. *Water Res.*, 2009, **43**, 4489-4498.
- [3] Barjenbruch M. i Kopplov O.: *Enzymatic, mechanical and thermal pre-treatment of surplus sludge*. *Adv. Environ. Res.*, 2003, **7**, 715-720.
- [4] Roman H.J., Burgess J.E. i Pletschke B.I.: *Enzyme treatment to decrease solids and improve digestion of primary sewage sludge*. *Afric. J. Biotechnol.*, 2006, **5**, 963-967.
- [5] Campos J.L., Otero L., Franco A., Mosquera-Corral A. i Roca E.: *Ozonation strategies to reduce sludge production of a seafood industry WWTP*. *Bioresource Technol.*, 2009, **100**, 1069-1073.
- [6] Weemaes M., Grootaerd H.M., Simoens F. i Verstraete W.: *Anaerobic digestion of ozonized biosolids*. *Water Res.*, 2000, **34**, 2330-2336.
- [7] Woodard S.E. i Wukasz R.F.: *A hydrolysis/thickening/filtration process for the treatment of waste activated sludge*. *Water Sci. Technol.*, 1994, **30**, 29-38.
- [8] Vlyssides A.G. i Karlis P.K.: *Thermal-alkaline solubilization of waste activated sludge as a pre-treatment stage for anaerobic digestion*. *Bioresource Technol.*, 2004, **91**, 201-206.
- [9] Gogate P.R. i Pandit A.B.: *Hydrodynamic cavitation reactors: a state of the art review*. *Rev. Chem. Eng.*, 2001, **17**, 1-85.
- [10] Grübel K., Machnicka A. i Suschka J.: *Scum hydrodynamic disintegration for waste water treatment efficiency upgrading*. *Ecol. Chem. Eng. S*, 2009, **16**(3), 359-367.
- [11] Müller J.: *Disintegration as key-stop in sewage sludge treatment*. *Water Sci. Technol.*, 2000, **41**, 123-139.
- [12] Antoniadis A., Poullos I., Nikolakaki E. i Mantzavinos D.: *Sonochemical disinfection of municipal wastewater*. *J. Hazard. Mater.*, 2007, **146**, 492-495.
- [13] Zhang G., Zhang P., Yang J. i Chena Y.: *Ultrasonic reduction of excess sludge from the activated sludge system*. *J. Hazard. Mater.*, 2007, **145**, 515-519.
- [14] Radosz M.: *Badania nad możliwością zastosowania mikrofal do higienizacji osadów ściekowych*. *Gaz, Woda Techn. Sanit.*, 2005, **2**, 24-26.
- [15] Kennedy K.J., Thibault G. i Droste R.L.: *Microwave enhanced digestion of aerobic SBR sludge*. *Water SA*, 2007, **33**, 261-270.
- [16] Dębowski M. i Zieliński M.: *Możliwość zastosowania promieniowania mikrofalowego w procesach suszenia osadów powstających podczas oczyszczania ścieków*. *Woda i Ścieki* 2009, **1**, 8-11.
- [17] Cieślak K.: *Kuchenka mikrofalowa - czy może być niebezpieczna?* *Foton* 2005, 89, 56-59.
- [18] Eaton A.D., Clesceri L.S., Greenberg A.E. i Franson M.A.H. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21th ed. American Public Health Association, Washington 2005.

- [19] Gerhardt P., Murray R.G.E., Wood W.A. i Krieg N.R.: Methods for General and Molecular Bacteriology. ASM, Washington 2005.

IMPACT OF MICROWAVES DISINTEGRATION ON ACTIVATED SLUDGE

Institute of Environmental and Protection Engineering, Faculty of Materials and Environment Sciences
University of Bielsko-Biala

Abstract: Microwave disintegration of activated sludge causes organic matter transfer from the solid phase to the liquid phase. This process results in an increase of the COD value in liquid by ca 614 mg O₂/dm³. Microwave radiation positively influences the *sludge volume index* (SVI) decrease from 195 to 54 cm³/g s.s. Our research confirmed that the application of an electromagnetic wave may become a new effective way of improving sewage treatment and processing sewage sludge.

Keywords: activated sludge, microwave disintegration, COD, sludge volume index (SVI)

Krystyna HOFFMANN¹, Józef HOFFMANN¹ i Filip DONIGIEWICZ¹

WPLYW STEŻENIA ZATEŻONEGO EKSTRAKCYJNEGO KWASU FOSFOROWEGO NA JAKOŚĆ OTRZYMANYCH FOSFORANÓW PASZOWYCH

INFLUENCE OF CONCENTRATION OF PHOSPHORIC ACID ON OBTAINED FODDER PHOSPHATE QUALITY

Abstrakt: Przedstawiono wyniki oceny jakościowej jednowapniowego fosforanu paszowego otrzymanego na bazie zateżonego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Ze względu na znaczenie biologiczne w żywieniu zwierząt w otrzymanych próbkach przebadano zawartość fosforu. Niniejsze badania miały na celu oznaczenie różnych form fosforu w fosforanie jednowapniowym oraz przedstawienie zależności między zawartością fosforu w fosforanie paszowym a stężeniem przemysłowego kwasu fosforowego, z jakiego został otrzymany. Sprawdzono również, czy produkt spełnia warunki Polskiej Normy PN-R-64803 odnośnie do zawartości różnych form fosforu.

Słowa kluczowe: zateżony kwas fosforowy, fosforan paszowy, fosforan jednowapniowy, dodatek paszowy

Fosfor jest pierwiastkiem wchodzącym w skład wszystkich komórek organizmów żywych i bierze udział w przemianach energii oraz składników pokarmowych. W dużych ilościach występuje w kościach i we krwi. Niedobór tego makroelementu w łańcuchu pokarmowym powoduje poważne powikłania u organizmów żywych. Dla prawidłowego rozwoju ludzi i zwierząt ważne jest dostarczanie fosforu w odpowiedniej ilości i odpowiedniej, przyswajalnej formie. Najkorzystniejszym sposobem wprowadzenia przyswajalnego fosforu w diecie człowieka jest odpowiedniej jakości mięso. Prawidłowe zaopatrzenie ludzi w fosfor jest w dużej mierze uzależnione od właściwie dobranej diety zwierząt, znajdują się bowiem one w podstawowym łańcuchu pokarmowym człowieka. Duże znaczenie w tym zakresie ma odpowiednie dobranie i dawkowanie fosforu w mieszankach paszowych przystosowanych do gatunku i wieku zwierząt.

W mieszankach jako dodatek paszowy zawierający fosfor mogą być zastosowane fosforany paszowe: fosforan jednosodowy, fosforan jednowapniowy, magnaphoscał, fosforan dwusodowy, fosforan wapniowo-sodowy, fosforan dwuwapniowy, fosforan trójsodowy i fosforan dwumagnezowy. Wartość biologiczna fosforanów jedno- i dwuwapniowego według skali Günthera wynosi powyżej 100 pkt., co świadczy o ich bardzo dobrej jakości biologicznej [1].

Badania, ze względu na największą przyswajalność i zawartość drugiego składnika biogenego - wapnia, dotyczyły fosforanu jednowapniowego, czyli MCP. Ten fosforan $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ jest dodatkiem paszowym stanowiącym jedno z głównych źródeł fosforu oraz wapnia w paszach treściwych dla wszystkich rodzajów zwierząt hodowlanych.

Ta sól znalazła również zastosowanie w przemyśle nawozowym. Stanowi ona jeden ze składników mieszanek nawozowych na bazie superfosfatu [2, 3].

Duża ilość fosforu jest wydzielana wraz z odchodami zwierząt, co powoduje konieczność jego uzupełniania w diecie, ale ma również wpływ na zanieczyszczenie środowiska. Uważa się, że fosfor powoduje silną eutrofizację wód. Z tego względu ważne

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

jest ograniczenie emisji tego pierwiastka do środowiska [4]. Zarówno w paszach, jak i nawozach zawartość fosforu oznacza się w postaci P lub P_2O_5 .

Metody analityczne pozwalają oznaczać fosfor w różnych jego formach, między innymi w formie przyswajalnej, rozpuszczalnej w wodzie oraz w formie całkowitej. Oznaczenia takie dają bardzo cenną informację na temat biologicznej wartości paszy. Wiedza taka pozwala określić jakość próbki oraz znaleźć dla niej odpowiednie zastosowanie.

Materiały i metody

Przeprowadzone badania dotyczyły oceny jakości fosforanu jednowapniowego wytworzonego w warunkach laboratoryjnych według reakcji:



W ramach tych prac przygotowano 6 próbek fosforanu jednowapniowego otrzymanego poprzez ucieranie fosforanu dwuwapniowego z kwasem fosforowym. Użyto przemysłowego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego zatężonego do zawartości: 48%, 52%, 56%, 60%, 64%, 67% mas. P_2O_5 .

W otrzymanych próbkach oznaczono zawartość fosforu rozpuszczalnego w wodzie oraz całkowitego. Oznaczenie fosforu rozpuszczalnego w wodzie w postaci P_2O_5 wykonano zgodnie z Polska Normą PN-R-64803 i PN-ISO 6491 [5, 6].

Fosforany przyswajalne w wodzie

Do kolby o pojemności 500 cm³ odważono 1 g fosforanu, dodano 400 cm³ wody i wstawiono do aparatu rotacyjnego. Czas mieszania wynosił 0,5 h z prędkością 45 obr/min. Następnie dopełniono kolbę wodą do kreski i dobrze wymieszano zawartość. Po opadnięciu osadu roztwór przesączono przez suchy sącdek do suchego naczynia. Zawartość fosforu oznaczano w fazie wodnej.

Fosforany całkowite

Do zlewki o pojemności 400 cm³ odważono 1 g próbki, następnie dodano 50 cm³ mieszaniny kwasu azotowego i solnego w stosunku 3:1. Całość ogrzewano do temperatury wrzenia pod wyciągiem przez 0,5 h, po tym czasie dodano 100 cm³ wody i ogrzewano 15 min od momentu wrzenia. Następnie mieszaninę ostudzono i przeniesiono ilościowo do kolby o pojemności 500 cm³, całość dobrze wymieszano i przesączono przez sącdek, odrzucając ok. 50 cm³ pierwszego przesączu, z reszty przesączu pobrano 1 cm³ próbki do analizy.

Fosforany przyswajalne w 0,4% HCl

Do kolby o pojemności 500 cm³ odważono 1 gram fosforanu, dodano 400 cm³ roztworu 0,4% mas. HCl i wstawiono do aparatu rotacyjnego, w którym mieszano zawiesinę przez 0,5 h z prędkością 45 obr/min. Następnie dopełniono kolbę do kreski roztworem 0,4% mas. HCl i dobrze wymieszano zawartość. Po opadnięciu osadu roztwór przesączono przez suchy sącdek do suchego naczynia.

Do kolby o pojemności 100 cm³ wprowadzono po 1 cm³ roztworu otrzymanego w sposób powyżej opisany. Następnie uzupełniono wodą do objętości 25 cm³ i dodano

20 cm³ odczynnika metawanadomolibdenianowego. Roztwory pozostawiono na 15 min w temperaturze pokojowej, a następnie zmierzono absorbancje za pomocą spektrofotometru firmy JASCO przy długości fali $\lambda = 430$ nm. Zawartość fosforu odczytano z wcześniej przygotowanej krzywej wzorcowej.

Omówienie wyników badań

Wyniki zawartości różnych form fosforu (rozpuszczalnych w wodzie, w 0,4% mas. HCl oraz formy całkowitej) w zależności od stężenia kwasu fosforowego, z jakiego została otrzymana próbka, przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1
Zawartość różnych form fosforu w zależności od stężenia kwasu, z jakiego została wykonana próbka [% mas. P₂O₅]

Table 1
Contents of the concentration of forms various forms of the phosphorus sample [%P₂O₅ mass]

Numer próbki	Wejściowe stężenie kwasu fosforowego	Zawartość P ₂ O ₅ przyswajalnego w wodzie	Zawartość P ₂ O ₅ rozpuszczalnego w 0,4% HCl	Zawartość P ₂ O ₅ całkowitego
1	48% mas.	42,13% mas.	43,31% mas.	50,32% mas.
2	52% mas.	45,82% mas.	46,51% mas.	52,54% mas.
3	56% mas.	47,04% mas.	49,54% mas.	55,23% mas.
4	60% mas.	49,10% mas.	50,89% mas.	53,91% mas.
5	64% mas.	50,65% mas.	51,74% mas.	55,60% mas.
6	67% mas.	51,07% mas.	52,78% mas.	55,31% mas.

Polska Norma PN-R-64803 stanowi, iż zawartość fosforu całkowitego w fosforanie paszowym jednowapniowym nie powinna być mniejsza niż 50,41% mas. w przeliczeniu na P₂O₅. Warunek ten spełniają próbki 2-6, w próbce 1 zawartość fosforanów nie jest zgodna z normą. Natomiast zawartość fosforu rozpuszczalnego w 0,4% HCl w fosforanie paszowym jednowapniowym nie powinna być mniejsza niż 54,83% mas. w przeliczeniu na P₂O₅. Warunek ten spełniają próbki 2-6, w próbce 1 zawartość fosforanów nie jest zgodna z normą.

Podsumowanie

Wszystkie próbki mają dużą zawartość fosforanu rozpuszczalnego w wodzie oraz w 0,4% mas. HCl w stosunku do fosforanu całkowitego. Taki stosunek jest bardzo korzystny, oznacza to, że bardzo duża ilość fosforu w próbce występuje w formie przyswajalnej.

We wszystkich przypadkach zależność stężenia kwasu, z jakiego została wykonana próbka, od ilości P₂O₅ w różnych formach jest w przybliżeniu funkcją liniową. Jest tak, ponieważ wraz ze wzrostem stężenia kwasu maleje wilgotność próbki.

Najkorzystniejszy stosunek fosforanu przyswajalnego do całkowitego wykazuje próbka wykonana z kwasu o największym stężeniu (67% mas. P₂O₅).

Próbka nr 1 nie spełnia norm odnośnie do zawartości fosforu zarówno całkowitego, jak i rozpuszczalnego w 0,4% mas. HCl.

Próbki fosforanów paszowych wykonane z zatężonego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego spełniają wymagania dotyczące fosforanów paszowych przy zastosowaniu kwasów o stężeniu powyżej 6% mas. P₂O₅.

Literatura

- [1] Jamroz D., Podkówka W. i Hahułowa J.: Żywnienie zwierząt i paszoznawstwo. T. 3. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2001.
- [2] Schroeder J.: Technologia związków fosforowych. PWN, Warszawa 1955.
- [3] Hoffmann J., Hoffmann K. i Borowiec M.: Przem. Chem., 2009, **88**(4), 380-384.
- [4] Jamroz D.: Żywnienie zwierząt i paszoznawstwo, T. 1. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2001.
- [5] Pasze - Fosforany paszowe PN-R-64803.
- [6] Pasze - Oznaczenie zawartości fosforu - Metoda spektrometryczną PN-ISO 6491.

INFLUENCE OF CONCENTRATION OF PHOSPHORIC ACID USED FOR MONOCALCIUM PHOSPHATE PRODUCTION ON CONTENTS OF DIFFERENT FORMS OF PHOSPHORUS

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

Abstract: Results of qualitative analysis of the fodder monocalcium phosphate obtained from the concentrated phosphoric acid were presented. On account of biological significance in animal feeding the content of phosphorus which is essential for every living organism and its proper functioning was investigated in obtained samples. The aim of conducted research was to determine different forms of the phosphorus in the monocalcium phosphate and depict the relation between contents of phosphorus in the fodder phosphate and concentration of the industrial phosphoric acid used for its production. Furthermore it was evaluated whether the product meets the requirements of the Polish Standard PN-R-64803 regarding contents of different forms of the phosphorus.

Keywords: concentrated phosphoric acid, fodder phosphate, monocalcium phosphate, fodder additive

Małgorzata IWANEK¹, Marcin WIDOMSKI¹, Ireneusz KRUKOWSKI¹
Grzegorz ŁAGÓD¹ i Ewa GORAL¹

BADANIA MODELOWE ROZPRZESTRZENIANIA SIĘ ZANIECZYSZCZENIA POCHODZĄCEGO Z NIESZCZELNEJ KANALIZACJI DESZCZOWEJ W GRUNTACH TORFOWYCH

MODEL STUDY OF POLLUTANT TRANSPORT STEMMING FROM LEAKING STORM WATER SYSTEM IN PEAT SOILS

Abstrakt: Postępujący gwałtownie rozwój cywilizacyjny prowadzi do uszczelniania nawierzchni coraz większej powierzchni terenów zielonych zajmowanych na parkingi, chodniki i drogi. W większości przypadków tereny te wyposażane są w kanalizację deszczową, do której trafiają splukiwane zanieczyszczenia. Jednym z zanieczyszczeń splukiwanych z powierzchni utwardzonych, w szczególności w okresie zimowym, jest chlorek sodu. Zanieczyszczenia transportowane siecią kanalizacji deszczowej mogą przedostawać się do środowiska gruntowo-wodnego w przypadku awarii lub nieszczelności układu. Akumulacja zanieczyszczeń pochodzących z nieszczelnej kanalizacji deszczowej może negatywnie wpływać na środowisko naturalne, w szczególności na jakość wód gruntowych. Niniejsza praca przedstawia badania modelowe rozprzestrzeniania się zanieczyszczenia chlorkiem sodu pochodzącym z nieszczelnego kanału deszczowego poprowadzonego przez grunty torfowe. Przewidzenie zasięgu tego zjawiska oraz jego skutków jest zagadnieniem bardzo skomplikowanym, dlatego też do badań modelowych wykorzystano komercyjny program FEFLOW 5.2. Obliczenia numeryczne wykonano na podstawie parametrów przyjętych na podstawie badań terenowych, laboratoryjnych i dostępnej literatury. Uzyskane wyniki badań umożliwiają przeprowadzenie oceny wpływu rozpatrywanego zjawiska na środowisko naturalne. Wykonana analiza wymaga przeprowadzenia badań terenowych potwierdzających prawidłowość przyjętych założeń.

Słowa kluczowe: kanalizacja deszczowa, zanieczyszczenia w ściekach deszczowych, chlorek sodu, modelowanie matematyczne

Rodzaj zanieczyszczeń trafiających do kanalizacji deszczowej na terenach zurbanizowanych zależy głównie od stopnia uprzemysłowienia terenu, aktywności mieszkańców i poziomu ruchu ulicznego, a także od indywidualnej specyfiki samego terenu [1, 2].

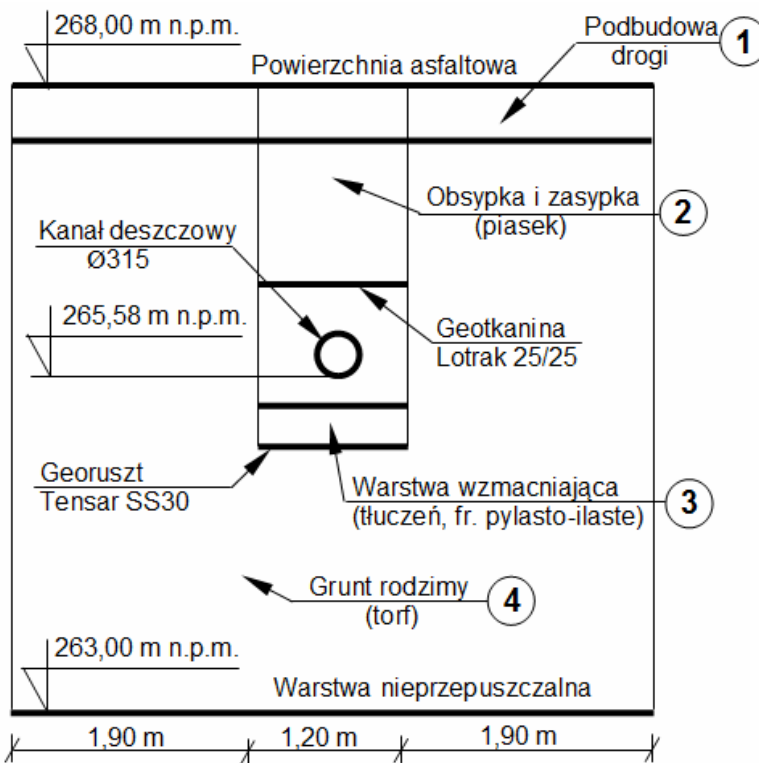
Na ilość trafiających do kanalizacji ścieków deszczowych, oprócz czynników naturalnych (ilość opadu, grubość pokrywy śnieżnej, pora roku, poziom parowania), ma wpływ wielkość pola powierzchni szczelnych i sposób ich pokrycia. Natomiast stężenie zawartych w ściekach deszczowych zanieczyszczeń zdeterminowane jest głównie liczbą dni bezdeszczowych, poziomem zanieczyszczenia atmosfery i splukiwanych powierzchni [2, 3]. Ścieki deszczowe powstają w wyniku splukiwania ulic, parkingów i dachów, są dlatego bogate w substancje ropopochodne, metale ciężkie, materię organiczną, zawiesiny, substancje biogenne, WWA, a w okresie zimowym także w chlorek sodu (NaCl) [3-6].

W środowisku gruntowym NaCl może wpływać na dynamikę mineralizacji materii organicznej, aktywność mikroorganizmów i dostępność substancji pokarmowych dla roślin. Ponadto zwiększa ciśnienie osmotyczne i hamuje wzrost roślin, a po przedostaniu się do wody gruntowej może wpływać na pogorszenie jej jakości [7].

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

Metoda badawcza

Obliczenia numeryczne wykonano na podstawie profilu ułożenia przewodu kanalizacji deszczowej w gruncie słabo nośnym w ulicy K.I. Gałczyńskiego w Tomaszowie Lubelskim. Jako źródło chlorku sodu wykorzystano nieszczelny przewód kanalizacji grawitacyjnej deszczowej PVC-U o średnicy zewnętrznej 315 mm. W badaniach przyjęto profil o szerokości 5 m i głębokości 5 m poniżej poziomu terenu. Do jego budowy wykorzystano mapę zagospodarowania terenu z zaznaczonymi punktami odwiertów do badań geologicznych gruntu, wyniki badań geologicznych podłoża gruntowego w ulicy K.I. Gałczyńskiego i szczegóły ułożenia przewodu w gruntach słabonośnych. Schemat z lokalizacją i rozmieszczeniem poszczególnych warstw gruntu przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat profilu przyjętego do badań modelowych

Fig. 1. Scheme of profile accepted to model studies

Poszczególne warstwy profilu podzielone zostały na elementy skończone w kształcie trójkątów. Każdemu węzłowi tak utworzonej siatki przyporządkowano parametry fizykowodne gruntu odpowiadające rozpatrywanej warstwie. Parametry te, zestawione w tabeli 1, przyjęte zostały na podstawie badań geologicznych gruntu oraz opracowań literaturowych [8-12].

Parametry fizykowodne gruntu w warstwach profilu [8-12]

Tabela 1

Hydraulic and physical parameters of soils in the profile levels [8-12]

Table 1

Warstwa	Parametr krzywej retencji wodnej	Współczynnik miary powierzchni porów	Przepuszczalność w stanie nasycenia	Porowatość gruntu	Maksymalne nasycenie	Resztowe nasycenie
	α [cm ⁻¹]	n [-]	Ks [m·s ⁻¹]	ϵ [-]	Ss [-]	Sr [-]
1	4,100	1,964	1,000·10 ⁻⁹	0,100	1,000	0,000
2	0,010	1,960	0,890·10 ⁻⁴	0,430	1,000	0,105
3	0,070	2,650	0,001·10 ⁻⁴	0,220	1,000	0,159
4	0,026	1,190	0,038·10 ⁻⁴	0,915	1,000	0,000

Parametry transportu zanieczyszczenia chlorkiem sodu (adsorpcji i dyspersji) przyjęto na podstawie dostępnej literatury i przypisano poszczególnym warstwom profilu. Parametry adsorpcji i dyspersji wykorzystane w badaniach modelowych zamieszczono w tabeli 2 [13-15].

Parametry adsorpcji i dyspersji przyjęte do obliczeń numerycznych [13-15]

Tabela 2

Parameters of adsorption and dispersion accepted to numerical calculations [13-15]

Table 2

Warstwa	Współczynnik sorpcji Henry'ego	Współczynnik dyfuzji molekularnej	Współczynnik dyspersji podłużnej	Współczynnik dyspersji poprzecznej
	[-]	[m ² ·s ⁻¹]	[m]	[m]
2	0,1397	1,39·10 ⁻⁸	0,002	0,001
3	0,0235	1,39·10 ⁻⁸	0,002	0,001
4	0,1408	1,39·10 ⁻⁸	0,002	0,001

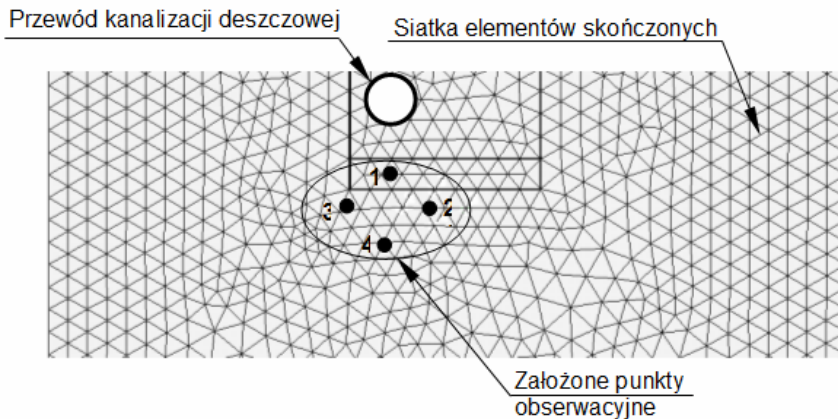
Początkowe nasycenie przyjęte do badań symulacyjnych założono na poziomie 30% dla warstwy nr 1 i 60% dla pozostałych warstw. Początkową wartość stężenia NaCl w gruncie założono 0,00 mg·dm⁻³. Ponadto w badaniach przyjęto, że powierzchniowa warstwa rozpatrywanego profilu, z uwagi na pokrycie warstwą bitumiczną o grubości około 6 cm, jest szczelna, przez co do podłoża nie przedostają się wody opadowe. Badany profil glebowy składa się zarówno z warstwy gruntu rodzimego, zdeterminowanej przez torf, jak i warstwy mineralnej, utworzonej w trakcie budowy przewodu (podsypka i zasypka). Na głębokości około 5 m poniżej poziomu terenu znajduje się warstwa szarego pyłu ilastego, którą w badaniach modelowych potraktowano jako nieprzepuszczalną.

Przyjęto, że podczas awarii przewodu będą wydostawały się z niego ścieki deszczowe w ilości 5,00 dm³·s⁻¹. Stężenie wydostającego się ze ściekami NaCl założono na podstawie badań przeprowadzonych przez Instytut Ochrony Środowiska w Warszawie w latach 1998-1999, które pokazały, że stężenie NaCl w ściekach opadowych zawierało się w przedziale 1,0÷9900,0 mg·dm⁻³ [16]. Do badań symulacyjnych przyjęto wartość 20,00 mg·dm⁻³.

Jako podstawowe narzędzie pozwalające na przeprowadzenie badań symulacyjnych zastosowano komputerowy program FEFLOW 5.2., wykorzystujący metodę elementów skończonych, będący produktem niemieckiej firmy WASY GmbH Berlin, Institut for

Water Resources Planning and Systems Research, FEFLOW Finite Element Subsurface Flow & Transport Simulation System [17-19].

W celu odczytu stężeń chlorku sodu w kolejnych krokach czasowych symulacji pod przewodem kanalizacji deszczowej założono cztery punkty referencyjne. Fragment profilu pokazujący rozmieszczenie poszczególnych punktów obserwacyjnych przedstawiono na rysunku 2.



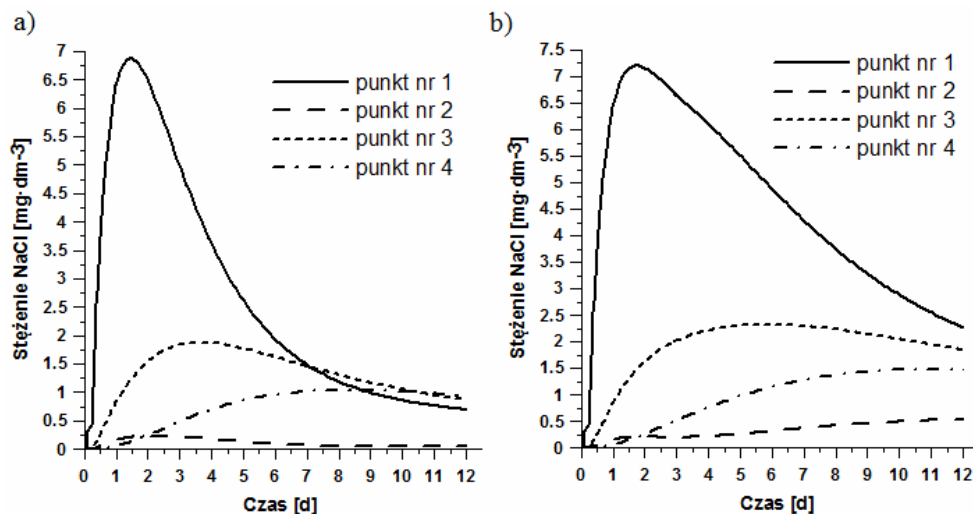
Rys. 2. Fragment profilu z punktami obserwacyjnymi

Fig. 2. Fragment of profile with observation points

Badania symulacyjne przeprowadzono dla dwóch różnych czasów trwania awarii przewodu kanalizacji deszczowej: wariant 1 - czas trwania awarii 1 doba, wariant 2 - czas trwania awarii 3 doby. Symulacje prowadzono przez okres 12 dób niezależnie od przyjętego wariantu obliczeniowego.

Analiza wyników

Zmiany stężenia NaCl w kolejnych krokach czasowych dla awarii trwającej 1 dobę przedstawiono na rysunku 3a. W każdym z punktów referencyjnych stężenie chlorku sodu stopniowo wzrasta, a po przekroczeniu pewnej wartości stopniowo maleje. Największą wartość stężenia $6,88 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ zaobserwowano w punkcie nr 1 po czasie 1,422 doby od rozpoczęcia symulacji. Najmniejsze wartości stężenia przez cały okres symulacji odnotowano dla punktu nr 2. Rozkład stężenia NaCl w zależności od czasu dla awarii trwającej 3 doby przedstawiono na rysunku 3b. Analogicznie do rysunku 3a stężenie zanieczyszczenia w gruncie stopniowo rośnie, a po osiągnięciu pewnej wartości ulega spadkowi. Największa uzyskana wartość $7,20 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ dla czasu 1,691 doby w punkcie obserwacyjnym nr 1 przy awarii trwającej 3 doby jest większa od maksymalnej wartości przy awarii przez 1 dobę o $0,32 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Najniższe wartości przy awarii trwającej 3 doby uzyskano dla punktu nr 2 w całym okresie symulacji. W każdym z punktów obserwacyjnych w kolejnych krokach czasowych zaobserwowano większe wartości dla awarii trwającej 3 doby w porównaniu z awarią trwającą 1 dobę.



Rys. 3. Zmiany stężenia NaCl w czasie 12 dób: a) awaria przez 1 dobę, b) awaria przez 3 doby

Fig. 3. Changes of the concentrations NaCl in time 12 days: a) failure lasting of 1 day, b) failure lasting of 3 day

Wnioski

Przeprowadzone badania symulacyjne pokazują, że wzrost czasu trwania awarii powoduje wzrost stężenia chlorku sodu w rozpatrywanym profilu, co potwierdzają wartości stężeń uzyskane w założonych punktach obserwacyjnych. Wartość maksymalna stężenia NaCl dla awarii trwającej 3 d wyniosła $7,20 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ i była większa o $0,32 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ od maksymalnej wartości $6,88 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ dla awarii trwającej 1 d. Na podstawie widocznych zmian opóźnienia szczytowych stężeń w kolejnych punktach referencyjnych można powiedzieć, że front zanieczyszczeń podlega stopniowemu przemieszczaniu się w głąb profilu glebowego, co może prowadzić do przedostawania się NaCl do wody gruntowej. Uzyskane wyniki z przeprowadzonych badań symulacyjnych stanowią źródło wiedzy, która może być wykorzystana przy wykonywaniu oceny oddziaływania na środowisko nieszczelnych przewodów kanalizacji deszczowej. Przeprowadzona analiza wymaga sprawdzenia założeń przyjętych w badaniach symulacyjnych.

Literatura

- [1] Duke L.D. i Chung Y.J.: *Industrial storm water pollution prevention: effectiveness and limitations of source controls in the transportation industry*. Waste Manage., 1995, **15**(8), 543-558.
- [2] Gnecco I., Berretta C., Lanza L.G. i La Barbera P.: *Storm water pollution in the urban environment of Genoa, Italy*. Atmos. Res., 2005, **77**, 60-73.
- [3] Badin A.L., Faure P., Bedell J.P. i Delolme C.: *Distribution of organic pollutants and natural organic matter in urban storm water sediments as a function of grain size*. Sci. Total Environ., 2008, **403**, 178-187.
- [4] Ociepa E., Kisiel A. i Lach J.: *Ochrona wód powierzchniowych przed zrzutami ścieków deszczowych z sieci kanalizacyjnych*. Proc. ECoPole, 2009, **3**(1), 115-120.
- [5] Odnevall Wallinder I., Hedberg Y. i Dromberg P.: *Storm water runoff measurements of copper from a naturally patinated roof and from a parking space. Aspects on environmental fate and chemical speciation*. Water Res., 2009, **43**, 5031-5038.
- [6] Zoppou Ch.: *Review of urban storm water modes*. Environ. Modell. Software, 2001, **16**, 195-231.

- [7] Xiao-gang L., Feng-min L., Qi-fu M. i Zhi-jun C.: *Interaction of NaCl and Na₂SO₄ on soil organic C mineralization after addition of maize straws*. Soil Biol. Biochem., 2006, **38**, 2328-2335.
- [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**, 337-340.
- [9] Olszta W.: *Podstawy inżynierii wodnej środowiska*. Wyd. Politechniki Lubelskiej, Lublin 2004.
- [10] Sarang S. i Sastry S.K.: *Diffusion and equilibrium distribution coefficients of salt within vegetable tissue: Effects of salt concentration and temperature*. J. Food Eng., 2007, **82**, 377-382.
- [11] Schwarzel K., Simunek J., Stoffregen H., Wessolek G. i Van Genuchten M.Th.: *Estimation of the unsaturated hydraulic conductivity of peat soils: Laboratory VERSUS FIELD DATA*. Vodose Zone J., 2006, **5**, 628-640.
- [12] Widomski M.: *Ocena wpływu zabezpieczeń przeciwoerozyjnych na warunki wilgotnościowe w profilu glebowym*. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Lublin 2007, 43, 39-67.
- [13] Gorczewska-Langner W.: *Badanie transportu substancji rozpuszczonej w nienasyconym ośrodku gruntowym*. [w:] *Pomiary hydrauliczne w inżynierii sanitarnej*. Zeszyt Monograficzny, Pruszcz Gd.-Gdańsk: Agni-PG, 2007, **4**, 73-77.
- [14] Maciejewski S.: *Procesy przepływu rozpuszczonych w wodzie substancji w gruncie nienasyconym*. Biblioteka Naukowa Hydrotechnika, **26**, Instytut Budownictwa Wodnego PAN, Gdańsk 1998.
- [15] Nutzmann G. i Maciejewski S.: *Modelling studies for determining unsaturated flow components in a sandy soil during dual tracer test*. Computational methods in water resources. Proc. XIV Conf., Elsevier, Amsterdam 2002, **1**(2), 33-40.
- [16] Goral E.: *Rozprzestrzenianie się zanieczyszczenia gruntu torfowego chlorkiem sodu pochodzącym z nieszczelnej kanalizacji deszczowej - badania modelowe*. Praca dyplomowa napisana pod kierunkiem M. Iwanek. Lublin 2009.
- [17] Diersch H.J.G.: *FEFLOW 5.3 Finite Element Subsurface Flow & Transport Simulation System, User's Manual*. WASY GmbH, Berlin 2006.
- [18] Trefry M.G. i Muffels C.: *FEFLOW: a finite-element ground water flow and transport modeling tool*. Ground Water, 2007, **45**(5), 525-528.
- [19] Zhao Ch., Wang Y., Chen, X. i Li B.: *Simulation of the effects of groundwater level on vegetation change by combining FEFLOW software*. Ecol. Modell., 2005, **187**, 341-351.

MODEL STUDY OF POLLUTANT TRANSPORT STEMING FROM LEAKING STORM WATER SYSTEM IN PEAT SOILS

Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: Rapid civilization development results in sealing of increased area of undeveloped terrains transformed into parking lots, pavements and roads. In most cases these basins are equipped with drainage system transporting the washed pollutants. One of the pollutants transported by surface run-off, particularly in winter, is sodium chloride. Pollutants transported in the network of the storm water system can enter the groundwater environment in case of the damage or the leak of the system. The pollutants leaving sewage system can accumulate and affect the environment and the quality of groundwater. This paper presents the model studies of the sodium chloride stemming in peat soil during failure of storm water system. Prediction of this phenomenon range and its results are very complicated problems, thus the commercial program FEFLOW 5.2., WASY was used in our model studies. The numerical calculations were performed on the basis of input data obtained by field and laboratory measurements as well as the available literature. The obtained results enabled the influence of the considered phenomenon on the environment to be estimated. The performed analysis demands validation confirming the correctness of the modeling assumptions.

Keywords: storm water system, pollutions in rain wastewaters, sodium chloride, mathematical modeling

Andrzej JAGUŚ¹

OCENA STANU TROFICZNEGO WÓD ZBIORNIKÓW KASKADY SOŁY

ASSESSMENT OF TROPHIC STATE OF WATER IN SOLA CASCADE DAM RESERVOIRS

Abstrakt: Celem badań było rozpoznanie stanu troficznego wód retencjonowanych w zaporowych zbiornikach kaskady Soły (zbiorniki: Tresna, Porąbka, Czaniec), położonej w obszarach karpackich południowej Polski. Łączna pojemność zbiorników wynosi około 122 mln m³, a powierzchnia zlewni kaskady jest równa 1119 km². Gromadzone wody są wykorzystywane na potrzeby komunalne i gospodarcze. Na podstawie zmierzonych parametrów fizykochemicznych wód rzeki Soły oraz wód zbiornikowych oceniono stopień ich eutrofizacji. W ocenie wykorzystano normy określone w polskich przepisach prawnych, wskaźnik Carlsona (TSI - *Trophic State Index*), wskaźnik Neverovej-Dziopak (ITS - *Index of Trophical State*) oraz normy zalecane przez Organizację Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (OECD). Analizy danych z lat 2007-2009 wykazały, że jakość retencjonowanych wód odpowiadała parametrom charakterystycznym dla mezotrofii oraz eutrofii, przy czym najmniej korzystny stan trofii dotyczył najniższego zbiornika kaskady - zbiornika Czaniec. Wskazuje to na potrzebę optymalizacji zagospodarowania przestrzennego zlewni kaskady pod kątem ograniczenia ładunku zanieczyszczeń (zwłaszcza substancji biogenych) dostającego się do wód powierzchniowych.

Słowa kluczowe: obszary górskie, zasoby wodne, jakość wód, eutrofizacja, wskaźnik trofii

Obszary górskie południowej Polski pełnią strategiczne znaczenie dla krajowego zaopatrzenia w wodę [1]. Powstające tu zasoby wodne (około 30% zasobów krajowych) wymagają więc szczególnej ochrony, poprzedzonej monitoringiem jakościowo-ilościowym wód. Dotyczy to zarówno wód płynących, jak i retencjonowanych w licznych zbiornikach zaporowych [2]. Zwłaszcza zbiorniki wodne, jako środowiska limniczne (wody stojące), są narażone na zanieczyszczenie ze względu na mniejsze możliwości samooczyszczania, a istotnym czynnikiem ograniczającym wykorzystanie wód jest często proces eutrofizacji, związany z nadmiernym dopływem substancji pokarmowych [3]. Stąd też monitoring i ocena jakości wód powinny w pierwszej kolejności obejmować geosystemy zbiorników wodnych, które na ogół są rezerwuarami wód do celów komunalnych i gospodarczych.

Celem pracy było rozpoznanie stanu troficznego wód zbiorników kaskady Soły, umożliwiające ocenę potrzeb działań ochronnych w zakresie ograniczenia ładunku zanieczyszczeń napływających z obszaru zlewniowego. Kaskadę tworzą 3 zbiorniki (od najwyższego: Tresna, Porąbka, Czaniec), których zapory przegradzają dolinę rzeki Soły w rejonie jej południkowego, przełomowego odcinka przez pasmo Beskidu Małego [4]. Zbiorniki mają charakter wielofunkcyjny, przy czym najniższy (Czaniec) jest zbiornikiem wodociągowym na potrzeby miasta Bielsko-Biała oraz miast konurbacji śląskiej. W zbiornikach może być zgromadzone około 122 mln m³ wody (Tresna - 94,6 mln m³, Porąbka - 26,6 mln m³, Czaniec - 1,3 mln m³), spływającej z powierzchni 1119 km² [5, 6]. Kaskada jest zasilana głównie wodami rzeki Soły, choć zbiorniki posiadają także dopływy bezpośrednie. Rozpoznanie terenowe obszaru zlewni wskazuje, że podstawowymi źródłami ewentualnego zanieczyszczenia wód są: ścieki z obszarów nieskanalizowanych, nawozy

¹ Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, tel. 33 827 91 87, fax 33 827 91 01, email: ajagus@ath.bielsko.pl

stosowane w działalności rolniczej, niezagospodarowane odchody zwierzęce oraz spływy erozyjne.

Przedmiot badań i metody

Stan troficzny wód jest oceniany różnymi metodami, które polegają zwykle na analizie określonych właściwości fizykochemicznych. Najczęściej wykorzystuje się takie parametry, jak: odczyn, przezroczystość, a także zawartości: fosforu, azotu, azotanów, tlenu oraz chlorofilu *a*. Zmierzone wartości parametrów - bezpośrednio lub po przeliczeniu wskaźnikowym - przyrównuje się do wartości granicznych stanu trofii.

Do określenia stanu troficznego wód kaskady Soły (zasilających zbiorniki i zbiornikowych) wykorzystano dane państwowego monitoringu środowiska z lat 2007-2009. Woda do analiz fizykochemicznych była pobierana jeden raz w miesiącu z rzeki Soły w strefie jej wpływu do zbiornika Tresna. Dało to 36 serii pomiarowych. W okresach letnich analizowano także wodę z wszystkich zbiorników pobieraną w strefach przyzaporowych, co dało 3 serie pomiarowe. W ocenie trofii wód Soły wykorzystano zalecenia określone w polskich przepisach prawnych [7] oraz wskaźnik ITS (*Index of Trophical State*) autorstwa Neverovej-Dziopak [8]. Z kolei w odniesieniu do wód zbiornikowych posłużono się wspomnianymi normami prawnymi [7] oraz wskaźnikiem TSI (*Trophic State Index*) Carlsona [9]. Dodatkowo uwzględniono elementy metodyki rozpoznania troficznego sygnowanej przez Organizację Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (OECD) [10].

Należy nadmienić, że zastosowanie wskaźnika ITS opiera się na znajomości koncentracji tlenu i ditlenku węgla w wodzie, wyrażonych poprzez nasycenie wody tlenem oraz jej odczyn. Wskaźnik oblicza się tylko w przypadku istnienia korelacji liniowej pomiędzy wartościami pH a procentem nasycenia wody tlenem. Z kolei stosowanie wskaźnika TSI nie powinno obejmować stref dopływów do zbiorników wodnych (zwłaszcza w obszarach urzeźbionych) ze względu na zbyt duże oddziaływanie napływającego rumowiska na stan uwzględnianych do obliczeń parametrów, czyli przezroczystości wody, a także zawartości fosforu i chlorofilu *a*.

Z uwagi na źródłowy charakter zlewni kaskady Soły retencjonowane w zbiornikach wody powinny wyróżniać się wysoką jakością, odzwierciedloną stanem oligotrofii (niskiej żyźności) lub rzadko mezotrofii (umiarkowanej żyźności). Stan eutrofii (wysokiej żyźności) należy postrzegać jako niepożądany w świetle pozahodowlanych kierunków wykorzystania omawianych akwenów.

Stan troficzny wód Soły

Zgodnie z wytycznymi kwalifikowania wód płynących do eutroficznych, ujętymi w stosownym Rozporządzeniu Ministra Środowiska [7], wody rzeki Soły wpływające do zbiornika Tresna nie przejawiały stanu eutrofii. Świadczą o tym zarejestrowane niższe od granicznych średnie roczne wartości stężeń substancji wskaźnikowych - fosforu ogólnego, azotu ogólnego, azotu azotanowego, azotanów i chlorofilu *a* (tab. 1). Wody te jednak wpływają do zbiornika, a więc środowiska o większej podatności na eutrofizację. Obecne w nich pierwiastki biogenne (P, N) występowały w ilościach, które w geosystemach limnicznych mogą stymulować rozwój życia biologicznego [11].

Niekorzystną sytuację troficzną ujawniły natomiast obliczenia wskaźnika ITS, bazującego na charakterystyce gospodarki gazowej wód. Wykazały one, że wody Soły wpływające do zbiornika Tresna były w latach 2007-2008 zeutrofizowane (tab. 2) - stan eutrofii występuje w przypadku wartości ITS $> 8,3 \pm 0,3$ [8]. Wody te charakteryzowały się zasadowym odczynem (średnie pH było równe 8,3 w 2007 r. i 8,2 w 2008 r.), przy jednoczesnym nasyceniu tlenem bliskim stanowi nasycenia normalnego (średnio 101,29% w 2007 r. i 95,46% w 2008 r.). Świadczy to o zdolności środowiska do produkcji biologicznej [12].

Tabela 1

Średnie roczne stężenia substancji wskaźnikowych eutrofizacji w wodach rzeki Soły
(na podstawie danych WIOŚ w Katowicach)

Table 1

The average annual values of eutrophication indices in the waters of Sola river
(on the base of data taken from WIOS in Katowice)

Rok	P _{og}	N _{og}	N-NO ₃	NO ₃	Chlorofil <i>a</i> [μg/dm ³]
	[mg/dm ³]				
2007	0,034	1,165	0,861	3,808	3,647
2008	0,032	1,222	0,954	4,221	-
2009	0,053	1,408	1,006	4,450	-
Występowanie eutrofizacji [7]	> 0,25	> 5,0	> 2,2	> 10,0	> 25,0

Tabela 2

Zależność pH od nasycenia tlenem ($n-2 = 10$, $\alpha = 0,05$)
oraz wartości wskaźnika ITS dla wód rzeki Soły (na podstawie danych WIOŚ w Katowicach)

Table 2

The influence of pH value on the degree of oxygen saturation ($n-2 = 10$, $\alpha = 0,05$)
as well as values of ITS recorded for the waters of Sola river (on the base of data taken from WIOS in Katowice)

Rok	Współczynnik korelacji	Istotność korelacji	Współczynnik regresji liniowej	Istotność regresji liniowej	ITS [8]	Stan trofii [8]
2007	0,89	tak	0,032	tak	8,2172	eutrofia
2008	0,69	tak	0,0323	tak	8,2965	eutrofia
2009	0,15	nie	0,0032	nie	-	-

Stan troficzny wód zbiorników

Wody przyzaporowych stref zbiorników, w świetle wartości granicznych wskaźników eutrofizacji wód stojących [7], generalnie nie były zeutrofizowane. Jedynie przezroczystość wód zbiornika Czaniec kształtowała się niekorzystnie, wskazując na procesy eutrofizacyjne (tab. 3). Według norm OECD [10], przezroczystość wód zbiornika Czaniec kwalifikowała go jako akwen mezotroficzny i eutroficzny, a zbiorniki Tresna i Porąbka wykazywały w tym względzie cechy akwenów oligotroficznycych i mezotroficznycych. Stężenia związków fosforu i azotu były podobne we wszystkich zbiornikach. Pierwiastki te występowały w ilościach, przy których możliwe są zakwity wód. Zdaniem Vollenweidera [13], zakwity wody mogą wystąpić przy stężeniu związków azotu powyżej 0,3 mg N_{og}/dm³, a związków fosforu powyżej 0,015 mg P_{og}/dm³, tymczasem w wodach omawianych zbiorników zawartości azotu rejestrowano w granicach 0,74÷1,31 mg N_{og}/dm³, a fosforu 0,03÷0,05 mg P_{og}/dm³.

Obliczenia wskaźnika Carlsona [9] pokazały, że stan troficzny zbiorników kształtował się najczęściej na pograniczu mezotrofii i eutrofii (tab. 4). Wyrażał to zwłaszcza wskaźnik wyznaczony na podstawie zawartości fosforu w wodzie, gdyż jego wartości przekraczały 50 jednostek według skali:

- TSI < 40 - oligotrofia;
- TSI od 40 do 50 - mezotrofia;
- TSI od 50 do 60 - mezoeutrofia;
- TSI > 60 - eutrofia.

Tabela 3
Parametry fizykochemiczne wód zbiorników kaskady Soły na tle wartości granicznych eutrofizacji
(na podstawie danych WIOŚ w Katowicach)

Table 3
Physicochemical parameters of the Sola cascade dam waters related to the maximal values of eutrophication
(on the base of data taken from WIOS in Katowice)

Parametr	Czas pomiaru	Zbiornik Tresna	Zbiornik Porąbka	Zbiornik Czaniec	Występowanie eutrofizacji [7]
Fosfor ogólny [mg P/dm ³]	lato 2007	0,03	0,03	0,03	> 0,1
	lato 2008	0,03	0,03	0,04	
	lato 2009	0,05	0,04	0,05	
Azot ogólny [mg N/dm ³]	lato 2007	0,96	0,74	0,77	> 1,5
	lato 2008	1,22	1,21	1,14	
	lato 2009	0,98	0,96	1,31	
Chlorofil <i>a</i> [µg/dm ³]	lato 2007	6,2	12,7	10,3	> 25,0
	lato 2008	-	-	-	
	lato 2009	8,7	-	2,3	
Przezroczystość [m]	lato 2007	2,4	3,8	1,8	< 2,0
	lato 2008	4,0	2,8	1,4	
	lato 2009	3,2	3,0	3,0	

Tabela 4
Stan troficzny wód zbiorników kaskady Soły według wskaźnika Carlsona [9]
(na podstawie danych WIOŚ w Katowicach)

Table 4
Trophic state of waters in Sola cascade dam reservoirs according to the Carlson index [9]
(on the base of data taken from WIOS in Katowice)

Zbiornik	Czas pomiaru	TSI (Fosfor)		TSI (Chlorofil <i>a</i>)		TSI (Przezroczystość)	
		wartość	stan trofii	wartość	stan trofii	wartość	stan trofii
Tresna	lato 2007	53,2	mezoeutrofia	48,5	mezotrofia	47,4	mezotrofia
	lato 2008	53,2	mezoeutrofia	-	-	40,0	mezotrofia
	lato 2009	60,6	eutrofia	51,8	mezoeutrofia	43,2	mezotrofia
Porąbka	lato 2007	53,2	mezoeutrofia	55,5	mezoeutrofia	40,8	mezotrofia
	lato 2008	53,2	mezoeutrofia	-	-	45,2	mezotrofia
	lato 2009	57,3	mezoeutrofia	-	-	44,2	mezotrofia
Czaniec	lato 2007	53,2	mezoeutrofia	53,5	mezoeutrofia	51,5	mezoeutrofia
	lato 2008	57,3	mezoeutrofia	-	-	55,2	mezoeutrofia
	lato 2009	60,6	eutrofia	38,8	oligotrofia	44,2	mezotrofia

Z kolei wartości wskaźnika obliczone na podstawie przezroczystości sugerowały największą żyzność wód zbiornika Czaniec. Jest to związane z najmniejszą głębokością tego akwenu względem pozostałych, co sprzyja nagrzewaniu wód i rozwojowi

fitoplanktonu. Masowe pojawianie się glonów obserwowane jest jednak we wszystkich trzech zbiornikach, co potwierdza wykazany w obliczeniach wskaźnikowych ich niekorzystny status troficzny.

Wnioski

1. Zgodnie z klasyfikowaniem eutrofii według przepisów prawnych, wody zbiorników kaskady Soły na ogół nie zaliczały się do zeutrofizowanych.
2. Obliczenia wskaźników stanu trofii opracowanych według naukowych podstaw metodycznych wykazały, że badane wody charakteryzowała mezotrofia lub eutrofia, co jest szczególnie niekorzystne dla wodociągowego zbiornika Czaniec.
3. Z uwagi na duże znaczenie społeczno-gospodarcze zbiorników kaskady Soły konieczne jest ograniczenie dopływu zanieczyszczeń ze zlewni w celu poprawy jakości retencjonowanych wód.

Literatura

- [1] Dynowska I.: *Współczesne środowisko przyrodnicze - obieg wody*. [W:] Geografia Polski. Środowisko przyrodnicze. L. Starkel (red.). PWN, Warszawa 1991, 355-387.
- [2] Twardy S., Kopacz M., Kostuch M., Kuźniar A., Smoroń S., Mazurkiewicz-Boroń G., Szarek-Gwiazda E., Jarząbek A., Kowalik A., Książczyński W.K., Sarna S. i Twaróg B.: Kryteria wyznaczenia wód i obszarów wrażliwych na zanieczyszczenie związkami azotu pochodzącymi ze źródeł rolniczych (na terenie RZGW w Krakowie). IMUZ, Kraków 2003.
- [3] Kasza H.: Zbiorniki zaporowe - znaczenie, eutrofizacja, ochrona. ATH, Bielsko-Biała 2009.
- [4] Kondracki J.: Geografia regionalna Polski. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1998.
- [5] Chudy Ł.: *Hydrowęzeł beskidzki. Cz. I*. Gazeta Obserwatora IMGW, 2005, 3, 15-20.
- [6] Atlas Podziału Hydrograficznego Polski. Część 2 - Zestawienia zlewni. Praca zbiorowa pod kierunkiem H. Czarneckiej. IMGW, Ministerstwo Środowiska, NFOŚiGW, Warszawa 2005.
- [7] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 23 grudnia 2002 r. w sprawie kryteriów wyznaczenia wód wrażliwych na zanieczyszczenie związkami azotu ze źródeł rolniczych. DzU 2002, Nr 241, poz. 2093.
- [8] Neverova-Dziopak E.: Ekologiczne aspekty ochrony wód powierzchniowych. Polit. Rzeszowska, Rzeszów 2007.
- [9] Carlson R.E.: *A trophic state index for lakes*. Limnol. Oceanogr., 1977, 22(2), 361-369.
- [10] Vollenweider R.A. i Kerekes J.J.: Eutrophication of waters - monitoring, assessment and control. OECD, Paris 1982.
- [11] Kajak Z.: Hydrobiologia - limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1998.
- [12] Starmach K., Wróbel S. i Pasternak K.: Hydrobiologia. Limnologia. PWN, Warszawa 1976.
- [13] Vollenweider R.A.: Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters with particular references to nitrogen and phosphorus as factors in eutrophication. OECD Technical Report DAS/CSI/68.27, Paris 1968.

ASSESSMENT OF TROPHIC STATE OF WATER IN SOŁA CASCADE DAM RESERVOIRS

Institute of Environmental Protection and Engineering, Faculty of Materials and Environment Sciences
University of Bielsko-Biała

Abstract: Water resource protection requires water quality monitoring and assessment. It pertains in particular to mountainous regions with a strategic importance for water supply - a serious threat is posed by nutrients, which cause eutrophication. The main sources of nutrients in mountainous areas are: inappropriate farming methods, erosive run-offs, as well as ineffective wastewater treatment. The aim of the research project was to identify the condition of water resources in cascade dam reservoirs located on the river Sola (reservoirs: Tresna, Porabka, Czaniec). The reservoirs are located in the Polish Carpathians. The combined capacity of the reservoirs in question

amounts to about 122 million m³ and their catchment areas cover the area of 1,119 km². The water resources collected are used for residential and municipal purposes. The degree of eutrophication was established on the basis of physical and chemical parameters of the river Sola and the reservoir water. The assessment referenced the norms specified in the Polish law, Carlson index (TSI - *Trophic State Index*), Neverova-Dziopak index (ITS - *Index of Trophical State*) as well as *Organisation for Economic Co-operation and Development* (OECD) norms. The analyses conducted in 2007-2009, revealed that the quality of water resources retained complied with the characteristic parameters of mesotrophic and eutrophic state. Whereby, the least favourable trophic state was identified in the lowest reservoir in the cascade - Czaniec reservoir. The findings imply that the cascade catchment should be managed in such a way that less polluted surface waters are released into the area.

Keywords: mountainous areas, water resources, water quality, eutrophication, trophic index

Hanna JAWORSKA¹ i Halina DĄBKOWSKA-NASKRĘT¹

PROFILOWA DYSTRYBUCJA I MOBILNOŚĆ OŁOWIU W WYBRANYCH GLEBACH UPRAWNYCH Z OBSZARU PRADOLINY GŁOGOWSKIEJ

PROFILE DISTRIBUTION AND THE MOBILITY OF LEAD IN THE SELECTED ARABLE SOILS FROM THE PRADOLINA GLOGOWSKA

Abstrakt: Analiza zawartości form całkowitych mikroelementów w glebach oraz ich mobilności umożliwia ocenę stanu środowiska na danym terenie oraz określenie wpływu czynników antropogennych na funkcjonowanie różnych ekosystemów przyrodniczych. Celem niniejszej pracy było określenie mobilności oraz profilowej dystrybucji ołowiu w uprawnych glebach płowych z obszaru Pradoliny Głogowskiej. Całkowitą zawartość ołowiu oznaczono metodą ASA po mineralizacji w mieszaninie kwasów HF i HClO₄, natomiast zawartość form mobilnych Pb, wg analizy sekwencyjnej Millera i in. (1986) w modyfikacji Dąbkowskiej-Naskręt (1998). Morfologia, uziarnienie i właściwości fizykochemiczne pozwoliły zakwalifikować badane gleby do podtypu gleb płowych typowych, wytworzonych z utworów pyłowych oraz do gleb o odczynie w zakresie od lekko kwaśnego do zasadowego. Całkowita zawartość ołowiu wynosiła 17,40÷45,36 mg · kg⁻¹. Wartości te nie przekraczają poziomu tła geochemicznego, co pozwala uznać gleby tego regionu za niezanieczyszczone tym pierwiastkiem. W analizie sekwencyjnej największy udział w zawartości całkowitej dla ołowiu miała frakcja VII (rezydualna) - około 40%, a najmniejszy frakcje 1-3 - poniżej 5% zawartości całkowitej badanego metalu. Uzyskane wyniki wskazują na stosunkowo małą mobilność ołowiu w badanych glebach. Gleby te mogą być przeznaczone pod wszystkie uprawy ogrodnicze i rolnicze zgodnie z zasadami racjonalnego wykorzystania rolniczej przestrzeni produkcyjnej.

Słowa kluczowe: gleba, ołów, analiza sekwencyjna

Naturalna zawartość mikroelementów w glebie zależy między innymi od zasobności w nie skały macierzystej, a przede wszystkim jej produktów wietrzenia. Ponadto mikroelementy mogą dostawać się do gleby z przemysłowymi emisjami gazów i pyłów, a także z chemicznymi środkami ochrony roślin oraz nawozami. Jednym ze źródeł metali ciężkich w glebach jest hutnictwo metali nieżelaznych, w tym hutnictwo miedzi. Na obszarze Pradoliny Głogowskiej (Żukowice) w 1978 roku rozpoczęła produkcję Huta Miedzi Głogów II, której emisje zanieczyszczeń gazowych wpływają na stan okolicznych gleb i jakość plonów. Analiza zawartości form całkowitych mikroelementów w glebach oraz ich mobilności umożliwia ocenę stanu środowiska na danym terenie oraz określenie wpływu czynników antropogennych na funkcjonowanie różnych ekosystemów przyrodniczych.

Celem niniejszej pracy było określenie mobilności oraz profilowej dystrybucji ołowiu w uprawnych glebach płowych z obszaru Pradoliny Głogowskiej.

Materiał i metody

Badania prowadzono na terenach rolniczych położonych na obszarze oddziaływania emisji gazowych i pyłowych Huty Miedzi Głogów. Materiał badawczy stanowiły 4 profile glebowe położone w odległości 3,0÷6,8 km od huty. W próbkach glebowych pochodzących z każdego poziomu genetycznego wykonano następujące analizy laboratoryjne: uziarnienie

¹ Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, ul. Bernardyńska 6, tel. 52 374 95 12, email: hjawor@utp.edu.pl

metodą Cassagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego, pH metodą potencjometryczną w H₂O i w roztworze KCl o stężeniu 1 mol/dm³, C_{org} metodą Tiurina, zawartość CaCO₃ metodą objętościową Scheiblera [4]. Całkowite zawartości ołowiu oznaczono po mineralizacji gleby w mieszaninie kwasów HF i HClO₄ [1]. Ekstrakcję mobilnych form ołowiu przeprowadzono za pomocą analizy sekwencyjnej wg Millera i in. [2] w modyfikacji Dąbkowskiej-Naskręt [3]. Dla sprawdzenia poprawności analizy i dokładności pomiaru przeprowadzono analizę materiału certyfikowanego Till-3 i SV-M oraz wykonano próby zerowe, które poddano identycznej procedurze analitycznej jak materiał glebowy. Pomiary zawartości form całkowitych i mobilnych Pb wykonano metodą spektrometrii atomowej (ASA) za pomocą spektrometru PU 9100X. Analizę wykonano w trzech powtórzeniach, w tabelach podano wartości średnie.

Wyniki i ich omówienie

Cechy morfologiczne badanych profili glebowych pozwoliły na zaliczenie ich do podtypu gleb pływowych typowych wytworzonych z utworów pyłowych [5]. Skały macierzyste analizowanych gleb wykazują uziarnienie pyłów gliniastych (tab. 1), a poziomy wzbogacenia - pyłów ilastych, co wynika z zachodzącego w nich procesu płowienia [6]. W kategoriach agrotechnicznych [6] należą one do gleb średnich (P1 Wierzowice i P2 Modła) oraz ciężkich (P3 Kurowice i P4 Nielubia).

Tabela 1

Właściwości fizykochemiczne badanych gleb

Table 1

Physico-chemical properties of the soils

Profil Poziom genetyczny	Miaższość [cm]	Procentowa zawartość frakcji [mm]				pH		CaCO ₃ [%]	C _{org} [g·kg ⁻¹]
		>2	2÷0,05	0,005÷0,002	<0,002	H ₂ O	KCl		
P1 Wierzowice									
Ap	0÷20	10,3	35	55	10	7,33	6,07	<1	18,1
Eet	20÷45	3,2	25	63	12	7,54	5,91	<1	3,2
Bt	45÷90	4,3	23	60	17	7,95	5,81	<1	n.o.
C	90÷100	1,2	85	9	6	8,16	6,62	<1	n.o.
C1	>100	9,7	34	57	9	8,14	6,58	<1	n.o.
P2 Modła									
Ap	0÷30	13,0	66	25	9	7,53	6,89	<1	7,2
Eet	30÷60	10,0	48	45	7	8,20	7,50	<1	3,9
Bt	60÷100	7,7	28	55	17	7,82	6,46	11,6	n.o.
C	>100	5,7	23	66	11	8,48	7,65	<1	n.o.
P3 Kurowice									
Ap	0÷25	112,6	35	51	14	8,19	7,49	1,93	7,0
Eet	25÷48	12,9	26	67	7	8,55	7,72	<1	1,2
Bt	48÷90	5,9	25	58	17	8,13	7,30	6,72	n.o.
C	>90	7,1	27	63	10	8,38	7,75	8,58	n.o.
P4 Nielubia									
Ap	0÷20	11,5	20	65	15	7,55	7,22	<1	18,4
Eet	20÷45	9,1	29	59	12	7,53	7,05	<1	4,9
Bt	45÷95	6,2	28	56	16	7,67	6,98	3,46	n.o.
C	>95	8,0	27	61	12	8,01	7,30	5,82	n.o.

Zawartość części szkieletowy w zakresie od 5 do 15% pozwala zaklasyfikować badane gleby do utworów słabo szkieletowych (PTG 2008). Odczyn badanych gleb wahał się w zakresie $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 7,33÷8,55 oraz pH_{KCl} 5,81÷7,75, przyjmując najniższe wartości w poziomach wzbogacenia większości badanych próbek (tab. 1). Poza profilem z Wierzchowic (P1) stwierdzono obecność węglanu wapnia (tab. 1). Najzasobniejsze w ten składnik były poziomy skały macierzystej profili P3 i P4 oraz poziomy wzbogacenia profili P2, P3 i P4. Wysokiej zawartości CaCO_3 w badanych glebach nie zawsze odpowiada wysoka wartość odczynu.

Obojętny odczyn gleby, mimo wysokiej zawartości CaCO_3 , powodować mogą wmyte do tego poziomu i tam uruchamiane pierwiastki zakwaszające środowisko glebowe, jak Fe, Al, Mn [7]. W próbkach z poziomów Eet i C w profilu P2 odczynowi zasadowemu nie towarzyszy wysoka zawartość CaCO_3 , co świadczy o tym, że wysokie pH może być spowodowane obecnością innych form metali alkalizujących środowisko glebowe, występujących w postaci soli czy wodorotlenków. Zawartość węgla organicznego w poziomach próchnicznych badanych gleb przyjmowała wartości w zakresie 7,0÷18,1 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (tab. 1). Są to zawartości typowe dla gleb tego regionu [8-11].

Całkowita zawartość ołowiu w badanych profilach mieściła się w zakresie od 17,40 do 45,36 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Wyraźnie wyższe całkowite zawartości Pb stwierdzono w poziomach powierzchniowych badanych profili (tab. 2), co może mieć charakter wzbogacenia o charakterze antropogenicznym. Ołów jest pierwiastkiem o małej mobilności oraz łatwo wchodzi w połączenia z substancją organiczną. Wyraźną koncentrację Pb w poziomach akumulacyjnych potwierdzają badania innych autorów [12-14], co tłumaczą wyższą zawartością C_{org} w tych poziomach oraz wpływem czynników antropogennych. Całkowite zawartości Pb pozwalają uznać badane gleby płowe za niezanieczyszczone, o naturalnej zawartości badanego metalu [7]. Gleby te mogą być przeznaczone pod wszystkie uprawy ogrodnicze i rolnicze zgodnie z zasadami racjonalnego wykorzystania rolniczej przestrzeni produkcyjnej [15]. Określenie mobilności metali ciężkich pozwala na ocenę stanu środowiska i możliwości ich przejścia do obiegu biogeochemicznego [16]. W przeprowadzonej analizie sekwencyjnej wyodrębniono siedem frakcji (tab. 2). W badanych glebach wyraźnie dominowała frakcja VII, czyli formy rezydualne (tab. 2), które są trudno rozpuszczalne i niedostępne dla roślin. Ich zawartość mieściła się w zakresie od 8,72 do 14,20 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, co stanowiło od 29 do 55% zawartości całkowitej ołowiu. Najwyższe zawartości tej frakcji stwierdzono w poziomach próchnicznych badanych gleb. Wśród frakcji związanych z tlenkami żelaza (frakcje V i VI), dominowała frakcja V, czyli formy związane z amorficznymi tlenkami żelaza. Ich zawartość stanowiła od 26 do 42% całkowitej zawartości Pb (tab. 2). Zawartość form związanych z krystalicznymi tlenkami żelaza stanowiła od 6 do 26% zawartości całkowitej. Wyraźne wzbogacenie we frakcje związane z tlenkami żelaza ma miejsce w poziomach akumulacji próchnicy. Podobnie jak w przypadku frakcji IV, czyli form ołowiu związanych z materią organiczną, ich zawartość stanowi od 4 do 18% całkowitej zawartości ołowiu. Zawartość form rozpuszczalnych w wodzie i wymiennych (frakcja I) oraz form rozpuszczalnych w kwasach (frakcja II), a więc decydujących o bioprzyswajalności i toksyczności ołowiu, jest poniżej progu wykrywalności. Wiązać to należy ze stosunkowo wysokim odczynem badanych gleb.

Tabela 2

Całkowita zawartość ołowiu oraz frakcji mobilnych

Table 2

The total content of lead and metal fractions in soils

Profil Poziom genetyczny	Całkowita zawartość Pb [mg·kg ⁻¹]	F I	F II	F III	F IV	F V	F VI	F VII*
		[mg·kg ⁻¹]						
P1 Wierzchowice								
Ap	44,64	p.d	p.d	1,60	5,72	12,72	11,60	13,00
Eet	31,36	p.d	p.d	1,12	4,40	8,12	5,92	11,80
Bt	30,16	p.d	p.d	1,72	4,80	7,80	5,52	10,32
C	27,16	p.d	p.d	1,32	5,00	8,32	2,80	9,72
Cl	27,36	p.d	p.d	0,20	4,92	8,32	4,52	9,40
P2 Modła								
Ap	31,44	0,16	p.d	0,52	3,60	9,12	6,52	11,52
Eet	23,84	p.d	p.d	0,40	2,80	6,92	3,32	10,40
Bt	24,48	p.d	p.d	0,76	3,00	6,60	2,20	11,92
C	21,96	p.d	p.d	0,44	2,60	7,32	1,40	10,20
P3 Kurowice								
Ap	34,68	p.d	p.d	0,80	2,12	11,52	7,92	12,32
Eet	17,56	0,28	p.d	p.d	1,80	5,76	1,00	8,72
Bt	22,44	p.d	p.d	0,08	0,80	6,12	3,92	11,52
C	17,40	0,24	p.d	p.d	0,92	5,52	1,12	9,60
P4 Nielubia								
Ap	45,36	p.d	p.d	1,52	5,12	19,00	5,52	14,20
Eet	34,80	p.d	p.d	1,00	5,08	10,52	6,00	12,20
Bt	32,44	p.d	p.d	0,44	4,00	8,40	8,40	11,20
C	28,72	p.d	p.d	0,40	4,20	7,40	4,92	11,80

F I - formy wymienne i rozpuszczalne w wodzie, F II - formy rozpuszczalne w kwasach, F III - formy zaokcludowane na tlenkach manganu, F IV - formy związane z materią organiczną, F V - formy związane z amorficznymi tlenkami żelaza, F VI - formy związane z krystalicznymi tlenkami żelaza, F VII - formy rezydualne, p.d. - poniżej granicy detekcji

Wnioski

1. Badane profile glebowe z Pradoliny Głogowskiej zaliczono do gleb płowych typowych wytworzonych z pyłu gliniastego oraz do kategorii gleb średnich i ciężkich.
2. Badane gleby zawierały węglan wapnia (oprócz profilu P1) głównie w poziomach skały macierzystej, a ich odczyn wahał się w granicach $\text{pH}_{\text{KCl}} 5,81 \div 7,75$.
3. Całkowita zawartość ołowiu była w zakresie od 17,40 do 45,36 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, co pozwala zaliczyć badane gleby do gleb o naturalnej zawartości tego metalu.
4. W przeprowadzonej analizie sekwencyjnej wyodrębniono siedem frakcji ołowiu. W badanych glebach wyraźnie dominowała frakcja VII, czyli formy rezydualne, które są trudno rozpuszczalne i niedostępne dla roślin, natomiast frakcje najbardziej mobilne (F I i F II), decydujące o bioprzyswajalności i toksyczności ołowiu, były poniżej granicy detekcji w badanych glebach.

Literatura

- [1] Crock I.G. i Severson R.C.: *Four reference soil and rock samples for measuring element availability from the Western energy regions*. Geological Survey Circular, 1980, **841**, 1-16.
- [2] Miller W.P., Martens D.C. i Zelazny L.W.: *Effect of sequence in extraction of trace metals from soils*. Soil Sci. Soc. J. of America, 1986, **50**, 598-601.

- [3] Dąbkowska-Naskręt H.: *Oznaczanie zawartości ołowiu w glebach metodą ekstrakcji sekwencyjnej wg Millera*. Ołów w środowisku - problemy ekologiczne i metodyczne. Zesz. Nauk. - PAN - Człowiek i Środowisko, 1998, **21**, 85-91.
- [4] Dobrzyński B. i Uziak S.: *Rozpoznawanie i analiza gleb*. PWN, Warszawa 1972.
- [5] Systematyka Gleb Polski: Roczn. Glebozn., 1989, **40**(3/4).
- [6] PTG: *Klasyfikacja uziarnienia i utworów mineralnych*. PTG (2008): Roczn. Glebozn., 2009, **60**(2), 5-16.
- [7] Kabata-Pendias A. i Pendias H.: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1999, 192-209.
- [8] Weber J.: *Submicromorphology of contaminants emitted to the soil by the copper smelters*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1995, **418**, 527-534.
- [9] Strączyński S. i Andruszczak E.: *Ocena stanu zanieczyszczenia miedzią gleb i roślin w rejonie Huty Miedzi „Głogów”*. Miedź i molibden w środowisku. Zesz. Nauk. PAN - Człowiek i Środowisko, 1996, **14**, 230-235.
- [10] Karczewska A.: *Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi - formy i rozpuszczalność*. ZN AR Wrocław, 2002, **CLXXXIV**, 432.
- [11] Rosada J.: *Stan środowiska rolniczego w rejonie oddziaływania emisji Huty Miedzi „Głogów”*. Wyd. Inst. Ochrony Roślin PIB, Poznań 2008, **19**, 2-37.
- [12] Cieśla W., Dąbkowska-Naskręt H., Długosz J., Jaworska H. i Zalewski W.: *Chrom i nikiel w czarnych ziemiach i glebach płowych obszaru Kujaw oraz Ziemi Dobrzyńskiej*. Chrom, nikiel i glin - problemy ekologiczne i metodyczne, Ossolineum, Warszawa 1993, 43-48.
- [13] Gworek B. i Czarnowska K.: *Metale ciężkie w glebach wytworzonych z utworów aluwialnych i eolicznych okolic Warszawy*. Roczn. Glebozn. 1996, **XLVII**, suplement, 63-73.
- [14] Terelak H. i Piotrowska M.: *Zawartość ołowiu w glebach użytków rolnych Polski i wybranych województw*. Zesz. Nauk. - PAN - Człowiek i Środowisko, 1998, **21**, 19-24.
- [15] Kabata-Pendias A., Motowicka-Terelak T., Piotrowska M., Terelak H. i Witek T.: *Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką*. IUNG, Puławy, 1993, Seria P **53**, 7-10.
- [16] Gworek B.: *Pierwiastki śladowe (Mn, Zn, Cr, Cu, Ni, Co, Pb, Cd) w glebach uprawnych wytworzonych z glin zwalowych i utworów pyłowych północno-wschodniego regionu Polski*. Roczn. Glebozn., 1985, **XXXVI**(2), 43-59.

PROFILE DISTRIBUTION AND THE MOBILITY OF LEAD IN THE SELECTED ARABLE SOILS FROM PRADOLINA GŁOGOWSKA

Department of Soil Science and Soil Protection, University of Technology and Life Science in Bydgoszcz

Abstract: Analysis of the contents of total forms of microelements in soils and their respective fractions and mobility enables the assessment of the environment in the area and identifying the impact of anthropogenic factors on the functioning of various natural ecosystems. The aim of the research was to determine to the mobility and profile distribution of sequentially isolated forms of lead in arable Luvisols of various texture from The Pradolina Głogowska. The total content of metals tested was performed using ASA method, after the digestion in mixture of HF and HClO₄ and the content of mobile forms of Pb using Miller et al (1986) sequential analysis with Dąbkowska-Naskręt modification (1998). In the soils studied the total content of lead was 17.40±45.36 mg · kg⁻¹. These values do not exceed the geochemical background level, which makes the soils of this region not to be contaminated in this element. The sequential analysis showed that the highest share in total lead content was fraction VII (residual) of approximately 40% and the lowest in fractions 1-3 below 5% of total metal. The results obtained allow to quality the soils tested to uncontaminated, with lead content on the natural geochemical background content for fallow soils. The results also indicate a relatively low mobility of lead in soils. These soils can be used for all agricultural and horticultural crops, in accordance with the principles of rational use of agricultural production area.

Keywords: soil, lead, sequential analysis

Aleksander KALINOWSKI¹, Paweł BURANDT¹ i Katarzyna GLIŃSKA-LEWCZUK¹

WPŁYW CZYNNIKÓW HYDROLOGICZNYCH NA WARUNKI TERMICZNO-TLENOWE STARORZECZY NA PRZYKŁADZIE DOLINY DRWĘCY

EFFECT OF HYDROLOGICAL FACTORS ON TEMPERATURE AND OXYGEN DISTRIBUTION IN FLOODPLAIN LAKES A CASE STUDY OF THE DRWĘCA FLOODPLAIN

Abstrakt: Starorzecza stanowią integralny element w dolinach rzek meandrujących. Kluczową rolę w funkcjonowaniu wszystkich ekosystemów wodnych w dolinach rzek jest reżim hydrologiczny. Badania nad rozkładem termiczno-tlenowym starorzeczy przeprowadzono w latach 2007-2009 na podstawie sezonowego rytmu profilowania hydrochemicznego w 6 starorzeczach doliny Drwęcy w północnej Polsce. W wyniku przeprowadzonych obserwacji stwierdzono, że fluktuacje zwierciadła wody rzecznej znacznie wpływają na skład fizykochemiczny wód starorzeczy. Wyjaśniają one zwiększone korelacje między stanami wód a natlenieniem. Szczególnym okresem w tym względzie jest wiosenne przesylenie wód tym gazem, gdy po długim okresie utrzymywania się pokrywy lodowej starorzecza odświeżają swe wody, biorąc „głęboki oddech” przed tlenowym deficytem letnim.

Słowa kluczowe: starorzecza, czynniki hydrologiczne, natlenienie wód, Drwęca

W przyrodzie nie występują rzeki o prostoliniowym przebiegu koryta na całej swej długości. Erozja, której podlegają, skutkuje przekształceniami koryt i dolin rzecznych. Przewaga erozji bocznej nad denną powoduje powstawanie zakoli, które stopniowo powiększają się, przechodząc w rozległe serpentyny i meandry. Rzeka, skracając sobie drogę, przecina tzw. szyję meandrową i opuszcza odcięte zakole, tworząc starorzecze, które z czasem zarasta i zamiera [1].

Starorzecza ze względu na stopień połączenia z rzeką można podzielić na trzy rodzaje: lotyczne (otwarte), semilotyczne (półotwarte) i lentyczne (zamknięte) [2, 3]. Starorzecza lentyczne tworzą odmienny typ biotypu wodnego w porównaniu z korytem rzeki. Przez większą część roku są to zbiorniki nieprzepływowe o niewielkiej wymianie wód z wyjątkiem wezbrań powodziowych, mają znacznie bardziej przejrzystą toń na skutek sedymentacji drobnej zawiesiny, pomimo zazwyczaj wysokiej trofii ich wód. Wody starorzeczy są też wyraźnie cieplejsze od wody korytowej. Te czynniki powodują, że w starorzeczach bardzo szybko rozwijają się zbiorowiska roślinności wodnej i brzegowej o dużej produkcji biomasy, co często doprowadza do bardzo szybkiego wypłylenia i załadownienia starorzeczy [4].

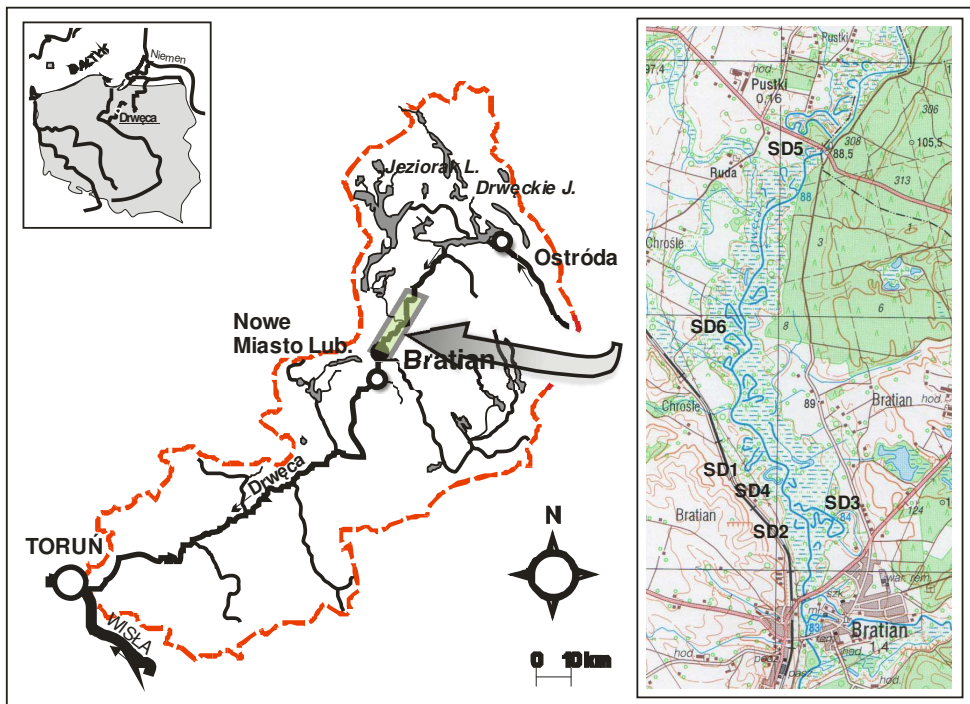
Czynnik hydrologiczny w badaniach starorzeczy można analizować w wielu aspektach: począwszy od rzeki, jako czynnika genetycznego i siły hydrodynamicznej kształtującej morfologię niecek, poprzez uwarunkowania ilościowe i jakościowe wód rzecznych zasilających wykształcone już starorzecza, aż po rzekę jako podstawowe narzędzie w renaturyzacji zdegradowanych zbiorników [5].

¹ Katedra Melioracji i Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, pl. Łódzki 2, 10-756 Olsztyn, email: alkal@op.pl

Celem pracy było rozpoznanie warunków termiczno-tlenowych w starorzeczach w dolinie Drwęcy na podstawie wieloletnich pomiarów sezonowych i pionowych profili termiczno-tlenowych. W pracy podjęto próbę identyfikacji zmian warunków termiczno-tlenowych w sytuacji zmiennego zasilania wywołanego wahaniami stanów wód rzecznych.

Material i metody

Rzeka Drwęca jest prawobrzeżnym dopływem Wisły ze zlewnią o powierzchni 5343,5 km² (rys. 1). Całkowita długość rzeki wynosi 207 km. W części dolnej i środkowej rzeka intensywnie meandruje w zalewowej dolinie o szerokości 1÷3 km. Reżim hydrologiczny Drwęcy charakteryzuje się długimi okresami wiosennych wezbrań w wyniku roztopów pokrywy lodowej i śniegu (ok. 44% dni w roku) oraz niżówek w okresie wczesnojesiennym. Najwyższy poziom wód utrzymuje się w okresie od marca do kwietnia i zazwyczaj opada z początkiem czerwca. Jednakże przedłużające się opady deszczu mogą spowodować utrzymywanie się wysokiej wody aż do lipca. Wahanie stanów wód w dolinie dochodzą do 2 m.



Rys. 1. Lokalizacja badanych starorzeczy na tle dorzecza Drwęcy

Fig. 1. Localization of studied oxbow lakes on the background of the Drwęca river basin

Analizie poddano starorzecza leżące na 22,5 km odcinku rzeki Drwęcy między wodowskazami Rodzone (162,9 km od ujścia rzeki) i Nowe Miasto Lubawskie (126,7 km

od ujścia rzeki). Do badań wytypowano 6 jezior lenticznych (oznaczonych symbolami: SD1, SD2, SD3, SD4, SD5, SD6), położonych w rejonie miejscowości Bratian. Szczegółową analizę morfometryczną starorzeczy opracowano na podstawie sondowań dna. Wykonano je z łodzi latem 2007 r., przy poziomie wody Drwęcy 86,92 m n.p.m. w Bratianie. Obraz dna uzyskano za pomocą echosondy sprzężonej z GPS (Garmin). W warunkach wody płytkiej (poniżej 1 m) do pomiarów głębokości użyto łąty geodezyjnej. Stany wód rejestrowano za pomocą 1 DT-Diveru (van Essen Instr., the Netherlands) umieszczonego w korycie rzeki przy SD3. Uzyskane dane konfrontowano z danymi IMGW.

Termika oraz warunki tlenowe zostały określone na podstawie comiesięcznych analiz termiczno-tlenowych w podpowierzchniowej warstwie wody (-10 cm) oraz profilowania pionowego w 18 profilach pionowych wykonywanych czterokrotnie w ciągu roku (sezony) wieloparametryczną sondą YSI 6600, której zakres pomiarów obejmował m.in. temperaturę wody i stężenia tlenu rozpuszczonego.

Wyniki badań

Badane starorzecza są zbiornikami lenticznymi, odciętymi od koryta rzeki głównej. Najkrótsze z nich mierzy 150 metrów długości, a najdłuższe 1200 m. Szerokość niecek starorzeczy waha się od 10 do 20 metrów, a głębokość sięga 3 metrów i zbliżona jest do wymiarów szerokości i głębokości maksymalnej w przyległym korycie rzeki. Powierzchnia lustra wody zawiera się w przedziale 0,2÷1,5 ha, a pojemność w zakresie 1,9÷16,9 tys. m³. Pełne zestawienie danych morfometrycznych badanych zbiorników zawiera tabela 1.

Tabela 1

Parametry morfologiczne badanych starorzeczy doliny Drwęcy koło Bratiana

Table 1

Morphological parameters of the studied oxbow lakes in the floodplain of the Drweca river near Bratian

Parametr Parameter	Jednostka Unit	Starorzecze/Oxbow lake					
		SD1	SD2	SD3	SD4	SD5	SD6
Współrzędne geograficzne Geographical coordinates		N53°28'06" E19°35'56"	N53°27'51" E19°36'18"	N53°27'53" E19°36'34"	N53°28'50" E19°36'04"	N53°29'35" E19°36'24"	N53°30'10" E19°36'47"
Powierzchnia lustra wody/Area	[ha]	0,49	0,20	1,51	0,60	1,35	0,68
Pojemność/Capacity	[10 ³ m ³]	5,29	1,89	16,88	6,92	14,49	3,80
Długość maks/Max length	[m]	481	144	1210	347	1229	647
Szerokość maks/Max width	[m]	11,2	15,2	14,0	19,2	10,2	10,5
Głębokość maks/Max depth	[m]	3,11	3,20	2,27	1,71	2,71	2,35
Maks. odległość od rzeki Max. distance from the river	[m]	237	100	462	193	474	386
Odl. górnego ramienia od rzeki Upstream arm vs river	[m]	37	34	22	44	53	66
Odl. dolnego ramienia od rzeki Downstream arm vs river	[m]	26	25	11	14	23	19

Badane starorzecza charakteryzowały się istotnie niższymi stężeniami tlenu rozpuszczonego (o ok. 40%) i temperatury wody (o ok. 30%) w porównaniu do wód

rzecznych (tab. 2). Przeciętne stężenie tlenu w badanych starorzeczach lenticznych wynosiło zaledwie $3,17 \text{ mg dm}^{-3}$, co wpływa na ograniczenie rozwoju fauny wodnej.

Tabela 2

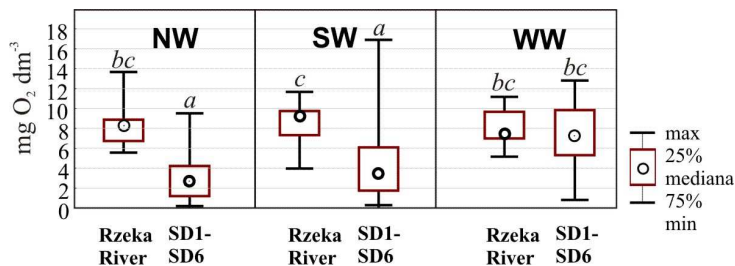
Charakterystyka termiczno-tlenowa badanych starorzeczy rzeki Drwęcy na tle wód rzecznych. Oznaczenia: cv - współczynnik zmienności, SD - odchylenie standardowe, N - liczba pomiarów. Odmienne symbole literowe oznaczają średnie różniące się statystycznie w teście t przy $p > 0,01$

Table 2

Temperature and dissolved oxygen characteristics of the studied oxbow lakes in the Drwęca floodplain on the background of river water. Denotations: cv - variability coefficient, SD - standard deviation, N - number of measurements. Different superscripts denote means statistically different in t-test at $p > 0.01$

Obiekt Study site	N	Temperatura wody [°C] Water temperature			O ₂ [mg · dm ⁻³]			O ₂ [%]		
		\bar{x}	cv	±SD	\bar{x}	cv	±SD	\bar{x}	cv	±SD
Starorzeczka SD1-SD6	33	8,43 ^a	72,8	6,14	3,17 ^a	66,3	2,10	28,21 ^a	74,9	21,13
Rzeka Drwęca	22	12,43 ^b	54,7	6,80	8,08 ^b	18,0	1,45	75,45 ^b	17,2	12,99

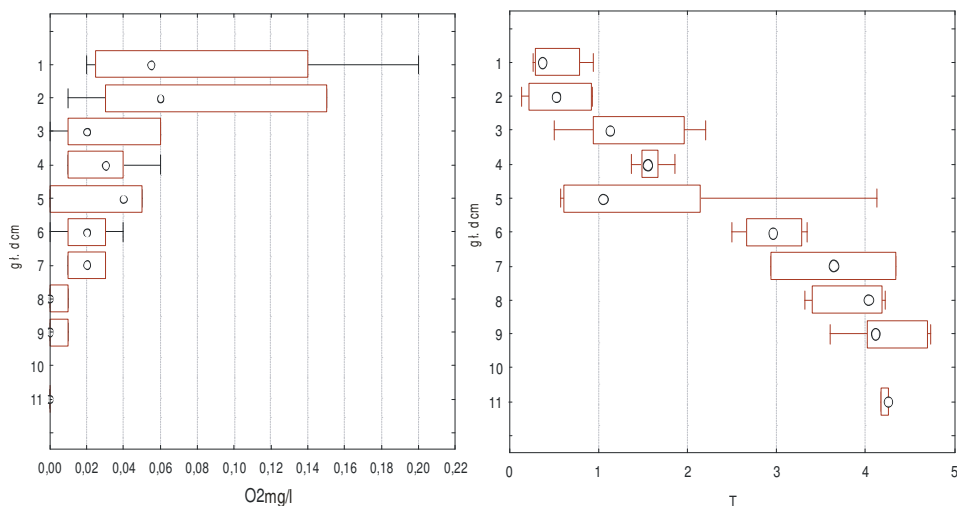
Cechą charakterystyczną wód badanych starorzeczy jest duża zmienność temperatury wody (cv = 72,8%) i natlenienia (cv = 66,3%) w zależności od pory roku oraz stanów wody w rzece. Najwyższy średni poziom tlenu dla wszystkich starorzeczy występował wiosną, po roztopach wiosennych i zalaniu doliny rzecznej przez wody wezbraniowe, a najniższy latem, szczególnie w warstwach przydennych. W okresie przyspieszonej cyrkulacji wody (wiosna) starorzeczka zasilane są w dużym stopniu dobrze natlenioną wodą rzeczną (wezbrania, lokalne podtopienia). Okresowe zalewnie doliny i znajdujących się w niej starorzeczy prowadzi do istotnych zmian tych ekosystemów, gdyż wody wezbraniowe nie tylko zmieniają skład chemiczny i dostępność materii allochtonicznej (w tym organizmów żywych), ale regulują w ten sposób gospodarkę tlenową w całym zbiorniku. Badania wykazały, że po długim okresie zalegania pokrywy lodowej (lub zwartym pokryciu zwierciadła wody roślinnością pleustonową) starorzeczka „biorą głęboki oddech” przed wielotygodniowymi okresami deficytów letnich bądź zimowych, którym towarzyszą niskie stany wód w rzece.



Rys. 2. Zawartość tlenu rozpuszczonego w wodach rzeki Drwęcy i starorzeczy w zależności od strefy stanów wód (NW - niska woda, SW - średnia woda, WW - wysoka woda). Jednakowe symbole literowe oznaczają grupy średnich jednorodnych (nieróżniących się istotnie statystycznie) w teście Duncana dla $p < 0,05$

Fig. 2. The content of dissolved oxygen in Drwęca river and oxbow lake water in relation to water level zone (NW - low water, SW - mean water, WW - high water level). Different superscripts denote the means of statistical difference in Duncan-test at $p < 0.05$

Oddzielenie starorzeczy od rzeki powoduje znaczące konsekwencje dla funkcjonowania tych ekosystemów, co pokazują przykłady profili termiczno-tlenowych z okresów zimowych, wykonanych podczas niskich stanów wód (rys. 3). O ile latem w starorzeczach Drwęcy deficyt tlenowy obserwowano średnio od głębokości 1,2 m, co wskazuje na warunki anaerobowe w niemal 1/3 masy wody, o tyle zimą przy przedłużającej się pokrywie lodowej zapasy tlenu wyczerpują się niemal w całej toni.



Rys. 3. Obraz profilowania tlenowego (lewy diagram) i termicznego (prawy diagram) starorzeczy Drwęcy wykonany zimą (luty) podczas pokrywy lodowej (oznaczenia: patrz rys. 2)

Fig. 3. The view of the dissolved oxygen (left diagram) and thermal (right diagram) profiles in oxbows in the Drweca floodplain during winter (February) under ice cover (denotations: see Fig. 2)

Wnioski

Funkcjonowanie starorzeczy jest w dużej mierze zależne od zróżnicowania warunków hydrologicznych istniejących w układzie starorzecze-rzeka.

Wyniki przeprowadzonych badań hydrologicznych w dolinie Drwęcy pozwalają na sformułowanie poniższych wniosków:

- Starorzecza posiadające trwałe połączenie z rzeką cechują się największymi walorami przyrodniczymi. Dysponują one możliwością wymiany wód z rzeką, dzięki czemu możliwe jest stałe odświeżanie i poprawa jakości ich wody.
- Starorzecza zamknięte (lentynce) są najbardziej podatne ze wszystkich rodzajów starorzeczy na niedobory tlenu wynikające z braku stałej możliwości wymiany wód oraz największej podatności na wzrost temperatury w okresie letnim.
- Wody starorzeczy charakteryzują się mniej stabilnym reżimem tlenowym w porównaniu z wodami rzeczными, korzystnie wpływającymi na zawartość tlenu w starorzeczach mających możliwość wymiany wód z rzeką.

Podziękowanie

Praca była finansowana z projektu MNiSW nr NN305170636.

Literatura

- [1] Lange W.: Metody badań fizyczno-limnologicznych. Wyd. WG, Gdańsk 1993.
- [2] Glińska-Lewczuk K.: *Influence of morphogenesis and connecting with a river on a rate of oxbow lake evolution in young-glacial river valleys*. A. Łachacz (red.), Wetlands - their functions and protection. Chapter I. Contemporary problems of management Environmental Protection. UWM, Olsztyn 2009, 9-28
- [3] Glińska-Lewczuk K.: *Water quality dynamics of oxbow lakes in young-glacial landscape of NE Poland in relation to their hydrological connectivity*. Ecol. Eng., 2009, **35**, 25-37.
- [4] Glińska-Lewczuk K.: Zmiany morfometryczne starorzeczy jako efekt oddziaływania czynników naturalnych i antropogenicznych. Zapis działalności człowieka w środowisku przyrodniczym. P. Szwarczewski, E. Smolska (red.), T. II. Wyd. Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa 2002, 15-24.
- [5] Żelazo J. i Popek Z.: Podstawy renaturyzacji rzek. Wyd. SGGW, Warszawa 2002.

EFFECT OF HYDROLOGICAL FACTORS ON TEMPERATURE AND OXYGEN DISTRIBUTION IN FLOODPLAIN LAKES A CASE STUDY OF THE DRWECA FLOODPLAIN

Department of Land Improvement and Environmental Protection, University of Warmia and Mazury in Olsztyn

Abstract: Oxbow lakes are an integral element in meandering rivers valleys. A key role in the functioning of all floodplain water bodies is hydrological regime. The study on temperature and oxygen distribution in oxbow lakes was carried out in the years 2007-2009 based on seasonal sampling and vertical profiling of 6 oxbow lakes located along the Drweca River in northern Poland. Based on the investigations, it was found that river water-table fluctuations as well as alluvial groundwater movements modify chemical budget of floodplain lakes. The impact of hydrological connectivity in relation to the site specific hydrological conditions on the vertical profiles showed also differences between measurement sites within each water body.

Keywords: oxbow lake, hydrological factors, temperature and oxygen distribution, the Drweca River

Monika KOWALSKA-GÓRALSKA¹, Magdalena SENZE¹ i Monika JASTRZEMSKA¹

BIOGENY W WODZIE STAWU POŁOŻONEGO W PARKU SZCZYTNICKIM WE WROCŁAWIU

BIOGENS CONCENTRATION IN WATER OF THE POND LOCATED IN THE SZCZYTNICKI PARK IN WROCLAW CITY

Abstrakt: Badania dotyczyła zanieczyszczenia biogenami wody Parku Szczytnickiego położonego we Wrocławiu. Próbkę do badań były pobrane na 8 stanowiskach badawczych w czterech porach roku w trakcie 12 miesięcy. Zbadano następujące parametry wody: temperaturę, odczyn, konduktywność (przewodność właściwą), twardość ogólną, zasadowość, koncentrację wapnia, magnezu, tlenu, azot amonowy, azotany(V), azotany(III) i fosforany. Woda badanego stawu nie jest zanieczyszczona biogenami.

Słowa kluczowe: jakość wody, staw w Parku Szczytnickim

Wspólną cechą stawów jest mała głębokość nieprzekraczająca kilku metrów. W zbiornikach takich światło dociera do dna, co umożliwia występowanie roślinności zakorzenionej na całym jego obszarze oraz brak stratyfikacji temperatur. Z tego względu obserwujemy w wodzie znaczne amplitudy temperatur sezonowych i dobowych. Zmienna jest także zawartość soli mineralnych, która zależy od pory roku. Latem odparowująca woda powoduje zwiększenie stężenia soli, natomiast na wiosnę woda jest bardziej rozcieńczona przez topniejący śnieg i lód. W stawie występuje także duże zróżnicowanie zawartości tlenu, które ograniczane jest poprzez zakwity glonów, a poprawiane poprzez cyrkulację wody wywołaną wiatrem i ruchami konwekcyjnymi. Cechą każdego stawu jest bardzo intensywna przemiana i krążenie materii [1].

Na jakość wody w stawie wpływa wiele czynników, w tym zarówno skład geologiczny, jak i jakość wód dopływających. Zbiornik wodny będący przedmiotem badań położony jest we wrocławskim Parku Szczytnickim. Staw parkowy stanowi bardzo ważny element krajobrazu. Pełni rolę nie tylko obiektu rekreacyjnego, zwiększa walory estetyczno-kulturowe Parku Szczytnickiego, ale także jest siedliskiem wielu gatunków zwierząt, takich jak: ryby, płazy, gady oraz ptactwo wodne. Spotkać w nim można również gatunki obce: żółwia czerwonolicego oraz chronione gatunki roślin, np. grążela żółtego [2].

Celem niniejszej pracy była ocena stopnia zanieczyszczenia biogenami wody w stawie położonym w Parku Szczytnickim we Wrocławiu.

Materiał i metody

Materiał do badań stanowiła woda pochodząca ze stawu. Próbkę wody pobierano na 8 stanowiskach badawczych w czterech porach roku w latach 2008 i 2009 roku:

Stanowisko 1 - 51°06'49.61" N 17°04'58.70"E

Stanowisko 2 - 51°06'47.33"N 17°04'58.48"E

Stanowisko 3 - 51°06'47.83"N 17°04'56.55"E

¹ Zakład Hydrobiologii i Akwakultury, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul. Chełmońskiego 38C, 51-630 Wrocław, tel. 71 320 58 70, email: monika.kowalska-goralska@up.wroc.pl

Stanowisko 4 - 51°06'45.09"N 17°04'51.88"E

Stanowisko 5 - 51°06'42.82"N 17°04'48.52"E

Stanowisko 6 - 51°06'43.77"N 17°04'47.45"E

Stanowisko 7 - 51°06'43.77"N 17°04'47.45"E

Stanowisko 8 - 51°06'38.79"N 17°04'46.58"E.

Na miejscu oznaczano następujące parametry:

- temperaturę - termometrem Slandi TC 204;
- konduktywność (przewodność elektrolityczną właściwą) [3];
- odczyn - pH-metrem [4];
- tlen rozpuszczony - tlenomierzem Hanna Instruments 9143 [5];

W laboratorium oznaczono następujące parametry:

- twardość ogólną [6];
- zawartość wapnia [7];
- zawartość magnezu (na podstawie różnicym pomiędzy twardością ogólną a zawartością wapnia);
- azotany(V) [8];
- azotany(III), (azotyny) [9];
- amoniak [10];
- fosforany(V) [11].

Otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej, korzystając z programu Statistica 8.0.

Wyniki i ich omówienie

Temperatura wody zmieniała się w zakresie od 1,7°C do 20,5°C, co nie odbiega od normalnych temperatur polskich wód (latem ok. 20°C i powyżej, zimą ok. 0°C) [12]. Pozostałe wyniki umieszczono w tabeli 1.

Fosforany - ich ilość w wodzie była bardzo zróżnicowana na poszczególnych stanowiskach oraz w różnych porach roku i ujemnie statystycznie istotnie ($p < 0,05$) skorelowana z zawartością NO_2^- (tab. 2). Ich ilość w wodzie w dwóch przypadkach przekroczyła normy do życia ryb łososiowatych i jednokrotnie dla ryb karpiowatych [13]. Podwyższenie zawartości fosforanów wielokrotnie w stosunku do pozostałych próbek pobranych wiosną wskazywać mogłoby na miejscowe zanieczyszczenie zbiornika fosforanami, tym bardziej, że związki te występują z reguły w małych stężeniach ze względu na szybkie wbudowywanie ich w strukturę materii organicznej. Jedyne źródło zasilania badanego stawu stanowi rzeka Odra. Stężenie fosforanów w porównaniu z jego wartością w wodzie Odry zbadanej powyżej Wrocławia mieściły się w zakresach stwierdzonych przez wrocławski WIOS, jedynie próbka pobrana wiosną przekroczyła wartości maksymalne [14].

Zawartość amoniaku, azotanów(V) i (III) była bardzo niska i mieściła się w zakresie I klasy czystości wód powierzchniowych [13] oraz nadawała się do życia zarówno ryb karpiowatych, jak i łososiowatych [15]. Na stanowiskach badawczych od 1 do 4 notowano stopniowy spadek zawartości amoniaku, jednakże poniżej tego stanowiska zaobserwowano ponowny wzrost jego koncentracji, szczególnie na stanowisku 5, co sugerowałoby występowanie sprzyjających warunków do przechodzenia azotu do formy NH_4^+ . Pomimo

powszechnej tendencji występowania zwiększonych zawartości azotu amonowego przy mniejszych stężeniach tlenu w przedstawionych badaniach nie potwierdzono statystycznie korelacji z zawartością rozpuszczonego tlenu w wodzie.

Parametry fizykochemiczne wody ze stawu w Parku Szczytnickim

Tabela 1

Physicochemical water parameters from pond in the Szczytnicki Park

Table 1

Parametr		Średnia	Min.	Max	Odchylenie standardowe (SD)
Tlen [mg O ₂ ·dm ⁻³]	wiosna	1,88	1,60 V	2,30 V	0,24
	lato	4,60	2,70 V	7,80	2,51
	jesień	3,21	2,70 V	3,50 V	0,29
	zima	4,60	0,90 V	6,50 II	2,28
Twardość [mg CaCO ₃ ·dm ⁻³]	wiosna	173,11	164,20	178,50	6,06
	lato	199,43	185,60	224,90	14,97
	jesień	190,96	178,50	203,40	9,71
	zima	190,08	174,90	214,20	15,94
Zasadowość [mg CaCO ₃ ·dm ⁻³]	wiosna	16,25	10,00 IV	20,00 III	5,18
	lato	35,00	30,00 III	40,00 III	5,35
	jesień	35,00	30,00 III	40,00 III	5,35
	zima	67,50	40,00 III	90,00 III	18,32
Odczyn pH	wiosna	7,90	7,40 I	8,20 I	0,24
	lato	7,44	7,20 I	7,70 I	0,19
	jesień	7,28	7,10 I	7,50 I	0,16
	zima	7,40	6,70 I	7,70 I	0,33
Kondyktywność (przewodność właściwa) [μS·cm ⁻¹]	wiosna	806,00	745,00 II	865,00 II	39,84
	lato	930,38	892,00 II	972,00 II	23,03
	jesień	1154,38	1112,00 III	1195,00 III	27,97
	zima	648,50	273,00 I	878,00 II	177,90
Ca ²⁺ [mg Ca·dm ⁻³]	wiosna	49,49	44,30 I	57,20 II	4,12
	lato	51,46	44,30 I	61,50 II	5,58
	jesień	48,95	40,00 I	57,20 II	5,41
	zima	58,40	48,60 I	64,30 II	6,13
Mg ²⁺ [mg Mg·dm ⁻³]	wiosna	12,35	5,20 I	15,60 I	3,39
	lato	17,23	10,40 I	25,10 II	4,78
	jesień	16,69	13,90 I	19,10 I	2,01
	zima	11,64	6,10 I	22,50 I	7,41
PO ₄ ³⁻ [mg PO ₄ ·dm ⁻³]	wiosna	0,11	0,00 I	0,62 III	0,21
	lato	0,01	0,00 I	0,04 I	0,01
	jesień	0,00	0,00 I	0,00 I	0,00
	zima	0,09	0,00 I	0,23 II	0,07
NH ₄ ⁺ [mg NH ₄ ⁺ ·dm ⁻³]	wiosna	0,07	0,02 I	0,16 I	0,05
	lato	0,02	0,00 I	0,12 I	0,04
	jesień	0,11	0,00 I	0,32 I	0,12
	zima	0,23	0,09 I	0,35 I	0,09

I-V - klasy czystości wody [13]

Być może na ten fakt miała wpływ bardzo niska koncentracja tlenu w niemal każdej porze roku. W wodach zbiorników wodnych znajdujących się na terenie parków wrocławskich obserwowano już niedobory tlenu, szczególnie zimą przy występowaniu długotrwałej pokrywy lodowej [16]. Mała ilość tlenu wpłynęła na dominację azotu w formie amoniaku przy nieobecności bądź ograniczonej ilości pozostałych form azotu

(NO_2^- , NO_3^-). Koncentracja amoniaku skorelowana ($p < 0,05$) była z zawartością wapnia i w swoich stężeniach maksymalnych stanowiła najwyżej 50% ilości maksymalnych stwierdzonych w wodzie Odry [14]. Zawartość związków biogenych była znacznie niższa w porównaniu z biogenami wykazanymi w rzece Barycz w 2002 roku [17].

Odczyn wody na wyznaczonych stanowiskach badawczych w trakcie tej samej pory roku był wyrównany. Stwierdzono korelacje statystycznie istotne ($p < 0,05$) pomiędzy odczynem a porą roku (tab. 2). Zaobserwowano w stosunku do pozostałych miesięcy wzrost odczynu na wiosnę, nie wpłynęło to jednak na zwiększoną zawartość wapnia. Jesienią zanotowano stopniowy wzrost odczynu w miarę przesuwania się w kierunku stanowiska nr 8, zlokalizowanego przy ulicy A. Mickiewicza, podobny, jaki charakteryzuje wody płynące [18]. Jedynie o tej porze roku badany parametr był skorelowany ($p < 0,05$) ze stanowiskami badawczymi i wzrastał wraz z oddalaniem się od stanowiska 1. Odczyn zawsze mieścił się w zakresie dopuszczającym do życia ryb [15] i mieścił się w zakresie określonym dla wód rzeki Odry powyżej Wrocławia [14].

Tabela 2

Współczynniki korelacji wybranych parametrów fizykochemicznych wody i ich istotność

Table 2

Correlation factors of chosen physicochemical water parameters and their statistical gravity

	Pora roku	Odczyn	Konduktywność	PO_4^{3-}	NH_3	NO_2^-	NO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Pora roku	1,00								
Odczyn	-0,57*	1,00							
Konduktywność	-0,14	-0,30	1,00						
PO_4^{3-}	-0,07	0,29	-0,25	1,00					
NH_3	0,58*	-0,03	-0,25	0,12	1,00				
NO_2^-	0,12	-0,47*	0,78*	-0,38*	-0,34	1,00			
NO_3^-	0,40*	-0,52*	0,35	-0,15	0,05	0,43*	1,00		
Ca^{2+}	0,43*	-0,13	-0,35*	0,24	0,36*	-0,33	-0,09	1,00	
Mg^{2+}	-0,11	-0,09	0,29	-0,33	-0,28	0,51*	0,10	-0,74*	
Tlen	0,39*	-0,28	0,07	-0,06	0,21	0,23	0,33	0,21	0,06

*wartości statystycznie istotne $p < 0,05$ *statistically significant figures $p < 0,05$

Zawartość tlenu w wodzie należała do bardzo zmiennych parametrów. Wiosną i jesienią zawartość tlenu należy uznać za bardzo wyrównaną, choć bardzo małą, na wszystkich stanowiskach badawczych. Jesienią koncentrację tlenu należy uznać za krytycznie niską, nieprzekraczającą $2,5 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$, kilkukrotnie niższą od zalecanej dla ryb karpiowatych [15]. Zanotowano statystycznie istotną ($p < 0,05$) korelację pomiędzy porą roku a zawartością tlenu. Największą koncentrację tlenu zanotowano latem, podczas intensywnego rozwoju roślinności, oraz zimą przy niższych temperaturach i związanej z tym wyższej rozpuszczalności gazów w wodzie. Latem i zimą ryby przebywające w badanym zbiorniku mogłyby znaleźć miejsca dostatecznie natlenione, jednakże ilość tlenu w pozostałych miesiącach predysponuje ten zbiornik do utrzymywania karasia jako jednej z ryb najbardziej odpornej na niedobory tlenu. Dostarczenie o wiele bardziej natlenionej wody rzeki Odry mogłoby nań wpłynąć.

Nie wykazano statystycznie istotnych korelacji pomiędzy konduktywnością (przewodnością właściwą) a porą roku, jednakże zaobserwowano wzrost tego parametru od zimy przez kolejne pory roku aż do jesieni. Związane jest to zapewne z występowaniem coraz to większych ilości butwiejących materii organicznych wzbogacających wody w sole. Na zwiększoną konduktywność miał wpływ przede wszystkim wapń, którego ilość była skorelowana dodatnio i statystycznie istotnie z konduktywnością (tab. 2).

Zaobserwowano wzrost zawartości wapnia w miarę zbliżania się do stanowiska 8. Wyznaczono, że ujemnie skorelowana i statystycznie istotna była zawartość wapnia i magnezu (tab. 2). Zawartość Mg była bardzo zmienna w poszczególnych porach roku i tylko zimą określono korelację ujemną między stanowiskiem badawczym a koncentracją magnezu w wodzie. Statystycznie istotnie ($p < 0,05$) skorelowana była zawartość Mg i NO_2^- , co może sugerować, że część azotanów(III) (azotynów) była w formie $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$.

Wnioski

Wodę w Parku Szczytnickim należy uznać za niezanieczyszczoną biogenami.

Ze względu na małą zawartość tlenu w wodzie stawu należałoby rozważyć możliwość umieszczenia dodatkowego źródła tlenu - np. fontanny. Niska zawartość tlenu może być związana z brakiem dopływu wody zasilającej ten zbiornik oraz niewielkim falowaniem wody ograniczonym przez zadrzewienie okolicznego terenu.

Literatura

- [1] Madeyski M.: Zesz. Nauk. AR Kraków, Inż. Środ., 2001, **21**(382), 139-144.
- [2] Inwentaryzacja starorzeczy, nieużytków wodnych, oczek i zbiorników wodnych na terenie Wrocławia. Dolnośląska Fundacja Ekorozwoju, Wrocław 2005.
- [3] PN-EN 27888, 1999.
- [4] PN-90/c-04540.01.
- [5] PN-72/c-04545.08.
- [6] PN-ISO 6059, 1999.
- [7] PN-ISO 6058, 1999.
- [8] PN-82/C-04576.08.
- [9] PN-EN 26777, 1999.
- [10] PN-C-04576-4, 1994.
- [11] PN-EN 1189, 2000.
- [12] Gomółkowie B.E.: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody. Ofic. Wyd. Polit. Wrocławskiej, Wrocław 1998.
- [13] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 20 sierpnia 2008.
- [14] www.wroclaw.pios.gov.pl z dnia 27.10.2009.
- [15] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 4 października 2002.
- [16] Kowalska-Górska M., Senze M. i Szymańska A.: Chem. Agricult., 2008, **9**, 262-266.
- [17] Melcer B. i Olejnik M.: Acta Sci. Polon., Formatio Circumiectus, 2006, **5**(2), 59-71.
- [18] Chelmicki W.: Woda, zasoby, degradacja, ochrona. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2002.

BIOGENS CONCENTRATION IN WATER OF THE POND LOCATED IN THE SZCZYTNICKI PARK IN WROCLAW

Section of Limnology and Fishery, Wrocław University of Environmental and Life Sciences

Abstract: The study was designed to establish the biogens' pollution of the water of the pond in Szczytnicki Park in Wrocław, Poland. Samples for the study were taken from eight sites on four seasons during a 12-months. The following were determined for the water: temperature, pH reaction, conductivity, total hardness, alkalinity, concentrations of calcium, magnesium, oxygen, ammonia, nitrates(V), nitrates(III) and phosphates(V). The water of investigated pond is not polluted by biogens.

Keywords: water quality, pond in the Szczytnicki Park