

Ireneusz KRUKOWSKI¹, Małgorzata IWANEK¹, Marcin WIDOMSKI¹
i Monika FISZ¹

ANALIZA ILOŚCIOWO-JAKOŚCIOWA ŚCIEKÓW DLA NOWO PROJEKTOWANEJ KANALIZACJI SANITARNEJ W ZACHODNIEJ CZĘŚCI MIASTA REJOWIEC FABRYCZNY

QUANTITATIVE-QUALITATIVE ANALYSIS OF SEWAGE FOR THE NEWLY DESIGNED SANITARY SEWAGE SYSTEM IN THE WEST PART OF THE REJOWIEC FABRYCZNY TOWN

Abstrakt: Podstawowym rodzajem aktywności inżynierskiej zapewniającym na poprawę jakości i komfortu życia mieszkańców jest utrzymanie odpowiedniego stanu sanitarnego. Możliwe jest to dzięki urządzeniom i budowlom pozwalającym na odprowadzanie i unieszkodliwianie ścieków. Prawidłowo zaprojektowana sieć kanalizacyjna zapewnia nieprzerwany odbiór ścieków przy minimalizacji negatywnego wpływu na zdrowie i środowisko naturalne. Coraz częściej istniejące już sieci kanalizacyjne są rozbudowywane, co powoduje wzrost ilości i ładunku zanieczyszczeń w ściekach dopływających do oczyszczalni. Niniejsza praca przedstawia wyniki analizy ilościowo-jakościowej ścieków sanitarnych z nowo projektowanej kanalizacji sanitarnej w zachodniej części miejscowości Rejowiec Fabryczny. Analiza miała na celu określenie wzrostu ładunku zanieczyszczeń dopływających do oczyszczalni. Przeprowadzono ją na podstawie ładunku zanieczyszczeń w próbkach średniodobowych ścieków surowych, dopływających do kraty w istniejącej mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków. Do analizy przyjęto badania jakości ścieków z okresu 2008-2009, przeprowadzanych w kolejnych kwartałach. Ładunek zanieczyszczeń w kolejnych godzinach w ciągu doby z nowo projektowanej sieci w zachodniej części Rejowca Fabrycznego określono na podstawie badań nierównomierności rozbioru wody w siedmiu gospodarstwach domowych. Przeprowadzona analiza pozwala na określenie całkowitego prognozowanego ładunku zanieczyszczeń w ściekach surowych, doprowadzanego przez nowo projektowaną sieć kanalizacji sanitarnej. Jednocześnie określa ładunki dopływające w poszczególnych godzinach w ciągu doby. Zaproponowana analiza wymaga przeprowadzenia weryfikacji w celu potwierdzenia bądź odrzucenia prawidłowości zastosowanych uproszczeń.

Słowa kluczowe: ścieki sanitarne, jakość ścieków, kanalizacja sanitarna, ilość ścieków

Ilość i jakość ścieków pochodzących z gospodarstw domowych zależy głównie od indywidualnych przyzwyczajzeń mieszkańców oraz stopnia wyposażenia mieszkań. Szacuje się, że największe ładunki zanieczyszczeń generowane są z misek ustępowych, a najmniejsze z umywalk [1]. Ładunek zanieczyszczeń w ściekach zdeterminowany jest często ich pochodzeniem. Ścieki miejskie, przemysłowe czy rolnicze, ze względu na swój specyficzny skład, wymagają często indywidualnego podejścia w procesie oczyszczania [2]. Zarówno skład, jak i ilość dopływających ścieków do oczyszczalni często modyfikowana jest przez dostające się do sieci kanalizacyjnej wody infiltracyjne i przypadkowe [3]. Ponadto na jakość ścieków dopływających do oczyszczalni mają wpływ procesy fizyczne i biochemiczne zachodzące w samej sieci kanalizacyjnej. Narastająca biomasa mikroorganizmów heterotroficznych prowadzi do procesu samooczyszczania ścieków, czyli ubytku ładunku zanieczyszczeń na dopływie do oczyszczalni w stosunku do ładunku wprowadzonego bezpośrednio do sieci kanalizacyjnej [4-6]. Dlatego coraz częściej projektowanie oczyszczalni ścieków powinno być zintegrowane z projektowaniem sieci

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

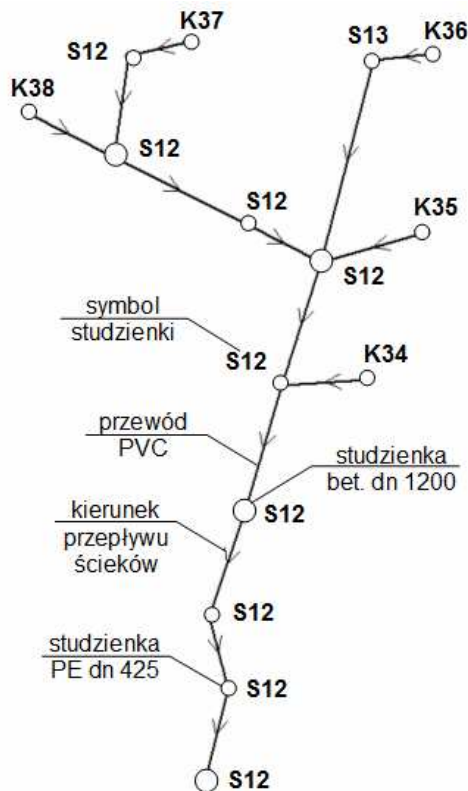
kanalizacyjnej. Obiekty te powinny być ujmowane całościowo, a nie rozpatrywane indywidualnie, gdyż z procesem oczyszczania ścieków mamy do czynienia już na etapie ich transportu systemem kanalizacyjnym [7-11].

Charakterystyka ilościowo-jakościowa ścieków jest niezbędnym elementem na etapie projektowania nowych oczyszczalni ścieków, a także przy rozbudowie czy modernizacji już istniejących [12].

Materiały i metody

Charakterystyka obiektu badań

Jako obiekt badań wykorzystano nowo projektowaną sieć kanalizacji sanitarnej grawitacyjnej w zachodniej części miasta Rejowiec Fabryczny. Sieć ta obejmuje swoim zasięgiem obszar ulic: Chełmskiej, Dworcowej, Lubelskiej i Bocznej oraz obsługiwać będzie 90 indywidualnych gospodarstw domowych. Miasto Rejowiec Fabryczny o powierzchni 14 km² położone jest w południowo-wschodniej części województwa lubelskiego [13]. Zamieszkiwane jest przez blisko 5 tys. mieszkańców, a jego gęstość zaludnienia wynosi 342 osoby na km² [14].



Rys. 1. Schemat przedstawiający strukturę sieci (część nr 4)

Fig. 1. The schema displaying structure of system (part no. 4)

Długość obecnie działającej sieci kanalizacji ogólnospławnej wynosi 9,3 km, a przyłączy 2,0 km, co świadczy o ponad 85% stopniu skanalizowania gospodarstw domowych. Ścieki z obecnie działającej, a także nowo projektowanej kanalizacji sanitarnej odprowadzane będą do zmodernizowanej w 2003 roku mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków o wydajności $800 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ [13, 15].

Wykorzystana w badaniach nowo projektowana sieć kanalizacji sanitarnej grawitacyjnej wraz z przykanalikami składa się z 5 części, z których każda włączona zostanie do obecnie działającej sieci. Wykonana będzie z rurociągów PVC SN 4, a jej łączna długość będzie wynosić 4085 m. Uzbrojenie sieci będą stanowić studzienki kanalizacyjne polietylenowe o średnicach 425 mm i betonowe 1200 mm (część nr 4), (rys. 1). Trasa nowo projektowanej sieci kanalizacji sanitarnej grawitacyjnej zdeterminowana została spadkami terenu oraz istniejącą infrastrukturą nad- i podziemną [16]. Przewody poprowadzono poniżej głębokości przemarzania gruntu, która wynosi 1,0 m [17].

Metoda badawcza

Ilość ścieków dopływających do nowo projektowanej sieci ustalono na podstawie przeciętnych norm zużycia wody i liczby mieszkańców zamieszkujących obszar poddany kanalizacji (tab. 1). W każdym z gospodarstw domowych założono 4 mieszkańców, zasilenie budynku z sieci wodociągowej i przeciętną normę zużycia wody na poziomie $100 \text{ dm}^3 \cdot \text{os.}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ [18]. Współczynniki nierównomierności przyjęto na poziomie $N_h = 2,0$, $N_d = 3,0$ z uwagi na liczbę mieszkańców nieprzekraczającą 5 tys. osób [19].

Tabela 1

Zestawienie ilości ścieków z poszczególnych części nowo projektowanej kanalizacji [18, 19]

Table 1

The compilation of the sewage quantity from individual parts of the newly designed sewage system [18, 19]

Część numer	Liczba mieszkańców	Ilość ścieków				
		Jednostkowa dobowa	Średnia dobowa	Maksymalna dobowa	Maksymalna godzinowa	Maksymalna godzinowa
		q_j [$\text{dm}^3 \cdot \text{os.}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$]	Q_d^{sr} [$\text{dm}^3 \cdot \text{d}^{-1}$]	Q_d^{max} [$\text{dm}^3 \cdot \text{d}^{-1}$]	Q_h^{max} [$\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$]	Q_h^{max} [$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$]
1	112	100	11 200	22 400	3500	3,50
2	16	100	1600	3200	500	0,50
3	120	100	12 000	24 000	3750	3,75
4	36	100	3600	7200	1125	1,13
5	76	100	7600	15 200	2375	2,38
					SUMA	11,25

W celu uwzględnienia wód infiltracyjnych i przypadkowych maksymalną godzinową ilość ścieków pochodzącą z gospodarstw domowych zwiększono o 25%.

Analizę jakościową ścieków przeprowadzono na podstawie wyników badań jakości ścieków surowych dopływających do oczyszczalni udostępnionych przez Zakład Wodociągów i Kanalizacji w Rejowcu Fabrycznym. Zawierają one analizy BZT₅, ChZT_{Cr} i zawiesiny ogólnej oznaczane w średniodobowych próbkach ścieków z lat 2008 i 2009

przeprowadzane w kolejnych kwartałach w ciągu każdego z roku. Wyniki analizy jakości ścieków z okresu dwóch lat przedstawiono w tabeli 2 (analiza wg [20-22]). Średni ładunek zanieczyszczeń w ściekach surowych dopływających do oczyszczalni wyznaczono z pominięciem pierwszego pomiaru. W celu uwzględnienia nierównomierności dopływu ilościowego i jakościowego ścieków do oczyszczalni wykorzystano wzorec zmian dopływu ścieków wyznaczony na podstawie zużycia wody w 2009 roku w siedmiu gospodarstwach domowych w kolejnych godzinach [15].

Tabela 2

Jakość ścieków dopływających do oczyszczalni w latach 2008 i 2009 [20-22]

Table 2

The quality of sewage flowing in the WWTP in years 2008 and 2009 [20-22]

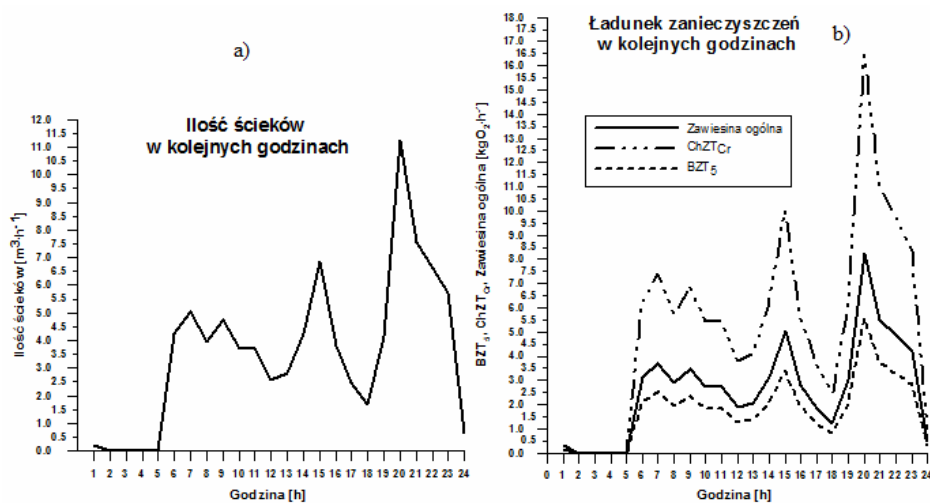
Lp.	Kwartał	Data	Jakość ścieków		
			BZT ₅	ChZT _{Cr}	Zawiesina ogólna
			[mg·dm ⁻³]	[mg·dm ⁻³]	[mg·dm ⁻³]
1	I	14.03.2008	95,7	200	40
2	II	19.06.2008	781	1660	1100
3	III	12.09.2008	388	1107	258
4	IV	12.12.2008	579	2283	994
5	I	01.04.2009	534	1503	560
6	II	16.06.2009	320	985	594
7	III	12.09.2009	511	1500	1070
8	IV	11.12.2009	345	1193	544
Średni ładunek zanieczyszczeń			494	1462	731

Ilościową nierównomierność dopływu ścieków wyznaczono jako iloczyn maksymalnej godzinowej ilości ścieków $11,25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ i współczynnika nierównomierności dopływu w kolejnych godzinach w ciągu doby.

Jakościową nierównomierność dopływu ścieków ustalono jako iloczyn średniego ładunku zanieczyszczeń ustalonego na podstawie obliczeń zamieszczonych w tabeli 2 i maksymalnej godzinowej ilości ścieków, analogicznie jak wykonali to w swojej pracy J. Adamek i K. Kudlik [23] z uwzględnieniem nierównomierności dopływu. Analizę przeprowadzono łącznie dla wszystkich czterech odcinków nowo projektowanej sieci.

Analiza uzyskanych wyników

Przeprowadzona analiza pokazała, że maksymalnie w ciągu jednej godziny dopłynię do oczyszczalni z nowo projektowanej kanalizacji $11,25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ścieków, z których średnie wartości poszczególnych ładunków zanieczyszczeń wynoszą następująco: $\text{BZT}_5 = 494 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{ChZT}_{\text{Cr}} = 1462 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, zawiesina ogólna = $731 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Rozkład nierównomierności dopływu ilościowego i jakościowego ścieków przedstawiono na rysunkach 2a i 2b. Maksymalną ilość ścieków zarejestrowano o godzinie 20:00. Brak dopływu ścieków do oczyszczalni zaobserwowano w godzinach nocnych pomiędzy 2:00 a 5:00. Największe ładunki zanieczyszczeń uzyskane dla godziny 20:00 wynosiły: $\text{BZT}_5 = 5,56 \text{ kg O}_2 \cdot \text{h}^{-1}$, zawiesina ogólna = $8,23 \text{ kg O}_2 \cdot \text{h}^{-1}$, $\text{ChZT}_{\text{Cr}} = 16,44 \text{ kg O}_2 \cdot \text{h}^{-1}$.



Rys. 2. Nierównomierność dopływu ścieków do oczyszczalni: a) ilościowa, b) jakościowa

Fig. 2. The inequality of the sewage inflow to the WWTP: a) quantitatively, b) qualitatively

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonej analizy można przewidzieć zarówno ilość ścieków, jak i ładunek zanieczyszczeń w ściekach surowych, dopływających do oczyszczalni z nowo projektowanej sieci kanalizacji sanitarnej. Uzyskane wyniki dają pogląd na rozkład ilości i jakości ścieków w kolejnych godzinach w ciągu doby. Pokazują godziny, w których mamy do czynienia z kulminacją ilościowo-jakościową ścieków w mieście Rejewiec Fabryczny i obrazują brak dopływu ścieków do oczyszczalni. Dzięki temu możliwe jest lepsze planowanie eksploatacji, remontów, modernizacji czy ewentualnych zmian w technologii oczyszczania ścieków. Przeprowadzona analiza pokazuje, że zwiększenie ilości ścieków dopływających do oczyszczalni z powodu rozbudowy kanalizacji sanitarnej w mieście nie spowoduje przekroczenia maksymalnej wydajności tego obiektu.

Literatura

- [1] Butler D., Friedler E. i Gatt K.: *Characterising the quantity and quality of domestic wastewater inflows*. Water Sci. Technol., 1995, **31**(7), 13-24.
- [2] Sophonsiri C. i Morgenroth E.: *Chemical composition associated with different particle size fractions in municipal, industrial, and agricultural wastewaters*. Chemosphere, 2004, **55**, 691-703.
- [3] Taebi A. i Droste R.L.: *Pollution loads in urban runoff and sanitary wastewater*. Sci. Total Environ., 2004, **327**, 175-184.
- [4] Almeida M.C., Butler D. i Matos J.S.: *In-sewer biodegradation study at the Costa do Estoril interceptor system*. Urban Water, 2000, **2**, 327-334.
- [5] Łagód G. i Sobczuk H.: *Transformation and biodegradation of pollutants in sewage systems as processes leading to sewage self-purification*. Ecol. Chem. Eng., 2006, **13**(1), 1-7.
- [6] Tanaka N. i Hvitved-Jacobsen T.: *Transformations of wastewater organic matter in sewers under changing aerobic/anaerobic conditions*. Water Sci. Technol., 1998, **37**(1), 105-113.
- [7] Almeida M.C., Butler D. i Davies J.W.: *Modeling in-sewer changes in wastewater quality under aerobic conditions*. Water Sci. Technol., 1999, **39**(9), 63-71.

- [8] Bertrand-Krajewski J.L., Lefebvre M., Lefai B. i Audic J.M.: *Flow and pollutant in a combined sewer system to operate a wastewater treatment plant and its storage tank during storm events*. Water Sci. Technol., 1995, **31**(7), 1-12.
- [9] Hvitved-Jacobsen T., Vollertsen J. i Tanaka N.: *Wastewater quality changes during transport in sewers - an integrated aerobic and anaerobic model concept for carbon and sulfur microbial transformations*. Water Sci. Technol., 1998, **38**(10), 257-264.
- [10] Vollertsen J. i Hvitved-Jacobsen T.: *Sewer quality modeling - a dry weather approach*. Urban Water, 2000, **2**, 295-303.
- [11] Warith M.A., Kennedy K. i Reitsma R.: *Use of sanitary sewers as wastewater pre-treatment systems*. Waste Manage., 1998, **18**, 235-247.
- [12] Andoh R.Y.G. i Smisson R.P.M.: *The practical uses of wastewater characterization in design*. Water Sci. Technol., 1996, **33**(9), 127-134.
- [13] Fisiz M.: *Analiza warunków hydraulicznych projektowanej sieci kanalizacji sanitarnej dla zachodniej części Rejowca Fabrycznego*. Praca dyplomowa. Politechnika Lubelska, Lublin 2009.
- [14] www.stat.gov.pl, 13.09.2010.
- [15] Iwanek M., Krukowski I., Kowalski D. i Fisiz P.: *Badania modelowe warunków hydraulicznych pracy fragmentu sieci kanalizacji sanitarnej*. [W:] Nowe technologie w sieciach i instalacjach wodociągowych i kanalizacyjnych. K. Kuś i F. Piechurski (red.), Gliwice 2010, 159-173.
- [16] Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 12 kwietnia 2002, w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie. DzU Nr 75, poz. 690 z dnia 15 czerwca 2002.
- [17] Wymagania techniczne COBRTI INSTAL. Zeszyt 9. Warunki techniczne wykonania i odbioru sieci kanalizacyjnych. Warszawa 2003.
- [18] Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 14 stycznia 2002, w sprawie określenia przeciętnych norm zużycia wody. DzU Nr 72, poz. 747 z dnia 31 stycznia 2002.
- [19] Myszograj S. i Panek E.: *Bilansowanie ilości ścieków dopływających do oczyszczalni*. Gaz, Woda, Techn. Sanit., 2007, **5**, 9-12.
- [20] PN-EN 872:2007.: Jakość wody: Oznaczanie zawiesin: Metoda z zastosowaniem filtracji przez sączki z włókna szklanego.
- [21] PN-74/C-04578.03.: Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) metodą dwuchromianową.
- [22] PN-EN 1899-1:2002.: Jakość wody: Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu po n dniach (BZTn): Część 1: Metoda rozcieńczania i szczepienia z dodatkiem allilotiomocznika.
- [23] Adamek J. i Kudlik K.: *Rozbudowa kanalizacji sanitarnej aglomeracji Nowy Sącz skuteczną metodą ochrony wód zlewni rzeki Dunajec*. Gaz, Woda, Techn. Sanit., 2009, **9**, 59-60.

QUANTITATIVE-QUALITATIVE ANALYSIS OF SEWAGE FOR THE NEWLY DESIGNED SANITARY SEWAGE SYSTEM IN THE WEST PART OF THE REJOWIEC FABRYCZNY TOWN

Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: A basic kind of engineering activity improving the quality and comfort of citizens' life is maintenance of the suitable sanitary state. The above may result from suitable devices and buildings of sewage transport and treatment. The correctly designed sewer system assures the uninterrupted intake of sewage at the minimization of the negative impact on human health and the environment. The already existing sewer systems are frequently extended for new lines causing the growth of the quantity and load of pollutions in sewage entering the wastewater treatment plant (WWTP). This paper shows the results of the quantitative-qualitative analysis of sanitary sewage from the newly designed sanitary sewage system in the west site of Rejowiec Fabryczny. Our analysis was conducted to determine the increase of the pollutants load entering the WWTP. The analysis was based on the pollutants load in average-twenty-four hours samples of raw sewage sampled in the screens chamber in mechanical-biological WWTP. The results of sewage qualitative analyses from the period of years 2008-2009 were adopted to our research. The pollutants loads in the newly designed network in the west of Rejowiec Fabryczny were defined basing on the research of the inequality of the water demand in seven household. This analysis allowed the pollutants loads prediction in raw sewage inside the newly designed network of the sanitary sewage system. The proposed analysis demands validation permitting confirmation of assumed simplifications.

Keywords: sanitary sewage: sewage quality: sanitary sewage system: sewage quantity

Magdalena KRZYŻANIAK-SITARZ¹

WPLYW TĘŻNI NA WARTOŚCI ŚREDNIOROCZNE STĘŻENIA KATIONÓW W KOMPLEKSIE SORPCYJNYM I ROZTWORZE GLEBOWYM CZARNYCH ZIEM W INOWROCŁAWIU

INFLUENCE OF GRADUATION TOWERS ON AVERAGE ANNUAL CATIONS CONTENT IN SORPTION COMPLEX AND SOIL SOLUTION OF BLACK EARTHS IN THE TOWN OF INOWROCŁAW

Abstrakt: Badaniami objęto gleby zlokalizowane w Parku Zdrojowym w Inowrocławiu, będące pod stałym wpływem tężni. Stałe oddziaływanie aerozoli unoszących się z tężni może na tyle zmodyfikować skład chemiczny gleb, że przestaną one w niedalekiej przyszłości funkcjonować jako czarne ziemie, a staną się glebami słono-sodowymi czy glebami antropogennymi słonymi. Ten specyficzny czynnik antropogeny powoduje wzrost stężenia kationów wapniowych i sodowych, zmieniając tym samym istotnie skład kompleksu sorpcyjnego analizowanych gleb. Analizy zawartości poszczególnych kationów w kompleksie sorpcyjnym wykazały wyraźną dominację jonów wapnia ($91,42 \div 333,35 \text{ mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$), który w kilku profilach uzyskał często dwu- lub nawet trzykrotnie większe wartości stężenia niż w kujawskich czarnych ziemiach niepoddanych antropopresji. Kolejne miejsce w obszarze kompleksu sorpcyjnego zajmował sód ($16,28 \div 73,46 \text{ mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$). Badane gleby przyjmowały w większości poziomów wartości pośrednie stężenia sodu wymiennego, to znaczy charakteryzowały się kilkakrotnie większym stężeniem kationów sodowych w stosunku do niezasolonych czarnych ziem, jednak mniejszymi wartościami stężenia Na^+ niż w glebach poddanych silnej antropopresji przez przemysł sodowy. Pozostałe badane pierwiastki (Mg^{2+} , K^+) charakteryzowały się małym stężeniem zarówno w kompleksie sorpcyjnym, jak i roztworze glebowym i nie wykazywały cech akumulacji w którymkolwiek z poziomów genetycznych.

Słowa kluczowe: czarne ziemie, właściwości fizykochemiczne, antropopresja, tężnie

Gleby Parku Zdrojowego w Inowrocławiu, jak większość gleb Równiny Inowrocławskiej, należą do jednego z największych kompleksów czarnych ziem w Polsce [1]. Ziemie te charakteryzują duże zasoby materii organicznej, wysoka zawartość węgla wapnia, znaczna kationowa pojemność wymienna, związana z dużym stężeniem wapnia i magnezu oraz w mniejszym stopniu potasu. Zasobność czarnych ziem w kationy zasadowe wpływa na kształtowanie się odczynu tych gleb i niewielki udział w kompleksie sorpcyjnym kationów wodoru.

Ze względu na swoje położenie oraz przydatność rolniczą obszar czarnych ziem na Kujawach narażony jest na bardzo duży wpływ człowieka, czego konsekwencją są zmiany właściwości fizykochemicznych gleb. Najbardziej spektakularnym zjawiskiem degradacji tych gleb jest proces zasolenia. W Polsce naturalne zasolenie ma niewielki zasięg, dlatego też za główną przyczynę tego zjawiska w glebach na terytorium naszego kraju uważa się działalność człowieka, a szczególnie oddziaływanie przemysłu sodowego i wydobywczego, nawadnianie gleb ściekami, stosowanie nawozów mineralnych i środków służących do zwalczania śliskości ciągów komunikacyjnych. Specyficznym czynnikiem występującym w Parku Zdrojowym w Inowrocławiu i wpływającym lokalnie na skład chemiczny gleb są tężnie. Długotrwałe oddziaływanie aerozoli unoszących się z tężni może na tyle

¹ Katedra Kształtowania i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, ul. Sucha 9, 85-789 Bydgoszcz, tel. 52 340 84 40, fax 52 340 81 41, email: sitmag@wp.pl

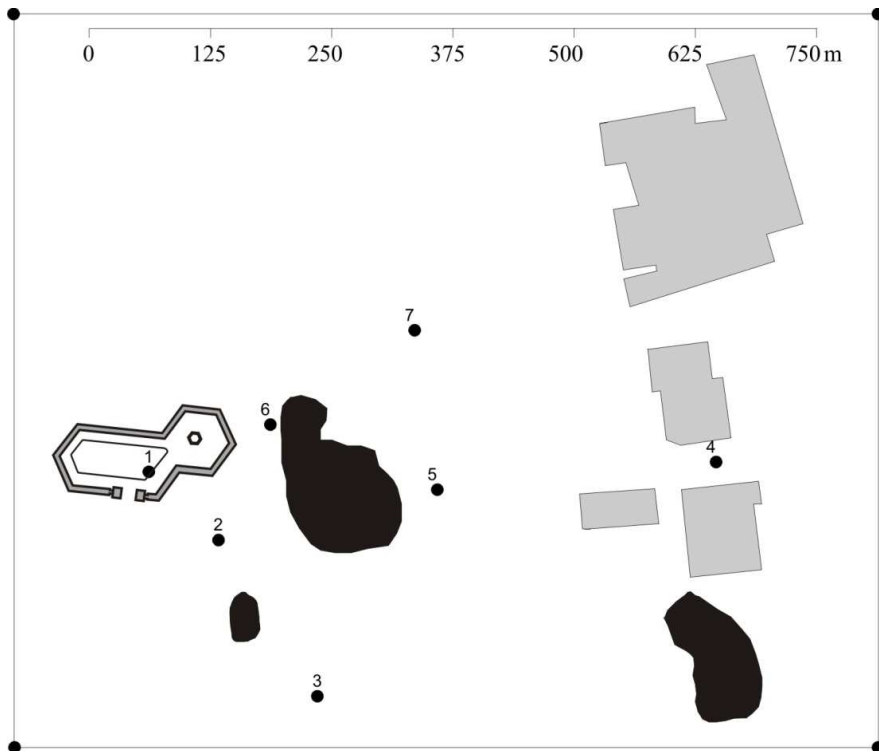
zmodyfikować skład chemiczny gleb, że przestaną one w niedalekiej przyszłości funkcjonować jako czarne ziemie, a staną się glebami słono-sodowymi czy glebami antropogennymi słonymi.

Celem niniejszych badań było określenie wpływu tężni na zmienność składu kompleksu sorpcyjnego i roztworu glebowego gleb Parku Zdrojowego w Inowrocławiu.

Materiał i metody badań

Obszar badań to blisko 60 hektarów powierzchni Parku Zdrojowego w Inowrocławiu. Na terenie parku trzykrotnie w ciągu roku (wiosna, lato, jesień) wykonano siedem odkrywek glebowych (rys. 1). Z wydzielonych i opisanych poziomów genetycznych profili glebowych pobrano próbki do analiz laboratoryjnych. W badaniach zastosowano ogólnie przyjęte w gleboznawstwie metody, którymi oznaczono następujące parametry glebowe:

- kationy wymienne Ca, Mg, Na i K w wyciągu 1M NH_4Cl o pH 8,2 metodą spektrometrii absorpcji atomowej i spektrometrii emisyjnej;
- formy wodnorozpuszczalne Ca, Mg, K i Na metodą spektrometrii absorpcji atomowej i spektrometrii emisyjnej;
- pojemność sorpcyjną oraz stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami, który obliczono matematycznie.



Rys. 1. Lokalizacja profili glebowych

Fig. 1. Location of soil profiles

Wyniki pomiarów jakości powietrza aspirowanego przy tężniach solankowych zebrane w opracowaniu Państwowego Zakładu Higieny w Poznaniu wskazują, iż dominującym związkim w wytwarzanym przez tężnie aerozolu jest chlorek sodowy ($0,79\div 95,96 \text{ mg m}^{-3}$). Zawartość chlorku sodowego jest zróżnicowana oraz zależna od odległości od tężni i wysokości nad powierzchnią ziemi [2].

Omówienie wyników

Na podstawie wyników badań zawartych we wcześniejszej publikacji [3] gleby Parku Zdrojowego w Inowrocławiu zakwalifikowano do typu czarnych ziem. Analiza zawartości poszczególnych kationów w kompleksie sorpcyjnym wykazała wyraźną dominację jonów wapnia ($91,42\div 333,35 \text{ mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$), przy czym występowały specyficzne różnice w ilości tego pierwiastka w poszczególnych poziomach genetycznych profili glebowych (tab. 1). W profilach 1 i 7 uwidoczniła się przewaga ilościowa kationów Ca^{2+} w poziomie akumulacyjno-próchnicznym, natomiast w profilach 2-5 nastąpiła akumulacja kationów wapniowych w skale macierzystej. Z badań Cieśli [4] nad niezasolonymi czarnymi ziemiami kujawskimi wynika, że zawartość wapnia w tych glebach wynosi od 61 do $120 \text{ mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$. Natomiast analizy Rytelewskiego i współprac. [5, 6] czy Czerwińskiego i współprac. [7] dotyczące gleb narażonych na oddziaływanie przemysłu sodowego wykazywały stężenie tego pierwiastka rzędu stu kilkudziesięciu $\text{mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$. Drugie miejsce w obsadzie kompleksu sorpcyjnego gleb zajmował sól ($16,28\div 73,46 \text{ mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$). W profilach 1 i 6 nastąpiło wzbogacenie sodem w skale macierzystej. W profilach glebowych 3 i 7 dało się zauważyć akumulację kationów Na^+ w poziomach powierzchniowych (tab. 1). Kation sodowy jako jeden z najłatwiej ługowanych z gleby przez wody opadowe może znajdować się w większych ilościach w powierzchniowych warstwach profilu tylko wtedy, gdy obserwuje się ciągły dopływ związków sodowych do gleby z określonych źródeł (w tym przypadku z tężni intensywnie pracujących szczególnie w sezonie letnim) [8]. Prowadzone w latach sześćdziesiątych przez Cieślę [4] szczegółowe badania chemizmu czarnych ziem kujawskich dowiodły, że zawartość sodu wymiennego w tym rzędzie gleb kształtuje się na poziomie $3\div 8 \text{ mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$. Późniejsze analizy gleb poddanych awariom rurociągów solankowych czy przeciekom z osadników ścieków przemysłu sodowego dowodzą, że zawartość Na wymiennego w wielu przypadkach drastycznie wzrastała i dochodziła do wysokości $120\div 130 \text{ mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$ przy świeżych zalewach ze źródła zanieczyszczeń [5, 6, 9]. Badane gleby przyjmowały praktycznie we wszystkich poziomach wartości pośrednie, to znaczy charakteryzowały się kilkukrotnie większym stężeniem kationów sodowych w stosunku do niezasolonych czarnych ziem, jednak mniejszymi wartościami stężenia Na^+ niż w glebach poddanych oddziaływaniu przemysłu sodowego. Stężenie Mg wymiennego mieściło się w granicach $4,26\div 30,01 \text{ mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$ (tab. 1) i były to wartości w większości poziomów cztero-, pięciokrotnie mniejsze niż w czarnych ziemiach niepoddanych antropopresji. Niewielki był również udział K wymiennego w kompleksie sorpcyjnym analizowanych gleb. Jego stężenie kształtowało się na niskim poziomie, zawierało się w przedziale $1,76\div 8,15 \text{ mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$ i nie wykazywało wyraźnych cech akumulacji w jakimkolwiek poziomie genetycznym.

Największe stężenie kationów w roztworze glebowym analizowanych profili przyjmowały kationy sodowe, stężenie ich mieściło się w przedziale

0,69÷42,51 mmol(+) \cdot kg⁻¹. Ponadto w profilach glebowych 1, 2, 4-6 sól wodnorozpuszczalny wykazywał wzrost koncentracji wraz z głębokością (tab. 1).

Tabela 1

Zawartość form wymiennych i wodnorozpuszczalnych kationów w badanych glebach

Table 1

The content of exchangeable and watersoluble cation forms in studied soils

Głębokość Depth [cm]	PWK CEC	Ca ²⁺ wym	Mg ²⁺ wym	Na ⁺ wym	K ⁺ wym	H ⁺ wym	Ca ²⁺ wdn	Mg ²⁺ wdn	Na ⁺ wdn	K ⁺ wdn
	[mmol(+) \cdot kg ⁻¹]									
Profil 1										
0÷20	277,06	220,29	10,85	41,64	4,28	0,00	1,04	1,17	14,51	0,69
20÷40	248,00	190,18	10,57	43,93	3,32	0,00	0,26	1,12	17,52	0,73
40÷60	197,21	130,13	7,52	56,31	3,25	0,00	0,12	1,43	26,22	1,10
110÷130	172,06	91,54	4,85	72,79	2,88	0,00	0,09	1,63	30,00	1,19
130÷150	249,60	168,45	4,66	73,46	3,03	0,00	0,20	2,04	31,64	1,78
Profil 2										
0÷20	201,01	162,28	12,93	17,65	8,15	0,00	0,92	1,33	1,57	2,12
20÷40	179,24	145,04	11,16	19,89	3,15	0,00	0,64	1,19	1,55	0,26
40÷60	200,94	168,09	10,17	20,05	2,63	0,00	0,39	1,20	3,25	0,41
82÷107	226,49	181,04	12,40	30,31	2,74	0,00	0,39	0,99	7,07	0,62
107÷150	358,03	307,00	15,15	32,97	2,91	0,00	4,31	0,70	10,65	0,34
Profil 3										
0÷20	192,08	130,41	10,22	24,79	4,76	21,90	0,36	0,91	0,85	1,45
20÷40	199,71	154,66	9,38	18,94	3,30	13,43	0,07	0,94	1,24	0,44
40÷55	255,49	207,49	11,94	21,16	3,07	11,83	0,04	1,00	0,99	0,55
55÷92	203,88	156,70	16,83	18,00	3,88	8,47	0,38	1,27	1,03	0,69
92÷150	329,57	292,56	12,18	19,15	2,91	2,77	5,31	0,98	1,19	0,28
Profil 4										
0÷20	160,46	132,77	8,51	16,37	2,81	0,00	0,83	1,08	0,93	1,02
20÷40	152,38	126,94	7,13	16,28	2,03	0,00	0,82	1,10	0,80	0,17
40÷60	176,97	151,22	7,52	16,46	1,77	0,00	1,11	1,13	0,75	0,15
83÷104	198,01	174,46	4,26	17,53	1,76	0,00	0,26	0,81	1,44	0,27
104÷150	376,95	327,56	15,03	31,09	3,27	0,00	0,62	0,95	10,03	0,52
Profil 5										
0÷20	332,40	268,34	30,01	30,78	3,27	0,00	5,12	2,52	10,00	0,49
20÷40	345,20	278,66	25,83	37,72	2,99	0,00	8,91	3,44	15,08	0,31
40÷60	332,36	267,01	23,43	37,29	4,63	0,00	5,66	3,21	15,65	1,23
104÷110	371,78	298,82	28,97	37,18	6,81	0,00	5,17	1,63	14,50	0,92
110÷150	378,49	321,71	13,98	39,29	3,51	0,00	5,33	1,23	15,99	0,56
Profil 6										
0÷20	298,43	242,00	10,35	41,88	4,20	0,00	0,62	0,99	19,71	1,28
20÷40	281,66	213,18	12,35	52,22	3,91	0,00	0,82	1,10	28,38	0,31
40÷60	411,53	333,35	13,79	60,10	4,29	0,00	0,90	1,20	31,38	0,46
79÷88	316,53	236,60	12,73	62,76	4,44	0,00	8,60	1,58	36,80	0,72
88÷108	340,26	260,69	10,30	64,42	4,85	0,00	8,83	1,52	39,80	0,81
108÷150	358,34	274,73	10,95	67,95	4,71	0,00	9,43	1,52	42,51	1,21
Profil 7										
0÷20	217,43	153,17	10,60	26,75	2,54	24,37	0,68	0,86	1,32	0,21
20÷40	237,63	188,90	5,86	20,61	2,13	20,13	0,17	0,66	0,96	0,37
40÷60	183,19	139,33	6,81	17,63	2,22	17,20	0,14	0,66	0,80	0,43
84÷128	148,32	109,59	6,07	17,76	2,23	12,67	0,07	0,75	0,69	0,95
128÷150	132,86	91,42	7,79	17,96	2,72	12,97	0,05	0,87	0,94	0,96

Badania wykazały, że ilość Na^+ rozpuszczalnego w wodzie przewyższała w wielu poziomach stężenia charakterystyczne dla niezasolonych czarnych ziem kujawskich, wynoszące średnio $7 \text{ mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$ [8], jednakże przyjmowała wartości mniejsze niż stężenie sodu wodnorozpuszczalnego w glebach narażonych na oddziaływanie przemysłu sodowego dochodzące nawet do $65\div 100 \text{ mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$ [5]. Zawartość wapnia wodnorozpuszczalnego charakteryzowała się stężeniem rzędu $0,05\div 9,43 \text{ mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$. W profilach glebowych 2, 3 i 6 uwidoczniła się akumulacja kationów wapniowych w skale macierzystej (tab. 1). Formy wodnorozpuszczalne pozostałych pierwiastków przyjmowały małe wartości: Mg^{2+} $0,66\div 3,44 \text{ mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$; K^+ $0,15\div 2,12 \text{ mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$ i nie wykazywały żadnych charakterystycznych tendencji w rozmieszczeniu w poszczególnych poziomach genetycznych.

Wnioski

1. Dominującym pierwiastkiem w kompleksie sorpcyjnym analizowanych gleb, niezależnie od lokalizacji odkrytki, był wapń. Ponadto w większości endopedonów stężenie Ca^{2+} było dwu-, a nawet trzykrotnie większe niż w czarnych ziemiach niepoddanych antropopresji.
2. Gleby Parku Zdrojowego w Inowrocławiu są czarnymi ziemiami o podwyższonej zawartości sodu, co przy małej ilości opadów atmosferycznych i ciągłym dopływie sodu z tężni może powodować negatywne zmiany ich właściwości fizycznych oraz składu kompleksu sorpcyjnego. To negatywne oddziaływanie kationów sodowych może być równoważone dużą zawartością jonów wapnia.
3. Zubożenie kompleksu w Mg^{2+} i K^+ może być spowodowane zwiększoną zawartością Na^+ w roztworze glebowym i kompleksie sorpcyjnym bądź wypieraniem szczególnie magnezu z kompleksu przez jony wapnia.

Literatura

- [1] Dąbkowska-Naskręt H.: *Zagrożenie degradacją i zanieczyszczeniem czarnych ziem kujawskich*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1998, **460**, 661-671.
- [2] Latour T., Czajka K., Drobnik M. i Sziwa D.: *Badania mikroklimatu w strefie przytężniowej w Inowrocławiu*. PZH, Zakład Tworzyw Uzdrawiskowych, Poznań 2004.
- [3] Krzyżaniak-Sitarz M.: *Wpływ antropopresji na właściwości fizykochemiczne gleb w Parku Zdrojowym w Inowrocławiu*. Ekol. Tech., 2008, **16**(4), 181-189.
- [4] Cieśla W.: *Właściwości chemiczne czarnych ziem kujawskich na tle środowiska geograficznego*. Poznańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk, Pr. Kom. Nauk Roln. i Leśnych, 1961, **8**, 4-98
- [5] Rytelwski J., Kasińska D., Poradziński M., Przedwojski R., Wróbel R.: *Chemizm gleb rozmieszczonych wzdłuż rurociągów solankowych w rejonie Inowrocławia*. Zesz. Nauk. ART, Olsztyn, Rolnictwo 1988, **45**, 35-41.
- [6] Rytelwski J., Przedwojski R. i Poradziński M.: *Wpływ zakładów chemicznych na zasolenie gleb*. Mat. Konferencyjne Problematyka gleb zasolonych na Kujawach w aspekcie ich rekultywacji. Inowrocław 1986, **1**, 14-33.
- [7] Czerwiński Z., Prac J. i Piątek A.: *Wpływ odpadów z Janikowskich Zakładów Sodowych na tereny rolnicze*. Roczn. Glebozn., 1984, **35**(3/4), 87-105.
- [8] Kwasowski W.: *Zasolenie gleb i skład jonowy soli łatwo rozpuszczalnych w wodzie w rejonie wpływu elektrociepłowni Siekierki*. Roczn. Glebozn. 1996, **47**, 145-152.
- [9] Hulisz P., Pokojska U. i Posadzy W.: *Skutki awarii rurociągu solankowego Góra - Mątwy i metody przeciwdziałania degradacji gleb*. Inż. Ekol., Kształtowanie środowiska, PTIE, 2001, **5**, 63-69.

INFLUENCE OF GRADUATION TOWERS ON AVERAGE ANNUAL CATIONS CONTENT IN SORPTION COMPLEX AND SOIL SOLUTION OF BLACK EARTHS IN THE TOWN OF INOWROCLAW

Department of Environmental Development and Protection
University of Technology and Life Sciences, Bydgoszcz

Abstract: The research concerns soils located in the Inowrocław Spa Park, under continuous influence of graduation towers. Such a continuous impact of aerosols may modify chemical composition of soils, and may lead to transformation of black earths into salt-affected anthropogenic soils in the nearest future. This specific anthropogenic factor effected the increase of calcium and sodium cations content, significantly changing the composition of soil sorption complex of the analyzed soils. The results of separate cations content in sorption complex showed the domination of calcium cations ($91.42 \div 333.35 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$), which in several soil profiles attained a two or even three times higher value than in Cuiavian black earths under no anthropogenic influence. Sodium came second in content series of cations ($16.28 \div 73.46 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$). In most of the horizons of the investigated soils the content of these exchangeable cations was on average level. It means that the content of sodium cations was several times higher than in the black earths not affected by salt, yet lower than in soils under the influence of sodium industry. The rest of the analyzed cations (Mg^{2+} , K^+) were characterized by low concentration both in soil sorption complex and in the soil solution and did not show accumulation characteristics in any genetic horizons.

Keywords: black earth, physical and chemical properties, anthropopressure, graduation tower

Halina MACHOWSKA¹

PRZEMYSŁ KOKSOWNICZY W ASPEKCIE OCHRONY ŚRODOWISKA

COKING MAKING INDUSTRY WITH RELATION TO ENVIRONMENT PROTECTION

Abstrakt: W pracy przedstawiono stan techniki koksowniczej w kraju i na świecie; program rozwoju polskiego koksownictwa oraz unijne i krajowe wymogi prawne dla instalacji koksowniczych w zakresie wdrażania Dyrektywy IPPC, w tym spełniania kryteriów BAT. Opisano stosowane rozwiązania techniczne dla ograniczenia negatywnego wpływu koksowni na środowisko. Głównym produktem zakładu koksowniczego jest koks. Oprócz koksu otrzymuje się w procesie koksowania lotne produkty, a mianowicie: gaz koksowniczy, smołę i benzol, oraz produkty dodatkowe podczas oczyszczania gazu, takie jak: siarczan amonu, siarka, kwas siarkowy w zależności od zastosowanej technologii. Z uwagi na skalę produkcji koksu i otrzymywanych produktów w procesie koksowania wprowadzono w życie system regulujący obrót produktami chemicznymi na rynku europejskim REACH. Wprowadzenie systemu REACH ma na celu zapewnienie wysokiego poziomu ochrony zdrowia i środowiska.

Słowa kluczowe: zakład koksowniczy, surowy gaz koksowniczy, smoła koksownicza, benzol surowy, modernizacja, system REACH, ekologia, środowisko

Produkcja koksu polega na wysokotemperaturowej pirolizie węgla w komorach koksowniczych, w wyniku której otrzymuje się koks, stanowiący 75% wydajności wszystkich produktów koksowni, oraz surowy gaz koksowniczy. Oprócz koksu i gazu koksowniczego są smoła i benzol koksowniczy oraz różne, w zależności od stosowanych technologii, produkty odsiarczania i wiązania amoniaku z gazu koksowniczego - siarczan amonu, siarka, kwas siarkowy. Ilość wytwarzanych produktów węglpochodnych pozostaje w ścisłym związku z wielkością produkcji koksu.

Średnie uzyski masowe głównych produktów węglpochodnych koksowni, w przeliczeniu na suchy wsad węglowy, przedstawiają się następująco [1]:

- smoła koksownicza 3,5÷4,5%,
- woda rozkładowa 3%, zawarta w smole i w benzolu,
- benzol koksowniczy 1%,
- amoniak 0,4% usuwany w postaci siarczanu amonu lub rozkładany w odsiarczalni do azotu,
- gaz koksowniczy oczyszczony 16,5%, około 315 m³/Mg wsadu suchego.

Trudnym wyzwaniem dla koksownictwa są rosnące wymagania związane z ograniczeniem niekorzystnego oddziaływania na środowisko.

Emisja zanieczyszczeń do powietrza

W procesie produkcji koksu i odzyskiwania produktów węglpochodnych występuje emisja zanieczyszczeń do powietrza, na które składają się: pyły i produkty spalania gazu koksowniczego oraz składniki gazu koksowniczego o różnym składzie w zależności od

¹ Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, email: hmach@indy.chemia.pk.edu.pl

miejsca jego emisji, amoniak z instalacji wydzielania amoniaku, benzen i jego pochodne z instalacji benzolowni, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, a ponadto fenol, siarkowodór, pirydyna oraz produkty spalania nadmiarowego gazu koksowniczego w pochodni gazowej.

Emisja do wody

Do podstawowych zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych koksowni należą: fenole, smoła, oleje, cyjanki, siarczki i sole amonowe oraz aniony, takie jak: chlorki, siarczany, siarczki, tiosiarczany, rodanki.

Obecnie we wszystkich zakładach realizowane są modernizacje instalacji oczyszczania gazu i oczyszczania ścieków, stosujące najlepsze dostępne techniki, które mają znaczący aspekt ekologiczny. Wprowadzane najlepsze rozwiązania to: intensywne chłodzenie gazu, odsiarczanie gazu metodą amoniakalną z katalitycznym rozkładem amoniaku i utylizacją związków siarki metoda Clausa oraz hermetyzacja aparatury procesowej, a w ramach gospodarki wodno-ściekowej postępuje rozbudowa i modernizacja biologicznej oczyszczalni ścieków.

Zdolność produkcyjna polskiego i światowego przemysłu koksowniczego

Obecnie w Polsce jest czynnych 9 koksowni, a w nich 29 baterii koksowniczych o zdolności produkcyjnej rzędu 11 mln ton koksu/rok.

Produkcja koksu w kraju wynosi około 10 mln ton, z czego ponad 6 mln ton koksu przeznaczona jest na eksport. Polska jest największym producentem koksu wśród krajów Unii Europejskiej i ósmym na świecie. Stan przemysłu koksowniczego w Polsce przedstawiono w tabeli 1, natomiast w tabeli 2 zamieszczono największych producentów koksu na świecie, a największych eksporterów koksu na świecie podano w tabeli 3 [2, 3].

W ostatnich latach w Polsce rozpoczęto prace zmierzające do odnowienia potencjału produkcyjnego. Wysokość komór koksowniczych w nowo budowanych bateriach wynosi około 5,5 m, Gdy zostaną zrealizowane plany odnowienia kilku następnych baterii koksowniczych, to baza polskiego koksownictwa będzie „wiekowo” jedną z najlepszych w świecie.

Tabela 1
Polski przemysł koksowniczy

Table 1

Polish coke oven industry

Lp.	Koksownie	Liczba baterii [szt.]	Zdolność produkcyjna [10^9 kg]
1	ZK „Zdzieszowice”	10	4,8
2	Koksownia „Przyjaźń”	4	2,5
3	Arcelor Mittal Steel Kraków	3	1,25
4	KK „Zabrze”	4	1,10
5	WZK „Victoria”	5	0,55
6	Koksownia Częstochowa Nowa	2	0,35
7	CARBO-KOKS	1	0,20
	RAZEM	29	10,75

Najwięksi producenci koksu na świecie w 2007 roku (w 10⁹ kg)

Tabela 2

The largest world's coke producers in 2007 (in 10⁹ kg)

Table 2

Lp.	Państwo	Produkcja koksu
1	Chiny	328,9
2	Japonia	38,5
3	Rosja	32,5
4	Indie	19,6
5	Ukraina	19,3
6	USA	15
7	Korea Pd.	10,5
8	POLSKA	10,3
9	Brazylia	8,7
10	Niemcy	8,1

Najwięksi eksporterzy koksu na świecie w 2007 roku (w 10⁹ kg)

Tabela 3

The largest world's coke exporters in 2007 (in 10⁹ kg)

Table 3

Lp.	Kraj	Eksport koksu
1	Chiny	15,3
2	POLSKA	6,0
3	Rosja	3,0
4	Japonia	1,65

Obecnie Polska znajduje się w korzystnym położeniu pod względem średniego wieku pracujących baterii koksowniczych, który wynosi około 18 lat, podczas gdy w koksownictwie światowym wynosi on około 21 lat [4].

Zastosowane rozwiązania techniczne w budowie i eksploatacji nowych baterii i instalacji towarzyszących oraz związane z nimi emisje przyczyniły się do poprawy warunków ekologicznych zarówno w obszarach specjalnie chronionych oraz obszarach o statusie NATURA 2000, jak i obszarach objętych ochroną konserwatorską.

Unijne i krajowe wymogi prawne dla instalacji koksowniczych

Unijna Dyrektywa 96/62/WE w sprawie zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeń, zwana Dyrektywą IPPC (*Integrated Pollution Prevention and Control*), jest jednym z najważniejszych aktów prawnych Unii Europejskiej w dziedzinie ochrony środowiska.

Zgodnie z tą dyrektywą, standard Najlepszych Dostępnych Technik BAT (*Best Available Techniques*) służy określaniu granicznych poziomów emisji dla większych zakładów przemysłowych. Najlepsze dostępne techniki w europejskim przemyśle koksowniczym zawarte są w rozdziale 6.4 dokumentu referencyjnego BREF, Seville 2000 [5]. Celem dyrektywy jest zaproponowanie limitów emisyjnych. Wartości limitów emisyjnych dotyczą tych zanieczyszczeń, które zakład będzie odprowadzał w znacznych ilościach. Standard BAT określa zbiór najnowocześniejszych oraz dostępnych rozwiązań technologicznych i technicznych ustalonych dla określonej gałęzi przemysłu.

Zalecenia zawarte w BAT są określone przez następujące kryteria [6]:

- możliwie najniższa energochłonność,
- możliwie najwyższa wydajność produkcji,

- możliwie najmniejsza uciążliwość dla środowiska,
- ograniczenie do minimum stosowania substancji niebezpiecznych,
- redukcja do minimum emisji zanieczyszczeń do powietrza oraz do środowiska gruntowo-wodnego,
- możliwie najwyższy stopień bezawaryjności.

Wymagania oraz większość istotnych dyrektyw unijnych w sferze ochrony środowiska zostają wprowadzane do polskiego systemu prawnego, jakim jest ustawa zasadnicza *Prawo Ochrony Środowiska*.

Koksownie posiadają instalacje, które mogą być źródłem znacznych zanieczyszczeń środowiska przyrodniczego i zgodnie z polskim prawodawstwem na swoją działalność muszą posiadać Pozwolenie Zintegrowane. Dla nowych instalacji jest wymóg dokonywania oceny w kategorii Najlepszej Dostępnej Techniki (BAT), a koksownie, które wdrażają rozwiązania naprawcze, są zobowiązane do przestrzegania tych standardów.

Rozwiązania techniczne zastosowane w koksowniach, określone standardami BAT, pozwalają spełnić wymogi środowiskowe ujęte Dyrektywą IPPC w zakresie:

- ograniczenia emisji pyłu z obsadzania komór do 5 g pyłu/Mg koksu dla systemu zasypowego,
- ograniczenia emisji pyłu z wypychania koksu do 5 g pyłu/Mg koksu metodą suchą,
- ograniczenia emisji pyłu z gaszenia koksu na mokro do 50 g/Mg koksu,
- opalania baterii gazem odsiarczonym do 0,5 g H₂S/m³ gazu, czyli do 0,8 g całkowitej ilości S_E,
- stosowania skutecznych technik remontowych ceramiki na gorąco,
- użycia technik niskoazotowych w konstrukcji baterii i ograniczenia emisji NO_x do poziomu 500÷770 mg/m³ spalin,
- ograniczenia dymienia (smużystości) z procesu koksowania.

REACH w zakładach koksowniczych

System REACH (*Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals*), wprowadzony w państwach Unii Europejskiej Rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 roku, obliguje z dniem 1 czerwca 2007 roku producentów i importerów do dokonania rejestracji, oceny, klasyfikacji oraz autoryzacji (uzyskania zezwolenia na produkcję do konkretnego przeznaczenia) dla wszystkich produktów chemicznych wprowadzonych na rynek Unii Europejskiej [7].

Wprowadzenie systemu REACH ma na celu zapewnienie wysokiego poziomu ochrony zdrowia i środowiska.

Zgodnie z rozporządzeniem REACH, każdy producent lub importer substancji, której ilość wynosi co najmniej 1 tonę rocznie, jest zobowiązany do dokonania rejestracji w Europejskiej Agencji Chemicznej w Helsinkach (*European Chemicals Agency*). Bez spełnienia obowiązku rejestracji substancje nie mogą być produkowane ani wprowadzane do obrotu na terytorium Wspólnoty.

Zgodnie z planem wdrożeniowym przyjętym w dniu 4.09.2002 r. podczas światowego szczytu w sprawie zrównoważonego rozwoju w Johannesburgu, Unia Europejska postawiła sobie za cel, aby do 2020 roku chemikalia były wytwarzane i stosowane w sposób prowadzący do minimalizacji istotnych negatywnych skutków dla zdrowia ludzkiego i dla środowiska.

Zakład koksowniczy produkuje głównie koks, który zgodnie z Załącznikiem, ust. 7 do rozporządzenia jest wyłączony z obowiązku rejestracji w systemie REACH [7].

Prócz koksu w koksowni otrzymywane są również lotne produkty koksowania, a mianowicie gaz koksowniczy, smoła i benzol koksowniczy, oraz produkty otrzymywane podczas oczyszczania gazu, jak siarczany amonowy, siarka, kwas siarkowy w zależności od stosowanej technologii. Produkty te podlegają obowiązkowi rejestracji [8].

Wdrożenie nowego systemu obrotu chemikaliami REACH nakłada na producentów koksu wiele nowych zobowiązań oraz prowadzi do ścisłej współpracy wszystkich krajowych zakładów koksowniczych z zakładami koksowniczymi zlokalizowanymi w Unii Europejskiej, mającymi na celu wspólne przygotowanie założeń do rejestracji produktów karbochemicznych oraz współpracę z wiodącymi firmami, zajmującymi się przetwórstwem koksowniczych produktów węglpochodnych i zawiązanie wspólnego konsorcjum. Europejskie konsorcjum producentów koksu zrzesza producentów koksu z 14 europejskich państw: Austrii, Belgii, Czech, Finlandii, Francji, Hiszpanii, Holandii, Niemiec, Polski, Węgier, Włoch, Słowacji, Szwecji i Wielkiej Brytanii.

Pracami konsorcjum krajowego, które zrzesza polskich producentów koksu, kieruje Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla [9]. Konsorcjum krajowe jest pierwszym etapem do zorganizowania konsorcjum o zasięgu europejskim.

Podsumowanie

Przemysł koksowniczy nie jest obojętny dla otoczenia, co wynika z natury zachodzących tam procesów technologicznych. W związku z tym opracowywane są nowe procesy i techniki na rzecz technologii środowiskowej, która w sposób zdecydowany przyczynia się do zrównoważonego rozwoju. Uruchamianie nowoczesnych baterii, odsiarczalni gazu z KRAiC (*katalityczny rozkład amoniaku i wytwórni ciekłej siarki*) i benzolowni oraz oczyszczalni ścieków służy ochronie środowiska, głównie powietrza oraz odpowiada zakresowi i poziomowi najlepszych dostępnych technik w koksownictwie.

Literatura

- [1] Zieliński H.: Koksownictwo. Wyd. Śląsk, Katowice 1986.
- [2] Jones A.: Coke Market Survey. Resource-Net. 2007.
- [3] McCloskey's, Metallurg. Coal Quart., A` quarterly analysis and forecast of demand and supply of metallurgical coal, Issue 24-25, McCloskey Group, 2008.
- [4] Karcz A.: Karbo, 2007, 2, 81-84.
- [5] Best Available Teachings Reference Document on the Production of Iron and Steel EIPPCB, Seville 2000.
- [6] Cieślak R.: Karbo, 2008, 2, 65-76.
- [7] Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowania ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45 WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 144/94, jak również Dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE.
- [8] Kalski A.: System REACH w praktyce. Wyd. Verlag Dashofer, Warszawa 2007.
- [9] Robak Z., Kordas T. i Sobolewski A.: Karbo, 2008, 3, 126-133.

COKING MAKING INDUSTRY WITH RELATION TO ENVIRONMENT PROTECTION

Faculty of Chemical Engineering and Technology, Tadeusz Kościuszko Cracow University of Technology

Abstract: The situation of coking technique was introduced both in the country and in the world, including development program of Polish coking industry as well as the European Union and national legal requirements for coking installations with regard to implementation of IPPC directive, in which meeting the criteria of BAT will be fulfilled. The applied technical solutions were mentioned for limitation of negative influence of a coking plant on environment. Coke plant produces of coke but not only. Every coke plant is also a quite considerable chemical factory. The volatile products of coal coking are by-products received during coke production: *coke oven gas* (COG), coal tar and crude benzol as well as additional products obtained during cleaning of COG such as: ammonium sulphate, sulphur, sulphuric acid depending on the applied technology. Production of coke is on big scale, the quantities of produced by-products are very large. In effect of the REACH system introduction for regulation of chemicals turnover on European market many new duties for coke producers were imposed.

Keywords: cokery plant, raw coke, oven gas, coal tar, crude benzol, REACH system, ecology, environment

Aleksandra PŁATKOWSKA-SIWIEC¹ i Michał BODZEK¹

BADANIE WPLYWU WŁAŚCIWOŚCI WODY NA INTENSYWNOŚĆ I MECHANIZM ZJAWISKA FOULINGU W PROCESIE ULTRAFILTRACJI

INFLUENCE OF WATER PROPERTIES ON FOULING RATIO AND FOULING MECHANISM DURING ULTRAFILTRATION

Abstrakt: Alternatywną metodą oczyszczania i uzdatniania wody w stosunku do metod klasycznych są procesy membranowe, którym towarzyszy nieodłącznie zjawisko foulingu, związane z obniżeniem wydajności i z akumulacją substancji organicznych bądź nieorganicznych na powierzchni membrany. W artykule omówiono wyniki badań wpływu właściwości wód (pH, rodzaj substancji organicznych, siła jonowa) na intensywność foulingu, wyrażoną za pomocą jednostkowego indeksu foulingu UMFI (*Unified Membrane Fouling Index*), i na mechanizm zjawiska.

Słowa kluczowe: ultrafiltracja, NOM, fouling, pH, siła jonowa

W wodach powierzchniowych występują zarówno substancje organiczne, jak i nieorganiczne. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia [1] definiuje m.in. dopuszczalne pH, twardość wody, stężenia chlorków, siarczanów czy też zawartość ogólnego węgla organicznego. Klasyczne metody uzdatniania wody, takie jak koagulacja, filtracja na złożu, utlenianie, mogą być zastąpione procesami membranowymi. Głównym problemem eksploatacyjnym niskociśnieniowych procesów membranowych jest ograniczanie wydajności membran na skutek zjawiska foulingu [2]. Fouling może przebiegać według kilku mechanizmów (blokowanie standardowe, całkowite, pośrednie, formowanie placka). Według modelu Hermii, można zidentyfikować mechanizm oraz intensywność zjawiska foulingu, wyznaczając współczynniki kierunkowe prostych oznaczone jako UMFI (*Unified Modified Fouling Index*) [3]. Celem badań było określenie wpływu pH, siły jonowej i rodzaju substancji organicznych na wartość UMFI, a także zbadanie wpływu ww. parametrów na stopień usunięcia zanieczyszczeń organicznych dla poszczególnych mechanizmów foulingu.

Metodyka badań

Do badania zastosowano cele MilliporeCDS10 (Millipore&Amicon) do prowadzenia procesu ultrafiltracji (UF). Schemat układu pomiarowego oraz warunki przebiegu procesu przedstawiono w [4]. Charakterystykę wykorzystanej membrany zaprezentowano w tabeli 1.

Badaniom poddano wody modelowe, których głównymi składnikami były substancje humusowe i dekstrany. Intensywność foulingu i efektywność UF określono dla wód:

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Akademicka 2/847, 44-100 Gliwice, tel. +48 32 237 29 81, fax +48 32 237 10 47, email: aleksandra.platkowska@polsl.pl

- zawierających równe ułamki masowe substancji humusowych i dekstranów przy niskiej sile jonowej i o różnym pH (5÷9),
- zawierających równe ułamki masowe substancji humusowych i dekstranów o stałym pH równym 7 i zmiennym stężeniu jonów wapnia (0÷200 mg/dm³),
- o stałym pH równym 7 i niskiej sile jonowej oraz zmiennym składzie substancji organicznej (różne ułamki masowe substancji humusowych i dekstranów, SUVA = 0,66÷7,05 m²/g C).

Charakterystyka membrany

Tabela 1

Characteristics of the membrane

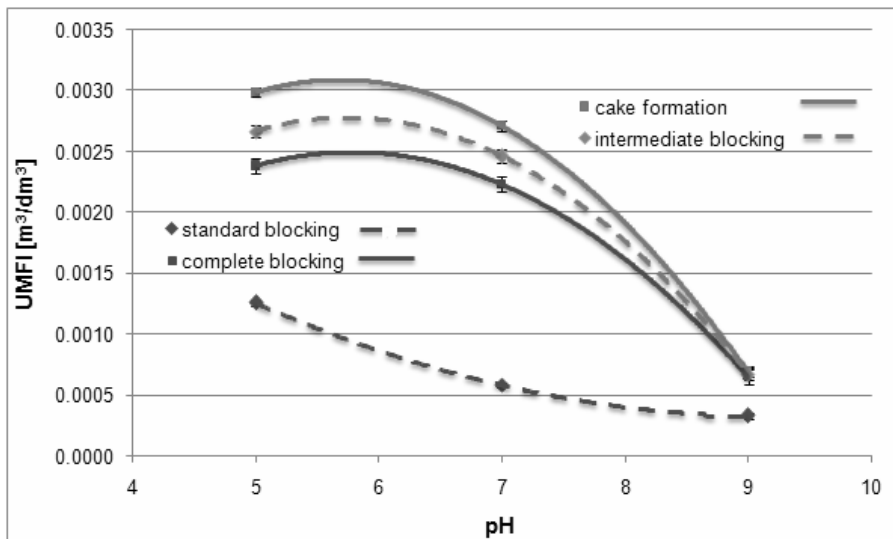
Table 1

Producent	KOCH Membrane Systems
Materiał membrany	Polifluorek winylidenu (PVDF)
MWCO [kDa]	30
Kąt zwilżania [°]	57,5±5,2
J _m [dm ³ /hm ²] (t = 20°C)	94

Wyniki i ich omówienie

Intensywność foulingu opisano za pomocą jednostkowych indeksów foulingu UMFI. Indeksy UMFI zostały wyznaczone dla poszczególnych mechanizmów za pomocą metody najmniejszych kwadratów na podstawie badań zmiany objętości strumienia permeatu w czasie.

Jednym z czynników wpływających na intensywność foulingu jest pH wód poddawanych filtracji. Wpływ pH na intensywność foulingu przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Wpływ pH na intensywność foulingu

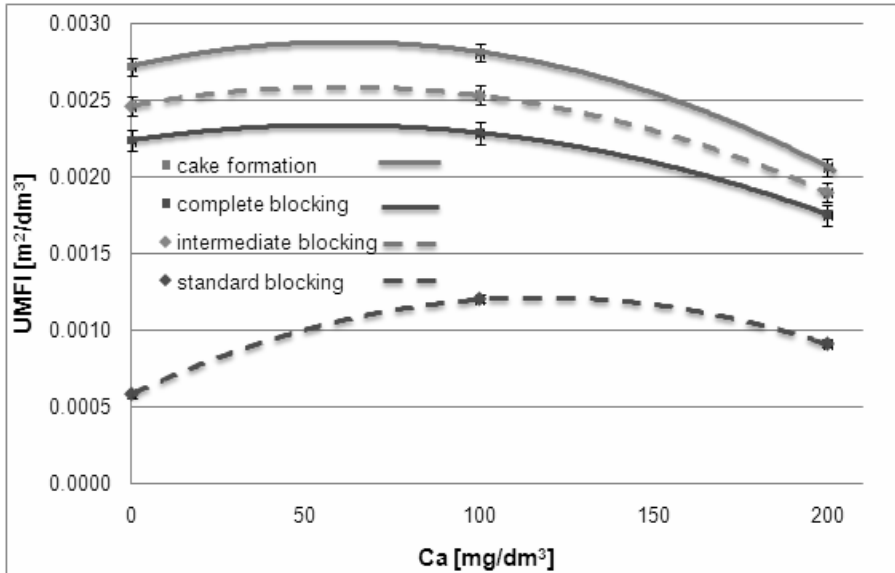
Fig. 1. pH influence on the intensity of fouling

Największy udział w foulingu miał mechanizm tworzenia placka filtracyjnego bez względu na wartość pH nadawy. Najmniej istotny okazał się mechanizm polegający na zwięźnieniu porów w wyniku adsorpcji cząstek wewnątrz porów membrany (blokowanie standardowe). Zaobserwowano zmniejszenie intensywności foulingu ze wzrostem pH. Jednocześnie ze zmniejszeniem intensywności foulingu zmniejszały się stopnie usunięcia ogólnego węgla organicznego ($R_{\text{TOC}} = 0,62$ przy pH = 5, $R_{\text{TOC}} = 0,54$ przy pH = 9), rozpuszczonego węgla organicznego ($R_{\text{DOC}} = 0,61$ przy pH = 5, $R_{\text{DOC}} = 0,51$ przy pH = 9) oraz związków wykazujących absorbancję przy długości fali $\lambda = 254$ nm ($R_{\text{UVA}} = 0,86$ przy pH = 5, do $R_{\text{DOC}} = 0,66$ przy pH = 9). Ponadto wartości współczynników retencji TOC, DOC i UVA wskazują na lepsze usunięcie substancji humusowych z nadawy aniżeli polisacharydów (R_{UVA} o 29% większy niż R_{DOC} przy pH = 5 oraz o 22% przy pH = 9). Fouling dla membrany PVDF jest w dużym stopniu odwracalny. Im wyższe pH nadawy, tym w większym stopniu można przywrócić membranę początkową wydajność, przy czym znaczącą różnicę zaobserwowano dla nadaw o pH między 5 lub 7 a 9 (wzrost o 11%).

Interakcje w układzie membrana-nadawa zmieniają się również pod wpływem siły jonowej. Ze wzrostem stężenia jonów wapnia intensywność foulingu zmniejszała się. Spadek intensywności foulingu nie był jednak tak duży jak przy zmianie pH nadawy. Dla mechanizmu określanego jako blokowanie standardowe zaobserwowano tendencję odwrotną. Podobnie jak dla wód o zmiennym pH, również przy zmiennej sile jonowej tworzenie placka filtracyjnego było głównym mechanizmem zjawiska foulingu (rys. 2). Zawartość jonów wapnia ma duży wpływ na współczynnik retencji rozpuszczonego węgla organicznego. Badania wykazały, że ze wzrostem siły jonowej zmniejszał się stopień retencji rozpuszczonego węgla organicznego ($R_{\text{DOC}} = 0,56$ dla wód niezawierających jonów wapnia, $R_{\text{DOC}} = 0,43$ dla wód o zawartości 200 mg Ca/dm³). W obecności jonów wapnia wzrósł nieznacznie stopień retencji ogólnego węgla organicznego (z 61 do 66%). Ze wzrostem stężenia jonów wapnia obserwowano również w większym stopniu odwracalny charakter foulingu. Odzysk strumienia po płukaniu wstecznym wzrósł o ponad 30% w przypadku nadawy zawierającej 200 mg Ca/dm³ w stosunku do nadawy niezawierającej jonów wapnia.

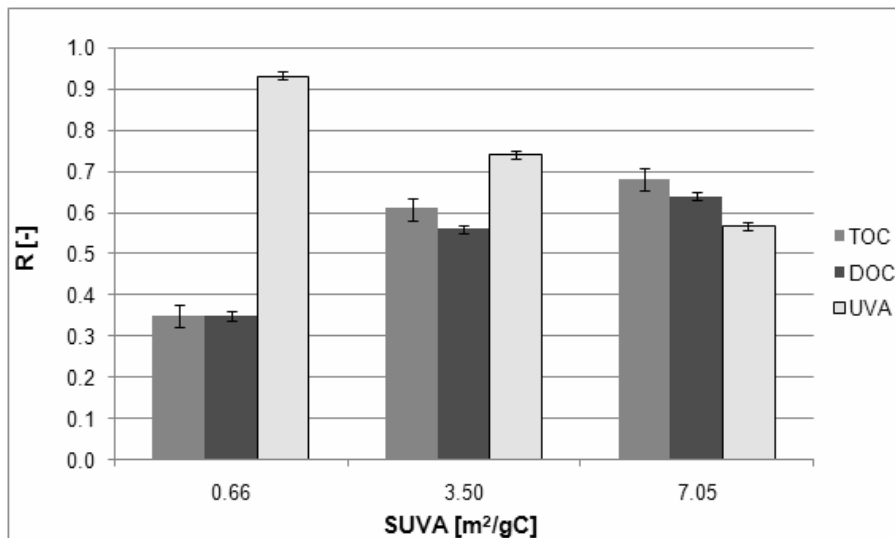
Do oznaczania składu jakościowego wód naturalnych posłużono się wskaźnikiem SUVA. Wody, zawierające znaczne ilości hydrofobowych oraz aromatycznych i makromolekularnych związków organicznych, wykazują wartość $\text{SUVA}_{254} \geq 4$ m²/g C. Natomiast wody, zawierające głównie substancje niehumusowe, hydrofilowe oraz o małych masach molekularnych, wykazują $\text{SUVA}_{254} \leq 2$ m²/g C. Wartości SUVA_{254} w zakresie 2÷4 m²/g C wskazują, że w wodzie występuje mieszanina hydrofilowych i hydrofobowych substancji [5]. Zaobserwowano paraboliczną zależność indeksu UMFI od wskaźnika SUVA. Intensywność foulingu, zachodzącego w trakcie filtracji nadawy, zawierającej głównie polisacharydy lub głównie związki humusowe była niewielka i zbliżona do siebie, natomiast dla nadawy zawierającej równowagową mieszaninę substancji humusowych i dekstranów intensywność foulingu była największa, jednocześnie charakter foulingu był najmniej odwracalny (ok. 70% odzysku strumienia początkowego). Podobnie jak przy wpływie pH i jonów wapnia, mechanizm formowania placka miał największy udział w zjawisku foulingu. Wyżej wymienionych zależności nie zaobserwowano jedynie dla mechanizmu blokowania standardowego, który miał najmniejszy udział w ogólnym blokowaniu membrany. Na rysunku 3 przedstawiono wpływ wskaźnika SUVA na stopień retencji substancji organicznych wyrażonych za pomocą TOC, DOC i UVA.

Zaobserwowano zmniejszenie współczynnika retencji UVA ze wzrostem wskaźnika SUVA. Zarówno współczynnik retencji węgla ogólnego, jak i rozpuszczonego był większy przy większej wartości wskaźnika SUVA.



Rys. 2. Wpływ stężenia jonów wapnia na intensywność zjawiska foulingu

Fig. 2. Influence of calcium ions concentration on the intensity of fouling



Rys. 3. Wpływ wskaźnika SUVA na stopień retencji zanieczyszczeń organicznych

Fig. 3. Influence of SUVA on organic substances retention coefficient

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że:

- 1) największy udział w zjawisku foulingu ma mechanizm tworzenia placka filtracyjnego, następnie blokowanie pośrednie oraz całkowite (najmniejszy udział ma blokowanie standardowe),
- 2) wzrost siły jonowej oraz pH nadawy powoduje zmniejszenie intensywności foulingu oraz wzrost jego odwracalności,
- 3) substancje o właściwościach pomiędzy hydrofilowymi a hydrofobowymi w większym stopniu blokują membranę z PVDF aniżeli substancje o właściwościach hydrofilowych lub hydrofobowych,
- 4) membrana z PVDF w większym stopniu usuwa substancje humusowe aniżeli polisacharydy.

Literatura

- [1] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia. DzU 2002, Nr 204, poz. 1728.
- [2] Bodzek M. i Konieczny K.: Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody. Ofic. Wyd. Projprzem-Eko, Bydgoszcz 2005.
- [3] Huang H., Young T. i Jangelo J.: *Unified membrane fouling index for low pressure membrane filtration of natural waters: principles and methodology*. Environ. Sci. Technol., 2008, **42**, 714-720.
- [4] Bodzek M., Płatkowska A., Rajca M. i Komosiński K.: *Fouling of membranes during ultrafiltration of surface water (NOM)*. Ecol. Chem. Eng. A, 2009, **16**, 107-119.
- [5] Mołczan M., Szlachta M., Karpińska A. i Biłyk A.: *Zastosowanie absorbancji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody*. Ochr. Środow., 2006, **28**, 11-16.

INFLUENCE OF WATER PROPERTIES ON FOULING RATIO AND FOULING MECHANISM DURING ULTRAFILTRATION

Division of Sanitary Chemistry and Membrane Processes, Institute of Water and Wastewater Treatment
Faculty of Energy and Environmental Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: Membrane techniques are an alternative water treatment method for classical processes. However, mostly their capacity and membrane lifetime are limited by the phenomenon called fouling, ie the accumulation of organic and/or inorganic substances on the surface and into the pores of the membrane. The results of the study presenting the dependence of water properties such as pH, kind of organic matters and ionic strength on membrane fouling are discussed in this article. *Unified Modified Fouling Index* (UMFI) was used to describe intensity of fouling. Also the influence of water properties on fouling mechanism is shown.

Keywords: ultrafiltration, NOM, fouling, pH, ionic strength

Małgorzata RAJFUR¹, Andrzej KŁOS¹ i Maria WACŁAWEK¹

WPŁYW CZASU PRZECHOWYWANIA PREPAROWANYCH PRÓBEK GLONÓW NA ICH WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE

INFLUENCE OF STORAGE TIME OF PREPARED ALGAE SAMPLES ON THEIR SORPTION PROPERTIES

Abstrakt: Zbadano wpływ sposobu preparowania (liofilizacja, suszenie termiczne) oraz czasu przechowywania preparowanej biomasy glonów *Spirogyra* sp. na kinetykę sorpcji jonów miedzi. Stwierdzono, że w porównaniu z żywą biomasą sposób preparowania nie wywołuje statystycznie istotnych zmian w wydajności sorpcji, natomiast parametry sorpcji ulegają pogorszeniu podczas przechowywania preparatów. Wykazano, że pomiar zmian konduktywności wody zdemineralizowanej, w której zanurzano preparowane glony, może być prostym sposobem oceny zmian ich właściwości sorpcyjnych.

Słowa kluczowe: glony *Spirogyra* sp., preparacja, sorpcja, metale ciężkie

Terminem glony (z gr. *phykos*) określa się grupę organizmów plechowych, tj. beztkankowych. Autorem jednej z pierwszych monografii poświęconej w całości tej grupie organizmów jest S.G. Gmelin (1744-1774). W swojej pracy pt. *Historia Fucorum* (*fucus* - termin określający glony, wprowadzony przez Rzymian i obowiązujący do końca XVIII w.) opublikowanej w 1768 r. opisał 99 gatunków glonów. Wiele z tych opisanych przez Gmelina już nie istnieje. Obecnie termin glony obejmuje ponad 20 tysięcy gatunków należących do rozmaitych grup systematycznych roślin plechowych. Do polskiej terminologii botanicznej termin ten wprowadził prof. J. Rostafiński (1850-1928) [1, 2].

Opisane w literaturze badania prowadzone z wykorzystaniem glonów wskazują na ich praktyczne zastosowania np. do biomonitoringu zanieczyszczenia wód powierzchniowych [3-6], w fitoremediacji [7, 8] lub jako sorbenty w procesie oczyszczania ścieków [9-12].

Od wielu lat prowadzone są badania laboratoryjne na różnych rodzajach i gatunkach zarówno wysuszonych, jak i żywych glonów [13].

Analizując wyniki prowadzonych badań, można stwierdzić, że maksymalna pojemność sorpcyjna plech glonów jest różna w zależności m.in. od rodzaju czy gatunku glonów, czasu i temperatury suszenia biomasy glonów, czasu ich aktywacji w wodzie zdemineralizowanej oraz rodzaju sorbowanego analitu. Autorzy nie podają jednak niepewności zastosowanych metod pomiarowych. Wyniki badań własnych wskazują, że niepewność wyznaczania pojemności sorpcyjnej na podstawie izotermy Langmuira jest o rząd większa niż jej wyznaczona wartość [14], co może tłumaczyć duże rozbieżności w wartościach pojemności sorpcyjnych podawanych w literaturze. Dla przykładu wykazano, że pojemność sorpcyjna glonów *Spirogyra* sp. w odniesieniu do Cu wynosi 133,3 mg/g s.m. [15], a glonów *Cladophora glomerata* 15,0 mg/g s.m. [16].

Badania kinetyki procesu sorpcji jonów metali ciężkich na glonach wskazują, że stan równowagi zostaje osiągnięty po czasie od kilkunastu do kilkudziesięciu minut [4-6, 15].

Przedmiotem prowadzonych badań było ustalenie wpływu czasu przechowywania różnie preparowanych próbek glonów *Spirogyra* sp. na ich właściwości sorpcyjne.

¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 4, 45-032 Opole, tel. 77 401 60 42, email: mrajfur@o2.pl

Właściwości sorpcyjne glonów przeanalizowano poprzez ocenę kinetyki sorpcji jonów miedzi w ich plechach. Parametry sorpcji preparowanych glonów porównano z parametrami sorpcji glonów żywych.

Metodyka badań

Do badań wykorzystano glony *Spirogyra* sp. pobrane z mało zanieczyszczonych wód zbiornika, powstałego po eksploatacji żwiru położonego w granicach miasta Opola (PL). Próbkę glonów po oczyszczeniu z zanieczyszczeń roślinnych i organizmów wodnych przepłukiwano wodą zdemineralizowaną o konduktywności $\kappa = 0,5 \mu\text{S/cm}$. Oczyszczone próbki przeznaczano do badań laboratoryjnych.

Aparatura i odczynniki

Do oznaczania miedzi wykorzystano absorpcyjny spektrometr atomowy SOLAAR 969 firmy UNICAM, produkcji Thermo Electron Corporation, USA. Dla miedzi granice wykrywalności (*IDL*) i oznaczalności (*IQL*) aparatu wynoszą odpowiednio 0,0045 i 0,041 mg/dm³. Największe stężenie wzorca (produkcji: ANALYTIKA Ltd. (CZ)) używanego do kalibracji (5 mg/dm³) przyjęto za granicę liniowej zależności sygnału od stężenia. Niepewność metody pomiarowej wyrażona odchyleniem standardowym wynosiła $\pm 11\%$ stężenia miedzi w [mg] odniesionego do 1 g s.m. (suchej masy) glonów. Do badania konduktywności wykorzystano konduktometr CC-551 firmy Elmetron z Zabrze (PL) - niepewność wskazań przyrządu $\pm 0,1 \mu\text{S/cm}$. Roztwory sporządzano, wykorzystując odczynniki firmy MERCK.

Sposób prowadzenia badań

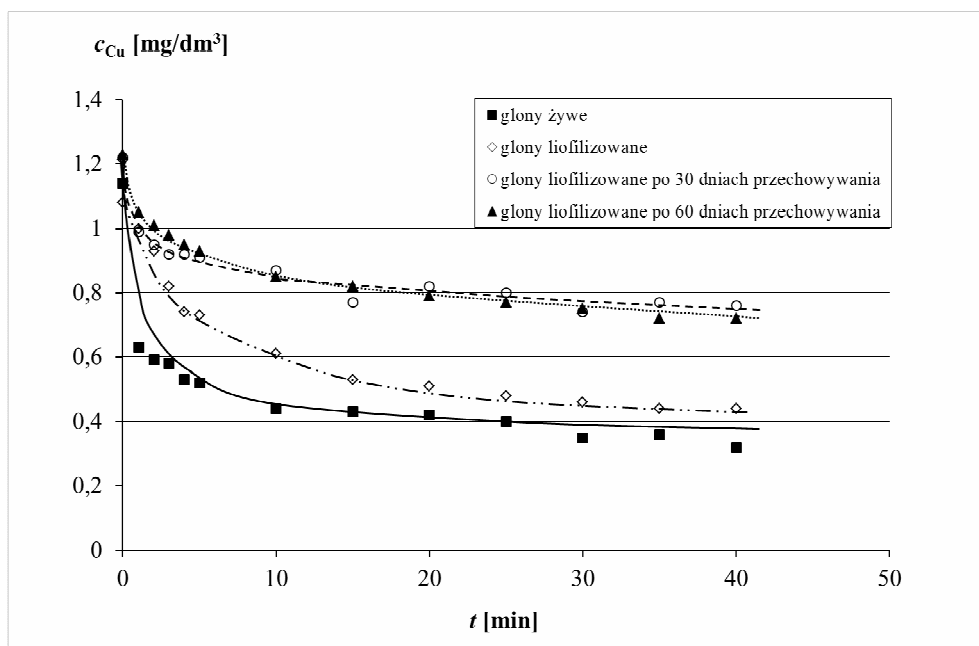
Badania wykonano na żywych oraz suchych glonach. Badania na glonach żywych prowadzono bezpośrednio po ich oczyszczeniu. Odwadnianie glonów prowadzono metodą liofilizacji w temp. 223 K przez 20 h oraz poprzez odparowanie wody w temperaturze 323 K (24 h) i 353 K (12 h). Wykorzystywane do doświadczeń roztwory siarczanu miedzi $c_{\text{Cu},0} = 1,07 \pm 0,05 \text{ mg/dm}^3$ były zakwaszane kwasem azotowym do wartości pH ok. 5 w celu uniknięcia tworzenia się niezdysoncjowanych wodorotlenków [17].

Próbki glonów umieszczano w perforowanym pojemniku o objętości ok. 15 cm³ i wraz z nim zanurzano w roztworze soli miedzi o objętości 200 cm³. Wysuszone glony przed eksperymentem zanurzano na 30 min w wodzie zdemineralizowanej. Czynność ta miała na celu uaktywnienie struktur sorpcyjnych glonów [14]. Masy wysuszonych glonów użytych do doświadczeń odniesione do masy glonów żywych (8,0 mokrej masy) i wysuszonych, po przeprowadzeniu doświadczeń, wynosiły $0,58 \pm 0,02 \text{ g}$. Roztwór mieszano, wykorzystując mieszadło magnetyczne. Okresowo, bezpośrednio z naczynia, w którym prowadzono doświadczenie, zaciągano roztwór w celu oznaczenia (AAS) stężenia miedzi. Proces prowadzono przez 40 min.

Prowadzono także pomiary zmian konduktywności wody zdemineralizowanej ($\kappa = 0,5 \mu\text{S/cm}$; $V = 100 \text{ cm}^3$), w której zanurzano próbki żywych i spreparowanych glonów (0,04 g s.m.). Spreparowane glony przed doświadczeniem zwilżono i pozostawiono na 30 min.

Wyniki badań i ich analiza

Na rysunku 1 przedstawiono przykładowe zmiany stężeń roztworów soli miedzi po zanurzeniu w nich żywych i spreparowanych (zliofilizowanych) próbek glonów.



Rys. 1. Wpływ czasu przechowywania biomasy liofilizowanych glonów na kinetykę sorpcji jonów Cu^{2+}

Fig. 1. Influence of the storage time of the freeze-dried algae biomass on the Cu^{2+} ions sorption kinetics

W tabeli 1 podano, przeliczone na 1 g s.m., wartości stężeń miedzi zakumulowanej w glonach, po 40 min procesie sorpcji, w zależności od sposobu preparowania i czasu przechowywania glonów.

Tabela 1

Stężenie miedzi w żywych i w preparowanych próbkach glonów [mg/g s.m.] w zależności od czasu przechowywania

Table 1

Influence of the storage time on concentration of copper in alive and prepared algae samples [mg/g d.m.]

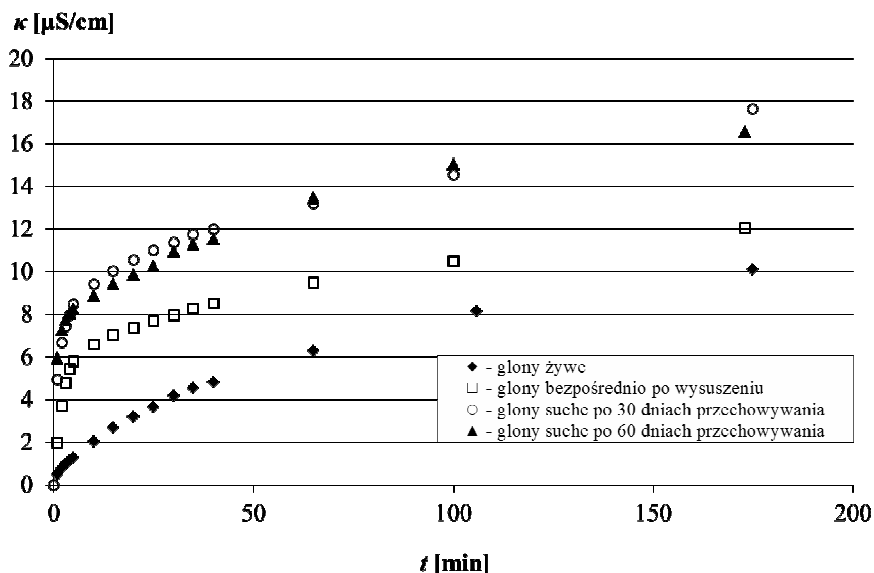
Glony żywe		0,25 ± 0,027 mg/g s.m.	
Czas przechowywania glonów	Sposób preparowania glonów		
	Liofilizacja	Suszenie termiczne w 323 K	Suszenie termiczne w 353 K
0 dni	0,243	0,266	0,238
30 dni	0,159	0,175	0,152
60 dni	0,172	0,188	0,161

Wyniki badań (rys. 1) wskazują na różnice w intensywność sorpcji jonów miedzi przez żywe i świeżo zliofilizowane glony w początkowej fazie procesu (15 min). Po około 30 min właściwości sorpcyjne są statystycznie porównywalne (tab. 1).

Z danych przedstawionych na rysunku 1 i w tabeli 1 wynika, że parametry sorpcyjne preparowanej biomasy glonów, przechowywanej przez 30 dni w szczelnie zamkniętych plastikowych pojemnikach, uległy zmianie. Niezależnie od sposobu suszenia w próbkach glonów zakumulowało się mniej jonów miedzi. Zwiększenie czasu przechowywania preparowanej biomasy glonów do 60 dni nie wywoływało dalszych zmian.

Można przypuszczać, że obserwowane zmiany we właściwościach sorpcyjnych preparowanych glonów, które nie następują zaraz po wysuszeniu (tab. 1), są wynikiem chemicznego rozkładu zniszczonej w procesie suszenia części struktury sorpcyjnej, zachodzącego np. wskutek utleniania.

Do oceny destrukcji błon komórkowych wykorzystano proste doświadczenie polegające na badaniu zmian konduktywności wody zdemineralizowanej, w której zanurzano glony. Taki sposób badań był wykorzystywany do oceny destrukcji błon komórkowych w porostach [18]. Stwierdzono, że miarą destrukcji błon jest wyciekanie substancji jonowych z wnętrza komórek, co z kolei wywołuje zmiany konduktywności wody zdemineralizowanej. Wyniki przedstawiono na rysunku 2. Na wykresie naniesiono średnie wartości zmian konduktywności wody zdemineralizowanej wywołane spreparowanymi glonami. Wartości te dla glonów liofilizowanych i suszonych termicznie były statystycznie porównywalne.



Rys. 2. Wpływ czasu przechowywania glonów na zmiany konduktywności wody zdemineralizowanej, w której je zanurzano

Fig. 2. Influence of the algae storage time on conductivity changes of deionized water in which the algae were immersed

Porównanie wyników przedstawionych graficznie na rysunkach 1 i 2 wskazuje, że ilość sorbowanej miedzi w glonach (rys. 1, z którego można odczytać stężenie miedzi w roztworze po procesie sorpcji) jest odwrotnie proporcjonalna do zmian konduktywności wody zdemineralizowanej, w której zanurzono glony (rys. 2).

Podsumowanie i wnioski

Wyniki badań wskazują, że zastosowane sposoby suszenia nie mają znaczącego wpływu na parametry sorpcji kationów miedzi w glonach *Spirogyra* sp., natomiast właściwości sorpcyjne spreparowanych glonów zmieniają się podczas ich przechowywania. Z przeprowadzonych badań wynika także, że prostym sposobem oceny właściwości sorpcyjnych spreparowanych glonów może być pomiar zmian konduktywności wody zdemineralizowanej, w której je zanurzono.

Zaprezentowane wyniki są częścią programu badań, którego celem jest opracowanie miarodajnego biosorbentu do oceny zanieczyszczenia wód metalami ciężkimi.

Literatura

- [1] Silva P.C., Basson P.W. i Moe R.L.: Catalogue of the Benthic Marine Algae of the Indian Ocean. University of California Publications in Botany, California, USA 1996.
- [2] Skowroński T., Kalinowska R. i Pawlik-Skowrońska B.: *Glony środowisk zanieczyszczonych metalami ciężkimi*. Kosmos, 2002, **2**, 165-173.
- [3] Duda-Chodak A., Kubica M. i Tarko T.: *Biosorpcja metali ciężkich. Cz. III. Glony*. Laboratorium, 2008, **12**, 52-55.
- [4] Matheickal J.T. i Yu Q.: *Biosorption of lead(II) and copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae*. Bioresource Technol., 1999, **69**, 223-229.
- [5] Harris P.O. i Ramelow G.J.: *Binding of metal ions by particulate biomass derived from *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda**. Environ. Sci. Technol., 1990, **24**, 220-228.
- [6] Apiratikul R. i Pavasant P.: *Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera**. Bioresource Technol., 2008, **99**, 2766-2777.
- [7] Kaonga C.C., Chiotha S.S., Monjerezi M., Fabiano E. i Henry E.M.: *Levels of cadmium, manganese and lead in water and algae; *Spirogyra aequinoctialis**. Int. J. Environ. Sci. Tech., 2008, **5**(4), 471-478.
- [8] Atici T., Ahiska S., Altindag A. i Aydin D.: *Ecological effects of some heavy metals (Cd, Pb, Hg, Cr) pollution of phytoplanktonic algae and zooplanktonic organisms in Saryar Dam Reservoir in Turkey*. Afr. J. Biotechnol., 2008, **7**(12), 1972-1977.
- [9] Karadede-Akin H. i Ünlü E.: *Heavy metal concentrations in water, sediment, fish and some benthic organisms from Tigris River, Turkey*. Environ. Monit. Assess., 2007, **131**, 323-337.
- [10] Conti M.E. i Cecchetti G.: *A biomonitoring study: trace metals in algae and molluscs from Tyrrhenian coastal areas*. Environ. Res., 2003, **93**, 99-112.
- [11] Giusti L.: *Heavy metal contamination of brown seaweed and sediments from the UK coastline between the Wear river and the Tees river*. Environ. Int., 2001, **26**, 275-286.
- [12] Strezov A. i Nonova T.: *Environmental monitoring of heavy metals in Bulgarian Black Sea green algae*. Environ. Monit. Assess., 2005, **105**, 99-110.
- [13] Pawlik-Skowrońska B.: *Tajemnice odporności glonów i sinic na toksyczne metale ciężkie*. Kosmos, 2002, **51**(2), 175-184.
- [14] Rajfur M., Kłos A. i Waclawek M.: *Sorption of copper(II) ions in biomass of alga *Spirogyra* sp.* Bioelectrochemistry, 2011, złożone do druku.
- [15] Gupta V.K., Rastogi A., Saini V.K. i Jain N.: *Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by *Spirogyra* species*. J. Colloid Interface Sci., 2006, **296**, 59-63.
- [16] Yalçın E., Çavuşoğlu K., Maraş M. i Bıyıkoğlu M.: *Biosorption of lead(II) and copper(II) metal ions on *Cladophora glomerata* (L.) Kütz. (Chlorophyta) algae: Effect of algal surface modification*, Acta Chim. Slov., 2008, **55**, 228-232.

- [17] Kamala-Kannan S., Prabhu Dass Batvari B., Jae Lee K., Kannan N., Krishnamoorthy R., Shanthy K. i Jayaprakash M.: *Assessment of heavy metals (Cd, Cr and Pb) in water, sediment and seaweed (Ulva lactuca) in the Pulicat Lake, South East India*. Chemosphere, 2008, **71**, 1233-1240.
- [18] Garty J., Weissman L., Cohen L., Karnieli A. i Orlovsky L.: *Transplanted lichens in around the Mount Carmel National Park and the Haifa Bay Industrial Region in Israel: Physiological and chemical response*. Environ. Res., 2001, **A85**, 159-176.

INFLUENCE OF STORAGE TIME OF PREPARED ALGAE SAMPLES ON THEIR SORPTION PROPERTIES

Chair of Biotechnology and Molecular Biology, Opole University

Abstract: The influence of the preparation method (freeze-drying, thermal drying) and storage time of the prepared algae biomass *Spirogyra* sp. on sorption kinetics of copper ions were investigated. It was found that in comparison with living biomass the preparation method does not produce statistically significant change in sorption capacity, but sorption parameters deteriorate during storage of the material. It was shown that the measurement of changes in conductivity of deionized water in which the prepared algae were immersed, can be a simple way to assess changes in their sorption properties.

Keywords: algae *Spirogyra* sp., preparation, sorption, heavy metals

Alicja SIUTA-OLCHA¹, Tomasz CHOLEWA¹ i Łukasz GUZ¹

ANALIZA PORÓWNAWCZA POTRZEB ENERGETYCZNYCH JEDNORODZINNYCH BUDYNKÓW MIESZKALNYCH O RÓŻNYM STANDARDZIE WYKONANIA

COMPARATIVE ANALYSIS OF ENERGY DEMAND FOR SINGLE-FAMILY BUILDINGS WITH DIFFERENT STANDARD OF REALIZATION

Abstrakt: Ograniczenie zużycia energii oraz wykorzystanie energii ze źródeł odnawialnych w sektorze budynków mieszkalnych jest działaniem priorytetowym w krajach członkowskich Unii Europejskiej. Działania te pozwalają na efektywne i zrównoważone wykorzystanie potencjału paliw kopalnych oraz na zmniejszenie emisji zanieczyszczeń gazowych i pyłowych, powstających w procesie energetycznego spalania paliwa. Stale rosnące ceny nośników energii również wymuszają konieczność poprawy charakterystyki energetycznej danego budynku, w szczególności budynku nowo wznoszonego. Celem pracy jest porównanie potrzeb energetycznych budynku mieszkalnego jednorodzinnego o określonej kubaturze i powierzchni ogrzewalnej, który (a) spełnia aktualne wymagania ochrony cieplnej, (b) jest budynkiem niskoenergetycznym, (c) spełnia standardy budynku pasywnego. Energochłonność budynku nie tylko zależy od izolacyjności cieplnej przegród budowlanych, ale również od sprawności systemów technicznych budynku. Dlatego też w obliczeniach wprowadzono kilka wariantów systemów grzewczych, w tym wspomaganych energią ze źródeł odnawialnych. Do obliczeń wskaźnika zapotrzebowania na energię pierwotną oraz zapotrzebowania na energię końcową budynków wykorzystano pakiet do projektowania budynków pasywnych (PHPP). Dla rozważanych przypadków oszacowano całkowite koszty dostarczonej energii do budynku, to jest koszt ogrzewania, przygotowania ciepłej wody użytkowej oraz koszt energii elektrycznej.

Słowa kluczowe: budynek niskoenergetyczny, budynek pasywny, charakterystyka energetyczna budynku

Zużycie energii w sektorze budownictwa europejskiego stanowi około 45% całkowitych potrzeb energetycznych Unii Europejskiej, a 50% zanieczyszczeń wprowadzanych do powietrza atmosferycznego pochodzi z tego sektora [1]. Według [2], sektor budownictwa zużywa 35,3% zapotrzebowania na energię końcową. W celu poprawy efektywności wykorzystania energii na ogrzewanie i klimatyzację budynków oraz w celu redukcji emisji gazów cieplarnianych została przyjęta przez Parlament Europejski i Radę Unii Europejskiej Dyrektywa 2002/91/EC [3] w sprawie charakterystyki energetycznej budynków. Od dnia 19 maja 2010 roku została ona zastąpiona przez Dyrektywę 2010/31/UE [4] w celu wzmocnienia przepisów w niej ujętych. Mniejsze zużycie energii oraz wykorzystanie w szerszym zakresie źródeł energii odnawialnej ma prowadzić do zwiększenia bezpieczeństwa dostaw energii oraz do wspierania rozwoju technicznego w poszczególnych krajach. Działania określone w dyrektywie powinny przyczynić się do poprawy charakterystyki energetycznej budynków. Aktualne wymagania ochrony cieplnej dla budynków mieszkalnych nowo projektowanych zostały określone w warunkach technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie [5]. Budynki niskoenergetyczne budowane są według specjalnie określonych kryteriów projektowych, mających na celu zmniejszenie zapotrzebowania na energię, którą należy dostarczyć do budynku [6]. Udział energii do ogrzewania pomieszczeń w całkowitym obciążeniu

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

energetycznym budynku niskoenergetycznego powinien wynosić 30%. Dom pasywny charakteryzuje się ekstremalnie małym zapotrzebowaniem na energię do ogrzewania. Komfort cieplny w tym przypadku jest zapewniony przez wewnętrzne źródła ciepła, przez zyski ciepła od nasłonecznienia, przez zyski ciepła odzyskanego z wentylacji oraz w indywidualnych przypadkach przez dogrzewanie powietrza wentylacyjnego. W celu dotrzymania odpowiedniej jakości powietrza wewnętrznego w okresie lata czy zimy, nie ma potrzeby projektowania konwencjonalnego systemu ogrzewania czy chłodzenia. Wykorzystywane są w tym celu pasywne źródła ciepła [6-8]. W tabeli 1 przedstawiono podstawowe kryteria i standardy budynków typowych, niskoenergetycznych i pasywnych w celu ich porównania.

Tabela 1

Kryteria i standardy budynków mieszkalnych - zestawienie parametrów [6, 8-10]

Table 1

Criteria and standards of residential buildings - statement of parameters [6, 8-10]

Wymagania	Budynek standardowy	Budynek niskoenergetyczny	Budynek pasywny
Maksymalny współczynnik przenikania ciepła przegrody budowlanej [$W/(m^2 \cdot K)$]: - ściana zewnętrzna, - dach / stropodach, - okno	0,30 0,25 1,80 / 1,70	0,18 0,20 1,70	0,15 0,10 0,80
Zapotrzebowanie na energię na cele ogrzewania [W/m^2]	≤ 100	25÷35	≤ 10
Roczne zapotrzebowanie na energię na cele ogrzewania [$kW \cdot h/(m^2 \cdot a)$]	≤ 100	30÷40	≤ 15
Szczelność budynku n_{50} [h^{-1}]	$\leq 3,0$...	0,2÷0,6

Całkowite zużycie energii końcowej w domu pasywnym nie powinno przekraczać $42 \text{ kW} \cdot \text{h}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, a zużycie energii pierwotnej do pokrycia wszystkich potrzeb energetycznych budynku nie powinno przekraczać $120 \text{ kW} \cdot \text{h}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$. W celu optymalizacji zużycia energii w budynku powinny być określone wymagania związane: (a) z ogólną charakterystyką energetyczną systemów technicznych (to jest instalacji centralnego ogrzewania, przygotowania ciepłej wody użytkowej, klimatyzacji, wentylacji), (b) z odpowiednią ich instalacją i właściwym zwymiarowaniem, (c) z regulacją i kontrolą tych systemów [4].

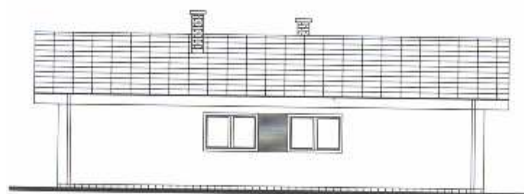
Przedmiot analizy

Przedmiotem analizy jest budynek mieszkalny jednorodzinny parterowy, niepodpiwniczony, przedstawiony na rysunkach 1a-d. Kubatura brutto budynku to 456 m^3 , powierzchnia netto równa jest 100 m^2 , a powierzchnia użytkowa stanowi $83,9 \text{ m}^2$. Powierzchnia wszystkich przegród przeszklonych w budynku wynosi $21,6 \text{ m}^2$. Do rozważań przyjęto następującą konstrukcję ścian wewnętrznych:

- dla wariantu B1 jest to mur trójwarstwowy szczelinowy z bloczków wapienno-piaskowych SILKA E24 z izolacją cieplną grubości $0,18 \text{ m}$,
- dla wariantu B2 jest to mur dwuwarstwowy z bloczków betonu komórkowego Ytong Energo odmiany PP 2/0,35 o grubości $0,48 \text{ m}$ z izolacją cieplną grubości $0,14 \text{ m}$.

Wartości współczynników przenikania ciepła przegród budowlanych dla obydwu wariantów zestawiono w tabeli 2. Szczelność budynku B1, dla różnicy ciśnienia między jego wnętrzem a środowiskiem zewnętrznym równej 50 Pa, określono na poziomie $0,6 \text{ h}^{-1}$, a dla budynku B2 założono $0,4 \text{ h}^{-1}$.

W budynku mieszkają 4 osoby. Dla wariantu B1 przyjęto jednostkowe zapotrzebowanie na ciepłą wodę użytkową na poziomie $45 \text{ dm}^3/(\text{d}\cdot\text{M})$, a dla wariantu B2 na poziomie $25 \text{ dm}^3/(\text{d}\cdot\text{M})$.



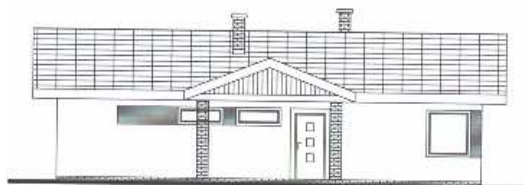
Rys. 1a. Elewacja południowa budynku [7]

Fig. 1a. Facade of the building (south) [7]



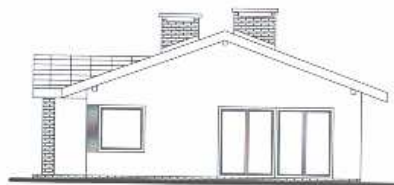
Rys. 1b. Elewacja wschodnia budynku [7]

Fig. 1b. Facade of the building (east) [7]



Rys. 1c. Elewacja północna budynku [7]

Fig. 1c. Facade of the building (north) [7]



Rys. 1d. Elewacja zachodnia budynku [7]

Fig. 1d. Facade of the building (west) [7]

Zestawienie współczynników przenikania ciepła przegród budowlanych budynku [2]

Tabela 2

Table 2

U-values of the analyzed building components [2]

Typ budynku	U [W/(m ² ·K)]			
	Ściana zewnętrzna	Strop	Podłoga na gruncie	Okno
B1	0,18	0,20	0,26	1,66
B2	0,11	0,11	0,19	0,73

Budynek posiada mechaniczny system wentylacji nawiewno-wywiewnej z wysoko sprawnym odzyskiem ciepła z powietrza usuwanego bez gruntowego wymiennika ciepła. Efektywna sprawność rekuperatora wynosi 82%. Pobór energii przez rekuperator wynosi $0,36 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{m}^3$. Wymagany strumień powietrza wywiewanego określono na poziomie $120 \text{ m}^3/\text{h}$. Budynek wyposażony jest w energooszczędne urządzenia gospodarstwa domowego (zmywarka, pralka, chłodziarko-zamrażarka) i energooszczędne oświetlenie. Budynek będzie wyposażony w instalację słoneczną ciepłej wody użytkowej. Wymagana powierzchnia próżniowych kolektorów słonecznych to 3 m^2 . Średnioroczny udział energii promieniowania słonecznego w pokryciu potrzeb ciepłych do przygotowania ciepłej wody wynosi 40% (wariant B1) oraz 57% (wariant B2).

Określenie potrzeb energetycznych budynku oraz kosztów zużywanej energii

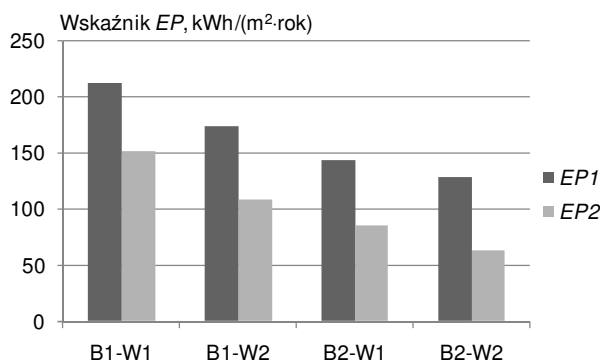
Do oceny jakości energetycznej budynku oraz określenia całkowitych kosztów zużycia energii wykorzystano specjalistyczne oprogramowanie do projektowania budynków pasywnych (PHPP). Zastosowanie programu PHPP pozwala między innymi na obliczenie: rocznego zapotrzebowania na ciepło do ogrzania budynku, mocy cieplnej systemu grzewczego, zapotrzebowania na ciepło do przygotowania ciepłej wody użytkowej (c.w.u.), zapotrzebowania na energię elektryczną budynku, zapotrzebowania na energię końcową i pierwotną. Wyniki obliczeń potrzeb cieplnych budynku na cele ogrzewania i przygotowania ciepłej wody zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3
Zestawienie potrzeb cieplnych budynku na cele ogrzewania i przygotowania ciepłej wody użytkowej

Table 3
Energy demand of the buildings on heating and domestic hot water preparation

Parametr	B1	B2
Zapotrzebowanie na energię cieplną na cele ogrzewania [kW·h/a]	8233	4227
Wskaźnik mocy cieplnej dla ogrzewania [W/m ²]	46,9	27,1
Zapotrzebowanie na energię cieplną na przygotowanie c.w.u. (bez uwzględnienia instalacji kolektorów słonecznych) [kW·h/a]	4143	2452
Zapotrzebowanie na energię cieplną na przygotowanie c.w.u. (po uwzględnieniu instalacji kolektorów słonecznych) [kW·h/a]	3941	1045

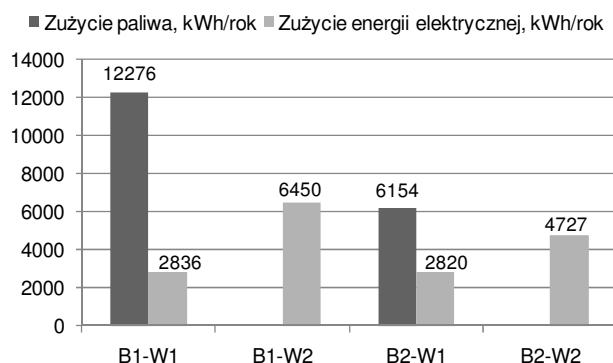
Jako źródło ciepła rozważono: (a) dwufunkcyjny kocioł gazowy kondensacyjny, a do przygotowania posiłków kuchenkę gazową czteropalnikową (przypadek W1), (b) kompaktowe urządzenie grzewczo-wentylacyjne z pompą ciepła, a do przygotowania posiłków kuchnię elektryczną (przypadek W2). Rysunek 2 pozwala na porównanie wskaźnika zapotrzebowania na energię pierwotną całkowitą EP1 oraz wskaźnika zapotrzebowania na energię pierwotną, obejmującego ogrzewanie, c.w.u. oraz energię elektryczną do napędu urządzeń pomocniczych EP2.



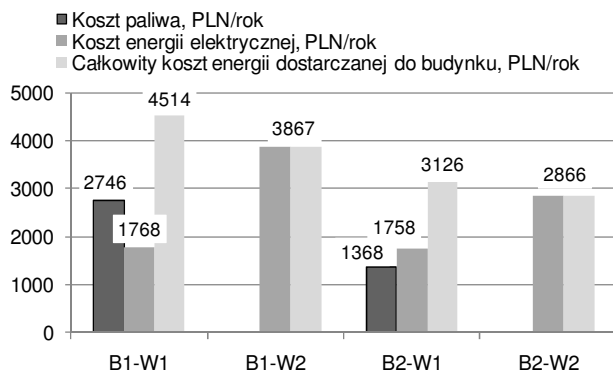
Rys. 2. Wartości wskaźnika rocznego zapotrzebowania na energię pierwotną
Fig. 2. Annual EP-values for the analyzed buildings

Na rysunku 3 zestawiono dla rozważanych wariantów roczne zapotrzebowanie gazu ziemnego wysokometanowego oraz zapotrzebowanie na energię elektryczną końcową. Do

wyznaczenia kosztów zużytej energii w budynku przyjęto odpowiednie ceny za paliwo oraz stawki opłat, sieciowej i abonamentowej, na podstawie obowiązujących taryf zarówno dla paliwa gazowego, jak i dla energii elektrycznej. Na rysunku 4 podano oszacowane koszty energii elektrycznej oraz zużywanego gazu na cele przygotowania posiłków, przygotowania ciepłej wody użytkowej oraz ogrzewania.



Rys. 3. Zestawienie rocznych potrzeb paliwa oraz energii elektrycznej
 Fig. 3. Annual needs of fuel and electrical energy



Rys. 4. Zestawienie rocznych kosztów paliwa gazowego oraz energii elektrycznej
 Fig. 4. Annual costs of gas and electrical energy

Podsumowanie

Obliczeniowy całkowity roczny koszt energii (ciepłej i elektrycznej) dostarczonej do analizowanego budynku mieszkalnego jednorodzinnego mieści się w granicach od około 4514 do 2866 zł w zależności od rozważanej izolacyjności cieplnej budynku oraz przyjętych rozwiązań systemów technicznych. Gdyby budynek spełniał graniczne wymagania ochrony cieplnej określone w rozporządzeniu [5], wówczas obliczeniowe zapotrzebowanie na energię na cele ogrzewania wzrosłoby do 64,1 W/m². Przyjmując kocioł gazowy konwencjonalny o sprawności 90% jako źródło ciepła w instalacji centralnego ogrzewania tego budynku (budynek standardowy), koszt paliwa zużywanego

tylko na ten cel kształtowałby się na poziomie około 3178 zł/rok. Zużycie gazu ziemnego wysokometanowego o wartości opałowej 36 000 kJ/m³ jest w tym przypadku większe o ponad 22% w stosunku do wariantu B1-W1, a w porównaniu z wariantem B2-W1 większe ponad 2,44 razy. Obniżenie potrzeb energetycznych budynku poprzez podwyższenie wymagań izolacyjności cieplnej jego obudowy, wprowadzenie wysoko sprawnych nowoczesnych urządzeń grzewczych oraz energooszczędnych urządzeń elektrycznych przekłada się na wymierne korzyści ekologiczne i ekonomiczne.

Literatura

- [1] Ballarini I. i Corrado V.: *Application of energy rating methods to the existing building stock. Analysis of some residential buildings in Turin*. Energy and Buildings, 2009, **41**(7), 790-800.
- [2] Chan H.Y., Riffat S.B. i Zhu J.: *Review of passive solar heating and cooling technologies*. Renewable and Sustain. Energy Rev., 2010, **14**(2), 781-789.
- [3] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2002/91/UE z dnia 16 grudnia 2002 r. w sprawie charakterystyki energetycznej budynków.
- [4] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/31/UE z dnia 19 maja 2010 r. w sprawie charakterystyki energetycznej budynków.
- [5] Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 6 listopada 2008 roku w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie (zmiana). DzU Nr 201, poz. 1238.
- [6] Audenaert A., De Cleyn S.H. i Vankerckhove B.: *Economic analysis of passive houses and low-energy houses compared with standard houses*. Energy Policy, 2008, **36**(1), 47-55.
- [7] Piotrowski R. i Wnuk R.: *Katalog projektów domów pasywnych i energooszczędnych*. Przewodnik Budowlany, Warszawa 2006.
- [8] Wnuk R.: *Instalacje w domu pasywnym i energooszczędnym*. Przewodnik Budowlany, Warszawa 2007.
- [9] Mahdavi A. i Doppelbauer E.: *A performance comparison of passive and low-energy buildings*. Energy and Buildings, 2010, **42**(8), 1314-1319.
- [10] Wojdyga K.: *An investigation into the heat consumption in a low-energy building*. Renewable Energy, 2009, **34**(12), 2935-2939.

COMPARATIVE ANALYSIS OF ENERGY DEMAND FOR SINGLE-FAMILY BUILDINGS WITH DIFFERENT STANDARD OF REALIZATION

Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: The limitation of energy consumption and the renewable energy utilization in residential sector is a preference activity in the member countries of the European Union. These activities let on the effective and balanced utilization of the fossil fuels potential and on the diminution of gaseous and dust emission, which are associated with the process of the fuel combustion. Constantly growing prices of energy carriers force also the necessity of improvement of the building energy-characteristics, particularly in the new buildings. An aim of this work is the comparison of energy needs of the one-family building (with determined cubature and heating area), which (a) fulfils current requirements of the thermal protection, (b) is a low-energy building, (c) fulfils standards of the passive building. Energy consumption of the building depends not only on the thermal insulation of building partitions, but also on the efficiency of building technical systems. That is why in calculations, there are introduced several variants of heating systems, also this supported by renewable energy sources. To calculations of the primary power requirement indicator and final power requirements of buildings the software (PHPP) to the designing of passive buildings, was used. For considered cases total costs of the delivered energy to the building, particularly the heating, hot water preparation and the electrical energy costs, were estimated.

Keywords: low-energy building, passive building, building energy-characteristics

Jakub SKUT¹, Maciej ROLEWICZ¹, Krystyna HOFFMANN¹ i Józef HOFFMANN¹

BADANIA DYNAMIKI ZAWARTOŚCI WOLNYCH KWASÓW MINERALNYCH W CZASIE CYKLU PRODUKCYJNEGO NAWOZÓW TYPU PAPR

EXAMINATION OF DYNAMICS OF FREE MINERAL ACIDS CONTENT DURING MANUFACTURING PROCESS OF PAPR-TYPE FERTLIZERS

Abstrakt: Fosforyty częściowo rozłożone (*partially acidulated phosphate rock* - PAPR) stanowią odrębną grupę nawozów fosforowych. Nawozy typu PAPR powstają w wyniku reakcji fosforytów z niestechiometryczną, względem reakcji rozkładu fluoroapatytu zawartego w fosforycie, ilością kwasu mineralnego. Obecnie w obliczu zagrożenia stabilności cen surowców fosforowych oraz ograniczonych zasobów wydobywalnych fosforytów o dużej zawartości P_2O_5 ich znaczenie przemysłowe znacznie wzrosło. Produkty nawozowe typu PAPR zawierają formy fosforu w postaci przyswajalnej dla roślin oraz trudno rozpuszczalne, stanowiące bufor związków fosforu uwalnianych w wyniku procesów metabolicznych mikroflory gleby. Niewątpliwą zaletą tego rodzaju nawozów jest fakt, że do ich produkcji można wykorzystać fosforyty o małej zawartości P_2O_5 , co jest niemożliwe w przypadku produkcji konwencjonalnych nawozów superfosfatowych. Celem badań była analiza dynamiki zawartości wolnych kwasów w otrzymanych preparatach typu PAPR względem ich zastosowania w produktach handlowych dostępnych na polskim rynku. Parametrami produkcyjnymi, które ulegały modyfikacji, były: rodzaj stosowanego kwasu i jego stężenie, stopień normy stechiometrycznej PAPR (η_{PAPR}), uziarnienie fosforytu użytego do produkcji. Badania polegały na oznaczeniu ilości wolnych kwasów w produkcie zarówno bezpośrednio po zakończeniu procesu produkcji, jak i podczas dojrzewania nawozu odpowiednio po czasie 2, 4, 7, 10 i 14 dni. Wolne kwasy poddano ekstrakcji z zastosowaniem zmodyfikowanej metody „acetonowej”. Oznaczenie wykonano za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem NaOH.

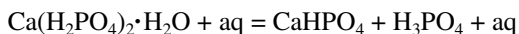
Słowa kluczowe: fosforyty częściowo rozłożone (PAPR), wolne kwasy, nawozy fosforowe, fosforany przyswajalne

W związku ze znaczącą (sięgającą nawet 1000%) podwyżką cen surowców do produkcji nawozów fosforowych pomiędzy II połową 2007 a początkiem 2009 roku wzrosła rola nawozów zawierających częściowo rozłożone fosforyty [1]. Jest to uzasadnione choćby ze względu na fakt, że roczne zużycie nawozów fosforowych oscyluje w granicach 35 mln ton P_2O_5 oraz zmniejszającą się ilością złóż wydobywanych fosforytów o odpowiedniej zawartości P_2O_5 . Największe złoża fosforytów znajdują się w Maroku i Chinach, które są też ich największym producentem. Polska nie odgrywa żadnej roli w wydobywaniu, ale jest znaczącym producentem nawozów. Polska produkcja stanowi 1,5% produkcji światowej, ponadto Polska należy do 10 krajów UE, w których ogólne zużycie nawozów mineralnych (100÷150 kg/ha UR) jest największe [2]. Większość polskich producentów nawozów fosforowych deklaruje wykorzystywanie częściowo rozłożonych fosforytów do produkcji nawozów. Nawozy typu PAPR (*partially acidulated phosphate rock*) są interesujące z punktu widzenia ich zastosowania w przemyśle, ponieważ do ich produkcji można zastosować fosforyty o zawartości P_2O_5 nawet poniżej 20% mas., podczas gdy do produkcji superfosfatów zalecane są zawartości ok. 30% mas. [3]. Aspekt ekonomiczny jest bardzo silnym atutem nawozów typu PAPR.

¹ Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 29 94, fax 71 328 29 40, email: jozef.hoffmann@pwr.wroc.pl

Nawozy typu PAPR są to nawozy powstałe w wyniku reakcji fluoroapatytu zawartego w fosforycie z niestechiometryczną ilością kwasu mineralnego (najczęściej H_2SO_4 lub H_3PO_4) [3]. Produkty otrzymane w ten sposób zawierają formy fosforu w postaci przyswajalnej dla roślin oraz trudno rozpuszczalne, stanowiące bufor związków fosforu uwalnianych w wyniku procesów metabolicznych mikroflory gleby [4]. W nawozach typu PAPR zawartość form fosforu rozpuszczalnych w wodzie powinna wynosić co najmniej 40% deklarowanej zawartości P_2O_5 , zaś dla superfosfatów ten wskaźnik powinien wynosić co najmniej 93% [5]. Fosforyty częściowo rozłożone zawierają w zależności od stopnia normy stechiometrycznej PAPR różne zawartości łatwo przyswajalnych fosforanów. Korzystnym aspektem wytwarzania nawozów fosforowych typu PAPR jest niskie zużycie kwasów podczas procesu produkcji oraz redukcja kosztów surowców ze względu na możliwość wykorzystania złóż o małej zawartości P_2O_5 .

Przez pojęcie wolne kwasy rozumiany jest tu kwas fosforowy, który powstaje w wyniku następującej reakcji:



Wolny kwas fosforowy jest niezbędny w trakcie procesu dojrzewania, czyli wzbogacania produktu w łatwo przyswajalne formy fosforu po zakończeniu reakcji w reaktorze. Dojrzewanie jest procesem trwającym kilka tygodni, jednak jest najbardziej dynamicznym w ciągu pierwszych kilkunastu godzin od zakończenia reakcji. Ważnym elementem procesu produkcyjnego wpływającego na zawartość wolnych kwasów w produkcie nawozowym jest odpowiedni dobór stopnia normy stechiometrycznej PAPR [3].

Materiały i metody

Celem badań była analiza dynamiki zawartości wolnych kwasów w otrzymanych preparatach typu PAPR względem ich zastosowania w produktach handlowych dostępnych na polskim rynku. Parametrami produkcyjnymi, które ulegały modyfikacji, były:

- rodzaj stosowanego kwasu i jego stężenie (kwas siarkowy o stęż. 65 i 75% mas. oraz kwas fosforowy o stęż. 62 i 69% mas. lub w przeliczeniu na % mas. P_2O_5 odpowiednio 45 i 50%);
- stopień normy stechiometrycznej PAPR ($\eta_{\text{PAPR}} = 0,3; 0,5; 0,7; 1$);
- uziarnienie fosforytu użytego do produkcji (frakcje: 125÷160 oraz 250÷500 μm).

Do badań zastosowano fosforyt „Tunezja” o zawartości P_2O_5 równej 28,5% mas. Badania polegały na oznaczeniu ilości wolnych kwasów w produkcie zarówno bezpośrednio po zakończeniu procesu produkcji, jak i podczas dojrzewania nawozu odpowiednio po czasie 2, 4, 7, 10 i 14 dni. Produkcję preparatów przeprowadzano w reaktorze periodycznym Atlas Syrris wyposażonym w reakcyjne naczynie teflonowe z płaszczem z aluminium, posiadającym możliwość automatycznego sterowania takimi parametrami procesu, jak temperatura, intensywność mieszania i czas reakcji, w którym mieszano 80 g fosforytu z odpowiednią, dla przyjętego stopnia normy stechiometrycznej PAPR, ilością kwasu podgrzanego uprzednio do temp. 85°C. Po 5 min praca reaktora była zatrzymywana, a otrzymany produkt poddany analizie chemicznej. Oznaczenie składu przeprowadzano zmodyfikowaną metodą „acetonową” [6]. Próbkę produktu o masie ok. 1 g była wytrząsana przez 1 h w 25 cm^3 mieszaniny rozpuszczalników organicznych, w której skład wchodziły aceton oraz 1,4-dioksan zmieszane w stosunku objętościowym

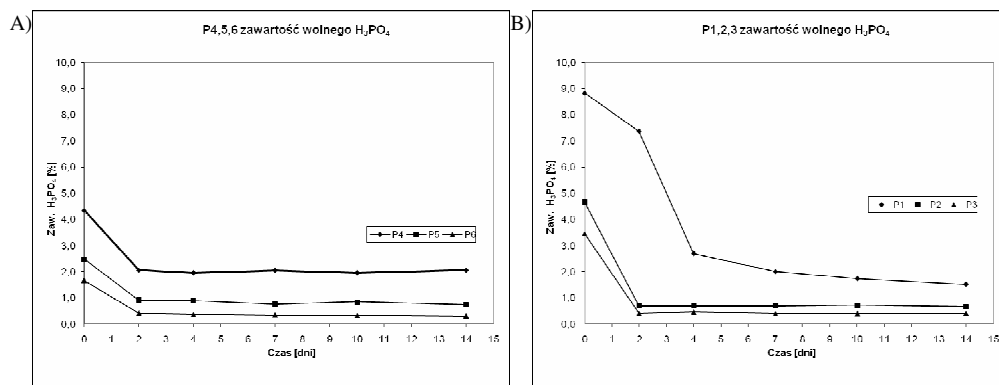
wynoszącym 1:1. Następnie próbka została przesączona i przemyta na sączku acetonem. Przesącz miareczkowano 0,1 N roztworem mianowanym NaOH. Miareczkowanie odbywało się dwustopniowo, pierwszy etap wobec czerwieni metylowej w celu oznaczenia kwasu siarkowego i pierwszego stopnia dysocjacji kwasu fosforowego. Drugi etap miareczkowania odbywał się względem fenoloftaleiny, w tym etapie wykrywano jony hydroniowe pochodzące z drugiego i trzeciego stopnia dysocjacji kwasu fosforowego. Jako punkt odniesienia dla obiektów badawczych zostały przyjęte próbki wyprodukowane z zastosowaniem stopnia normy stechiometrycznej PAPR równej 1.

Otrzymane preparaty oceniono pod kątem przydatności w produkcji już istniejących nawozów. Jako produkty handlowe wykorzystano produkty jednego z polskich producentów. Analizowane preparaty charakteryzowały się następującymi zawartościami poszczególnych form fosforanów deklarowanymi przez producenta:

- produkt handlowy 1 (PH1) - 13% mas. P_2O_5 rozpuszczalne w kwasach mineralnych, 8% mas. P_2O_5 rozpuszczalne w wodzie;
- PH2 - 10% mas. P_2O_5 rozpuszczalne w kwasach mineralnych, 8% mas. P_2O_5 rozpuszczalne w wodzie;
- PH3 i PH4 - 10% mas. P_2O_5 rozpuszczalne w kwasach mineralnych, 2,5% mas. P_2O_5 rozpuszczalne w wodzie.

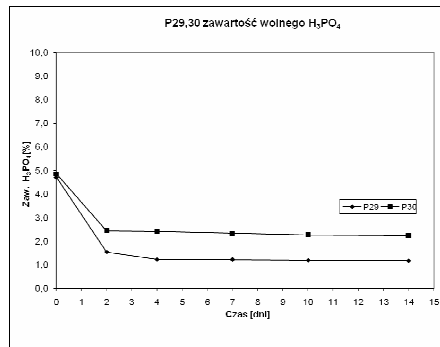
Wyniki

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono zmianę zawartości wolnego kwasu fosforowego (% mas.) w procesie dojrzewania preparatów nawozowych typu PAPR otrzymanych w reakcji z H_2SO_4 dla uziarnienia $125\div 160\ \mu m$.



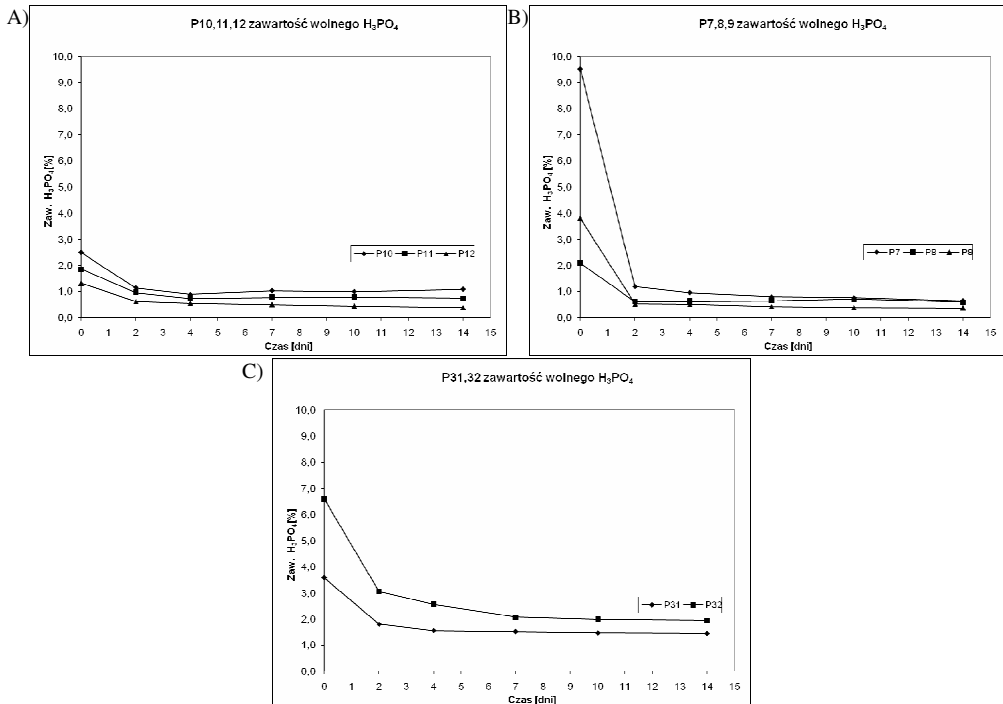
Rys. 1. Zawartość wolnego H_3PO_4 w procesie dojrzewania preparatów nawozowych typu PAPR ($125\div 160\ \mu m$): A) P1($\eta_{PAPR} = 0,7$), P2($\eta_{PAPR} = 0,5$), P3($\eta_{PAPR} = 0,3$); st. $H_2SO_4 = 75\%$; B) P4($\eta_{PAPR} = 0,7$), P5($\eta_{PAPR} = 0,5$), P6($\eta_{PAPR} = 0,3$); st. $H_2SO_4 = 65\%$

Fig. 1. The content of free H_3PO_4 during the curing process of PAPR-type fertilizer products ($125\div 160\ \mu m$): A) P1($\eta_{PAPR} = 0.7$), P2($\eta_{PAPR} = 0.5$), P3($\eta_{PAPR} = 0.3$); conc. $H_2SO_4 = 75\%$; B) P4($\eta_{PAPR} = 0.7$), P5($\eta_{PAPR} = 0.5$), P6($\eta_{PAPR} = 0.3$); conc. $H_2SO_4 = 65\%$



Rys. 2. Zawartość wolnego H₃PO₄ w procesie dojrzewania preparatów nawozowych typu PAPR (125÷160 μm): P29(η_{PAPR} = 1); st. H₂SO₄ = 75%; P30(η_{PAPR} = 1); st. H₂SO₄ = 65%

Fig. 2. The content of free H₃PO₄ during the curing process of PAPR- type fertilizer products (125÷160 μm): P29(η_{PAPR} = 1); conc. H₂SO₄ = 75%; P30(η_{PAPR} = 1); conc. H₂SO₄ = 65%

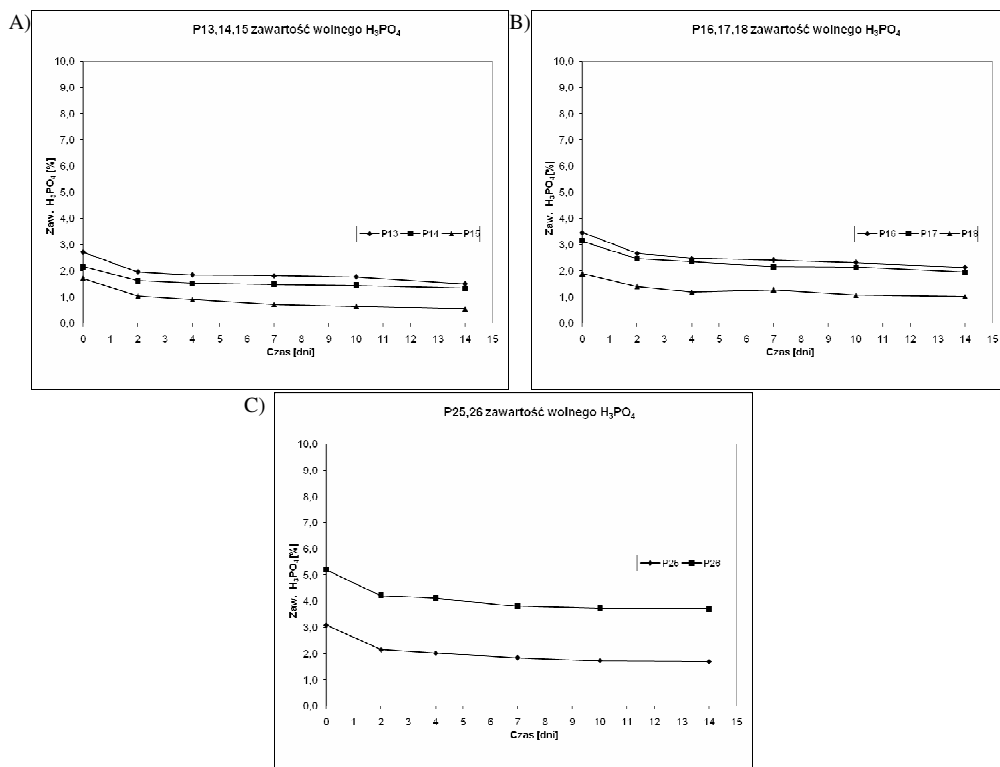


Rys. 3. Zawartość wolnego H₃PO₄ w procesie dojrzewania preparatów nawozowych typu PAPR (250÷500 μm): A) P7(η_{PAPR} = 0,7), P8(η_{PAPR} = 0,5), P9(η_{PAPR} = 0,3); st. H₂SO₄ = 75%; B) P10(η_{PAPR} = 0,7), P11(η_{PAPR} = 0,5), P12(η_{PAPR} = 0,3); st. H₂SO₄ = 65%; C) P31(η_{PAPR} = 1); st. H₂SO₄ = 75%, P32(η_{PAPR} = 1); st. H₂SO₄ = 65%

Fig. 3. The content of free H₃PO₄ during the curing process of PAPR-type fertilizer products (250÷500 μm): A) P7(η_{PAPR} = 0,7), P8(η_{PAPR} = 0,5), P9(η_{PAPR} = 0,3); conc. H₂SO₄ = 75%; B) P10(η_{PAPR} = 0,7), P11(η_{PAPR} = 0,5), P12(η_{PAPR} = 0,3); conc. H₂SO₄ = 65%; C) P31(η_{PAPR} = 1); conc. H₂SO₄ = 75%, P32(η_{PAPR} = 1); conc. H₂SO₄ = 65%

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono zmianę zawartości wolnego kwasu fosforowego [% mas.] w procesie dojrzewania preparatów nawozowych typu PAPR otrzymanych w reakcji z H_2SO_4 dla uziarnienia $250\div 500 \mu m$.

Na rysunku 4 zaprezentowano zmianę zawartości wolnego kwasu fosforowego [% mas.] w procesie dojrzewania preparatów nawozowych typu PAPR otrzymanych w reakcji z H_3PO_4 dla uziarnienia $125\div 160 \mu m$.



Rys. 4. Zawartość wolnego H_3PO_4 w procesie dojrzewania preparatów nawozowych typu PAPR ($125\div 160 \mu m$): A) P13($\eta_{PAPR} = 0,7$), P14($\eta_{PAPR} = 0,5$), P15($\eta_{PAPR} = 0,3$); st. $H_3PO_4 = 69\%$; B) P16($\eta_{PAPR} = 0,7$), P17($\eta_{PAPR} = 0,5$), P18($\eta_{PAPR} = 0,3$); st. $H_3PO_4 = 65\%$; C) P25($\eta_{PAPR} = 1$); st. $H_3PO_4 = 69\%$; P26($\eta_{PAPR} = 1$); st. $H_3PO_4 = 62\%$

Fig. 4. The content of free H_3PO_4 during the curing process of PAPR- type fertilizer products ($125\div 160 \mu m$): A) P13($\eta_{PAPR} = 0,7$), P14($\eta_{PAPR} = 0,5$), P15($\eta_{PAPR} = 0,3$); conc. $H_3PO_4 = 69\%$; B) P16($\eta_{PAPR} = 0,7$), P17($\eta_{PAPR} = 0,5$), P18($\eta_{PAPR} = 0,3$); conc. $H_3PO_4 = 65\%$; C) P25($\eta_{PAPR} = 1$); conc. $H_3PO_4 = 69\%$; P26($\eta_{PAPR} = 1$); conc. $H_3PO_4 = 62\%$

Nawozowe preparaty handlowe charakteryzowały się następującą zawartością wolnego kwasu fosforowego: PH1 = 0,18% mas.; PH2 = 0,16% mas.; PH3 = 0,22% mas.; PH4 = 0,17% mas. Dla produktów otrzymanych w reakcji z H_2SO_4 zaobserwowano, że dla wyższego stężenia kwasu użytego do produkcji początkowa zawartość wolnego H_3PO_4 jest znacznie wyższa niż dla niższego stężenia kwasu w procesie produkcji. Z upływem czasu ilość wolnego H_3PO_4 stabilizuje się na podobnym poziomie niezależnie od stężenia kwasu

w procesie produkcji. Prawidłowość ta nie zachodzi dla $\eta_{\text{PAPR}} = 1$ oraz dla produktów powstałych przy użyciu H_3PO_4 w procesie produkcji. Zawartość wolnych kwasów w przebadanych produktach handlowych jest znacznie niższa niż w otrzymanych preparatach.

Zaobserwowano również znikome ilości wolnego kwasu siarkowego znajdujące się w produktach otrzymanych za pomocą H_2SO_4 , co można wytłumaczyć prawdopodobnie niecałkowitym przereagowaniem substratów w procesie produkcji.

Wnioski

Z przeprowadzonych testów wynika, że proces dojrzewania w przypadku produkcji z użyciem H_2SO_4 efektywniej zachodzi przy zastosowaniu większego stężenia kwasu. Przy zastosowaniu niskiego stopnia normy stechiometrycznej PAPR tworzą się lokalne ogniska zakwaszenia, przez co produkt jest niejednorodny, możliwym rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie odpowiednio wydajnego mieszania podczas produkcji. W otrzymanych preparatach zawartość wolnego kwasu fosforowego jest większa niż w badanych produktach handlowych, co może skutkować pogorszeniem właściwościami fizycznymi decydujących o przydatności do siewu. Przyszłe badania dotyczące tego zagadnienia powinny uwzględniać korelację pomiędzy wynikami zawartości poszczególnych form fosforanów i zawartością wolnych kwasów w otrzymanych preparatach nawozowych typu PAPR.

Literatura

- [1] The World Bank, Data, Data Catalog: GEM Commodities. <http://data.worldbank.org/data-catalog/commodity-price-data> (accessed June 15, 2010).
- [2] Zalewski A. i Zalewski A.: Rynek nawozów mineralnych w Polsce. Kancelaria Senatu, Warszawa 2010.
- [3] Schroeder J.: Technologia związków fosforowych. Wyd. Nauk. PWN, Wrocław 1955.
- [4] Vassileva M., Serrano M., Bravo V., Jurado E., Nikolaeva I., Martos V. i Vassilev N.: *Multifunctional properties of phosphate-solubilizing microorganisms grown on agro-industrial wastes in fermentation and soil conditions*. Appl. Microbiol. Biotechnol., 2010, **85**, 1287-1299.
- [5] Rozporządzenie (WE) No 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 X 2003 r. w sprawie nawozów. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej 21 XI 2003 r., L 304.
- [6] Shuey P. McG.: *Free acid in acid phosphate - its determination and value*. J. Ind. Eng. Chem., 1925, **17**(3), 269-270.

EXAMINATION OF DYNAMICS OF FREE MINERAL ACIDS CONTENT DURING MANUFACTURING PROCESS OF PAPR-TYPE FERTILIZERS

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

Abstract: Partially acidulated phosphate rock (PAPR) constitute the separate group of phosphate fertilizers. Fertilizers of the PAPR type are produced as a result of the reaction of phosphate rocks with non-stoichiometric, in account of the reaction of the decomposition of fluorapatite contained in phosphate rock, amount of mineral acids. Nowadays the PAPR type fertilizers are of growing industrial importance in the face of risk of the phosphate raw materials price stability and their limited accessible deposits of the high P_2O_5 contents. PAPR products contain available for plants as well as insoluble forms of phosphorus which constitute the buffer of phosphorus compounds released as a result of metabolic processes carried out by the soil microflora. The advantage of that kind of fertilizers is the fact that it is possible to use low-grade phosphate rocks containing low P_2O_5 contents for their production, what is not possible in case of the conventional superphosphatic fertilizers manufacturing. The aim of the investigations was the examination of dynamics of free mineral acids content in preparations of the PAPR type

produced under laboratory scale, in respect of their application in commercial products available on the Polish market. The variable production parameters being under investigations were: the type of mineral acid and its concentration, the degree of the PAPR stoichiometric norm (η_{PAPR}), fineness of the phosphate rock applied for the production. Examinations were consisted in determination of the amount of free mineral acids in the product both directly after the acidulation process and during curing of fertilizer after time 2, 4, 7, 10 and 14 days, respectively. Free mineral acids were extracted using modified "acetone" method. The determination was carried out by titration with 0.1N NaOH solution as the titrant.

Keywords: partially acidulated phosphate rocks (PAPR), mineral acids, phosphate fertilizers, available P

Marcin SKWARKA¹, Natalia PERLICEUSZ¹, Monika KOWALSKA-GÓRALSKA¹
Magdalena SENZE¹ i Tomasz SKWARKA²

WPŁYW LOKALIZACJI MAŁYCH ZBIORNIKÓW WODNYCH NA STOPIEŃ KUMULACJI METALI CIĘŻKICH W OSADACH DENNYCH

LOCALISATION EFFECT OF SMALL WATER RESERVOIRS ON HEAVY METAL CUMULATION DEGREE IN BOTTOM SEDIMENTS

Abstrakt: Zanieczyszczenia docierające zarówno do cieków płynących, jak i zbiorników wodnych, w postaci metali ciężkich i toksycznych związków organicznych o małej rozpuszczalności i niskim stopniu degradacji, w końcowym etapie migracji w środowisku zatrzymywane są w osadach dennych. Zawartość w nich pierwiastków toksycznych stanowi istotny wskaźnik sytuacji ekologicznej środowiska wodnego oraz jest przejawem stopnia antropopresji na otoczenie przyrodnicze miasta. Zanotowano wysoką koncentrację cynku, miedzi i ołowiu zarówno w wodach, jak i depozycie dennym badanych zbiorników. Największe zagrożenie pierwiastkami toksycznymi wykazywały zbiorniki zlokalizowane w przemysłowej części miasta (rejon Wrocław Fabryczna). Zawartość metali w wodzie uszeregowano następująco: Zn>Cu>Pb>Ni>Cd, podczas gdy w osadach dennych - Zn>Pb>Cu>Ni>Cd.

Słowa kluczowe: woda, osady denne, parki miejskie, metale ciężkie, Wrocław

Wody powierzchniowe, niezależnie od sposobu użytkowania, poddawane są działaniu zanieczyszczeń. Wpływa to niekorzystnie na ich jakość [1, 2]. Zdolność wody do rozpuszczania wielu substancji wpływa na kumulowanie w niej licznych związków. Cecha ta jest w pewnym stopniu eliminowana poprzez zdolność do naturalnego samooczyszczenia wody ze zgromadzonych zanieczyszczeń. Dotyczy to jednak wód płynących, a tempo tego procesu jest powolne. Zbiorniki bezodpływowe pozbawione są tej formy naturalnej detoksykacji [3].

Przyrodniczym filtrem dla wód jest głównie gleba, która umożliwia sorpcję i selekcję sorbowanego materiału. W przypadku powierzchniowych zbiorników wodnych funkcję retencyjną w stosunku do substancji zawartych w wodzie pełnią osady denne. Stanowią one magazyn deponowanych związków chemicznych. Szczególnie narażone na zanieczyszczenie m.in. pierwiastkami śladowymi są małe zbiorniki wodne, tj. sadzawki, oczka czy stawy, często pozbawione stałego zasilania i o stagnującym charakterze toni wodnej. Tego typu rezerwuary spotykamy w ogrodach i zieleńcach miejskich jako elementy małej architektury parkowej.

Zbiorniki wodne w parkach są składnicą różnorodnych zanieczyszczeń, gdyż ich przebudowa, oczyszczanie i rewitalizacja odbywają się rzadko. Raz utworzone potrafią być niezmiennione przez wiele lat. Stają się tym samym ważnym źródłem akumulacji np. metali ciężkich. Wrocławskie parki miejskie i ich zbiorniki wodne mają co najmniej

¹Zakład Hydrobiologii i Akwakultury, Instytut Biologii, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul. J. Chełmońskiego 38C, 51-630 Wrocław, tel. 71 320 58 73, fax 71 320 58 76, email: monika.kowalska-goralska@up.wroc.pl

²Katedra Higieny Środowiska i Dobrostanu Zwierząt, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul. J. Chełmońskiego 38C, 51-630 Wrocław, tel./fax 71 320 58 66, email: tomasz.skwaraka@gmail.com

kilkudziesięcioletnią historię. Paradoksalnie więc miejsce wypoczynku, symbol zdrowego trybu życia w mieście może być obszarem szczególnie zanieczyszczonym.

Celem pracy była ocena stopnia zanieczyszczenia metalami ciężkimi zbiorników wodnych zlokalizowanych w wybranych parkach Wrocławia z uwzględnieniem wpływu lokalizacji zieleńców miejskich.

Materiały i metody

Pobrano i przebadano wodę oraz osady dennie ze zbiorników wodnych zlokalizowanych w wybranych parkach miejskich na terenie Wrocławia: Park Szczytnicki, Park Tołpy (rejon Wrocław Śródmieście; centrum miasta o dużym natężeniu transportu); Park Kopernika (rejon Wrocław Stare Miasto; jak poprzednio), Park Brochowski, Park Południowy, Park Wschodni (rejon Wrocław Krzyki; dzielnica usługowo-mieszkalna), Park Grabiszyński, Park Leśnicki, Park Strachowicki, Park Złotnicki (rejon Wrocław Fabryczna; dzielnica przemysłowa).

Próbki były pobierane sezonowo: wiosną (kwiecień 2009 r.), latem (lipiec 2009 r.), jesienią (listopad 2009 r.) oraz zimą (luty 2010 r.).

Każdorazowo pobrano wodę 3-krotnie, a próbki uśredniono. *In situ* określono przewodność elektrolityczną (konduktywność) i odczyn. W laboratorium zakładowym przeprowadzono analizę chemiczną (twardość ogólna, oznaczenie koncentracji chlorków, Ca, Mg). Dodatkowo 250 cm³ każdej próbki wody przesączano filtrem membranowym grubym, poddawano zagęszczeniu i zmineralizowano z dodatkiem 10 cm³ HNO₃ cz.d.a. (SIGMA). W mineralizatach oznaczono metodą spektrofotometrii absorpcji atomowej (AAS) koncentracje pierwiastków śladowych - Cu, Cd, Ni, Pb oraz Zn na aparacie SpectrAA 220FS (VARIAN).

Osady pobierane były w tych samych miejscach co próbki wody z użyciem czerpacza Ekmana. Materiał wysuszono w temperaturze pokojowej. Próbki oczyszczono z materii organicznej, przesiano przez sito, a następnie roz tarto w moździerz porcelanowym w celu homogenizacji. Odważki osadów w ilości 2 g każda poddano mineralizacji w piecu mikrofalowym MARS-5 w obecności 5 cm³ HNO₃ cz.d.a. (SIGMA). Koncentracje pierwiastków śladowych - Cu, Cd, Ni, Pb oraz Zn określono metodą AAS w aparacie SpectrAA220FS (VARIAN).

Wyniki opracowano statystycznie z użyciem programu STATISTICA 9.0 oraz Statgraphic 5.0.

Wyniki i dyskusja

Koncentracje metali ciężkich (Cu, Ni, Cd, Pb, Zn) w wodach i osadach dennych zbiorników wodnych w parkach miejskich Wrocławia przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Zestawiono je z wartościami normatywnymi wg obowiązującego Rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych [4] oraz uchylonego (dla celów porównawczych) Rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych [5], a także wobec klasyfikacji osadów dennych wg Bojakowskiej i Sokołowskiej [6].

Tabela 1
Zawartość metali ciężkich (Cu, Ni, Cd, Pb, Zn) w wodach zbiorników z parków wrocławskich [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]Table 1
Content of heavy metals (Cu, Ni, Cd, Pb, Zn) in water from water reservoirs of the urban parks in Wrocław [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]

Metal	Sezon	P. S. Tołpy	P. Szczytnicki	P. M. Kopernika	P. Wschodni	P. Brochowski	P. Południowy
Cu	Wiosna	0,0087	0,0134	0,0116	0,0049	0,0089 ^a	0,0082
	Lato	0,0039	0,0044	0,0042	0,0043	0,0040	0,0035
	Jesień	0,0069	0,0092	0,0079	0,0081	0,0048	0,0093
	Zima	0,0052	b.d	0,0087	0,0081	0,0041	0,0048
Ni	Wiosna	0,0039	0,0068	0,0115	0,0035	0,0053	0,0051
	Lato	0,0000	0,0000	0,0015	0,0034	0,0000	0,0003
	Jesień	0,0072	0,0094	0,0118	0,0110	0,0038	0,0106 ^a
	Zima	0,0050	b.d	0,0125	0,0086	0,0060	0,0052
Cd	Wiosna	0,0004	0,0011	0,0012	0,0007	0,0030 ^a	0,0006
	Lato	0,0008	0,0011	0,0009	0,0000	0,0009	0,0011
	Jesień	0,0014	0,0011	0,0014	0,0024	0,0013	0,0016
	Zima	0,0020	b.d	0,0024	0,0019	0,0020	0,0018
Pb	Wiosna	0,0013	0,0034	0,0049	0,0000	0,0259 ^{ab}	0,0028
	Lato	0,0011	0,0041	0,0000	0,0000	0,0022	0,0031
	Jesień	0,0000	0,0067	0,0000	0,0181 ^a	0,0000	0,0155 ^a
	Zima	0,0035 ^a	b.d	0,0067	0,0036	0,0066	0,0031
Zn	Wiosna	0,0269	0,0201	0,0241	0,0155	0,0311	0,0142
	Lato	0,0147	0,0139	0,0104	0,0170	0,0124	0,0140
	Jesień	0,0114	0,0301	0,0142	0,0079	0,0092	0,0432
	Zima	0,0260	b.d	0,0338	0,0218	0,0197	0,0549

Metal	Sezon	P. Grabiszyński	P. Strachowicki	P. Leśnicki	P. Złotnicki
Cu	Wiosna	0,0113	0,0080	0,0053	0,0080
	Lato	0,0046	0,0041	0,0055	0,0064
	Jesień	0,0314 ^{ab}	0,0061	0,0077	0,0085
	Zima	0,0104	0,0047	0,0085	0,0064
Ni	Wiosna	0,0082	0,0030	0,0073	0,0065
	Lato	0,0000	0,0000	0,0001	0,0022
	Jesień	0,0198 ^{ab}	0,0067	0,0116	0,0082
	Zima	0,0155	0,0110 ^a	0,0163 ^a	0,0081
Cd	Wiosna	0,0013	0,0007	0,0007	0,0013
	Lato	0,0009	0,0011	0,0011	0,0010
	Jesień	0,0022	0,0018	0,0007	0,0010
	Zima	0,0023	0,0020	0,0026	0,0029
Pb	Wiosna	0,0045	0,0042	0,0000	0,0046
	Lato	0,0000	0,0012	0,0027	0,0024
	Jesień	0,0156 ^a	0,0000	0,0102 ^a	0,0108 ^a
	Zima	0,0099	0,0041	0,0058	0,0043
Zn	Wiosna	0,0196	0,0292	0,0147	0,0234
	Lato	0,0099	0,0160	0,0249	0,0188
	Jesień	0,1476 ^{ab}	0,0190	0,0360	0,0112
	Zima	0,0730	0,0257	0,0489	0,0316

a - różnice statystycznie istotne dla parku ($p \leq 0,01$); b - różnice statystycznie istotne między parkami w danym sezonie ($p \leq 0,01$); c - różnice statystycznie istotne dla stref badań ($p \leq 0,01$); b.d. - brak danych

Tabela 2
Zawartość metali ciężkich (Cu, Ni, Cd, Pb, Zn) w osadach dennych zbiorników wodnych z parków wrocławskich
[mg·kg⁻¹ s.m.]

Table 2
Content of heavy metals (Cu, Ni, Cd, Pb, Zn) in bottom sediments from a water reservoir in urban parks in
Wroclaw [mg·kg⁻¹ d.m.]

Metal	Sezon	P. S. Tołpy	P. Szczytnicki	P. Wschodni	P. Brochowski
Cu	Wiosna	2,8463	139,4830	1,0988	32,8068
	Lato	6,6018	14,8149	1,0264	15,7072
	Jesień	4,0858	10,3572	1,1292	16,4710
Ni	Wiosna	2,8233	44,0054	1,6991	13,5986
	Lato	4,8855	16,9201	3,2923	15,0194
	Jesień	3,7421	15,1719	2,6667	15,1419
Cd	Wiosna	0,0872	2,0492	0,0645	0,1988
	Lato	0,2618	0,2935	0,1907	0,3280
	Jesień	0,1879	0,2594	0,2041	0,5084
Pb	Wiosna	5,7548	101,0730	4,4775	25,5164
	Lato	33,8847	15,4238	4,8211	37,8403
	Jesień	146,5730	11,5083	1,6909	25,1237
Zn	Wiosna	28,4680	765,0300	17,9280	45,4310
	Lato	27,3531	53,2750	10,9045	25,6316
	Jesień	18,6711	51,1470	10,6097	97,9520 ^a

Metal	Sezon	P. Grabiszyński	P. Strachowicki	P. Leśnicki	P. Złotnicki
Cu	Wiosna	189,7160	11,4362	8,2543	5,1279
	Lato	55,3565	16,5785	12,6533	8,9076
	Jesień	192,5890	2,3122	3,8192	13,7059
Ni	Wiosna	48,8322	18,7479	9,0271	4,4548
	Lato	25,3223	23,9991	16,9211	11,8143
	Jesień	60,7720	4,5980	4,9010	9,5820
Cd	Wiosna	3,4507	0,0535	0,1749	0,1376
	Lato	1,2700	0,2760	0,3263	0,2800
	Jesień	3,6384	0,2782	0,2155	0,3044
Pb	Wiosna	306,3260	7,5445	16,0961	11,2649
	Lato	55,8223	9,0629	21,6508	12,7036
	Jesień	148,0280	1,8977	4,9340	36,4925
Zn	Wiosna	1313,7600	30,9470	46,2780	31,6970
	Lato	453,2100	26,9617	62,6730	43,6350
	Jesień	1131,9900	7,5767	12,5780	63,7920

a,b - różnice statystycznie istotne ($p \leq 0,01$)

Miedź

Stężenie Cu w wodzie badanych zbiorników nie przekraczało obowiązujących norm jakościowych. Maksymalna koncentracja metalu na poziomie 0,0314 mg Cu·dm⁻³ (Park Grabiszyński, jesień) była o 37% poniżej ustanowionej granicy dopuszczalnego stężenia pierwiastka w wodzie [5]. Tendencję wzrostową zawartości Cu zaobserwowano w parkach Grabiszyńskim i Brochowskim, przy czym zakres wartości mediany oscylował w granicach 0,004÷0,011 mg·dm⁻³. Średnia koncentracja Cu w analizowanych wodach wynosiła 0,0075 mg Cu·dm⁻³ i była znacząco ($p \leq 0,01$) niższa od wartości otrzymanych przez Licznara i Licznar [7]. Wody w południowo-zachodniej części Polski charakteryzują się

zawartością Cu na poziomie $0,009\div 0,011 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ [8, 9]. Koncentracje Cu uzyskane w badaniach własnych były zbliżone do tych wartości.

Naturalna zawartość Cu w osadach dennych jest niższa niż $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. [10] i w takim zakresie znajdowało się 6 na 8 osadów z przebadanych parków wrocławskich. Wyjątek stanowiły osady z Parków Szczytnickiego, Grabiszyńskiego i w mniejszym stopniu Parku Brochowskiego, posiadające szerszy zakres kumulacji metalu. Wysokie wartości nasycenia Cu uzyskane w Parku Szczytnickim ($55\div 190 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) były niższe niż w badaniach prowadzonych przez Karczewską i współprac. [11], gdzie stężenie oscylowało na poziomie $40\div 570 \text{ mg Cu}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. Może to świadczyć o stopniowej eliminacji dodatkowych źródeł tego pierwiastka w tym obszarze. Osady pobrane z Parku Grabiszyńskiego zaliczały się do III klasy czystości osadów [6]. Najwyższe wartości podyktowane są genezą parku, a także usytuowaniem w pobliżu źródeł emisji gazowych i pyłowych. Mimo zastosowania środków przeciwdziałających degradacji środowiska zakłady te uwalniają do otoczenia pierwiastki szkodliwe, m.in. Cu, która stanowi znaczny procent całkowitego emitowanego zanieczyszczenia środowiska naturalnego tym pierwiastkiem na obszarze Wrocławia i Dolnego Śląska, szacowanego na $1000\div 5000 \text{ Mg}\cdot\text{rok}^{-1}$ [12, 13].

Nikiel

Dopuszczalne stężenie Ni w wodach powierzchniowych wynosi $1000 \mu\text{g Ni}\cdot\text{dm}^{-3}$ [14], podczas gdy w uzyskanych wynikach wartości mediany kształtowały się w przedziale $4\div 12 \mu\text{g Ni}\cdot\text{dm}^{-3}$. Zaobserwowano także tendencję spadkową zawartości Ni w wodzie.

Pierwiastek ten w środowisku wodnym pochodzi głównie z wymywania podłoża skalnego oraz ze spływów [15]. Wody pochodzące z parków zlokalizowanych w obrębie Śródmieścia, a także z parków Brochowskiego i Złotnickiego kwalifikowały się do I klasy czystości wód [4]. Pozostałe parki jedynie w sezonie jesienno-zimowym miały zwiększoną koncentrację Ni, co było związane ze spadkiem odczynu wody w tych okresach.

Koncentracje Ni w osadach dennych większości zbiorników wodnych nie odbiegały od wartości granicznych tła geochemicznego dla klasy I [6]. Sezonowe zmiany koncentracji pierwiastka zauważalne były tylko w Parku Szczytnickim (ok. $44 \text{ mg Ni}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) w okresie wiosennym oraz w Parku Grabiszyńskim na wiosnę i jesień (odpowiednio $44,8$ oraz $60,7 \text{ mg Ni}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.). Najwyższe zakresy stężenia Ni odnotowano w Parku Grabiszyńskim, co było związane z działalnością w tym rejonie zakładu przemysłowego HUTMEN.

Kadm

Stężenie graniczne dla Cd jest uzależnione od twardości wody i dla poszczególnych klas ma inną wartość. Przebadane zbiorniki posiadały wodę I lub II klasy czystości względem zawartości Cd [4, 5]. W okresie zimowym wody wykazywały większy poziom koncentracji metalu niż w pozostałych sezonach, jednak znacząco ($p \leq 0,01$) poniżej dopuszczalnych wartości maksymalnych. Największe zagrożenie nadmierną koncentracją Cd wykazywały parkowe zbiorniki wodne zlokalizowane w rejonach przemysłowych Wrocław Krzyki i Wrocław Fabryczna. W zachodniej części miasta średnia zawartość metalu była bardzo niska, jednakże w zbiornikach z tej strefy zaobserwowano znaczne wahania w koncentracji tego pierwiastka. Powodem tak dużych rozbieżności uzyskanych

wyników mógł być fakt, że na ogół Cd nie utrzymuje się długo w roztworze i jest szybko wytrącany w postaci węglanów lub sorbowany przez minerały ilaste, wodorotlenki i tlenki metali [9, 16]. Najwyższa uzyskana wartość nasycenia Cd wyniosła $0,003 \text{ mg Cd}\cdot\text{dm}^{-3}$, podczas gdy maksymalna naturalna zawartość pierwiastka w wodach osiąga poziom $0,1 \text{ mg Cd}\cdot\text{dm}^{-3}$.

W osadach dennych naturalna koncentracja Cd występuje na poziomie $1 \text{ mg Cd}\cdot\text{kg}^{-1}$, podczas gdy w osadach z parków Grabiszyńskiego i Szczytnickiego zanotowano wartości od $1,27$ do $3,63 \text{ mg Cd}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. Kryteria geochemiczne pozwoliły zaklasyfikować te parki do II klasy czystości osadów [6]. Duże stężenie tego pierwiastka było powiązane z działalnością przemysłu hutniczego w strefie przemysłowej miasta. Znacząco wysoką ($p \leq 0,01$) koncentrację Cd zaobserwowano w okresie wiosennym w Parku Szczytnickim z powodu stopniowego uwalniania skumulowanych pierwiastków śladowych z pokrywy śnieżnej i lodowej na obszarze parku. W badaniach Karczewskiej [11] z 2000 roku na obszarze P. Szczytnickiego wykazano stężenie Cd w glebach tego zieleńca na poziomie $0,05$ – $4,5 \text{ mg Cd}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. Licznar i Licznar [7] w 2005 roku wykazali, że koncentracja metalu na tym samym obszarze utrzymywała się już tylko w granicy $0,2$ – $1,0 \text{ mg Cd}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. Uzyskane w badaniach własnych koncentracje Cd w osadach dennych na poziomie $0,2$ – $2,0 \text{ mg Cd}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. były porównywalne do wyników prezentowanych przez ww. autorów [7, 11]. Wysoki poziom Cd utrzymujący się w osadach dennych był wynikiem słabego wypłukiwania metalu przez wodę. Wprowadzenie nowych nasadzeń roślin niskich wokół zbiornika lub wprowadzenie bentosu o większej zdolności wiązania tego metalu poprawiłoby sytuację. Bez względu na odczyn gleby jest on bardzo łatwo pobierany przez rośliny, jednak w niektórych warunkach zaznacza się jego antagonistyczne działanie wobec wapnia [16].

Ołów

Ustanowiona graniczna wartość dla Pb została stwierdzona tylko w strefie przemysłowej i centrum miasta. Wody z pozostałych dzielnic spełniały normę klasy I [5].

Hamowanie procesu samooczyszczania się wód następuje przy stężeniu $0,1 \text{ mg Pb}\cdot\text{dm}^{-3}$, a uzyskane w badaniach własnych wartości rzędu $0,025 \text{ mg Pb}\cdot\text{dm}^{-3}$ nie stanowią zagrożenia dla tego procesu. W badaniach na jeziorze Dołgie Wielkie w latach 2000–2004 wykazano, że średnia zawartość Pb w wodzie przy powierzchni wynosiła $0,0032 \text{ mg Pb}\cdot\text{dm}^{-3}$ [17], a więc była zbliżona do otrzymanych wyników pochodzących ze zbiorników wodnych zaliczonych do klasy I. Zaobserwowano tendencję do kumulacji pierwiastka jedynie w zbiornikach zlokalizowanych na obszarach z przekroczoną normą Pb w glebie [10].

Zawartość Pb w niezanieczyszczonych osadach nie przekracza na ogół $50 \text{ mg Pb}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. [6]. Powyżej tej wartości znalazły się osady dennie ze zbiorników wodnych parków położonych w centrum Wrocławia ze średnią koncentracją pierwiastka w zakresie 101 – $146,5 \text{ mg Pb}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. oraz z Parku Grabiszyńskiego - od $55,8$ do $306,3 \text{ mg Pb}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. Pozostałe parkowe zbiorniki wodne posiadają osady kwalifikowane do I klasy czystości. Porównując do badań Licznara i Licznar [7], wykonanych w Parku Szczytnickim, wyniki koncentracji Pb w osadach dennych, uzyskane w badaniach własnych, były znacząco niższe ($p \leq 0,01$), co wskazywało na stopniowe samooczyszczanie się depozytu dennego z Pb. Proces ten może zachodzić poprzez wbudowywanie pierwiastka

w struktury roślinne i zwierzęce (sorpcja biologiczna). Nie obserwowano tego zjawiska w osadach pochodzących z Parku Grabiszyńskiego, którego zbiornik wodny jest przepływowym. Z tego powodu należy sądzić, że wymywanie wraz z przepływającą wodą nie zachodzi. Spowodowane to mogło być występowaniem wyższych stężeń Pb w samej dopływającej wodzie, co nie zostało przebadane i wymaga wyjaśnienia.

Cynk

Pierwiastek w wodzie nie stanowił zagrożenia ekotoksykologicznego, a jego najwyższa zanotowana koncentracja - $0,1476 \text{ mg Zn} \cdot \text{dm}^{-3}$ w okresie jesiennym była prawie 7-krotnie mniejsza niż wartość maksymalna graniczna, tj. $1 \text{ mg Zn} \cdot \text{dm}^{-3}$ [5], oraz ponad 10 razy mniejsza niż zakres ustanowiony przez Szulkowską-Wojaczek i współprac. [8].

Wody z przebadanych zbiorników zaliczono do I klasy stanu czystości wód [4, 5]. Jedynie w Parku Grabiszyńskim maksymalną wartość Zn określono na poziomie $0,147 \text{ mg Zn} \cdot \text{dm}^{-3}$, co przekraczało próg sprawnej regulacji oczyszczania wód [14]. Tendencję wzrostową koncentracji metalu zaobserwowano głównie w Parku Grabiszyńskim.

Naturalna zawartość Zn w osadach plasuje się na poziomie $73 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. [10]. W przebadanych parkach miejskich największe stężenia mikroelementu miały osady pochodzące ze zbiornika wodnego Parku Szczytnickiego (max - $765 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.) w okresie wiosennym oraz z Parku Grabiszyńskiego we wszystkich sezonach (od $453,2$ do $1313,7 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.). Stwierdzone w badanych osadach dennych koncentracje Zn były znacząco wyższe ($p \leq 0,01$) od uzyskanych przez innych autorów [7, 10]. Duża koncentracja Zn w Parku Grabiszyńskim była związana z działalnością galwanizacyjną zakładów przemysłowych zlokalizowanych w strefie występowania parku.

Podsumowanie

W przebadanych zbiornikach wodnych parków wrocławskich największym zagrożeniem były cynk, miedź i ołów. Dotyczyło to zarówno wód, jak i depozytu dennego.

Zawartość badanych metali (poza Pb) w wodzie i osadach można uszeregować podobnie: $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd}$, natomiast proporcjonalnie więcej ołowiu skumulowały osady.

Największe koncentracje badanych metali zanotowano w przemysłowym rejonie miasta - Wrocław Fabryczna oraz w Śródmieściu. Szczególnie wysokie zawartości pierwiastków wykazują wody i osady denne zbiornika położonego w parkach Grabiszyńskim i Szczytnickim.

Koncentracje toksycznych metali można obniżyć poprzez renaturyzację zbiorników i wydobycie z nich szkodliwych osadów dennych (metoda pracochłonna i kosztochłonna). Uzasadnione wydaje się także wprowadzanie do zieleńców miejskich nasadzeń w obrębie zbiorników wodnych i eliminowanie tym sposobem metali ze zbiorników szczególnie narażonych na ich podwyższone stężenia.

Literatura

- [1] Mikulski J.: Biologia wód śródlądowych. PWN, Warszawa 1982.
- [2] Gomółka E. i Szaynok A.: Chemia wody i powietrza. Wyd. Polit. Wrocławskiej, Wrocław 1997.
- [3] Chelmicki W.: Woda, zasoby, degradacja, ochrona. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2002.

- [4] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód. DzU 2004.32.284.
- [5] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia 2008 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych. DzU 2008.162.1008.
- [6] Bojakowska I. i Sokołowska G.: *Przeł. Geol.*, 1998, **46**(1), 45-51.
- [7] Licznar S.E. i Licznar M.: *Roczn. Glebozn.*, 2005, **56**, 234-239.
- [8] Szulkowska-Wojaczek E., Marek J., Dobicki W. i Polechoński R.: *Zesz. Nauk. AR Wrocław. Zootechn.*, 1992, **LVII**, 231-238.
- [9] Kowalska-Górska M., Dobicki W., Senze M. i Jastrzemska M.: *Materiał niepublikowany. Uniwer. Przyrodn. we Wrocławiu, Wrocław 2009.*
- [10] Lis J. i Pasieczna A.: *Atlas Geochemiczny Górnego Śląska w skali 1:200000. Państw. Inst. Geol., Warszawa 1995.*
- [11] Karczeńska A., Kabała C. i Avenarius K.: *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 2000, 471, **2**, 981-988.
- [12] Baraniecki L., Bieroński J., Kuźniewski E. i Pawlak W.: *Mapa Sozologiczna Polski w skali 1:50000 arkusz M-33-34-D Wrocław-Zachód. Wyd. WODGiK, Wrocław 2006.*
- [13] Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska we Wrocławiu. *Stan środowiska w województwie dolnośląskim w 2008 roku. Wyd. WIOŚ, Wrocław 2008.*
- [14] Dojlido J.: *Chemia wód powierzchniowych. Wyd. Ekonomia i Środowisko. Białystok 1995.*
- [15] Kozubek M. i Marek J.: *Zesz. Nauk. AR Wrocław. Zootechn.*, 2002, **XXXIV**, 108-114.
- [16] Kabata-Pendias A. i Pendias H.: *Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1999.*
- [17] Antonowicz J., Mudryk Z., Trojanowski J. i Dwulit M.: *Ecol. Chem. Eng.*, 2008, **15**(9), 873-879.

LOCALISATION EFFECT OF SMALL WATER RESERVOIRS ON HEAVY METAL CUMULATION DEGREE IN BOTTOM SEDIMENTS

¹ Department of Hydrobiology and Aquaculture, Institute of Biology
Wrocław University of Environmental and Life Sciences
² Department of Environmental Hygiene and Animal Welfare
Wrocław University of Environmental and Life Sciences

Abstract: Pollutions (heavy metals and toxic organic compounds with low solubility and low degradation degree) are retained in the bottom sediments in the final stage of migration in the water environment. The content of toxic elements in sediments is an important indicator of the ecological status of aquatic environment. It also shows the degree of antropopression on the urban nature elements. A high concentration of zinc, copper and lead noticed in water and bottom sediments of small water reservoirs in urban parks in Wrocław. The highest values of toxic elements showed the water reservoirs located in industrial district of city. The concentration of heavy metals in water are ordered as follows: Zn>Cu>Pb>Ni>Cd, while in sediments - Zn>Pb>Cu>Ni>Cd.

Keywords: water, bottom sediments, urban parks, heavy metals, Wrocław

Andrzej SKWIERAWSKI¹ i Marcin SIDORUK¹

ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W PROFILACH OSADÓW DENNYCH ANTROPOGENICZNIE PRZEKSZTAŁCONEGO ZBIORNIKA PŁOCIDUGA W OLSZTYNIE

HEAVY METAL CONTENT OF BOTTOM DEPOSIT PROFILES IN THE ANTHROPOGENICALLY TRANSFORMED PŁOCIDUGA ECOSYSTEM IN OLSZTYN

Abstrakt: Celem pracy było przeanalizowanie stopnia zanieczyszczenia wybranymi metalami ciężkimi (Zn, Pb, Cr, Cd) osadów dennych zbiornika Płociduga w Olsztynie. Obiektem badań było dawne jezioro, mające współcześnie charakter przekształconego ekosystemu mokradłowego. Zbiornik otoczony jest terenami zurbanizowanymi - zabudową mieszkaniową i przemysłową, a głównym bezpośrednim (punktowym) źródłem zanieczyszczenia są wyloty 2 kolektorów kanalizacji deszczowej. Badania przeprowadzono w 2009 roku. Rdzenie osadów pobrano z dwóch oddzielnych części zbiornika (północnej i południowej) i do celów analitycznych podzielono na warstwy o miąższości 10 cm. Badania wykazały bardzo duże stężenia ołowiu, cynku i chromu w stropowej warstwie osadu w części zbiornika zasilanej ściekami deszczowymi. W głębszych warstwach osadu oraz w materiale pochodzącym z części południowej zbiornika, stwierdzono znacznie mniejszą zawartość analizowanych składników. Akumulacja metali ciężkich w powierzchniowej warstwie osadu jest odzwierciedleniem złego stanu ekologicznego badanego obiektu oraz wzmożonej antropopresji związanej z postępującą urbanizacją terenu.

Słowa kluczowe: przekształcone jezioro, antropopresja, metale ciężkie, zlewnia miejska

Zanieczyszczenie wód i gleb substancjami o właściwościach toksycznych stanowi jeden z najtrudniejszych problemów współczesnej ochrony środowiska. Metale ciężkie są właśnie takim specyficznym rodzajem zanieczyszczenia, ponieważ nie ulegają biodegradacji, a podlegają akumulacji w różnych elementach ekosystemów lądowych i wodnych [1-3]. Osady dennie zbiorników wodnych stanowią swoistą pułapkę dla większości metali trafiających do środowiska wodnego, tworząc stabilne kompleksy przede wszystkim z materią organiczną. Przy założeniu, że zanieczyszczenia te nie są później w znacznym stopniu uruchamiane, rdzenie osadów można traktować jako zapis historii depozycji zanieczyszczeń pochodzących z atmosfery i spływających ze zlewni [4]. Z tego względu koncentracja metali w materii zdeponowanej w osadach dennych zbiorników wodnych może być wskaźnikiem poziomu oddziaływań antropogennych [1, 5].

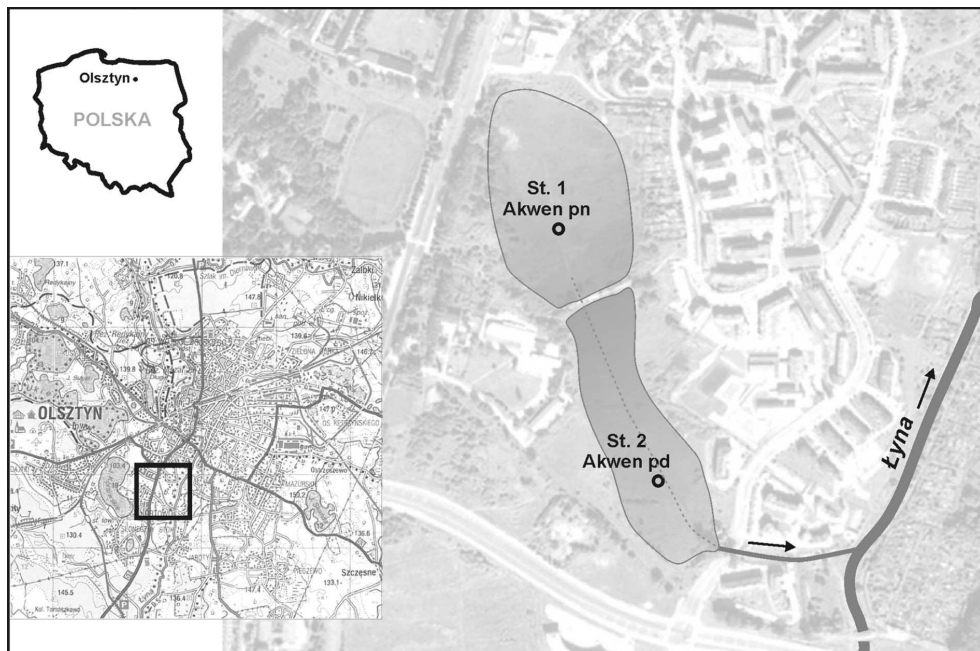
Celem pracy było przeanalizowanie stopnia zanieczyszczenia wybranymi metalami ciężkimi (Zn, Pb, Cr, Cd) osadów dennych obiektu Płociduga w Olsztynie oraz poprzez analizę rdzeni osadów stwierdzenie, w jaki sposób zanieczyszczenia te gromadziły się w różnych okresach funkcjonowania zbiornika.

Materiał i metody badań

Badaniami objęto obszar zagłębienia po osuszonym zbiorniku, w źródłach archiwalnych nazywanym jeziorem Płociduga. Obiekt położony jest w południowej części

¹ Katedra Melioracji i Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, pl. Łódzki 2, 10-719 Olsztyn, tel. 89 523 43 13, email: andrzej.skwierawski@uwm.edu.pl

Olsztyna (rys. 1). Jest to dawne jezioro, obecnie w znacznym stopniu osuszone, odwadniane rowem otwartym uchodzącym do Łyny w obrębie olsztyńskiego osiedla Mleczna. Teren zagłębienia pojeziornego ma powierzchnię ok. 13 ha. Obecnie woda utrzymuje się w jego północnej części, oddzielonej od reszty zbiornika groblą służącą jako ścieżka piesza. Cała powierzchnia zbiornika porośnięta jest roślinnością szuwarową w formie zwartego szuwaru trzcinowego *Phragmitetum australis*. Obiekt otoczony jest terenami zurbanizowanymi - zabudową mieszkaniową i przemysłową, w obrębie zlewni znajduje się także ulica Warszawska o znacznym natężeniu ruchu, z której do zbiornika kierowane są wyloty 2 kolektorów kanalizacji deszczowej. Usytuowanie i sposób zasilania powodują, że pod względem stanu ekologicznego jest to zbiornik skrajnie zdegradowany.



Rys. 1. Lokalizacja obiektu badań i miejsca pobierania próbek do analiz

Fig. 1. The location of study site and sampling points

Próbki do analiz pobierano z 2 stanowisk, zlokalizowanych w akwenu północnym (posiadającym otwarte zwierciadło wody), oraz porównawczo również w części południowej, mającej współcześnie charakter podmokłego nieużytku. Prace terenowe wykonano w styczniu 2009 roku. Osady pobrano za pomocą sondy rdzeniowej, pozwalającej na pozyskanie materiału o nienaruszonej strukturze. Wydobyte rdzenie o miąższości 0,9 m (akwen pn) i 1,4 m (akwen pd) do celów analitycznych podzielono na warstwy 0,10 m.

Zawartość ogólnych form metali, tj. kadmu, chromu, ołowiu i cynku, określono dla frakcji osadów o średnicy cząstek < 0,2 mm. Analizy chemiczne zostały wykonane w laboratorium Stacji Chemiczno-Rolniczej w Olsztynie. Badane składniki oznaczano

zgodnie z normą PB 01: ed1/28.008.1998, metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) po mineralizacji próbek w mieszaninie kwasów: azotowego i nadchlorowego w proporcji 4:1. Poza tym w osadach dennych oznaczano także gęstość objętościową oraz uwodnienie i zawartość materii organicznej.

Charakterystykę hydrochemiczną zbiornika sporządzono na podstawie badań prowadzonych przez cały rok 2009, obejmujących 8-krotne pobranie próbek wody do analiz. Oznaczenia wskaźników jakości wody wykonywano w laboratorium Katedry Melioracji i Kształtowania Środowiska UWM w Olsztynie przy użyciu powszechnie przyjętych metod.

Wyniki

Przeprowadzone badania wykazały znaczne zróżnicowanie poziomu analizowanych wskaźników zarówno w osadach obu części zbiornika, jak i w obrębie pobranych rdzeni, oraz bardzo duże stężenia metali ciężkich w powierzchniowej warstwie osadów dennych. Usytuowanie i sposób zasilania powodują, że pod względem stanu ekologicznego jest to zbiornik skrajnie zdegradowany. Prowadzone w 2009 roku badania wskaźników jakości wody badanego zbiornika, wzdłuż trasy rowu odwadniającego teren zagłębienia, wykazywały wysokie wartości wskaźników zasolenia, konduktancja [przewodność elektrolityczna Cl^- i Na^+], związanych zarówno ze wpływem ścieków deszczowych, jak i składników biogenych (tab. 1).

Tabela 1

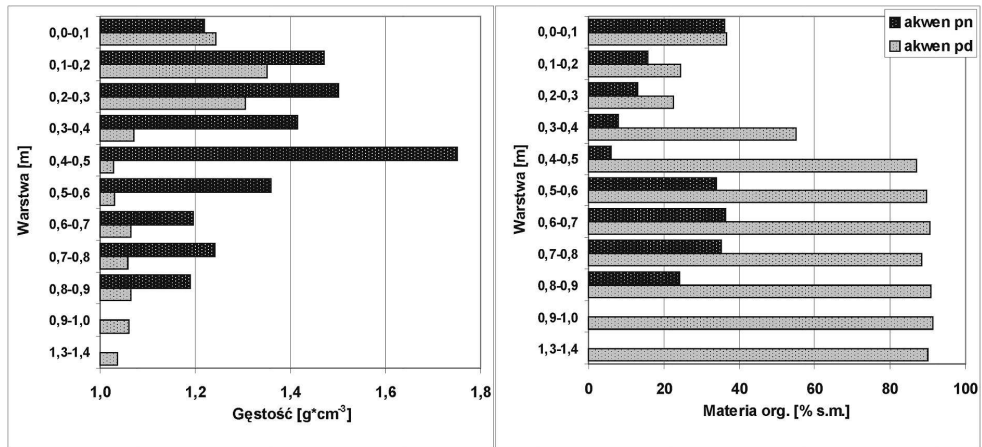
Średnie wartości wybranych wskaźników jakości wody części północnej i południowej zbiornika Płociduga na podstawie badań prowadzonych w 2009 roku

Table 1

Average annual values of selected water quality indicators in the northern and southern Płociduga parts, based on the research conducted in 2009

Wskaźnik	Jednostka	Wartość	
		Zbiornik pn	Zbiornik pd
Tlen rozpuszczony	[%]	54,3	42,3
Odczyn pH	-	7,2	7,3
Konduktancja	$[\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}]$	842	784
Fosfor ogólny	$[\text{mg P}\cdot\text{dm}^{-3}]$	0,71	0,64
Azot ogólny	$[\text{mg N}\cdot\text{dm}^{-3}]$	3,40	2,23
Chlorki	$[\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}]$	124,8	85,0
Sód	$[\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}]$	77,0	49,5

Pobrane do analiz rdzenie osadów z północnej i południowej części zbiornika charakteryzowała znaczna zmienność ich cech fizycznych. Gęstość osadu z północnej części zbiornika wzrastała od powierzchni ($1,22\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) do głębokości 0,5 m ($1,75\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), malała w nich jednocześnie zawartość materii organicznej (rys. 2). Charakter osadów wskazuje, że poziom 0,50 m wyznacza okres, w którym zbiornik funkcjonuje jako odbiornik ścieków z kanalizacji deszczowej. Poniżej zalegały osady o większej zawartości materii organicznej i mniejszej gęstości, nagromadzone w okresie osuszenia zbiornika. W części południowej, poniżej powierzchniowych utworów o obniżonej zawartości materii organicznej, zalegały depozyty o charakterze torfów, zawierające ponad 80% materii organicznej.



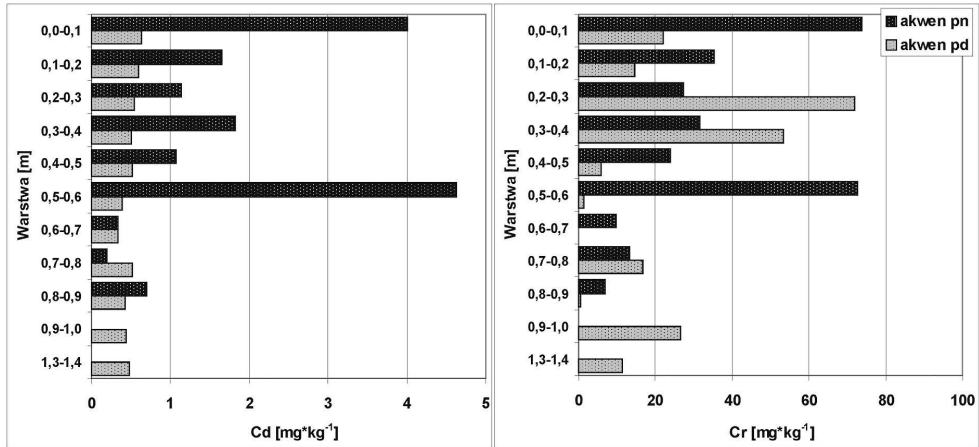
Rys. 2. Gęstość objętościowa i zawartość materii organicznej w rdzeniach osadów dennych północnej i południowej części zbiornika Płociduga

Fig. 2. The density and organic matter content in sediment cores from the northern and southern parts of Płociduga reservoir

Regułą pionowego rozmieszczenia zanieczyszczeń antropogennych, a do takich zalicza się metale ciężkie, jest pojawianie się podwyższonych koncentracji w powierzchniowych warstwach osadu i stopniowy spadek wartości w głębszych strefach profilu. Odzwierciedla to wzrost poziomu antropopresji w skali globalnej, postępującej od XIX w. [4]. W zbiorniku Płociduga trend spadku stężenia analizowanych zanieczyszczeń wraz z głębokością obserwowano przede wszystkim w akwieniu północnym (rys. rys. 3 i 4), obciążonym bezpośrednim dopływem ścieków deszczowych. Koncentracja zanieczyszczeń była tu również znacznie większa w porównaniu do części południowej. W stropowej warstwie osadu północnej części zbiornika badania wykazały bardzo duże stężenia: ołowiu (384 mg·kg⁻¹ s.m.), cynku (982 mg·kg⁻¹ s.m.) i chromu (73,7 mg·kg⁻¹ s.m.). W przypadku ołowiu i cynku stwierdzone wartości maksymalne były ponad 10-krotnie wyższe niż w osadach jeziornych regionu północnej Polski. Przeciętne wartości w osadach dennych jezior, według Bojakowskiej i Gliwicza [6], wynosiły: Cd - 0,78, Cr - 11,0, Pb - 32,8 i Zn - 84,0 mg·kg⁻¹. Zanotowano stężenia metali również znacznie wyższe od stwierdzonych w osadach dennych małych zbiorników - oczek wodnych [7], nawet w porównaniu do stawów wiejskich obciążonych punktowymi zrzutami ścieków i zlokalizowanych w sąsiedztwie dróg.

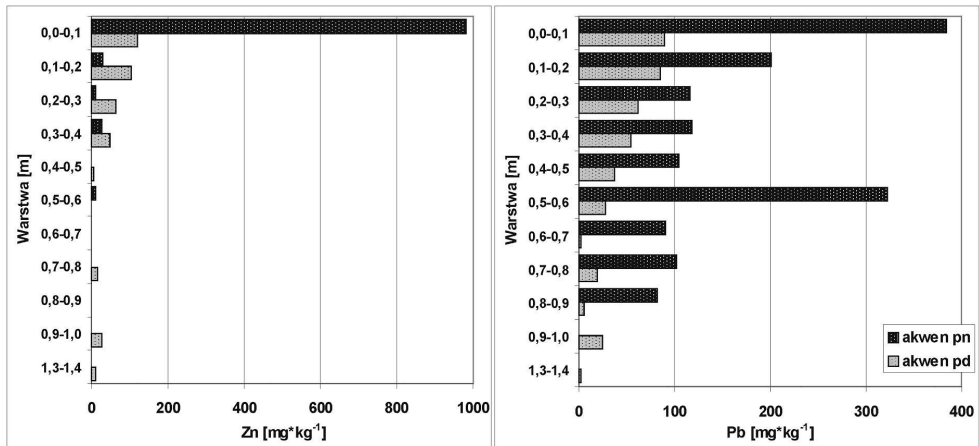
W głębszych warstwach osadu oraz w materiale pochodzącym z części południowej zbiornika, nienarażonej na bezpośredni dopływ zanieczyszczeń, stwierdzono znacznie mniejszą zawartość analizowanych składników. W profilu północnej części zbiornika wyróżniła się warstwa 0,5÷0,6 m poniżej powierzchni osadu, zawierająca podwyższone stężenia kadmu, chromu i ołowiu (rys. rys. 3 i 4). Biorąc pod uwagę gęstość osadu i koncentrację materii organicznej (rys. 2), poniżej tego poziomu osady miały właściwości fizyczne zbliżone do torfów. Wskazuje to prawdopodobnie na moment przywrócenia zwierciadła wody w tej części, wcześniej całkowicie osuszonej i użytkowanej jako

podmokłe łąki. Okres przejściowy ujawnił się wzmożoną akumulacją zanieczyszczeń doprowadzonych poprzez zrzuty ścieków z kanalizacji deszczowej.



Rys. 3. Zawartość kadmu i chromu w rdzeniach osadów dennych północnej i południowej części zbiornika Plociduga

Fig. 3. Cadmium and chromium content in sediment cores from the northern and southern parts of Plociduga reservoir



Rys. 4. Zawartość cynku i ołowiu w rdzeniach osadów dennych północnej i południowej części zbiornika Plociduga

Fig. 4. Zinc and lead content in sediment cores from the northern and southern parts of Plociduga reservoir

Ważnym elementem oceny koncentracji zanieczyszczeń w osadach dennych jest ich potencjalny wpływ na funkcjonowanie ekosystemów wodnych. Istnieje wiele wytycznych ujmujących ten problem [8, 9]. Jedną z powszechnie stosowanych klasyfikacji jest ocena poziomu progowego i prawdopodobnego oddziaływania na ekosystemy wodne - metoda z zastosowaniem wskaźników TEL (*Threshold Effects Level*) i PEL (*Probable Effects*

Level) [10]. Według kryteriów tej metody, osady denne północnej części zbiornika Płociduga charakteryzowały się przekroczeniem progowej wartości (granicy toksycznego oddziaływania na ekosystem) o znaczne wartości: ołowiu o 313%, cynku o 212% oraz kadmu o 13%. Nie stwierdzono natomiast przekroczenia wartości progowych chromu ani żadnego z analizowanych składników w południowej części obiektu badań.

Na podstawie wartości zawartych w Rozporządzeniu MŚ z 2002 r. [11] można stwierdzić, że utwory pokrywające powierzchnię zbiornika Płociduga nie spełniają również wymogów jakościowych gleby i ziemi. Wszystkie badane metale (Cd, Cr, Pb, Zn) cechowały koncentracje większe od granicznych przy założeniu możliwości ochrony prawnej obiektu (np. w formie użytku ekologicznego). Ponadto ołów i cynk przekroczyły kilkakrotnie nawet progową wartość zanieczyszczenia dla nieużytków i terenów zabudowanych (Pb: 100 mg·kg⁻¹, Zn: 300 mg·kg⁻¹ - por. rys. 4). Może to stanowić poważny problem przy planowaniu dalszego sposobu użytkowania rozpatrywanego terenu.

Wnioski

1. Akumulacja metali ciężkich w powierzchniowej warstwie osadów jest odzwierciedleniem złego stanu ekologicznego obiektu Płociduga oraz wzmożonej antropopresji związanej z postępującą urbanizacją terenu zlewni.
2. W północnej części zbiornika, zasilanej ściekami deszczowymi, znacznie przekroczony został próg szkodliwości dla środowiska wodnego: cynku w powierzchniowej warstwie osadu (0÷0,1 m) oraz ołowiu w całym rdzeniu do głębokości 0,9 m. Osady denne tej części nie spełniały również krajowych standardów jakości gleby lub ziemi.
3. Zbiornik Płociduga, ze względu na swoje położenie i topografię, posiada potencjalne możliwości wykorzystania jako obiektu przyrodniczego w krajobrazie miejskim. W przypadku podjęcia prób jego ochrony lub zagospodarowania należy wziąć pod uwagę, że w świetle wymogów prawnych jest to teren zdegradowany, wymagający rekultywacji.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2008-2010, w ramach projektu badawczego MNiSW nr N N305069133.

Literatura

- [1] Radwar S., Kawalik W. i Kornijów R.: *Accumulation of heavy metals in a lake ecosystem*. Sci. Total Environ., 1990, **96**, 121-129.
- [2] Dube A., Zbytniewski R., Kowalkowski T., Cukrowska E. i Buszewski B.: *Adsorption and migration of heavy metals in soil*. Polish J. Environ. Stud., 2001, **10**(1), 1-10.
- [3] Jumbe A.S. i Nandini N.: *Heavy metals analysis and sediment quality values in urban lakes*. Amer. J. Environ. Sci., 2009, **5**(6), 678-687.
- [4] Belzile N., Chen Y., Gunn J.M. i Dixit S.S.: *Sediment trace metal profiles in lakes of Killarney Park, Canada: from regional to continental influence*. Environ. Pollut., 2004, **130**, 239-248.
- [5] Sobczyński T., Zerba J., Elbanowska H. i Siepak J.: *Chemical studies of sediments of the Góreckie Lake*. Arch. Ochr. Środow., 1999, **23**(3-4), 125-136.
- [6] Bojakowska I. i Gliwicz T.: Wyniki geochemicznych badań osadów wodnych Polski w latach 2000-2002. Wyd. IOŚ, Warszawa 2003.

- [7] Skwierawski A.: *Accumulation of heavy metals in bottom sediments in small water bodies characterized by various levels of degradation*. Polish J. Environ. Stud., 2006, **15**(2a), 494-502.
- [8] Yao Z. i Gao P.: *Heavy metal research in lacustrine sediment: a review*. Chinese J. Oceanol. Limnol., 2007, **25**(3), 444-454.
- [9] Kalinowski R. i Załęska-Radziwiłł M.: *Wyznaczanie standardów jakości osadów dennych na podstawie badań ekotoksykologicznych*. Ochr. Środow. i Zasob. Natur., 2009, **40**, 549-560.
- [10] MacDonald D.D., Ingersoll C.G. i Berger T.A.: *Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems*. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 2000, **39**, 20-31.
- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. DzU 2002, Nr 165, poz. 1359.

HEAVY METAL CONTENT OF BOTTOM DEPOSIT PROFILES IN THE ANTHROPOGENICALLY TRANSFORMED PŁOCIDUGA ECOSYSTEM IN OLSZTYN

Department of Land Reclamation and Environmental Management
University of Warmia and Mazury in Olsztyn

Abstract: The aim of the present study was to determine the level of contamination of the bottom deposits in the former lake Plociduga in Olsztyn by selected heavy metals (Zn, Pb, Cr, Cd). Today Plociduga is a transformed wetland ecosystem, surrounded by urbanized areas (residential housing, industrial development). The main point sources of pollution are the outlets of two storm water drains. The study was conducted in 2009. Samples of bottom deposit cores were collected in two separate parts (northern and southern) of the former lake. The study revealed very high concentrations of lead, zinc and chromium in the uppermost layer of the sediments in the part of the ecosystem fed by rainwater. The concentrations of the analyzed elements were substantially lower in deeper sediment layers and in the samples collected in the southern part of the ecosystem, not exposed to the direct pollutant inflow. The accumulation of heavy metals in the surface layers of bottom deposits is indicative of the poor ecological condition of the investigated ecosystem and increased human pressure resulting from progressive urbanization.

Keywords: transformed lake, anthropopressure, heavy metals, urban catchment

Izabela SÓWKA¹

OKREŚLENIE ZAPACHOWEGO ODDZIAŁYWANIA WYBRANEGO ZAKŁADU PRZETWÓRSTWA ROLNO-SPOŻYWCZEGO PRZY ZASTOSOWANIU OLFAKTOMETRII DYNAMICZNEJ ORAZ METOD OBLICZENIOWYCH

OLFACTORY IMPACT ASSESSMENT OF THE SELECTED AGRI-FOOD PROCESSING PLANT BY DYNAMIC OLFACTOMETRY AND COMPUTATIONAL METHODS

Abstrakt: Pomiary stężenia zapachowego przeprowadzono w okresie jesiennym 2010 roku. Próbkę wonnych gazów zostały pobrane podczas kampanii buraczanej z sześciu źródeł emisji zlokalizowanych na terenie wybranej cukrowni. Przy zastosowaniu olfaktometrii dynamicznej (zgodnie z normą PN-EN 13725) i metod obliczeniowych (model wskaźnikowy i model smugi korzystający z równania Pasquilla) określono zakres zapachowego oddziaływania rozpatrywanego obiektu. Stwierdzono, że ponad 99% całkowitej emisji zapachu stanowiła emisja ze źródeł punktowych (procesy saturacji i defekacji). Obliczenia wykonane za pomocą modelu wskaźnikowego wykazały, że obszarem narażonym na wpływ odorów (dla różnych prędkości wiatru) może być obszar znajdujący się do 1050 metrów od badanego obiektu. Według obliczeń przeprowadzonych z zastosowaniem modelu Pasquilla, najwyższe średnie roczne stężenie zapachu uzyskano w punkcie o współrzędnych $X = 850$ i $Y = 950$ m, i wyniosło $3,34 \text{ ou}_E/\text{m}^3$. Zgodnie z polskim projektem ustawy o „przeciwdziałaniu uciążliwości zapachowej” jako poziom odniesienia zostało ustalone stężenie zapachu równe $1 \text{ ou}_E/\text{m}^3$. W związku z tym, że na podstawie obliczeń ww. wartość została przekroczone, powinny zostać podjęte działania mające na celu ograniczenie emisji zapachów z badanej cukrowni.

Słowa kluczowe: PN-EN 13725, emisja, stężenie zapachowe, modelowanie, uciążliwość zapachowa

Ocena skali zapachowego oddziaływania wybranego źródła emisji powinna być poprzedzona inwentaryzacją źródeł emisji zapachu na obszarze wybranego zakładu, określeniem sposobu pobierania próbek złowonnych gazów, określeniem stężenia zapachowego oraz ostatecznie oszacowaniem stężenia emisji odorów. Na podstawie wyznaczonej wartości, przy zastosowaniu wybranych narzędzi matematycznych, możliwe jest oszacowanie zakresu oddziaływania zapachów emitowanych z wybranego obiektu przemysłowego.

W pracy przedstawiono wyniki pomiarów olfaktometrycznych z wyselekcjonowanych źródeł emisji zapachów na terenie wybranej cukrowni. Uzyskana emisja zapachu oraz wykonanie obliczeń z zastosowaniem modelu wskaźnikowego oraz Pasquilla pozwolą na oszacowanie zasięgu oddziaływania zapachowego wybranego zakładu.

Metodyka badań

Obiektem badań była cukrownia położona na terenie województwa śląskiego. Po przeglądzie technologii produkcji, konsultacjach z technologiem oraz rekonesansie terenowym i ocenie sensorycznej przeprowadzonej na terenie zakładu (podczas kampanii

¹ Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wydział Inżynierii Środowiska, ul. Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, email: izabela.sowka@pwr.wroc.pl

buraczanej) wyselekcjonowano sześć źródeł emisji. Trzy spośród wybranych źródeł były źródłami punktowymi, trzy pozostałe źródłami powierzchniowymi. Z każdego źródła pobrano trzy próbki wonnych gazów w celu określenia stężenia zapachowego. Pobranie próbek wykonano z zastosowaniem próbnika standardowego (źródła punktowe) oraz pokrywy (źródło powierzchniowe) zgodnie z metodyką zawartą oraz opisaną w [1-4].

Pomiaru stężenia zapachowego dokonano z zastosowaniem metody olfaktometrii dynamicznej, zgodnie z procedurami opisanymi w PN-EN: 13725 „Jakość powietrza. Oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej” [1]. Urządzeniem pomiarowym był czterostanowiskowy olfaktometr TO8. Zespół pomiarowy złożony był z czterech probantów oraz jednego operatora. Probandci wyselekcjonowani byli zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie przy użyciu substancji odniesienia, jaką był *n*-butanol w azocie. We wstępnym rozeznaniu nie stwierdzono, że stężenie zapachu w pobranych próbkach nie wykracza poza zakres pomiarowy olfaktometru. Podczas pomiaru próbka zanieczyszczonego powietrza podłączona była do olfaktometru, a zadaniem probantów było sygnalizowanie, czy wyczuwają zapach w badanym strumieniu gazów. Gazy rozcieńczane były bezwonnym powietrzem w sposób dynamiczny. Początkowe rozcieńczenie zostało dobrane tak, aby nie było możliwe stwierdzenie obecności zapachu. Badane rozcieńczenia były malejące. Wśród prezentowanych próbek znajdowały się „ślepe próby” lub „próby zerowe”, w których zamiast zapachu było prezentowane czyste, bezwonne powietrze. Jeden pomiar składał się z czterech serii. Zebrane w komputerze wyniki zostały obliczone jako wynik pomiaru zespołowego - średnia geometryczna ze wszystkich pomiarów indywidualnych. Była to jednocześnie wartość stężenia odorów w danej próbce wyrażona w europejskich jednostkach zapachowych w metrze sześciennym (ou_E/m^3). Poziom emisji zapachów podawany w europejskich jednostkach zapachowych na sekundę (ou_E/s) ze źródeł punktowych wyznaczono na podstawie znajomości stężenia zapachowego oraz strumienia objętościowego gazów odlotowych, podobnie jak dla standardowych zanieczyszczeń powietrza. Jedno z wybranych źródeł punktowych miało wentylację grawitacyjną, dlatego do oszacowania natężenia strumienia wykorzystano różnice temperatur (oraz gęstości) gazów odlotowych i otoczenia (Emitor 3). W przypadku źródła powierzchniowego emisję wyznaczono zgodnie z [2].

W celach obliczeniowych zastosowano model wskaźnikowy oraz model korzystający z formuły Pasquilla. W przypadku szacowania zasięgu z zastosowaniem modelu wskaźnikowego stężenie zapachu (S_r) w danej odległości od źródła (x) przy różnych prędkościach wiatru (u) obliczono zgodnie z formułą [5]:

$$S_r = 7E/ux^2 [ou_E/m^3]$$

gdzie: S_r - przygruntowe stężenie zanieczyszczenia w punkcie recepcji [ou_E/m^3], E - emisja zapachu z danego źródła emisji [ou_E/s], u - prędkość wiatru [m/s], x - odległość od emitora [m].

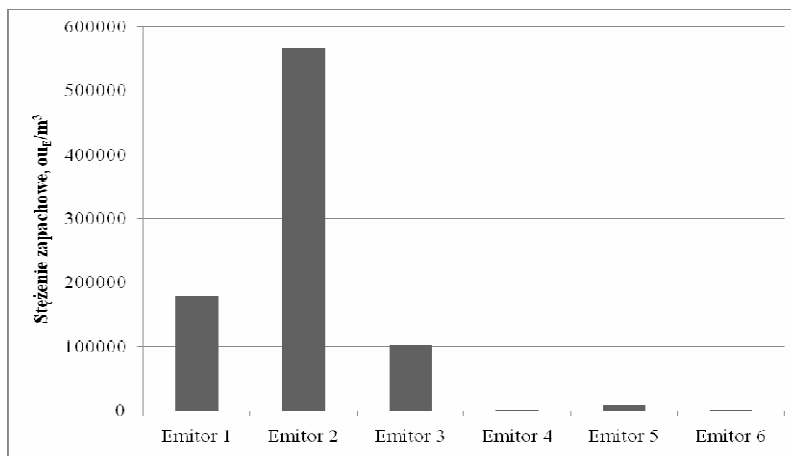
Obliczenia z zastosowaniem modelu wskaźnikowego wykonano dla prędkości wiatru u z wybranych przedziałów z zakresu od 1 do 20 m/s oraz w odległościach x od zakładu do zabudowy mieszkalnej równych: 125, 300, 650 oraz 1050 m.

Do prognozowania w skali lokalnej stężeń substancji w powietrzu zastosowano model smugi korzystający z formuły Pasquilla [6]. Do wykonania obliczeń rozkładów przestrzennych stężeń maksymalnych zaprojektowano siatkę obliczeniową o wymiarach:

1400 x 1400 m. Na podstawie rozmiarów siatki przyjęto liczbę i długość kroków obliczeniowych. Zasięg siatki równy był 28 kroków obliczeniowych (25 m każdy krok).

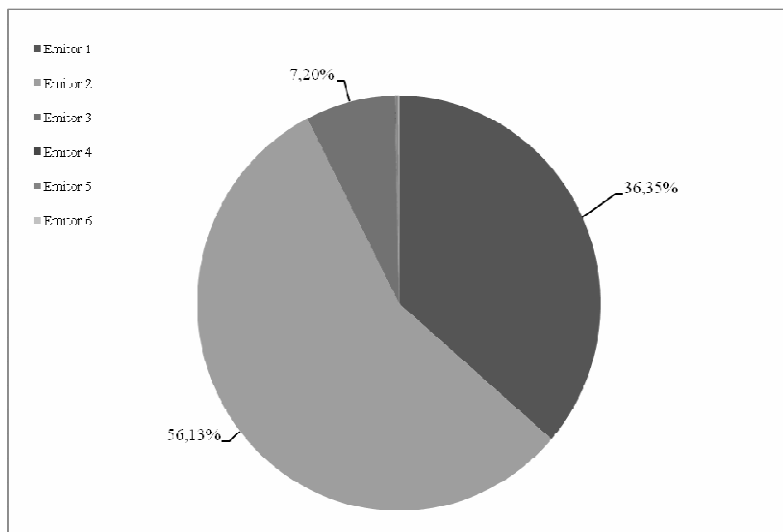
Wyniki badań, ich omówienie i analiza

Zmierzone oraz wyznaczone zgodnie z [1, 2] wartości średnie stężeń zapachowych w pobranych próbkach gazów oraz udziały poszczególnych źródeł emisji w oszacowanej całkowitej emisji zapachu z zakładu przedstawiono na rysunkach 1 oraz 2.



Rys. 1. Średnie stężenia zapachowe określone dla wyselekcjonowanych emitorów

Fig. 1. The average odour concentrations for selected emitters



Rys. 2. Udział poszczególnych źródeł emisji w oszacowanej całkowitej emisji zapachu z zakładu

Fig. 2. The contribution of individual emission sources in the estimated total odour emission from the plant

Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że najwyższe stężenia zapachowe zostały zmierzone w źródle emisji nr 2 (Emitor 2), zaś dość duże w źródle nr 1 (Emitor 1). Obliczenia poziomu emisji natomiast wskazują, że za najwyższą emisję zapachów odpowiedzialny jest Emitor 2 (udział w całkowitej emisji zapachu ok. 56%). Następnie, ok. 36% i 7% całkowitej emisji stanowiły kolejno: emisja ze źródła nr 1 oraz nr 3. Ze względu na to, że emisje ze źródeł punktowych (nr 1-3) stanowią ponad 99% całkowitej emisji wonnych gazów, w dalszych rozważaniach uwzględniono właśnie wpływ wybranych źródeł punktowych na jakość zapachową powietrza na obszarach położonych w otoczeniu wybranego zakładu.

Przykład wyników obliczeń z zastosowaniem modelu wskaźnikowego dla źródła emisji nr 2 przedstawiono w tabeli 1. Zgodnie z projektem ustawy o przeciwdziałaniu uciążliwości zapachowej nr 2009/02/27, jako poziom porównawczy dla ocen jakości zapachowej powietrza terenów zabudowy mieszkaniowej, usługowej, terenów zieleni i wody oraz terenów użytkowanych rolniczo ustalono $1 \text{ ou}_E/\text{m}^3$. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń z wykorzystaniem prostych zależności empirycznych uzyskane wartości stężeń zapachowych dla źródła emisji nr 2 wskazują, że wartość większa od $1 \text{ ou}_E/\text{m}^3$ zostanie przekroczona dla całego badanego obszaru (zasięg 1050 m od rozpatrywanego źródła) podczas ciszy. Dla budynków oddalonych do ok. 300 m od źródła emisji oraz do ok. 650 m stężenie $1 \text{ ou}_E/\text{m}^3$ może zostać przekroczone, kolejno, przy prędkościach wiatru z zakresu $1 \div 20$ oraz $1 \div 3,0 \text{ m/s}$.

Stężenia zapachowe w określonych odległościach od Emitora nr 2

Tabela 1

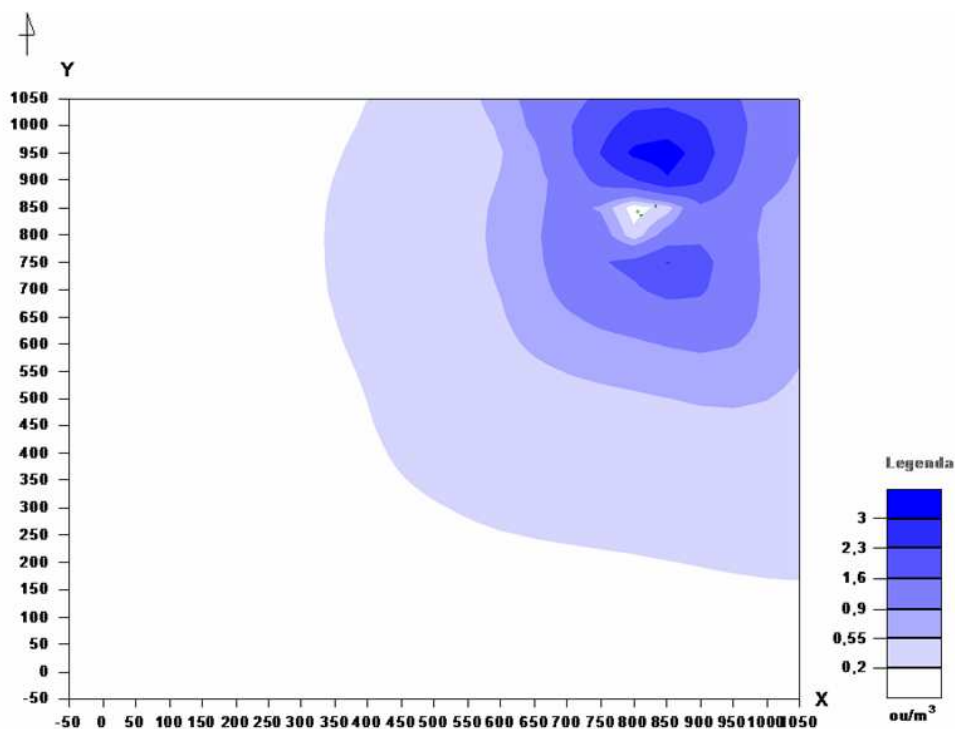
The odour concentrations in certain distances from the Emitter No. 2

Table 1

Prędkość wiatru [m/s]	Odległość od zakładu [m]			
	125	300	650	1050
Obliczone wartości stężeń [ou_E/m^3]				
1	117,08	20,33	4,33	1,66
3	39,03	6,77	1,44	0,55
5	23,42	4,06	0,87	0,33
9	13,01	2,26	0,48	0,18
10	11,71	2,03	0,43	0,17
20	5,85	1,02	0,21	0,083

Wyznaczone rozkłady stężeń zapachowych (stężenia średnioroczne) przedstawiono na rysunku 3. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, iż największą wartość odnotowano w punkcie o współrzędnych $X = 850 \text{ m}$, $Y = 950 \text{ m}$ i wyniosła ona $3,34 \text{ ou}_E/\text{m}^3$ (przy prędkości wiatru 1 m/s , SSW, w stanie równowagi obojętnej). Wartość stężeń średniorocznych przekroczyła granicę $3 \text{ ou}_E/\text{m}^3$ również w punkcie o współrzędnych $X = 800 \text{ m}$, $Y = 950 \text{ m}$ i wyniosła $3,15 \text{ ou}_E/\text{m}^3$.

Wyniki obliczeń uzyskane przy zastosowaniu modelu wskaźnikowego oraz modelu smugowego wskazywać mogą na potencjalne zapachowe oddziaływanie wybranej cukrowni w odległości do ok. 1000 m. W sytuacji kiedy najbliższe budynki mieszkalne na badanym terenie znajdują się w odległości ok. 300 m od granic zakładu, wyniki obliczeń wskazują, że dany obiekt może oddziaływać zapachowo na otoczenie.



Rys. 3. Wyznaczone rozkłady średniorocznych stężeń zapachowych

Fig. 3. Designated distributions of annual average odour concentrations

Dokonanie trafnej oceny zjawiska uciążliwości zapachowej, której przyczyną jest emisja odorów przez zakład przemysłowy, wymaga zastosowania kilku metod badawczych. Wyniki obliczeń modelowych, gdzie wartości stężeń są wartościami uśrednionymi, odniesionymi m.in. do założonych prędkości wiatru czy wieloletniej różnicy wiatrów, mogą bowiem w niepełny sposób wpływać na ocenę uciążliwości zapachowej wybranego obiektu przemysłowego. W takich przypadkach zaleca się weryfikację uzyskanych wyników poprzez przeprowadzanie badań terenowych. Niemniej, uzyskane wartości na drodze obliczeniowej pozwalają w przybliżony sposób oszacować zasięg terytorialny zapachowego oddziaływania źródła emisji odorów.

Podsumowanie

Zmierzone w wybranych reprezentatywnych punktach technologii stężenia zapachowe mieściły się w zakresie 250÷261335 ou_E/m^3 . Najwyższe stężenie zapachowe oraz emisję zapachu odnotowano dla Emitora nr 2, którego udział w całkowitej emisji zapachu z zakładu stanowił ok. 56%.

Z przeprowadzonych szacunków przy zastosowaniu modelu wskaźnikowego wynika, że obszarem narażonym na oddziaływanie emitowanych zapachów z Emitora nr 2 (przy różnym zakresie prędkości wiatru) jest strefa do ponad 1000 m od zakładu. Według

obliczeń przeprowadzonych z zastosowaniem modelu Pasquilla, najwyższe średnie roczne stężenie zapachu uzyskano w punkcie o współrzędnych $X = 850$ m i $Y = 950$ m.

W przypadku licznych skarg na uciążliwość zapachową z danego zakładu wyniki obliczeń powinno zweryfikować się na drodze inspekcji terenowych oraz badań ankietowych zgodnie z metodykami stosowanymi w krajach europejskich i opracowywanymi obecnie w kraju [7-13].

Podziękowania

Praca wykonana w ramach projektu badawczego zamawianego PBZ-MEiN-5/2/2006 pt. Nowe metody i technologie dezodoryzacji w produkcji przemysłowej, rolnej i gospodarce komunalnej.

Literatura

- [1] PN-EN 13725: Jakość powietrza. Oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej, 2007.
- [2] VDI 3880- Draft: Olfactometry - Static sampling. Beuth Verlag, Berlin 2009.
- [3] Richter C.J. i Frechen F.B.: Sampling for olfactometric measurement: The New VDI guideline 3880. IWA Conference on Odour and VOC's, Barcelona 2008.
- [4] Sówka I., Szklarczyk M., Zwoździak J., Zwoździak P. i Nych A.: *Charakterystyka metod poboru gazów odorotwórczych w świetle przepisów europejskich*. Przem. Chem., 2009, **88**(5), 571-573.
- [5] Kośmider J., Mazur-Chrzanoska B. i Wyszyński B.: *Odory*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2002.
- [6] Neumann M.: *Modelowanie jakości zapachowej powietrza atmosferycznego*. Przegl. Komunal., 2005, **11**(170), 114-118.
- [7] VDI 3883, part II: Effects and assessment of odours. Determination of annoyance parameters by questioning. Repeated brief questioning of neighbor panelists. Verein Deutscher Ingenieure, Beuth Verlag, Berlin 1993.
- [8] VDI 3940 B.1: Measurement of odour impact by field inspection - Measurement of the impact frequency of recognizable odours - Grid measurement. Verein Deutscher Ingenieure, Beuth Verlag, Berlin 2006.
- [9] VDI 3940 B.2: Measurement of odour impact by field inspection - Measurement of the impact frequency of recognizable odours - Plume measurement. Verein Deutscher Ingenieure, Beuth Verlag, Berlin 2006.
- [10] VDI 3940 B.3 (Draft): Measurement of odour in ambient air by field inspections - Determination of odour intensity and hedonic odour tone. Verein Deutscher Ingenieure, Beuth Verlag, Berlin 2008
- [11] VDI 3940 B.4 (Draft): Determination of the hedonic odour tone - Polarity profiles. Verein Deutscher Ingenieure, Beuth Verlag, Berlin 2008.
- [12] Sówka I., Zwoździak J., Nych A., Szklarczyk M., Skrętowicz M. i Zwoździak P.: *Zastosowanie badań ankietowych do określenia uciążliwości zapachowej na terenach przyległych do przemysłowych źródeł emisji odorów*. Przem. Chem., 2010, **89**(4), 546- 549.
- [13] Kulig A., Lelicińska-Serafin K., Przedworna J., Sinicyn G., Heidrich Z. i Czyżkowski B.: *Charakterystyka i ocena oddziaływania zapachowego źródeł odorantów w gospodarce ściekowej i odpadowej w Polsce na podstawie badań ankietowych*. Chemik, 2009, **11**, 414-420.

OLFACTORY IMPACT ASSESSMENT OF THE SELECTED AGRI-FOOD PROCESSING PLANT BY DYNAMIC OLFACTOMETRY AND COMPUTATIONAL METHODS

Institute of Environmental Protection Engineering, Wrocław University of Technology

Abstract: The measurements of odour concentrations have been conducted during the autumn season of 2010. The samples of odour gasses were collected during the beet campaign from six emission sources localised in area of the selected sugar factory. By use of dynamic olfactometry (according to the PN-EN 13725 standard) and computational methods (a indicator and plume model using the Pasquill equation) the odour range was determined. It was found that over 99% of total odour emission was the emission from the point sources

(saturation and defecation processes). Performed calculations by use of the indicator model showed that the area exposed to the influence of odours (with varying wind speed values) could be area located up to 1050 meters from the investigated object. According to calculations carried out within plume model, the highest annual average odour concentration of odour were obtained at the point with coordinates $X = 850$ and $Y = 950$ m, and was amounted to $3.34 \text{ ou}_E/\text{m}^3$. According to a Polish draft of law on 'anti-odour nuisance' as reference levels was set odour concentration equal to $1 \text{ ou}_E/\text{m}^3$. Therefore, a project aimed at reducing emissions of odours from the investigated factory should be considered.

Keywords: PN-EN 13725, emission, odour concentration, modelling, odour nuisance

Amelia STASZOWSKA¹

MIKROORGANIZMY W KURZU Z POMIESZCZEŃ NA PRZYKŁADZIE MIASTA LUBLINA

CHARACTERIZATION OF THE MICROBIAL COMMUNITY IN SETTLED DUST SAMPLES FROM INDOOR ENVIRONMENTS IN LUBLIN

Abstrakt: W pracy jest przedstawiona charakterystyka mikrobiologiczna próbek kurzu zebranych w pomieszczeniach mieszkalnych i placówkach edukacyjnych zlokalizowanych na obszarze miasta Lublina. W kurzu najczęściej spotykanymi bakteriami były pałeczki Gram-dodatnie. Większość należała do rodzaju *Bacillus*. W próbkach kurzu z placówek edukacyjnych największą koncentrację bakterii stanowił gatunek *Bacillus subtilis*. Największą grupę po pałeczkach Gram-dodatnich spotykanych w kurzu były ziarniaki Gram-dodatnie. Głównie był to rodzaj *Micrococcus*, a dominującym gatunkiem był *Micrococcus luteus*. W kurzu znajdowały się także Gram-dodatnie ziarniaki z rodzaju *Staphylococcus* oraz Gram-ujemne pałeczki. W przypadku grzybów zawartych w kurzu dominującymi rodzajami były *Aspergillus* (głównie gatunek *Aspergillus nigerii*) oraz *Penicillium*. Grzyb z rodzaju *Cladosporium* był także spotykany w badanych próbkach.

Słowa kluczowe: mikroorganizmy, powietrze wewnętrzne, kurz domowy, jakość powietrza wewnętrznego

Kurz, który nieodłącznie towarzyszy użytkownikom wszelkiego rodzaju pomieszczeń, zyskuje coraz większą popularność w badaniach oceny jakości powietrza wewnętrznego. Analizuje się w nim obecność średniolotnych związków organicznych, metali ciężkich oraz metabolitów roztoczy, które odpowiadają za alergogenne właściwości kurzu [1-3]. W przypadku oceny mikrobiologicznej powietrza w środowiskach wewnętrznych nadal jego rola jest niedoceniana. Skład jakościowy kurzu z pomieszczeń jest zbliżony do składu powietrza w tych pomieszczeniach. Stąd w kurzu około 60% mikroflory stanowią zarodniki grzybów pleśniowych reprezentowane przez gatunki z rodzajów *Alternaria*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Fusarium*, *Mucor*, *Penicillium* oraz *Rhizopus*. Bakterie stanowią 15÷25% mikroflory, przy czym około 50% to ziarniaki z rodzaju *Micrococcus*. Powszechne są także gronkowce, pałeczki i tlenowce przetrwalnikujące *Bacillus*. Drożdże reprezentowane są głównie przez gatunki z rodzaju *Rhodotorula* i *Candida* [4-6].

Materiał i metody

Próbki kurzu do badań pobrano w 10 mieszkaniach i 2 szkołach podstawowych zlokalizowanych na terenie miasta Lublina. Kurz pobierano przy użyciu odkurzacza według wcześniej przyjętej procedury [7]. W mieszkaniach odkurzano pokoje dzienne, natomiast w szkołach odkurzano sale dydaktyczne. Do analiz pobierano kurz z podłogi, z ewentualnego materiału pokrywającego podłogę, np. dywan, wykładzina, oraz z półek z książkami - na wysokości 1,0 m. Wiek kurzu wynosił 3 dni. Charakterystyka punktów pomiarowych została przedstawiona w tabeli 1.

Mikrobiologiczna analiza kurzu została wykonana według następującej procedury. Odważono 0,4 mg kurzu i zawieszono w 1 cm³ wody peptonowej z dodatkiem 0,1% roztworu Tweed 20. Próbki pozostawiono na 20 min. Następnie je odwirowano przez

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 81 538 44 04, email: a.staszowska@wis.pol.lublin.pl

10÷30 sekund przy 2000 rpm. Ponownie pozostawiono próbki na około 15 minut w celu sedymentacji cząstek kurzu. Wykonano następnie serię rozcieńczeń, po czym każde rozcieńczenie wysiewano na płytki z podłożem TSA (*Trypticase Soy Agar*) i agar Sabouranda w trzech powtórzeniach. Inkubacja w celu określenia koncentracji bakterii trwała przez 48 h, a dla grzybów 14 dni. Identyfikację wytypowanych bakterii wykonano metodami klasycznymi i za pomocą testów API (*Analytical Profile Index*). Natomiast szczepy grzybów pleśniowych identyfikowano na podstawie cech makroskopowych kolonii wyrosłych na płytkach Petriego, morfologię grzybni wegetatywnej i zarodników.

Tabela 1

Charakterystyka punktów pomiarowych

Table 1

Description of sampling sites

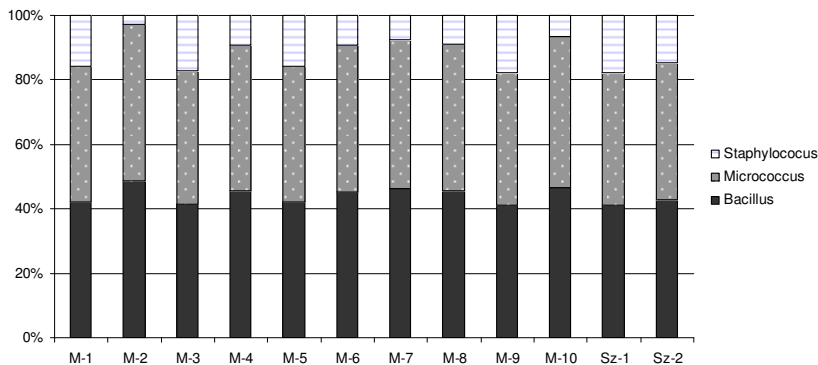
Miejsce pobierania próbek	Piętro	Materiał pokrycia podłogi	Liczba użytkowników pomieszczenia	Temp. [°C]	Wilgotność względna [%]
M-1	2	terakota/ dywan	2	21	45
M-2	4	panele podłogowe/ dywan	4	20	52
M-3	1	parkiet/ dywan	3	22	47
M-4	4	panele podłogowe	5	21	50
M-5	6	panele podłogowe/ dywan	2	22	50
M-6	3	parkiet/ dywan	4	23	51
M-7	4	panele podłogowe	4	20	43
M-8	2	panele podłogowe/ dywan	5	22	45
M-9	3	wykładzina	4	22	45
M-10	0	panele podłogowe/ dywan	3	23	48
Sz-1	1	terakota	18	22	44
Sz-2	1	terakota	22	23	51

M - mieszkanie, Sz - szkoła

Wyniki i ich omówienie

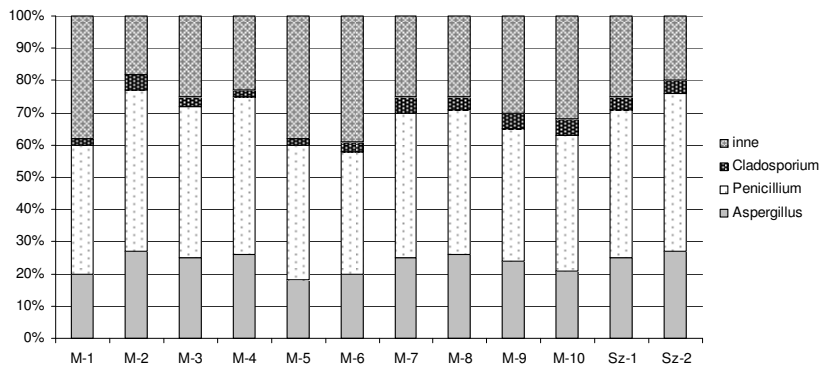
We wszystkich badanych pomieszczeniach panowały zbliżone warunki cieplno-wilgotnościowe. W kurzu najczęściej spotykanymi bakteriami były pałeczki Gram-dodatnie. Większość należała do rodzaju *Bacillus*. W próbkach kurzu z placówek edukacyjnych największą koncentrację bakterii stanowił gatunek *Bacillus subtilis*. Największą grupą po pałeczkach Gram-dodatnich spotykaną w kurzu były ziarniaki Gram-dodatnie. Głównie był to rodzaj *Micrococcus*, a dominującym gatunkiem był *Micrococcus luteus*. W kurzu znajdowały się także Gram-dodatnie ziarniaki z rodzaju *Staphylococcus* oraz Gram-ujemne pałeczki. Procentowy udział bakterii z poszczególnych rodzajów oznaczonych w kurzu zebranym z podłogi przedstawiono na rysunku 1. Charakterystyka mikrobiologiczna kurzu zebranego z półek z książkami przedstawiała się podobnie.

W przypadku grzybów dominującymi rodzajami były *Aspergillus* (głównie gatunek *Aspergillus nigerii*) oraz *Penicillium*. Grzyb z rodzaju *Cladosporium* był także spotykany w badanych próbkach.



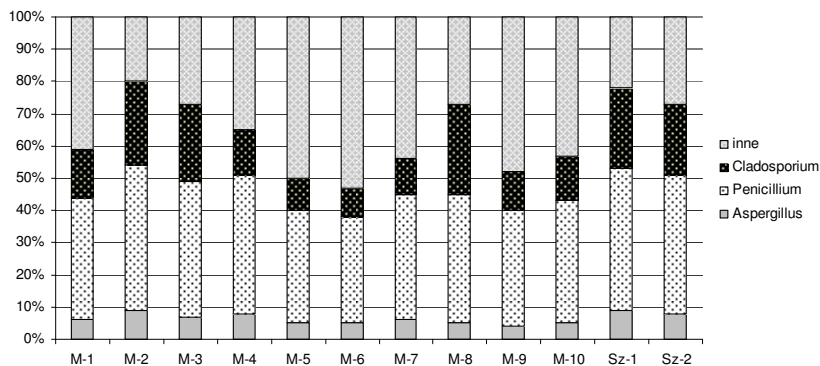
Rys. 1. Udział procentowy identyfikowanych gatunków bakterii w kurzu z podłogi pomieszczeń

Fig. 1. Percentage distribution of bacteria in dust collected from floor



Rys. 2. Udział procentowy identyfikowanych gatunków grzybów pleśniowych w kurzu z półek

Fig. 2. Percentage distribution of fungi in dust collected from bookshelves



Rys. 3. Udział procentowy identyfikowanych gatunków grzybów pleśniowych w kurzu z podłogi

Fig. 3. Percentage distribution of fungi in dust collected from floor

Procentowy udział rodzajów grzybów pleśniowych w próbkach kurzu zebranego z półek z książkami i podłogi przedstawiono odpowiednio na rysunkach 2 i 3.

Większy udział grzybów *Cladosporium* w próbkach kurzu zebranego z podłogi można tłumaczyć większą masą zarodników tego grzyba.

Podsumowanie

Skład jakościowy pod względem występujących bakterii i grzybów strzępkowych analizowanego kurzu zarówno w pomieszczeniach mieszkalnych, jak i w szkołach był podobny. Ilość bakterii i grzybów zależała proporcjonalnie od liczby użytkowników pomieszczeń.

Literatura

- [1] Zyska B.: Problemy jakości powietrza wewnętrznego w Polsce'99. Wyd. Instytutu Ogrzewnictwa i Wentylacji Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2002, 305-322.
- [2] Macher J.M.: Indoor Air, 2001, **11**, 134-140.
- [3] Molhave L., Schneider T., Kjaergaard S.K., Larsen L., Norn S. i Jorgensen O.: Atmos. Environ., 2000, **34**, 4747-4779.
- [4] Kaarakainen P., Rintala H., Vepsalainen A. i Hyvarinen A.: Sci. Total Environ., 2009, **407**, 4673-4680.
- [5] Chao H.J., Milton D.K., Schwartz J. i Burge H.A.: Mycopathologia, 2002, **154**, 93-106.
- [6] Verhoeff A.P., van Reenen-Hoekstra E.S., Samson R.A., Brunekreef B. i van Wijnen J.H.: Allergy, 1994, **49**, 533-539.
- [7] Harrad S., Ibarra C., Diamond M., Melymuk L., Robson M., Douwers J. i Roosens L.: Environ. Int., 2008, **34**, 232-238.

CHARACTERIZATION OF THE MICROBIAL COMMUNITY IN SETTLED DUST SAMPLES FROM INDOOR ENVIRONMENTS IN LUBLIN

Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: Dust particles collected from indoor environments may contain hundreds of chemically and biologically active components, which can cause many adverse health effects and deterioration of building materials. While all types of microorganisms can cause problems indoors, bacteria and fungi are most commonly associated with indoor air quality complaints. Some of them produce mucus and excrete chemicals which can provoke allergy, respiratory system and skin irritation, headache, or fatigue. This study was designed to obtain information about characterization of the microbial community in settled dust samples from indoor environments of the Lublin area. Dust samples were collected from households and educational establishments. Microbial species and their concentrations were determined by culture analysis. The concentrations and proportions of morphologically distinguishable culturable bacteria and fungi in dust samples was as follows. In case of bacteria the most commonly found were Gram-positive rods, predominantly *Bacillus* spp. (*Bacillus subtilis*) and cocci - genus *Micrococcus* (*Micrococcus leutus*) and *Staphylococcus*. Fungi were represented by genus *Aspergillus* (mainly *Aspergillus nigerii*), *Penicillium*, and *Cladosporium*. Additionally, microbial concentrations of similar environments vary between sample types, eg total amount of fungi has been higher in dust from textile covered floor than in samples from bare floor.

Keywords: microorganisms, indoor air, house dust, indoor air quality

Regina WARDZYŃSKA¹, Lech SMOCZYŃSKI¹, Radosław WOLICKI¹
i Beata ZAŁĘSKA-CHRÓST¹

SYMULACJA KOMPUTEROWA PROCESU KOAGULACJI

COMPUTER SIMULATION OF COAGULATION PROCESS

Abstrakt: Przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych przy zastosowaniu komputerowego programu „ZB2” symulującego koagulację zawiesiny zawierającej kuliste cząstki zolu i kuliste cząstki koagulantu. Zaprezentowano charakterystykę opracowanego programu, a następnie opisano wyniki badań wpływu prędkości początkowej zolu oraz rozmiarów cząstki zolu i koagulantu na szybkość procesu koagulacji. Wykazano, iż program „ZB2” pozostaje w zgodności z klasycznymi teoriami ruchu cząstek i destabilizacji układów koloidalnych. Szybkość symulowanego procesu koagulacji, w zakresie opisanym w niniejszej pracy, spełniała równanie kinetyczne II rzędu, a także równanie Smoluchowskiego. Symulowany wzrost prędkości początkowej cząstek zolu zgodnie z oczekiwaniami powodował wzrost szybkości koagulacji. Okazało się także, że większy wpływ na szybkość koagulacji miało zwiększenie średnicy cząstki zolu aniżeli zwiększenie średnicy cząstki koagulantu.

Słowa kluczowe: symulacja, koagulacja, zol

W ciągle doskonalonych technologiach chemicznego i biologiczno-chemicznego oczyszczania ścieków do dziś powszechnie stosowaną metodą pozostaje koagulacja. Koagulacja poprzez swą złożoność ciągle budzi zainteresowanie i pozostaje obiektem badań, zarówno natury fundamentalnej np. nad mechanizmem i kinetyką koagulacji-flokulacji cząstek [1-3], jak i utylitarnych [4]. Badania procesów agregacji, koagulacji, flokulacji i sedymentacji najczęściej prowadzi się w układach naturalnych, np. na ściekach [5], w układach modelowych, np. na zawiesinie krzemionki [6], a także w układach symulowanych komputerowo [1, 7-9]. Symulacja komputerowa, stwarzając praktycznie nieograniczone możliwości eksperymentalne, umożliwia np. ustalenie modelu kolizji cząstek, mechanizmu koagulacji skrytej, powolnej i szybkiej oraz pozwala określić warunki i parametry kinetyczne tych procesów [10-13]. Wyniki symulacji komputerowych służą rozwojowi bazy danych o charakterze fundamentalnym, a ze względu na pewne sugestie i konkluzje aplikacyjne [14] pozostają interesującą alternatywą badań stosowanych.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki aplikacji programu komputerowego ZB2 symulującego koagulację zawiesin ściekowych. Badano kinetykę procesu koagulacji chemicznej, określono rządowość oraz wpływ prędkości początkowej zolu, a także rozmiaru cząstki zolu i koagulantu na szybkość procesu koagulacji.

Metodyka

Program komputerowy został napisany w języku Pascal. Program symuluje proces koagulacji-flokulacji-sedymentacji kulistych cząstek zolu za pomocą kulistych cząstek koagulantu [15]. Jest to model stochastyczno-dynamiczny, jego działanie korzysta ze zmiennych losowych, a stan systemu zmienia się dzięki wpływowi czasu symulacyjnego. Jądem programu jest moduł rozwiązujący równanie ruchu określonej liczby punktów

¹ Katedra Chemii, Wydział Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, pl. Łódzki 4, 10-957 Olsztyn, tel./fax 89 523 48 01, email: hannawar@uwm.edu.pl

materii (cząstek) w zamkniętym naczyniu. Wartości początkowe położeń cząstek generowane są losowo zgodnie z rozkładem jednorodnym w obszarze zbiornika. Zarówno kierunek ruchu cząstek, jak i ich położenie początkowe losowane są instrukcją RANDOM. Kąt odbicia cząstki od ściany naczynia jest zawsze równy kątowi padania. Grono odbite od dna obniża swą prędkość o 30%. Przyjęto kolejno następujące dane wejściowe: A - liczba cząstek koagulantu: $A = \text{const} = 100$, B - liczba cząstek zolu: $B = \text{const} = 1000$, C - prędkość początkowa cząstki koagulantu: $C = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40$, D - prędkość początkowa cząstki zolu: $D = 2C$, czyli 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 oraz $D = 5C$, czyli 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, E - „próg koagulacji”, tzn. parametr wskazujący, od ilu cząstek zolu zaczyna się opadanie grona/kłaczką zawierającego 1 cząstkę koagulantu; $E = \text{const} = 10$, F - „współczynnik opadania”: $F = \text{const} = 0,2$, G - symulowana średnica cząstki koagulantu: $G = 1,2,3,4$, H - symulowana średnica cząstki zolu: $H = 1,2,3,4$, I - symulowany stosunek masy cząstki koagulantu do masy cząstki zolu: I w badaniach zmienny zależny od wartości G i H.

Omówienie i dyskusja wyników

W testach symulacyjnych badano wpływ prędkości początkowej oraz rozmiaru cząstki zolu i koagulantu na szybkość procesu koagulacji. Rzędowość symulowanego procesu koagulacji wyznaczano metodą graficzną poprzez konwersję (linearyzację) powszechnie znanych i stosowanych równań kinetycznych reakcji, odpowiednio I i II rzędu. Każdorazowo wartości odpowiednich współczynników determinacji R^2 dla modelu II-rzędowego były wyższe aniżeli R^2 dla modelu I-rzędowego. Badany proces koagulacji okazał się więc reakcją II rzędu. Przykładowo w tabeli 1 zestawiono wartości stałych szybkości reakcji I i II rzędu k_I i k_{II} oraz wartości odpowiednich współczynników determinacji R^2 dla układu, w którym wartość prędkości początkowej każdej z cząstek zolu D jest dwukrotnie większa od wartości prędkości początkowej każdej z cząstek koagulantu C.

Tabela 1

Stałe szybkości reakcji I i II rzędu oraz R^2 dla par C i D wynoszących od 5 i 10 do 40 i 80

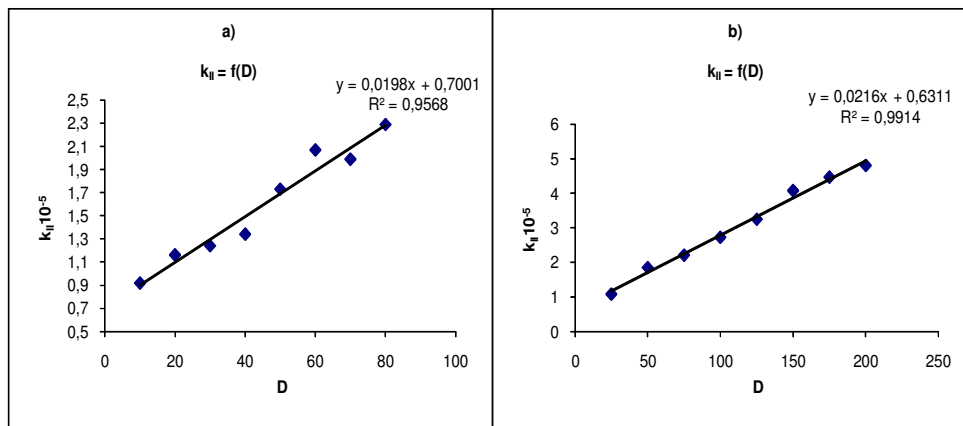
Table 1

The values of first-order and second-order reaction rate constants and the values of determination coefficient R^2 for C and D pairs from 5 and 10 to 40 and 80

C, D, E, G, H, I	R^2 dla I rzędu	$k_I \cdot 10^{-2}$	R^2 dla II rzędu	$k_{II} \cdot 10^{-5}$
5; 10; 10; 2; 2; 1	0,899	1,58	0,971	0,916
10; 20; 10; 2; 2; 1	0,941	1,98	0,991	1,16
15; 30; 10; 2; 2; 1	0,921	2,13	0,980	1,24
20; 40; 10; 2; 2; 1	0,946	2,29	0,988	1,34
25; 50; 10; 2; 2; 1	0,970	2,94	0,981	1,73
30; 60; 10; 2; 2; 1	0,978	3,51	0,984	2,07
35; 70; 10; 2; 2; 1	0,957	3,39	0,988	1,99
40; 80; 10; 2; 2; 1	0,968	3,89	0,981	2,29

Zgodnie z oczekiwaniem, ze wzrostem prędkości początkowej cząstek zwiększała się szybkość badanego procesu koagulacji, zarówno wyrażona wartością stałej szybkości reakcji I rzędu (k_I), jak i wartością stałej szybkości reakcji II rzędu (k_{II}).

Zastosowanie II-rzędowego modelu w badanej symulacji procesu koagulacji zapewniło średnią wartość $R^2 = 0,983$, a więc większą aniżeli średnia wartość $R^2 = 0,948$ dla modelu I-rzędowego.



Rys. 1. Zależność szybkości koagulacji od prędkości początkowej cząstek zolu (D) przy dwukrotnie mniejszej prędkości cząstek koagulantu C: zawsze $D = 2C$ (rys. 1a) oraz pięciokrotnie niższej prędkości cząstek koagulantu C: zawsze $D = 5C$ (rys. 1b)

Fig. 1. The correlation between the coagulation rate and the initial velocity of sol particles (D) at a two-fold lower velocity of coagulant particles C, $D = 2C$ (Fig. 1a), at a five-fold lower velocity of coagulant particles C, $D = 5C$ (Fig. 1b)

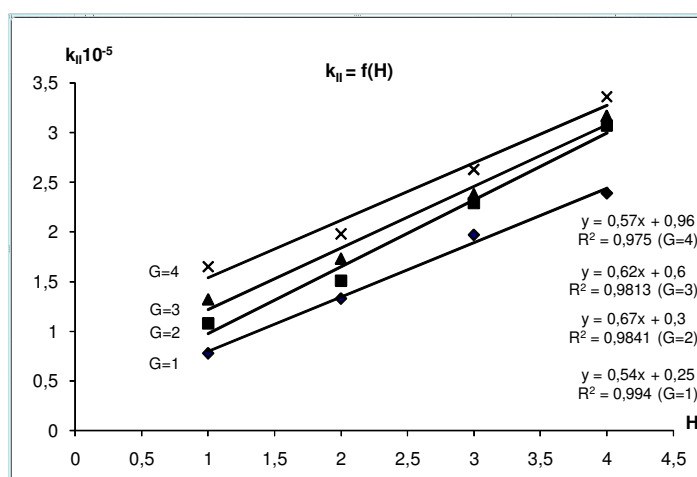
Na rysunkach 1a i 1b przedstawiono zależność szybkości koagulacji (k_{II}) od szybkości początkowej cząstek zolu D zawsze z proporcjonalną wartością prędkości początkowej każdej z cząstek koagulantu C, $D = 2C$ (rys. 1a) i $D = 5C$ (rys. 1b).

Symulowane zróżnicowanie prędkości początkowej cząstki zolu, przy tej samej średnicy cząstki ($G = H = 2$) i tej samej gęstości cząstek zolu i koagulantu ($I = 1$), oznacza, iż symulowana koagulacja zachodziła bądź po wstępnym ogrzaniu zolu z rysunku 1a do temperatury zolu na rysunku 1b, bądź po wstępnym intensywnym zamieszaniu zolu z rysunku 1a do uzyskania takiej szybkości, jaką mają cząstki zolu z rysunku 1b. Odpowiednio więc po podgrzaniu lub po zamieszaniu np. ścieków do układu wprowadzono cząstki koagulantu i wykonano pomiary zilustrowane rysunkiem 1b.

Wstępne podgrzanie (bądź zamieszanie układu) jedynie nieznacznie wpłynęło na szybkość koagulacji, aczkolwiek w całym zakresie pomiarów założony symulowany wzrost prędkości początkowej cząstek zolu powodował wzrost szybkości koagulacji. Maksymalna szybkość koagulacji dla $D = 5C$ przy $C = 40$ wyniosła $k_{II} = 4,81 \cdot 10^{-5}$, natomiast dla $D = 2C$ przy tej samej prędkości początkowej cząstek koagulantu $k_{II} = 2,29 \cdot 10^{-5}$. Oznacza to, iż $D = 200/D = 80$, czyli 2,5-krotny wzrost prędkości początkowej cząstek zolu zapewnił jedynie $4,81/2,29 = 2,1$ -krotny wzrost szybkości procesu koagulacji.

Na rysunku 2 przedstawiono wpływ średnicy cząstek zolu (H od 1 do 4) na szybkość koagulacji (k_{II}) przy czterech wartościach G , tj. $G = 1, 2, 3$ i 4 . Z przebiegu symulowanej reakcji (koagulacji) widać, że w badanym zakresie wzrost H o jednostkę zwiększa szybkość reakcji (k_{II}) o ok. $0,6 \cdot 10^{-5}$. Z pewnym przybliżeniem można stwierdzić, że proste

równoległe na rysunku 2 pozostają od siebie oddalone o stały dystans wynoszący ok. $0,3 \cdot 10^{-5}$ (k_{II}). Można więc postawić tezę, że wzrost wartości G o jednostkę skutkował jedynie 20% wzrostem szybkości reakcji. W badanych kombinacjach wartości G i H poważniejszy wpływ na zwiększenie szybkości koagulacji przy $D = 2C$ miało więc zwiększanie średnicy cząstki zolu aniżeli zwiększanie średnicy cząstki koagulantu. Fakt ten okazuje się być logiczną konsekwencją narzuconej proporcji liczby cząstek koagulantu i liczby cząstek zolu wynoszącej $A/B = 100/1000 = 0,1$. Zwiększenie średnicy cząstek (zolu) pozostających w 10-krotnym nadmiarze w symulowanym układzie koagulacyjnym musi bardziej wpływać na wartość prawdopodobieństwa zderzenia aktywnego z cząstką koagulantu aniżeli zwiększenie średnicy cząstki koagulantu pozostającego w 10-krotnej mniejszości w układzie.



Rys. 2. Zależności szybkości koagulacji od średnicy cząstek przy $D = 2C$

Fig. 2. The correlation between the coagulation rate and particle diameter at $D = 2C$

Wnioski

1. Symulacja komputerowa ZB2 poprawnie symuluje proces koagulacji chemicznej hydrozoli.
2. Symulowany proces koagulacji chemicznej przebiega zgodnie z równaniem kinetycznym reakcji II rzędu.
3. Nadmierne podgrzewanie lub mieszanie zolu (ścieków) przed koagulacją okazuje się nie w pełni uzasadnione uzyskaną końcową szybkością i wydajnością procesu.
4. Większy wpływ na szybkość koagulacji ma rozmiar cząstki zolu aniżeli rozmiar cząstki koagulantu.

Literatura

- [1] Yang G. i Biswas P.: *Computer simulation of the aggregation and sintering restructuring of fractal-like clusters containing limited numbers of primary particles*. J. Colloid Interface Sci., 1999, **211**, 142-150.
- [2] Lee D.G., Bonner J.S., Garton L.S., Ernest A.N.S. i Autenrieth R.L.: *Modeling coagulation kinetics incorporating fractal theories: comparison with observed data*. Water Res., 2002, **36**, 1056-1066.

- [3] Dzubiella J. i McCammon J.A.: *Substrate concentration dependence of the diffusion-controlled steady-state rate constant*. J. Chem. Phys., 2005, **122**, 1-7.
- [4] Edzwald J.K.: *Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants*. Water Sci. Technol., 1993, **27**(11), 21-35.
- [5] Smoczyński L. i Wardzyńska R.: *Study on macroscopic aggregation of silica suspensions and sewage*. J. Colloid Interface Sci., 1996, **183**, 309-314.
- [6] Smoczyński L.: *Aggregation of the silica suspension by Al-coagulants*. Polish J. Chem., 2000, **74**, 1617-1624.
- [7] Ratnaweera H., Lei L. i Lindholm O.: *Simulation program for wastewater coagulation*. Water Sci. Technol., 2002, **46**, 27-33.
- [8] Evilevitch A., Rescic J. i Jonsson B.: *Computer simulation of molecular exchange in colloidal system*. J. Phys. Chem., 2002, **106**, 11746-11757.
- [9] Smoczyński L., Mroz P., Wardzyńska R., Zaleska-Chrost B. i Dłuzynska K.: *Computer simulation of flocculation of suspended solid*. Chem. Eng. J., 2009, **152**, 146-150.
- [10] Elimelech M., Gregory J., Jia X. i Williams R.A.: *Particle Deposition and Aggregation, Modelling and Simulations*. Elsevier, London 1995.
- [11] Siddique J., Khan C., Sorensen M. i Chakrabarti A.: *Kinetics and morphology of cluster growth in a model of short-range attractive colloids*. J. Chem. Phys., 2009, **131**, 1-9.
- [12] Kovalchuk N., Starov V., Langston P. i Hilal N.: *Reversible coagulation of colloidal suspension in shallow potential wells: Direct numerical simulation*. Colloid J., 2009, **71**, 503-513.
- [13] Ehrl L., Soos M., Morbidelli M. i Babler M.: *Dependence of initial cluster aggregation kinetics on shear rate for particles of different sizes under turbulence*. AIChE J., 2009, **55**, 3076-3087.
- [14] Wardzyńska R., Bukowski Z., Zaleska-Chrost B. i Smoczyński L.: *Computer simulation of wastewater flocculation*. Environ. Prot. Eng., 2007, **33**, 15-29.
- [15] Smoczyński L., Bukowski Z., Wardzyńska R., Zaleska-Chrost B. i Dłuzynska K.: *Simulation of coagulation, flocculation and sedimentation*. Water Environ. Res., 2009, **81**, 348-356.

COMPUTER SIMULATION OF COAGULATION PROCESS

Chair of Chemistry, Faculty of Environmental and Agriculture
University of Warmia and Mazury in Olsztyn

Abstract: This paper presents some results of the study carried out with using "ZB2" ie a computer program for coagulation simulating of system containing the spherical particles of suspension and spherical particles of coagulant. The description of the program is followed by an analysis of the effect of the initial velocity of sol particles and also the effect of colloidal particle size and coagulant particle size on the rate of the coagulation examined. It was demonstrated that the tested program is consistent with some classical theories of particle motion and destabilization of the colloidal systems. The rate of the simulated coagulation process, within the range described in this study, satisfies both kinetic equations of second-order reactions and the Smoluchowski equation. An increase the initial velocity simulated of the coagulant particle is, according to expectation, followed by the increase the simulated rate of coagulation. It also found that a greater impact on the coagulation rate has the diameter increasing of the sol particles than the diameter increasing in coagulant particles.

Keywords: simulation, coagulation, sol

Beata ZAŁĘSKA-CHRÓST¹, Lech SMOCZYŃSKI¹ i Regina WARDZYŃSKA¹

ELEKTROKOAGULACJA ŚCIEKÓW CELULOZOWO-PAPIERNICZYCH W SYSTEMIE STATYCZNYM

ELECTROCOAGULATION OF PULP AND PAPER WASTEWATER IN A STATIC SYSTEM

Abstrakt: W niniejszej pracy przedstawiono wyniki elektrochemicznego oczyszczania ścieków celulozowo-papierniczych. Elektrolizę prowadzono w układzie statycznym z użyciem elektrod glinowych. Badania prowadzono przy dwóch wartościach gęstości prądu na elektrodach: 3,125 i 6,25 mA/cm². Po elektrokoagulacji i sedymentacji mierzono w roztworze ChZT, mętność, barwę oraz zawiesiny. Jednocześnie określono właściwości fraktalne otrzymanych agregatów-kłaczków osadu ściekowego i oznaczono ich rozmiary fraktalne.

Słowa kluczowe: elektrokoagulacja, ścieki celulozowo-papiernicze, rozmiar fraktalny

Elektrokoagulacja jako metoda oczyszczania ścieków zyskuje na popularności. W literaturze opisano próby elektrolitycznego oczyszczania ścieków np. włókienniczych [1-3], pochodzących z farbiarni [4] czy z zakładów celulozowo-papierniczych [5], a także zastosowanie procesu elektrokoagulacji w modelach teoretycznych [6, 7]. Badania te pozwalają sądzić, iż metoda elektrochemiczna coraz częściej jest uznawana za alternatywę konwencjonalnej metody oczyszczania poprzez koagulację chemiczną [6, 8, 9].

Wartość rozmiaru fraktalnego dostarczyć może szeregu cennych informacji o mechanizmie procesu agregacji. Da-Hong Li i Ganczarczyk [10] badali agregaty tworzone w wodzie i ściekach podczas ich biologicznego oczyszczania. Agregaty utworzone podczas koagulacji modelowej zawiesiny krzemionki za pomocą koagulantów glinowych badali Smoczyński i Wardzyńska [11]. Rozmiar fraktalny otrzymanych agregatów był ściśle uzależniony od chemicznej natury koagulantu. Agregaty otrzymane podczas elektroflokulacji zostały zbadane przez Harifa i Adina [12].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań procesu elektrokoagulacji statycznej z wykorzystaniem elektrod glinowych jako metody oczyszczania ścieków celulozowo-papierniczych.

Metodyka badań

Ścieki celulozowo-papiernicze pobierano z zakładów celulozowo-papierniczych w Świeciu. Ścieki te charakteryzowały się następującymi parametrami: ChZT₀ = 731 mg O₂/dm³, zmętnienie - 1240 mg/dm³, barwa - 240 mg/dm³, zawiesiny - 75 mg/dm³.

Elektrokoagulację ścieków w systemie statycznym prowadzono, korzystając z zestawu składającego się z pary elektrod aluminiowych o wymiarach 16 x 1 x 0,1 cm, oddalonych od siebie o 1 cm i zanurzonych w zbiorniku ze ściekami. Badania prowadzono, stosując dwie wartości gęstości prądu na elektrodach $\rho_1 = 3,125 \text{ mA/cm}^2$ i $\rho_2 = 6,25 \text{ mA/cm}^2$.

¹ Katedra Chemii, Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, pl. Łódzki 4, 10-957 Olsztyn, tel./fax 89 523 48 01, email: bezetka@uwm.edu.pl

W zbiorniku z elektrodami zainstalowano pH-metr oraz biuretę dozującą 1M HCl w celu utrzymania pH ścieków w granicach 5,5÷6,0 [13]. W równych odstępach czasowych pobierano próbki, w których po sedimentacji oznaczano ChZT, mętność, barwę oraz zawiesiny, korzystając ze standardowej metody spektrofotometrycznej oraz spektrofotometru DR 2000 firmy HACH.

Rozmiar fraktalny oznaczano metodą fotograficzną. Na podstawie otrzymanych zdjęć wyznaczono wymiar rzeczywisty (średnicę) kłaczków oraz ich szybkość opadania, co pozwoliło na obliczenie gęstości d badanych agregatów.

Przy wyznaczaniu rozmiaru fraktalnego skorzystano z prawa Stokesa i wynikającej z niego zależności gęstości danego obiektu od jego parametrów:

$$d \sim v / r^2 \quad (1)$$

gdzie: d - gęstość, r - wymiar obiektu, v - szybkość jego opadania.

Ponieważ:

$$M(r) \sim r^D \quad (2)$$

gdzie D oznacza rozmiar fraktalny, $M(r)$ - masę, to po kilku przekształceniach otrzymuje się zależność:

$$\log d = (D-3) \log r \quad (3)$$

Porównując równanie (3) z ogólną postacią zależności potęgowej $y = ax^\alpha$ (a - amplituda, α - wykładnik potęgowy), widać, że wykładnik potęgowy α , czyli w przypadku równania (3) wyrażenie $(D-3)$ jest równe nachyleniu prostej logarytmicznej:

$$\log d \sim f(\log r) \quad (4)$$

Dla jednego typu procesu mierzono właściwości od 110 do 160 agregatów. Na podstawie otrzymanych danych wyznaczono logarytmiczne parametry zależności (4) (rys. rys. 5 i 7), z której nachylenia każdorazowo otrzymywano wartość D .

Wyniki

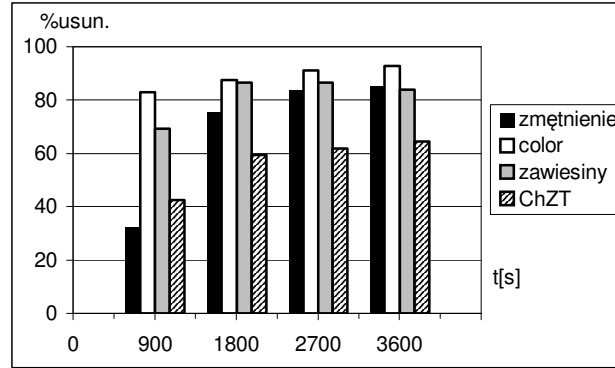
Poniżej przedstawiono wyniki oczyszczania metodą elektrokoagulacji w systemie statycznym ścieków o wartości początkowej ChZT₀ równej 731 mg O₂/dm³. Oczyszczanie prowadzono przy dwóch wartościach gęstości prądu $\rho_1 = 3,125 \text{ mA/cm}^2$ i $\rho_2 = 6,25 \text{ mA/cm}^2$ na elektrodach oraz stosując różne przedziały czasowe.

Rysunki 1 i 2 prezentują zmianę ilości zanieczyszczeń ścieków podczas prowadzenia procesu elektrokoagulacji w czasie $t = 3600 \text{ s}$. Próbki do analizy pobierano w równych odstępach czasu - co 900 s. Widoczne efekty oczyszczania ścieków zarówno dla $\rho_1 = 3,125 \text{ mA/cm}^2$, jak i $\rho_2 = 6,25 \text{ mA/cm}^2$ następowały już po 900 s trwania elektrolizy i zwiększały się z czasem elektrolizy. Przy zastosowaniu obu gęstości prądowych w końcowym efekcie uzyskano podobne obniżenie wartości ChZT, wynoszące maksymalnie ok. 65%.

Na podstawie wcześniejszych badań i przeglądu literatury zaproponowano następujący schemat procesów zachodzących w roztworze podczas oczyszczania ścieków metodą elektrokoagulacji za pomocą elektrod glinowych [6, 14, 15]:
na katodzie (-)

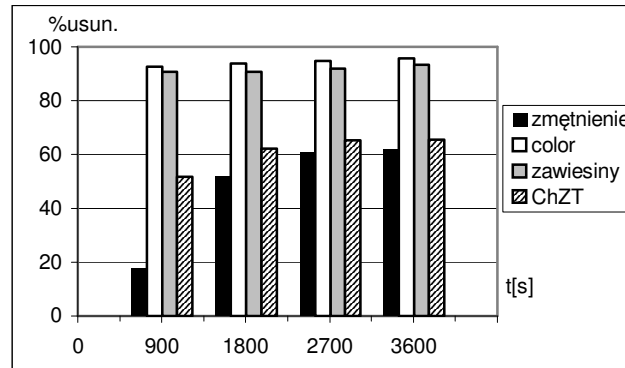


na anodzie (+)



Rys. 1. Procentowe usunięcie zanieczyszczeń określonych przez wybrane parametry dla procesu prowadzonego przy $\rho_1 = 3,125 \text{ mA/cm}^2$ dla $t_{\text{max}} = 3600 \text{ s}$

Fig. 1. Percentage removal of pollutants, described by selected parameters, during electrocoagulation performed at $\rho_1 = 3.125 \text{ mA/cm}^2$ and $t_{\text{max}} = 3600 \text{ s}$



Rys. 2. Procentowe usunięcie zanieczyszczeń określonych przez wybrane parametry dla procesu prowadzonego przy $\rho_2 = 6,25 \text{ mA/cm}^2$ dla $t_{\text{max}} = 3600 \text{ s}$

Fig. 2. Percentage removal of pollutants, described by selected parameters, during electrocoagulation performed at $\rho_2 = 6.25 \text{ mA/cm}^2$ and $t_{\text{max}} = 3600 \text{ s}$

Podczas trwania oczyszczania ścieków z zastosowaniem elektrod glinowych, na etapie „zaangażowania” jonów Al^{3+} w proces koagulacji-flokulacji zanieczyszczeń, rośnie szybko pH układu wskutek przechodzenia do osadu tylko części tworzonych jonów OH^- .

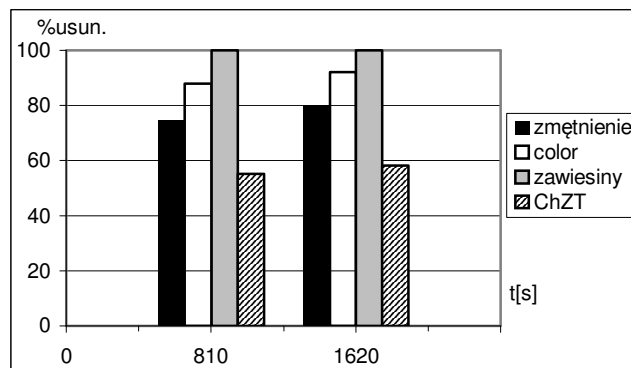
Dla $x < 3$



Po tym etapie kolejne utworzone na anodzie jony Al^{3+} już skutecznie wyłapują jony OH^- i wytrącają je w postaci trudno rozpuszczalnego osadu wodorotlenku $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$. Po

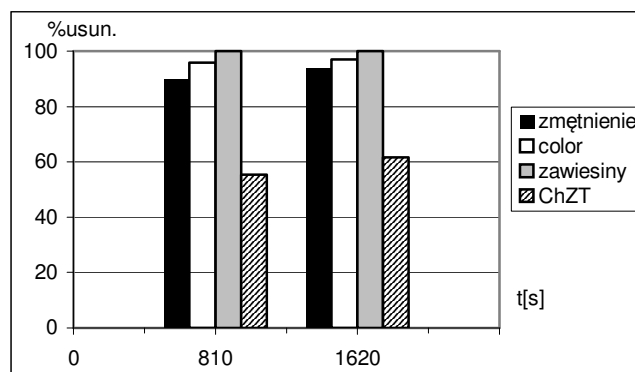
przekroczeniu ładunku progowego układ szybko destabilizuje się, a ze wzrostem stężenia Al^{3+} w układzie postępuje agregacja i flokulacja koloidów ściekowych, a dalej sedymentacja powstałego osadu.

W ostatecznym efekcie procesu stwierdzono, że przyrost stopnia oczyszczenia badanych ścieków po upływie czasu ok. $t = 1800$ s był na tyle mały, iż tę wartość t można uznać za wystarczającą dla prowadzonego procesu, zwłaszcza przy wyższej gęstości prądu $\rho_2 = 6,25$ mA/cm². Uwzględniono to w następnej grupie przeprowadzonych badań, której rezultaty przedstawiono poniżej.



Rys. 3. Procentowe usunięcie zanieczyszczeń określonych przez wybrane parametry dla procesu prowadzonego przy $\rho_1 = 3,125$ mA/cm² dla $t_{\max} = 1620$ s

Fig. 3. Percentage removal of pollutants, described by selected parameters, during electrocoagulation performed at $\rho_1 = 3.125$ mA/cm² and $t_{\max} = 1620$ s



Rys. 4. Procentowe usunięcie zanieczyszczeń określonych przez wybrane parametry dla procesu prowadzonego przy $\rho_2 = 6,25$ mA/cm² dla $t_{\max} = 1620$ s

Fig. 4. Percentage removal of pollutants, described by selected parameters, during electrocoagulation performed at $\rho_2 = 6.25$ mA/cm² and $t_{\max} = 1620$ s

W tej grupie eksperymentów podczas procesu pobierano każdorazowo do analizy dwie próbki. Analiza pierwszej próbki, już w połowie zaplanowanego dla tego eksperymentu

czasu trwania procesu, wykazywała ponad 55% usunięcie ChZT. Dla zastosowanej większej gęstości prądu ρ_2 (rys. 4) uzyskano wysokie usunięcie mętności oraz całkowitą eliminację zawiesin i barwy z układu. Przy mniejszej wartości ρ_1 (rys. 3) uzyskano całkowite usunięcie zawiesin oraz 80% zmętnienia i 90% barwy.

Wyniki dotyczące badań agregatów otrzymanych w procesie oczyszczania ścieków celulozowo-papierniczych metodą elektrokoagulacji przedstawiono w tabelach 1 i 2. W czasie prowadzenia procesu otrzymano różne wartości oczyszczenia ścieków wyrażone zmianą ChZT. Dla poszczególnych stopni oczyszczenia uzyskano agregaty osadu, których właściwości zbadano, wyznaczając ich rozmiar fraktalny D.

Tabela 1
Rozmiary fraktalne agregatów uzyskanych w wyniku elektrokoagulacji ścieków celulozowo-papierniczych dla $\rho_1 = 3,125 \text{ mA/cm}^2$

Table 1
Fractal dimension of aggregates produced during the electrocoagulation of pulp and paper wastewater at $\rho_1 = 3.125 \text{ mA/cm}^2$

Ładunek elektryczny przepływający przez roztwór [C/dm³]	[% usun. ChZT]	Rozmiar fraktalny D
360	30,45	1,55
720	51,72	1,78
810	55,27	1,80
1620	58,14	1,90

Tabela 2
Rozmiary fraktalne agregatów uzyskanych w wyniku elektrokoagulacji ścieków celulozowo-papierniczych dla $\rho_2 = 6,25 \text{ mA/cm}^2$

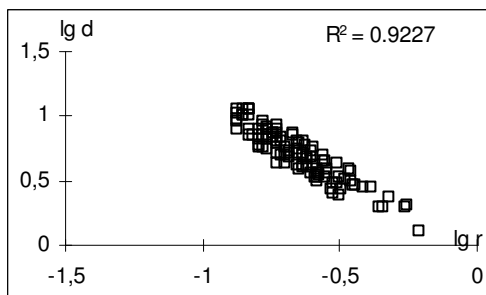
Table 2
Fractal dimension of aggregates produced during the electrocoagulation of pulp and paper wastewater at $\rho_2 = 6.25 \text{ mA/cm}^2$

Ładunek elektryczny przepływający przez roztwór [C/dm³]	[% usun. ChZT]	Rozmiar fraktalny D
360	39,46	1,57
810	55,40	1,60
1620	61,56	1,85
3600	65,68	1,94

Wartość rozmiaru fraktalnego D otrzymanych agregatów mieściła się w granicach $1,55 \div 1,90$ dla ρ_1 i $1,57 \div 1,94$ dla ρ_2 . Zauważono proporcjonalną zależność między stopniem oczyszczenia elektrokoagulowanych ścieków a wartością D. Zastosowana gęstość prądu miała wpływ na stopień oczyszczenia ścieków [% usun. ChZT], a co za tym idzie na wartość D.

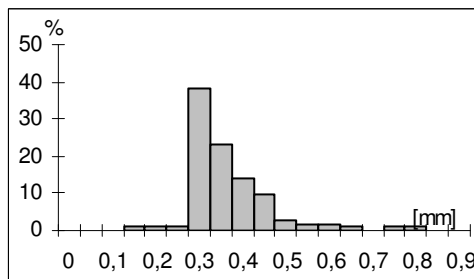
Na rysunkach 5 i 7 przedstawiono przykładowe logarytmiczne zależności $\log d = f(\log r)$ dla wybranych agregatów, na podstawie których wyznaczono wartości rozmiarów fraktalnych D. Symbolem „R²” oznaczono wartości współczynników determinacji dla kolejnych pomiarów. Metoda wyznaczania rozmiaru fraktalnego w oparciu o zależność $\log d = f(\log r)$ okazała się dla wszystkich uzyskanych agregatów uzasadniona statystycznie (współczynnik determinacji dla wszystkich procesów przekraczał wartość

0,9), wskazując jednocześnie, że otrzymane agregaty są obiektami samopodobnymi, wykazującymi właściwości fraktalne (rys. rys. 5 i 7).



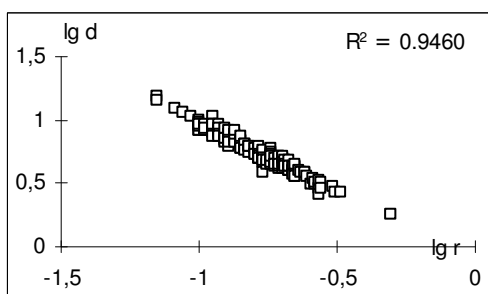
Rys. 5. Zależność $\log d = f(\log r)$, $I = 100$ mA, usun. ChZT = 39,46%, $D = 1,57$

Fig. 5. Dependency $\log d = f(\log r)$, $I = 100$ mA, rem. ChZT = 39,46%, $D = 1.57$



Rys. 6. Procentowy udział agregatów w osadzie w zależności od ich rzeczywistego rozmiaru $r: 0,15 \div 0,85$ mm, $v: 0,14 \div 0,65$ mm/s

Fig. 6. Percentage share of aggregates in sludge subject to their actual size $r: 0.15 \div 0.85$ mm, $v: 0.14 \div 0.65$ mm/s

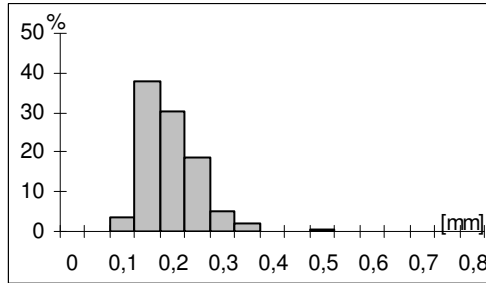


Rys. 7. Zależność $\log d = f(\log r)$, $I = 50$ mA, usun. ChZT = 58,14%, $D = 1,90$

Fig. 7. Dependency $\log d = f(\log r)$, $I = 50$ mA, rem. ChZT = 58,14%, $D = 1.90$

Z przedstawionych wyników widać (rys. rys. 6 i 8), że największą zawartość w osadzie stanowiły kłaczkki o wymiarach niewielkich, których średnice mieściły się w przedziale $0,06 \div 0,85$ mm. Zaobserwowano zależność pomiędzy rozmiarem fraktalnym a procentową

zawartością kłaczków o danym rozmiarze. Wyższe wartości D wskazywały na osad o większej procentowej zawartości małych kłaczków w osadzie. Otrzymany osad składający się z małych agregatów charakteryzował się również niewielką szybkością opadania v poszczególnych kłaczków, mieszczącą się w granicach $0,07 \div 0,65$ mm/s, co dało się zauważyć już podczas samego procesu sedymentacji.



Rys. 8. Procentowy udział agregatów w osadzie w zależności od ich rzeczywistego rozmiaru r : $0,06 \div 0,55$ mm, v : $0,07 \div 0,44$ mm/s

Fig. 8. Percentage share of aggregates in sludge subject to their actual size r : $0,06 \div 0,55$ mm, v : $0,07 \div 0,44$ mm/s

Wnioski

1. Proces statycznej elektrokoagulacji ścieków celulozowo-papierniczych za pomocą elektrod glinowych okazał się skuteczną metodą oczyszczania. Umożliwił ponad 60% obniżenie ChZT oraz prawie całkowitą eliminację barwy, mętności i zawiesin z oczyszczanych ścieków.
2. Korzystne efekty oczyszczania ścieków metodą statyczną uzyskano przy zastosowaniu $t = 1620$ s i gęstości prądu na elektrodach $\rho_2 = 6,25$ mA/cm².
3. Wymiar rzeczywisty agregatów i ich szybkość opadania wynoszą odpowiednio r : $0,06 \div 0,85$ mm i v : $0,07 \div 0,65$ mm/s, co oznacza, że badane agregaty zachowują te same cechy morfologiczne, a każda podjednostka danego obiektu ma te same cechy co cały agregat.
4. Parametry, które wpływają na oczyszczanie ścieków, tj. czas trwania elektrolizy, gęstość prądu na elektrodach i pH, determinują również mechanizm agregacji, wpływając na strukturę tworzonych agregatów, ich rozmiary, kształt, porowatość, a zarazem kształtują wartości rozmiaru fraktalnego D osadu pokoagulacyjnego.
5. Największą zawartość w osadzie otrzymanym w wyniku elektrokoagulacji stanowią kłaczkiki o niewielkich rozmiarach. Dla procesu odwadniania jest to pozytywna cecha osadu ze względu na fakt, że większy udział małych agregatów gwarantuje znacznie lepsze wypełnienie przestrzeni osadu pokoagulacyjnego fazą stałą.

Literatura

- [1] Lin S.H. i Peng C.F.: *Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge*. Water Res., 1996, **30**(2), 587-592.
- [2] Ciardelli G. i Ranieri N.: *The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electrocoagulation*. Water Res., 2001, **35**, 567-572.

- [3] Zongo I., Maiga A.H., Wethe J., Valentin G., Leclerc J.-P., Paternotte G. i Lapicque F.: *Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes: Compared variations of COD levels, turbidity and absorbance*. J. Hazard. Mater., 2009, **169**, 70-76.
- [4] Jia J., Yang J., Liao J., Wang W. i Wang Z.: *Treatment of dyeing wastewater with ACF electrodes*. Water Res., 1999, **33**, 881-884.
- [5] Smoczyński L. i Załęska-Chróst B.: *Electrocoagulation of pulp and paper wastewater in a recirculation system*. Polish J. Natur. Sci., 2002, **12**(3), 293-301.
- [6] Chen X., Chen G. i Yue P.L.: *Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation*. Chem. Eng. Sci., 2002, **57**, 2449-2455.
- [7] Mollah M., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., Parga J. i Cocke D.: *Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation*. J. Hazard. Mater., 2004, **B114**, 199-210.
- [8] Holt P., Barton G., Wark M. i Mitchell A.: *A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation*. Colloids Surf., 2002, **211**, 233-248.
- [9] Smoczyński L., Wardzyńska R. i Załęska-Chróst B.: *Elektrokoagulacja a koagulacja chemiczna. Porównanie metod oczyszczania ścieków celulozowo-papierniczych*. Acta Sci. Polish Form. Circumiecius, 2004, **3**(2), 3-14.
- [10] Da-Hong L. i Ganczarzyk J.: *Stroboscopic determination of settling velocity, size and porosity of activated sludge flocs*. Water Res., 1987, **21**(3), 257-262.
- [11] Smoczyński L. i Wardzyńska R.: *Study on macroscopic aggregation of silica suspensions and sewage*. J. Colloid Interf. Sci., 1996, **183**, 309-314.
- [12] Harif T. i Adin A.: *Characteristics of aggregates formed by electroflocculation of a colloidal suspension*. Water Res., 2007, **41**, 2951-2961.
- [13] Stumm W. i Morgan J.J., Aquatic Chemistry. Wiley Interscience, New York 1970.
- [14] Kobyła M. i Delipinar S.: *Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation*. J. Hazard. Mater., 2008, **154**, 1133-1140.
- [15] Khemis M., Leclerc J.-P., Tanguy G., Valentin G. i Lapicque F.: *Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: Experimental investigations and an overall interpretation model*. Chem. Eng. Sci., 2006, **61**, 3602-3609.

ELECTROCOAGULATION OF PULP AND PAPER WASTEWATER IN A STATIC SYSTEM

Chair of Chemistry, Faculty of Environmental and Agriculture
University of Warmia and Mazury in Olsztyn

Abstract: Results of the electrochemical treatment of pulp and paper wastewater have been described in this paper. The electrolysis was conducted in static system on aluminium electrodes. The wastewater purification was carried out at two values of the current density 3.125 and 6.25 mA/cm². After electrocoagulation the COD, turbidity, suspended solids and color of the supernatant were measured. The fractal dimension of the aggregates-flocs of the sludge obtained was determined too.

Keywords: electrocoagulation, pulp and paper wastewater, fractal dimension

Magdalena WORŁOWSKA¹ i Maria MARKO-WORŁOWSKA²

PROBLEMY EKOLOGICZNE W ZIELONEJ ARCHITEKTURZE MIASTA

IMPORTANCE OF THE ECOLOGICAL PROBLEMS IN THE GREEN ARCHITECTURE IN THE CITY

Abstrakt: Sztuka pełni szczególną rolę w edukacji ekologicznej, wzbogacając świadomość ekologiczną jej odbiorcy. W artykule omawiane są początki nurtu ekologicznego w sztuce. Koncentruje się on na współczesnych dziełach polskiej architektury powstałych w miastach. Przestrzeń miasta stawia nowe wyzwania architekturze zrównoważonej (*sustainable architecture*). Koegzystencję zieleni i przestrzeni industrialnej w mieście reprezentują budynki Biblioteki Uniwersyteckiej i Sądu Najwyższego w Warszawie. Interesującym przykładem architektury o formach organicznych, odpowiadającym na problem niedostatku zieleni w mieście jest projekt Architektury Arborealnej Magdaleny Abakanowicz. Prezentowane dzieła architektury są nie tylko próbą ukazania, ale i rozwiązywania problemów ekologicznych, gdyż prowokują one do bardziej świadomego i odpowiedzialnego spojrzenia na środowisko.

Słowa kluczowe: edukacja ekologiczna, sztuka ekologiczna, relacje natura-kultura, architektura zrównoważona, wartościowe ogrody

Rola sztuk plastycznych w edukacji ekologicznej

Sztuka w szerokim rozumieniu tego słowa odgrywa niezwykle ważną rolę w edukacji ekologicznej poprzez wzbudzenie wrażliwości na kwestie przyrodnicze i zachętę do bycia aktywnym na tym polu. W tej dziedzinie szczególną rolę odgrywa sztuka ekologiczna. Termin ten nie oznacza konkretnego kierunku czy trendu w sztuce. Nie odnosi się on też do jakiejś szczególnej techniki czy środków formalnych zastosowanych w dziełach. Jest natomiast związany z XX-wiecznymi kierunkami w sztuce współczesnej, takimi jak sztuka minimalna, sztuka konceptualna, *arte povera* i przede wszystkim sztuka socjologiczna i krytyczna [1]. Te dwa ostatnie kierunki wymagają od odbiorcy nie tylko biernej kontemplacji, ale także odpowiedzi poprzez aktywne działanie. W tym ujęciu sztuka staje się narzędziem kreowania zbiorowej świadomości. (Takie myślenie przeciwstawia się tradycyjnej estetyce, według której sztuka powinna być przyjemna i bezcelowa). Podobnie sztuka ekologiczna powinna motywować do działań - i to do działań szczególnego rodzaju - ekologicznych. Sztuka ekologiczna koncentruje się na związkach między człowiekiem i jego otoczeniem, ale także na związkach dzieła sztuki z jego lokalizacją, którą (co ważne) staje się środowisko, a nie tylko muzeum; natomiast w bardziej ogólnym znaczeniu na związkach między kulturą a naturą, ponieważ te dwie przeciwstawne z pozoru dziedziny przenikają się, informują i wpływają na siebie.

Początki sztuki ekologicznej wiążą się z wygłoszeniem i opublikowaniem Raportu U-Thanta - sekretarza generalnego ONZ, wówczas artyści doszli do wniosku, że przyszła ich kolej wypowiedzenia się na temat tragicznej sytuacji Ziemi.

¹ Studentka studiów doktoranckich z historii sztuki UWr, email: mworlowska@gmail.com

² Zakład Ekologii, Badań Łowieckich i Ekoturystyki, Instytut Biologii, Uniwersytet Pedagogiczny, ul. Podbrzezie 3, 31-054 Kraków, tel. 12 662 67 02, email: mmw@ap.krakow.pl

Początki nurtu ekologicznego w sztuce

Nurt ekologiczny w sztuce ze względu na ważność przekazu, jaki niesie, wymaga szerszego omówienia i dyskusji. Dowodem na to jest popularność wystawy zatytułowanej *Radical nature, Art for changing planet 1969-2009*, która miała miejsce w 2009 roku w Barbican Galery w Londynie [2].

Na wystawie pokazywane były dzieła prekursorów sposobu myślenia środowiskowego. Nie było na niej twórców polskich, ale sądząc po tym, jak znakomicie rozwija się w Polsce sztuka inspirowana ekologią, tych z pewnością doczekamy się przy okazji kolejnego artystycznego przeglądu. Węgierska artystka, której projekty prac były prezentowane w Londynie, Agnes Denes stwierdziła wówczas, że w pewnym momencie zaszła potrzeba, aby dzieła sztuki „wyskoczyły z ram obrazów do środowiska”, w ten sposób integrując się z ludźmi. Ten aspekt sztuki ekologicznej jest bardzo ważny dla współczesnej estetyki. Dzieła sztuki wychodzą z tradycyjnie przypisywanych im ram, aby mieć większy kontakt z odbiorcami. Często nie funkcjonują już one w zamkniętych salach galerijnych, ale w pewien sposób same znajdują swoich odbiorców w środowisku. Ważne stają się relacje pomiędzy dziełem a jego lokalizacją, która także staje się jego częścią. Ten nowy sposób myślenia o dziełach sztuki (które jest myśleniem o relacjach) jest zarazem myśleniem ekologicznym w pełnym tego słowa znaczeniu. Dzieła o charakterze środowiskowym mają wielką skalę, ponieważ problem, który ukazują, jest w aktualnej rzeczywistości niezwykle ważny. Dlatego wielu twórców się nim interesuje, a wśród dzieł sztuki ekologicznej oprócz twórczości malarskiej można wyróżnić instalacje, happeningi, performance, sztukę użytkową wykonaną z surowców wtórnych i oczywiście architekturę.

Nurt ekologiczny w architekturze

Architektura i ekologia mają jedną fundamentalną cechę wspólną - obie są sztukami kształtowania przestrzeni i relacji między ludźmi a ich otoczeniem. Dwudziesty wiek zapoczątkował architektoniczne projekty integrujące elementy „sztuczne” i przyrodnicze. Prekursorem tego procesu był amerykański architekt Frank Lloyd Wright, który w 1936 roku zaprojektował *Kauffmann House* (bardziej znany jako *Dom nad Wodospadem*) w Pensylwanii. Dom ten stał się jednym z symboli amerykańskiej architektury. Projekt ten całkowicie zintegrował architekturę z otaczającym krajobrazem, co zostało wyrażone poprzez zatarcie granic między elementami przyrody a zewnętrzną i wewnętrzną przestrzenią budowli.

Tego rodzaju projekty wykorzystywane były najpierw w architekturze mieszkalnej, ale bardzo szybko zostały przejęte przez architekturę publiczną i reprezentacyjną [3]. *Dom nad wodospadem* został wtopiony w malowniczą scenerię, trzeba jednak pamiętać, że życie toczy się coraz częściej w wielkich aglomeracjach miejskich, co stawia nas przed nowym, interesującym zagadnieniem, jakim jest koegzystencja natury i kultury w mieście.

Prezentacja wybranych przedstawicieli polskiej architektury związanej z koegzystencją natury i kultury w mieście

Interesujące przykłady odpowiedzi na koegzystencję natury i kultury można obserwować w zrealizowanych projektach tak zwanej *zielonej* czy *zrównoważonej architektury* w Warszawie. Są to: Biblioteka Uniwersytetu Warszawskiego i jej otoczenie

oraz budynek Sądu Najwyższego. Biblioteka usytuowana nad Wisłą w pobliżu Zamku Królewskiego jest budynkiem zielonym pod każdym względem. Elementy zielone przemieniają się w architektoniczne motywy, a fasada sprawia wrażenie jakby wyrastała z ziemi. Materiałem budowlanym zastosowanym w dużej ilości jest szkło, które nadaje budynkowi wrażenie otwartości i przenikania się granic pomiędzy tym, co sztuczne, a tym, co naturalne. Jego ściany pokrywa roślinność. Najciekawszą częścią budynku jest ogród, którego powierzchnia zajmuje 10 000 m². Jest to jeden z najpiękniejszych i największych w Europie ogrodów na dachu. Składa się z dwóch części - ogrodu górnego i dolnego połączonych kaskadą wodną. Dzieli się on, zgodnie z kształtem i kolorem roślin, na cztery części. Także zwierzęta, takie jak kaczki i ryby, znalazły tu swoje siedlisko. Wszystkie części ogrodu są połączone ścieżkami, mostkami i pergolami. Budynek został zaprojektowany tak, aby ułatwić ludziom kontakt z książkami, a więc z kulturą, ale także, tak jak to tylko możliwe, z naturą [4]. Co również ważne, wykorzystuje się tu energię słoneczną dzięki zainstalowaniu kilku kolektorów.



Rys. 1. Biblioteka Uniwersytetu Warszawskiego, fot. www.buw.uw.edu.pl/

Fig. 1. Warsaw University Library



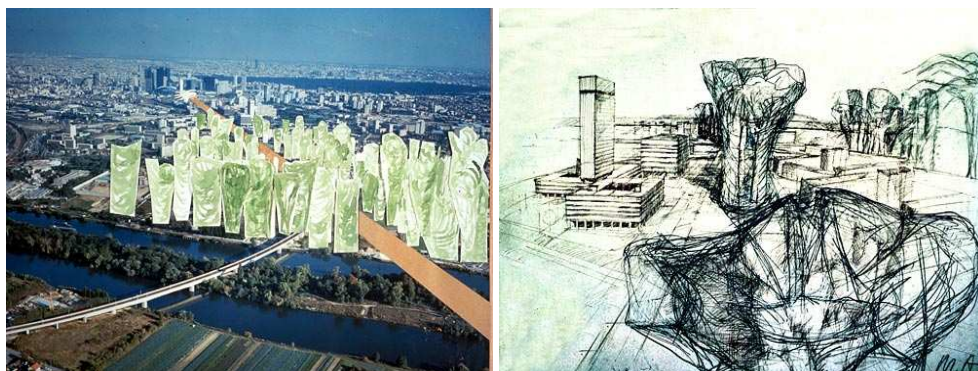
Rys. 2. Sąd Najwyższy w Warszawie, fot. www.sn.pl

Fig. 2. Warsaw Supreme Court Building

Budynek Sądu Najwyższego w Warszawie jest kolejnym przykładem funkcjonalnej, reprezentatywnej budowli zintegrowanej z naturą. Zaprojektowany przez Marka Budzyńskiego i Zbigniewa Badowskiego budynek jest wykonany ze szkła i patynowanych, miedzianych pilastrów. Na fasadzie budowli znajduje się wiele elementów symbolicznych: na kolumnadzie umieszczono cytaty z prawa rzymskiego. Co więcej, budowla jest równocześnie bogata w zielen: drzewa znajdują się dookoła budynku, a krzewy porastają dach. Elementy zielone są integralną częścią budynku Sądu. Zieleń będąca częścią obiektu przypomina, że życie jest możliwe wyłącznie dzięki jej obecności i działaniu, a także o tym, że niezmiennie i stałe prawa natury odpowiadają prawom człowieka [5].

Obecnie coraz częściej architekci szukają jedności architektury i natury. Architektura ekologiczna i wertykalne ogrody stały się nową wartością warszawskiej architektury. Trzeba mieć nadzieję, że inne polskie miasta wezmą przykład ze stolicy.

Ostatnim prezentowanym przykładem jest *Architektura Arborealna* zaprojektowana przez Magdalenę Abakanowicz. Ta jedna z bardziej rozpoznawalnych na świecie polskich artystek zwraca się w swojej twórczości również ku problemom ekologicznym. Działalność artystyczną rozpoczęła ona jako malarka, jednak bardzo szybko jej dzieła „wyskoczyły” z ram obrazów do środowiska. Monumentalne prace M. Abakanowicz znajdują się w muzeach i na otwartych przestrzeniach, między innymi w Japonii, Izraelu, Brazylii, USA, a w Europie na Litwie, we Włoszech i we Francji. W 1991 roku Abakanowicz dostała propozycję od władz Paryża zaprojektowania modernizacji zachodniej części nowoczesnej dzielnicy La Defense.



Rys. 3. Arborealna Architektura, fot: <http://www.abakanowicz.art.pl/arboreal/-arboreal.php>

Fig. 3. Arboreal Architektur of Magdalena Abakanowicz

Arborealna Architektura - jak nazwano projekt - nie została do tej pory zrealizowana. Projekt ten jest projektem ekologicznego miasta, a budynki zaprojektowane przez Abakanowicz nazwane zostały drzewo-domami, gdyż mają one kształt drzew. Drzewo-domy posiadają typowe dla architektury ekologicznej cechy: mają organiczny, symbolicznie nawiązujący do przyrody kształt, okryte są zielenią, która tworzy wertykalne ogrody. Artystka chciała zaprojektować domy, które przeciwstawiają się dominacji betonu w miastach. Pokryte zostaną dzikim winem i zasilane energią wiatru i energią słoneczną. Ich forma (przypominają wielkie drzewa) nabiera dużego znaczenia, nawiązuje do funkcji budowli - będą one podobnie jak drzewa produkować tlen (dzięki obecności roślin

zielonych je porastających), a także pobierać z otoczenia energię potrzebną do gospodarowania budynkami. Forma drzewa ma dodatkowo symboliczne znaczenie - drzewa trwają pomimo przeciwności czasu, są niezbędnym dla ludzi i środowiska składnikiem przyrody. Wizjonerski projekt Abakanowicz jest projektem ekologicznym również w tym sensie, że skłania do refleksji na temat relacji człowiek i przyroda, ich koegzystencji w przestrzeni ponowoczesnego miasta. Magdalena Abakanowicz stale podkreśla głębokie znaczenie, jakie mają dla niej kwestie ekologiczne. Jak twierdzi: „jeśli artysta nie stanie się szamanem ziemi, zostanie odrzucony jako powierzchowny dekorator”. To zdanie uzasadnia cel sztuki ekologicznej: nie dotyczy ona powierzchowności ani tylko dekoracyjności, ale czegoś głębszego - odwołuje się do funkcjonowania w głębokiej realizacji z ziemią i pozostawania z nią jako ludzkie istoty w nierozzerwalnym związku. Jeszcze jedna wypowiedź Magdaleny Abakanowicz - „Sztuka nie rozwiązuje problemów, lecz czyni je widzialnymi” [6, 7], wydaje się być doskonałą definicją celów wysiłku artystów tworzących ekologiczne dzieła sztuki. Można jedynie dodać, że to już bardzo dużo i że dzieła sztuki często są same w sobie próbą rozwiązania ekologicznych problemów; szczególnie jeśli dzieła te stają się punktem wyjścia dla ekologicznych działań ich odbiorców.

Literatura

- [1] Dziamski G.: *Sztuka u progu XX wieku*. [W:] Zwrot ku naturze w sztuce współczesnej. Poznań 2002, 123-148.
- [2] Soliński M.: *Zrozumieć Naturę*. Format, 2010, **58**, 84-85, 127.
- [3] Wines J.: *Green Architecture*. Benedict Taschen Verlag GmbH 2000, 240.
- [4] <http://www.buw.uw.edu.pl/>
- [5] <http://www.sn.pl>
- [6] Kuryłek D.: Katalog wystawy M. Abakanowicz. Muzeum Narodowe, Kraków 2010.
- [7] <http://www.abakanowicz.art.pl/arboreal/-arboreal.php>
- [8] Chmielowski F.: *Obecność ekologicznego myślenia w sztukach plastycznych*. [W:] Poznanie i działanie. Eseje estetyki ekologii, M. Gołaszewska (red.). UNIVERSITAS, Kraków 2000, 179-195.

IMPORTANCE OF THE ECOLOGICAL PROBLEMS IN THE GREEN ARCHITECTURE IN THE CITY

¹ PhD student, Department of History of Art, University of Wrocław, Wrocław

² Department of Ecology, Wildlife Research and Ecotourism, Pedagogical University of Krakow

Abstract: Since art has a power to influence mind and spirit many artists create works encouraging to be active in the domain discussed in the paper - the ecology. The artists presented in the paper create so-called ecological art, the fundamental assumption of which is to motivate to ecological actions. The presented works of art emphasize the greenery in the city as the crucial element of the urban environment, as well as investigate the relations between artificiality of the city buildings and their natural components. Example illustrating the discussed is the Library Garden of the University of Warsaw, designed by Irena Bajerska. The building constitutes a vertical gardens where the visitors may admire a multiplicity of plant species and varieties, planted in different parts. The second example of the green architecture in capital of Poland is the facade of The Supreme Court Building (designed by Marek Budzynski, Zbigniew Badowski and associates) that is a public building which questions frontiers between culture and nature. The best known Polish artist in the world Magdalena Abakanowicz said “The art does not solve problems, but it alerts us to their existence” created a project of so called arboreal architecture. Her tree-houses, designated for Paris, are meant to be covert with greenery vegetations vertical gardens.

Keywords: environmental education, ecological art, the nature and culture relations, sustainable architecture, vertical gardens

Varia

INVITATION FOR ECOpole'11 CONFERENCE

CHEMICAL SUBSTANCES IN ENVIRONMENT



We have the honour to invite you to take part in the 20th annual Central European Conference ECOpole'11, which will be held in **13-15 X 2011** (Thursday-Saturday) at the Conference Center „Rzemieślnik” in Zakopane, PL.

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

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

The Conference language is English.

The Conference Opening Lecture:

”Atmospheric Chemistry and Climate in the Anthropocene”

will be delivered by the **Nobel Prize Winner Professor Dr. Paul Jozef CRUTZEN**.

Contributions to the Conference will be published as:

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

Additional information one could find on Conference website

ecopole.uni.opole.pl

The deadline for sending the Abstracts is **15.07.2011** and for the Extended Abstracts: **1.10.2011**. The actualized list (and the Abstracts) of the Conference contributions accepted for presentation by the Scientific Board, one can find (starting from 15.07.2011) on the Conference website.

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

The Conference fee is 400 € (covering hotel, meals and transportation during the Conference). It could be reduced (to 220 €) for young people actively participating in the Forum of Young Scientists. But the colleague has to deliver earlier the Extended Abstract (4-6 pages) of his/her contribution (deadline is on 15.08.2011), and a recommendation of his/her Professor.

Fees transferred after **13.09.2011** are 10% higher.

Please, fill in the Registration Form and send it via email or fax.

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

Further information is available from:

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek

Chairperson of the Organising Committee

of ECOpole'11 Conference

University of Opole

email: Maria.Waclawek@o2.pl

and mrajfur@o2.pl

phone: +48 77 455 91 49 and +48 77 401 60 42

fax +48 77 401 60 51

Conference series

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

 REGISTRATION FORM for the ECOpole'11 CONFERENCE

Surname and First Name

Scientific Title/Position

Affiliation

Address

Tel./fax email

Authors and title of presentation

.....

.....

.....

KIND of PRESENTATION

	YES	NO
Oral		
Poster		
Taking part in discussion		

ACCOMODATION

12/13 X		13/14 X		14/15 X	
Yes	No	Yes	No	Yes	No

MEALS

Date	Breakfast	Lunch	Dinner
12 X	---	---	
13 X			
14 X			
15 X			---

✂

ZAPRASZAMY
DO UDZIAŁU W ŚRODKOWOEUROPEJSKIEJ KONFERENCJI
ECOpole'11
W DNIACH 13-15 X 2011
SUBSTANCJE CHEMICZNE W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM



Będzie to **dwudziesta z rzędu** konferencja poświęcona badaniom podstawowym oraz działaniom praktycznym dotycząca różnych aspektów ochrony środowiska przyrodniczego. Odbędzie się ona w Ośrodku Konferencyjno-Wypoczynkowym „Rzemieślnik” w Zakopanem. Doroczne konferencje ECOpole mają charakter międzynarodowy i za takie są uznane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Obrady konferencji ECOpole'11 będą zgrupowane w pięciu Sekcjach:

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

Pan **Profesor dr. Paul Jozef CRUTZEN - Laureat Nagrody Nobla** wygłosi referat inauguracyjny pod tytułem:

”Atmospheric Chemistry and Climate in the Anthropocene”

Materiały konferencyjne będą opublikowane w postaci:

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

Termin nadsyłania angielskiego i polskiego streszczenia o objętości 0,5-1,0 strony (wersja cyfrowa + wydruk) planowanych wystąpień upływa w dniu 15 lipca 2011 r. Lista prac zakwalifikowanych przez Radę Naukową Konferencji do prezentacji będzie sukcesywnie publikowana od 15 lipca 2011 r. na stronie internetowej.

ecopole.uni.opole.pl

Aby praca (dotyczy to także streszczenia, które powinno mieć tytuł w języku polskim i angielskim, słowa kluczowe w obydwu językach) przedstawiona w czasie konferencji mogła być opublikowana, jej tekst winien być przygotowany zgodnie z wymaganiami stawianymi artykułom drukowanym w czasopiśmie *Ecological Chemistry and Engineering* ser. A oraz S, które jest dostępne w wielu bibliotekach naukowych w Polsce i zagranicą. Są one takie same dla prac drukowanych w półroczniku *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*. Zalecenia te są również umieszczone na stronie internetowej konferencji.

Po konferencji zostaną wydane 4-6-stronicowe rozszerzone streszczenia wystąpień w półroczniku *Proceedings of ECOpole*. Artykuły te winny być przesłane do **1 października 2011 r.** Wszystkie nadsyłane prace podlegają zwykłej procedurze recenzyjnej.

Koszt uczestnictwa w całej konferencji wynosi 1300 zł (w tym 23% VAT) i pokrywa opłatę za udział, koszt noclegów i wyżywienia oraz rocznej prenumeraty *Ecol. Chem. Eng.* (razem blisko 2000 ss.) łącznie z materiałami konferencji. Jest możliwość udziału tylko w jednym wybranym przez siebie dniu, wówczas opłata wyniesie 950 zł i będzie upoważniała do uzyskania wszystkich materiałów konferencyjnych, jednego noclegu i trzech posiłków (śniadanie, obiad, kolacja), natomiast osoby zainteresowane udziałem w dwóch dniach, tj. w pierwszym i drugim lub drugim i trzecim, winny wnieść opłatę w wysokości 1100 zł. Opłata dla magistrantów i doktorantów oraz młodych doktorów biorących aktywny udział w Forum Młodych może być zmniejszona do 750 zł (w tym 23% VAT) przy zachowaniu takich samych świadczeń. Osoby te winny dodatkowo dostarczyć: rozszerzone streszczenia (4-6 stron) swoich wystąpień (do 15.08.2011 r.). Jest także wymagana opinia opiekuna naukowego.

Opłaty wnoszone po **13 września 2011 r.** są większe o 10% od kwot podanych powyżej. Wszystkie wpłaty powinny być dokonane na konto Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej w Banku Śląskim:

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

i mieć dopisek ECOpole'11 oraz nazwisko uczestnika konferencji.

Prosimy o wypełnienie Formularza zgłoszeniowego i przesłanie go emailem. Wszystkie streszczenia oraz program konferencji zostaną wydane na CD-ROM-ie, który otrzyma każdy z uczestników podczas rejestracji. Program będzie także umieszczony na tej stronie.

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego
Konferencji ECOpole'11

Wszelkie uwagi i zapytania można kierować na adres:

Maria.Waclawek@o2.pl lub mrajfur@o2.pl
tel. 77 401 60 42
tel. 77 455 91 49
fax 77 401 60 51

Kalendarium

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

ZGŁASZAM UCZESTNICTWO W KONFERENCJI ECOpole'11
(prosimy o wypełnienie zgłoszenia drukowanymi literami)

Nazwisko i imię

Tytuł (stopień) naukowy/stanowisko

Miejsce pracy

Adres

tel./fax, email

Autorzy i tytuł wystąpienia

.....

.....

Dane instytucji (nazwa, adres, NIP), dla której ma być wystawiona faktura:

.....

.....

.....

RODZAJ PRZEWIDYWANEGO WYSTĄPIENIA

TAK NIE

Referat		
Poster		
Głos w dyskusji		

ZAMAWIAM NOCLEG

12/13 X		13/14 X		14/15 X	
TAK	NIE	TAK	NIE	TAK	NIE

ZAMAWIAM POSIŁKI

Data	Śniadanie	Obiad	Kolacja
12 X	---	---	
13 X			
14 X			
15 X			---

GUIDE FOR AUTHORS ON SUBMISSION OF MANUSCRIPTS

A digital version of the Manuscript addressed:

Professor Maria Waclawek
Editor-in-Chief
Proceedings of ECOpole
Uniwersytet Opolski
ul. kard. B. Kominka 4, 45-032 Opole, Poland
phone +48 77 401 60 42, fax +48 77 455 91 49
email: maria.waclawek@o2.pl

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

The Editor assumes, that an author submitting a paper for publication has been authorised to do that. It is understood the paper submitted to be original and unpublished work, and is not being considered for publication by another journal. After printing, the copyright of the paper is transferred to *Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej (Society for Ecological Chemistry and Engineering)*. In preparation of the manuscript please follow the general outline of papers published in the most recent issues of *Proceedings of ECOpole*, a sample copy can be sent, if requested. Papers submitted are supposed to be written in English language and should include an abstract and keywords, if possible also in Polish language. If not then the Polish abstract and keywords will be provided by the Editorial Office. All authors are requested to inform of their current addresses, phone and fax numbers and their email addresses.

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

Symbols recommended by the International Union of Pure and Applied Chemistry (Pure and Appl. Chem. 1979, **51**, 1-41) are to be followed. Graphics (drawings, plots) should also be supplied in the form of digital vector - type files, eg CorelDRAW, Grapher for Windows or at least in a bitmap format (TIF, JPG, PCX, BMP). In the case of any query please feel free to contact with the Editorial Office. Footnotes, tables and graphs should be prepared as separate files. References cited chronologically should follow the examples given below:

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

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

Journal titles should preferably follow the Chem. Abst. Service recommended abbreviations. Receipt of a paper submitted for publication will be acknowledged by email. If no acknowledgement has been received, please check it with the Editorial Office by email, fax, letter or phone.

ZALECENIA DOTYCZĄCE PRZYGOTOWANIA MANUSKRYPTÓW

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

Profesor Maria Waclawek
Redakcja
Proceedings of ECOpole
Uniwersytet Opolski
ul. kard. B. Kominka 4, 45-032 Opole
tel. 77 401 60 42, fax 77 455 91 49
email: maria.waclawek@o2.pl

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

Redakcja przyjmuje, że autor, przesyłając artykułu do druku, w ten sposób oświadcza, że jest upoważniony do tego, oraz zapewnia, że artykuł ten jest oryginalny i nie był wcześniej drukowany gdzie indziej i nie jest wysłany do druku gdzie indziej oraz że po jego wydrukowaniu copyright do tego artykułu uzyskuje Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej. W przygotowaniu manuskryptu należy przede wszystkim wzorować się na postaci artykułów w możliwie najnowszych zeszytach *Proceedings of ECOpole*. Prace przesyłane do publikacji winny być napisane w języku angielskim lub polskim oraz zaopatrzone w abstrakty oraz słowa kluczowe w obydwu tych językach. Zalecamy, aby artykuł zawierał adresy i emaila oraz numery telefonów i faksów wszystkich autorów danej pracy.

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

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

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

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

Literaturę prosimy zamieszczać wg poniższych przykładów:

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

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

Tytuły czasopism należy skracać zgodnie z zasadami przyjętymi przez amerykańską *Chemical Abstracts Service*, a w przypadku polskich publikacji niepodawanych przez CAS należy stosować skrót zgodnie z zaleceniami Biblioteki Narodowej. Autor może, jeżeli uważa to za wskazane, podawać też tytuł cytowanych artykułów z czasopism (który będzie składany kursywą) oraz numer zeszytu danego woluminu (w nawiasie, po numerze woluminu).

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

PRZYGOTOWANIE DO DRUKU

Zdzisława Tasarz

Lucyna Żyła

SKŁAD KOMPUTEROWY

Aleksander Zaremba

PROJEKT OKŁADKI

Marcin Smuda

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