

Izabela PIETKUN-GREBER¹ i Ryszard M. JANKA¹

WPLYW WODORU NA WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROCHEMICZNE WYBRANYCH GATUNKÓW STALI

INFLUENCE OF HYDROGEN ON THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SELECTED TYPES OF STEELS

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu elektrolitycznego wodorowania na zmiany odporności korozyjnej wybranych gatunków stali oraz podatności do tworzenia galwanicznych ogniw wodorowych. Wykazano, że elektrolityczne wodorowanie stali węglowych C45 i DC01 w stanie dostawy powoduje nie tylko zmianę wartości ich potencjałów elektrodowych, ale także przyczynia się do powstawania silnych galwanicznych ogniw wodorowych.

Słowa kluczowe: wodór, galwaniczne ogniwo wodorowe, potencjał elektrodowy stali, wodorowanie

Uszkodzenia spowodowane przez wodór generują znaczne straty w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w przemyśle chemicznym, petrochemicznym oraz procesie przeróbki ropy naftowej. Skutki oddziaływania wodoru na stale są bardzo groźne, a rutynowa kontrola konstrukcji i urządzeń nie oddaje w pełni charakteru powstających w nich zniszczeń. O niszczącym działaniu wodoru na materiały konstrukcyjne świadczą najczęściej powstające w nich nieodwracalne uszkodzenia oraz podlegające zmianie własności mechaniczno-chemiczne.

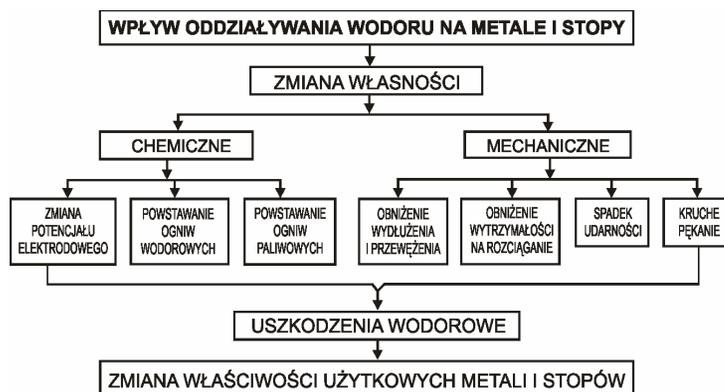
Niezależnie od rodzaju środowiska (gazowego, roztworów wodnych i niewodnych), z którego wodór wnika do wnętrza metalu lub stopu, oraz jego pH obecność wodoru w strukturze metali lub stopów jest przyczyną nie tylko niekorzystnych zmian ich własności mechaniczno-chemicznych, ale także, co jest istotne własności użytkowych wykonanych z nich konstrukcji czy urządzeń (rys. 1).

Degradacja właściwości mechanicznych pod wpływem zwiększonej zawartości wodoru w strukturach metali i stopów objawia się przede wszystkim obniżeniem ich właściwości wytrzymałościowych i plastycznych (wydłużenia i przewężenia). Zawarty w metalach lub stopach wodór jest przyczyną występowania tzw. zjawiska opóźnionego pęknięcia oraz zwiększa ich podatność na pęknięcie wywołane korozją naprężeniową. Elektrochemiczne wodorowanie (rys. 1) powoduje ponadto m.in. obniżenie odporności korozyjnej metali i stopów oraz silne zdefektowanie ich powierzchni, co skutkuje obniżeniem własności ochronnych warstw pasywnych, tworzących się na powierzchniach stali [1-3]. Ponadto indukowane przez wodór w strukturze metali mikrobiżniaki oraz pęknięcia w stalach ferrytycznych mogą być miejscem powstawania wżerów korozyjnych [4].

Obniżenie odporności korozyjnej metali i stopów może potęgować się w sytuacji występowania w metalach szczelin i pęknięć. W tych przypadkach może występować różnicowanie w ilości wodoru pochłoniętego przez obszary usytuowane w okolicach

¹ Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, Zakład Sozotechniki i Sterowania Środowiskiem, Uniwersytet Opolski, ul. R. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole, tel. 77 401 66 80, email: ipietkun.greber@gazeta.pl, rjanka@uni.opole.pl

wierzchołka oraz wzdłuż szczeliny [1]. Różnica w ilości pochłoniętego wodoru między wierzchołkiem a ściankami szczeliny wg przedstawionej w ostatnich latach zmodyfikowanej koncepcji mechaniczno-chemicznego rozwoju szczelin w metalach i stopach [5] może być przyczyną powstawania wodorowego ogniwa galwanicznego. Uwzględniając powyższe, w pracy przedstawiono wyniki badań wpływu elektrolitycznego wodorowania na zmiany potencjału elektrodowego wybranych gatunków stali, jak również ich podatności do pochłaniania wodoru oraz zdolności do tworzenia galwanicznych ogniw wodorowych.



Rys. 1. Mechanizm zmiany właściwości użytkowych metali i stopów

Fig. 1. The mechanism of changes in the performance of metals and alloys

Badane materiały i metodyka badań

Do badań zastosowano dwa różne gatunki stali węglowych, a mianowicie stal DC01 oraz stal C45, których skład chemiczny i własności mechaniczne zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Skład chemiczny i własności wytrzymałościowe badanych stali w stanie dostawy

Table 1

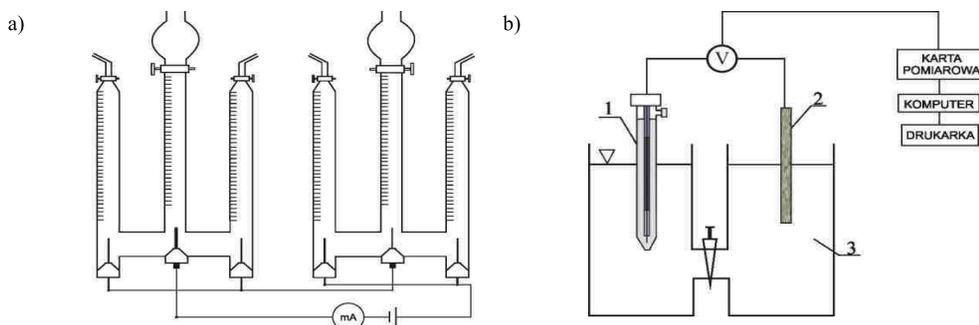
The chemical composition and endurance ownerships of examined steels in the state of the delivery

Oznaczenie stali	Skład chemiczny stali [%]								Właściwości mechaniczne [MPa]	
	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Rm	Re
DC01	0,04	0,19	0,01	0,008	0,006	0,03	0,02	0,03	298	178
C45	0,43	0,635	0,215	0,014	0,002	0,27	0,17	0,11	500	369

Ocenę oddziaływania wodoru na właściwości elektrochemiczne badanych stali węglowych dokonano na podstawie pomiarów zmian wartości potencjałów elektrodowych próbek przed i po nawodorowaniu oraz zmiany wartości *siły elektromotorycznej* (SEM) w czasie utworzonych *galwanicznych ogniw wodorowych* (GOW).

Próbki przeszlifowane i odtuszczone poddano elektrolitycznemu wodorowaniu. Do elektrolitycznego wodorowania próbek zastosowano dwa połączone szeregowo aparaty

Hoffmana (rys. 2a), wypełnione 0,1 N roztworem kwasu siarkowego(IV). W trakcie elektrolizy przez utworzony układ pomiarowy przepływał prąd o natężeniu 20 mA. Pomiar potencjału elektrodowego metali po nawodorowaniu przeprowadzono na stanowisku, którego budowę przedstawiono na rysunku 2b. Przeprowadzono je w temperaturze $21 \pm 23^\circ\text{C}$ w 3% wodnym roztworze NaCl o $\text{pH} \approx 6,0$, tj. stosowanym do badań korozyjno-mechanicznych. Do oceny właściwości elektrochemicznych badanych materiałów użyto elektrody kalomelowej wypełnionej nasyconym roztworem KCl. Wartość wyjściowa potencjału (E) *nasyconej elektrody kalomelowej* (NEK) w temperaturze 298 K w stosunku do standardowego półogniwa wodorowego wynosi 0,242 V. Pomiar zmian wartości napięcia badanych materiałów przeprowadzono zarówno przed, jak i po procesie nawodorowania próbek przy użyciu multimetru typu M-3270. Wyniki pomiarów rejestrowano w komputerze przy użyciu programu pomiarowego BS85x Date Logging System V.5.1.0.4.



Rys. 2. Schemat aparatu Hoffmana (rys. a) i stanowiska do pomiaru potencjału elektrodowego nawodorowanej stali (rys. b): 1 - nasycona elektroda kalomelowa (NEK), 2 - badana próbka, 3 - 3% roztwór NaCl

Fig. 2. Diagram of Hoffman Apparatus (fig. a) and position for measuring electrode potential of hydrogenated steel (fig. b): 1 - saturated mercurous chloride 2 - tested sample, 3 - 3% NaCl solution

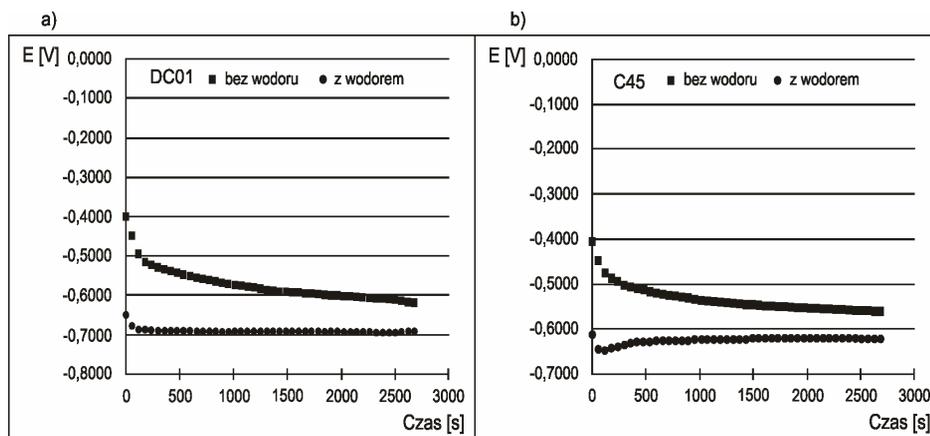
Wyniki badań i ich omówienie

Z analizy przebiegu zmian wartości potencjału elektrodowego w funkcji czasu badanej stali DC01 w stanie dostawy (rys. 3a) wynika, że zaabsorbowany wodor powoduje zmianę jej wyjściowego - początkowego potencjału elektrodowego z poziomu $-0,395$ V do wartości $-0,645$ V, tj. o 63%.

Analogiczne zjawisko zaobserwowano przy badaniu w stanie wyjściowym stali węglowej C45 przeznaczonej do ulepszenia cieplnego (rys. 3b). W tym przypadku wartość potencjału elektrodowego tej stali po nawodorowaniu wzrastała z poziomu $-0,4128$ V do $-0,6188$ V, tj. o ok. 50%. Występowanie dla obu badanych gatunków stali węglowych zjawiska przesuwania się wartości ich potencjałów elektrodowych w stronę ujemną pod wpływem zaabsorbowanego wodoru powodować będzie istotną zmianę ich dotychczasowej odporności korozyjnej. Zwiększy się też szybkość ich korozji.

Dla obu badanych gatunków stali po okresie nawodorowania występuje spadek ich wartości potencjałów elektrodowych wraz z upływem czasu w wyniku samorzutnej desorpcji wodoru. Po upływie ok. 500 s zarówno dla stali DC01 (rys. 3a), jak i C45 (rys.

3b) następuje stabilizacja wartości ich potencjałów elektrodowych na zbliżonym do siebie poziomie odpowiednio ok. $-0,68$ i $-0,63$ V.



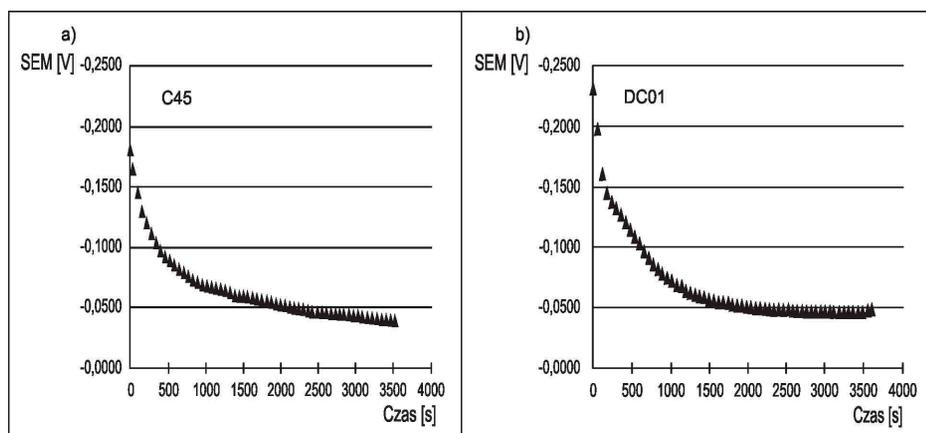
Rys. 3. Przebieg zmian wartości potencjału stali DC01 i C45 nienawodorowanej i nawodorowanej w 3% roztworze NaCl

Fig. 3. Course of change in potential values of DC01 and C45 unhydrogenated and hydrogenated steel in 3% NaCl solution

Różnica w ilości wodoru pochłoniętego przez poszczególne obszary badanych próbek (rys. 3a i b) może być czynnikiem sprawczym, powodującym powstawanie galwanicznych ogniw wodorowych (GOW). W takim ogniwie anodę będzie stanowić elektroda nawodorowana, a katodę nienawodorowana [1]. Przeprowadzone teoretyczne obliczenia wartości SEM dla galwanicznego ogniwa wodorowego utworzonego ze stali DC01, tj. stalowej elektrody nawodorowanej i nienawodorowanej, do których wykorzystano przedstawione powyżej wyniki pomiarów potencjałów elektrodowych, wykazały, że podczas procesu absorpcji wodoru można wytworzyć ogniwo o napięciu rzędu około 250 mV. W przypadku stali C45 wartość napięcia tak utworzonego galwanicznego ogniwa wodorowego może osiągać z kolei poziom około 200 mV.

W celu sprawdzenia teoretycznych obliczeń osiąganego poziomu SEM GOW przeprowadzono odpowiednie badania eksperymentalne. Wyniki wpływu elektrolitycznego wodorowania stali na zdolność do tworzenia galwanicznych ogniw wodorowych przedstawiono na rysunkach 4a i b. Badania te wykazały, że różnica w ilości wodoru zaabsorbowanego przez stalowe elektrody powoduje powstawanie bardzo silnych galwanicznych ogniw wodorowych. W przypadku stali C45 (rys. 4a) galwaniczne ogniwo wodorowe zanurzone w 3% wodnym roztworze NaCl w początkowym okresie czasu osiąga wartość 0,182 V, a z kolei wykonane ze stali DC01 (rys. 4b) powoduje powstawanie jeszcze znacznie wyższego napięcia, bo rzędu 0,233 V. Wyniki przeprowadzonych badań są więc zbliżone do wyników obliczeń uzyskanych na drodze teoretycznej. Różnica ta jest rzędu $\pm 10\%$.

Dla obu badanych gatunków stali wraz z upływem czasu następuje spadek wartości SEM utworzonych galwanicznych ogniw wodorowych spowodowany desorpcją wodoru.



Rys. 4. Przebieg zmian wartości SEM galwanicznego ogniwa wodorowego utworzonego ze stali C45 (rys. a) i stali DC01 (rys. b) w 3% roztworze NaCl

Fig. 4. Course of change of SEM values of hydrogen galvanic cells created from C45 (fig. a) and DC01 (fig. b) steel in 3% NaCl solution

W przypadku ogniwa wodorowego utworzonego z próbek wykonanych ze stali DC01 po okresie spadku siły elektromotorycznej (rys. 4b) zauważalna jest bardzo szybka jej stabilizacja na poziomie około 50 mV po upływie około 1500 sekund. Z kolei w ogniwie wodorowym zbudowanym ze stali C45 (rys. 4a) stabilizacja wartości SEM następuje dopiero po upływie ok. 2600 sekund. Świadczy to o wolniejszym w porównaniu do stali C45 procesie desorpcji wodoru. Różnice w przebiegach zmian wartości potencjałów elektrodowych nawodorowanych stali wraz z upływem czasu, jak i osiągniętych poziomów potencjałów (rys. 3) oraz różnice w przebiegach zmian wartości SEM utworzonych galwanicznych ogniw wodorowych wynikają z odmiennych składów chemicznych i mikrostruktur, a także różnych stopni uszkodzenia wierzchnich warstw pasywnych, a prawdopodobnie również możliwości pułapkowania i lokalizacji wodoru w strukturach wewnętrznych. Niezależnie od tych czynników zarejestrowane różnice w wartościach poziomów SEM badanych stali mogą być też spowodowane szybkością budowy ich warstw pasywnych oraz blokadami tworzącymi się przy desorpcji wodoru, a powstającymi zarówno wewnątrz, jak i na zewnętrznych warstwach tych stopów.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że elektrolityczne nawodorowanie stali węglowych DC01 i C45 powoduje znaczne podwyższenie ich potencjałów elektrodowych w stosunku do poziomów wyjściowych. Zjawisko podwyższenia potencjałów elektrodowych badanych stali pod wpływem zaabsorbowanego wodoru skutkuje istotną zmianą ich odporności korozyjnej. Wykazano także, że mogą powstawać galwaniczne ogniwa wodorowe wskutek występowania różnic w ilości pochłoniętego przez badane stale. Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować wniosek, że konstrukcje wykonane z badanych gatunków stali eksploatowanych w środowiskach zawierających

wodór będą ulegały przyspieszonej korozji, powodując tym samym wzrost kosztów ich użytkowania.

Literatura

- [1] Janka R.M., Pietkun-Greber I., Pietrov L. i Pietrzak R.: *Wpływ elektrolitycznego wodorowania na korozyjne własności stali*. Zesz. Nauk. Uniwersytetu Opolskiego, Nauki Techniczne, Seria Inżynieria Procesowa w Ochronie Środowiska, 2006, **23**, 95-101.
- [2] Włodarczyk P., Gawdzik A. i Pietrov L.: *Wpływ elektrolitycznego wodorowania na korozję elektrochemiczną stopów glinu*. Ochrona przed Korozją, 2007, (11s/A), 183-184.
- [3] Gawdzik A., Pietrov L. i Biliński W.: *Korozyjne ogniwa galwaniczne wodorowe*. Didmattech, 2003, 77-79.
- [4] Lublińska K. i Szummer A.: *Wpływ wodoru na odporność korozyjną chromowych stali ferrytycznych*. Ochrona przed Korozją, 2002, 465-469.
- [5] Pietrov L. i Janka R.M.: *Koncepcja mechaniczno-chemicznego rozwoju szczelin w metalach i stopach*. Inż. Mater., 2009, (4), 249-255.

INFLUENCE OF HYDROGEN ON THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SELECTED TYPES OF STEELS

An Independent Department of Process Engineering, Opole University

Abstract: It was demonstrated, that electrolytic hydrogenation of C45 carbon steels and DC01 in the state of the delivery causes not only a change of the value of their electrode potentials, but also is contributing to coming into existence of strong galvanic hydrogen cells.

Keywords: hydrogen, galvanic hydrogen cell, electrode potential of steel, hydrogenation

Jadwiga PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA¹, Sebastian MASZEWSKI¹
Małgorzata WARENIK-BANY¹, Szczepan MIKOŁAJCZYK¹ i Tadeusz WIJASZKA¹

AKUMULACJA PCDD, PCDF, dl-PCB, ndl-PCB W RYBACH BAŁTYCKICH I SŁODKOWODNYCH

ACCUMULATION OF PCDD, PCDF, dl-PCB, ndl-PCB IN BALTIC AND FRESHWATER FISH

Abstrakt: Dioksyny należą do grupy związków toksycznych, niebezpiecznych dla zdrowia ludzi. Głównym źródłem narażenia na polichlorowane dibenzo-*p*-dioksyny (PCDD), polichlorowane dibenzofurany (PCDF), dioksynopodobne polichlorowane bifenylole (dl-PCB), popularnie zwane dioksynami, oraz niedioksynopodobne polichlorowane bifenylole (ndl-PCB) jest żywność pochodzenia zwierzęcego, w tym ryby. Celem pracy było porównanie bioakumulacji 35 kongenerów wyżej wymienionych grup związków w rybach bałtyckich i rybach słodkowodnych. W latach 2006-2009 przeprowadzono badania zanieczyszczenia ryb bałtyckich i ryb słodkowodnych kongenerami PCDD, PCDF, dl-PCB oraz ndl-PCB. Wykonano analizy 113 próbek ryb bałtyckich (śledź, łosoś i szprot) oraz analizy 40 próbek ryb słodkowodnych hodowlanych (karp i pstrąg). W badaniach zastosowano metodę wysokorozdzielczej chromatografii gazowej sprzężonej z wysokorozdzielczą spektrometrią mas (HRGC-HRMS). Wysoka rozdzielczość spektrometru mas, powyżej 10 000, pozwala na identyfikację i oznaczenie ilościowe dioksyn i związków pokrewnych na poziomie setnych części pg/g. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że dioksyny, furany i PCB występują w większych stężeniach w rybach bałtyckich niż w rybach słodkowodnych. Poziom dioksyn jest 1,4 razy, furanów 10 razy, dl-PCB ponad 13 razy oraz ndl-PCB 12 razy wyższy w rybach bałtyckich. Dominującymi kongenerami dioksyn w rybach bałtyckich są OCDD, 1,2,3,7,8PeCDD, 1,2,3,4,6,7,8HpCDD, natomiast OCDD i 1,2,3,4,6,7,8HpCDD w rybach słodkowodnych. Dominującymi kongenerami furanów w obu grupach ryb są 2,3,7,8 TCDF, 2,3,4,7,8PeCDF oraz w rybach bałtyckich także OCDF. Spośród dioksynopodobnych PCB w obu grupach przeważają kongenery 105 i 118, zaś spośród niedioksynopodobnych PCB kongenery 138 i 153. Średnie stężenia ndl-PCB w rybach bałtyckich wynoszą około 25 ng/g, natomiast w rybach słodkowodnych około 2,1 ng/g. Po uwzględnieniu współczynników toksyczności (WHO-TEF₁₉₉₈) zawartość PCDD/F wyrażona w WHO-TEQ w rybach bałtyckich zbliża się często do limitu ostrzegawczego, który dla ryb wynosi 3 pg/g świeżej masy. Znacznie większa akumulacja dioksyn w rybach bałtyckich wynika z ich przebywania w zanieczyszczonym środowisku wodnym.

Słowa kluczowe: dioksyny, furany, PCB, ryby bałtyckie, ryby słodkowodne, stężenie

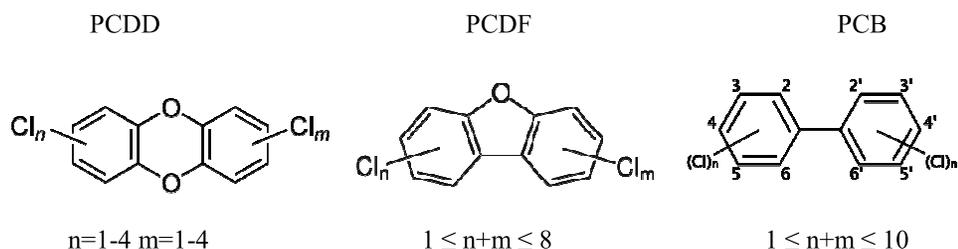
Dioksyny są grupą polichlorowanych związków pierścieniowych (rys. 1). Należą do trwałych zanieczyszczeń organicznych stanowiących zagrożenie dla zdrowia ludzi ze względu na ich toksyczne oddziaływanie. Negatywne skutki narażenia to między innymi: zmiany skórne (łac. *chloraene*, trądzik chlorowy), zaburzenia w równowadze hormonalnej, upośledzenie funkcji gonad męskich i żeńskich, endometrioza, choroby wieńcowe, cukrzyca, neurobehawioralne defekty rozwojowe oraz rak [1-4].

Źródłem zanieczyszczenia środowiska dioksynami są procesy spalania, w tym spalanie odpadów komunalnych, odpadów medycznych, przemysłowych, spalanie paliw kopalnianych (węgla kamiennego, brunatnego). Dioksyny powstają również w przemyśle papierniczym, celulozowym i hutniczym. Od 1985 roku ilość dioksyn emitowanych do środowiska ze źródeł przemysłowych została znacznie zmniejszona [5]. Dużym problemem pozostało niekontrolowane spalanie odpadów komunalnych w piecach domowych oraz

¹ Zakład Radiobiologii, Państwowy Instytut Weterynaryjny - Państwowy Instytut Badawczy, al. Partyzantów 57, 24-100 Puławy, tel. 81 889 33 52, fax 81 886 25 95, email: jagoda@piwet.pulawy.pl, sebastian.maszowski@piwet.pulawy.pl, malgorzata.warenik@piwet.pulawy.pl

spalanie paliw o niskiej jakości (węgla kamiennego i brunatnego) [6]. Obecność dioksyn w środowisku, a co za tym idzie - ich akumulacja w tkankach zwierzęcych powoduje, że żywność pochodzenia zwierzęcego jest dla człowieka głównym źródłem narażenia. Ponad 90% dioksyn pobieranych jest wraz z żywnością.

Celem niniejszej pracy było porównanie w rybach bałtyckich i słodkowodnych, hodowlanych akumulacji 35 kongenerów: polichlorowanych dibenzo-*p*-dioksyn (PCDD), polichlorowanych dibenzofuranów (PCDF), dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (dl-PCB), popularnie zwanych „dioksynami”, oraz niedioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (ndl-PCB).



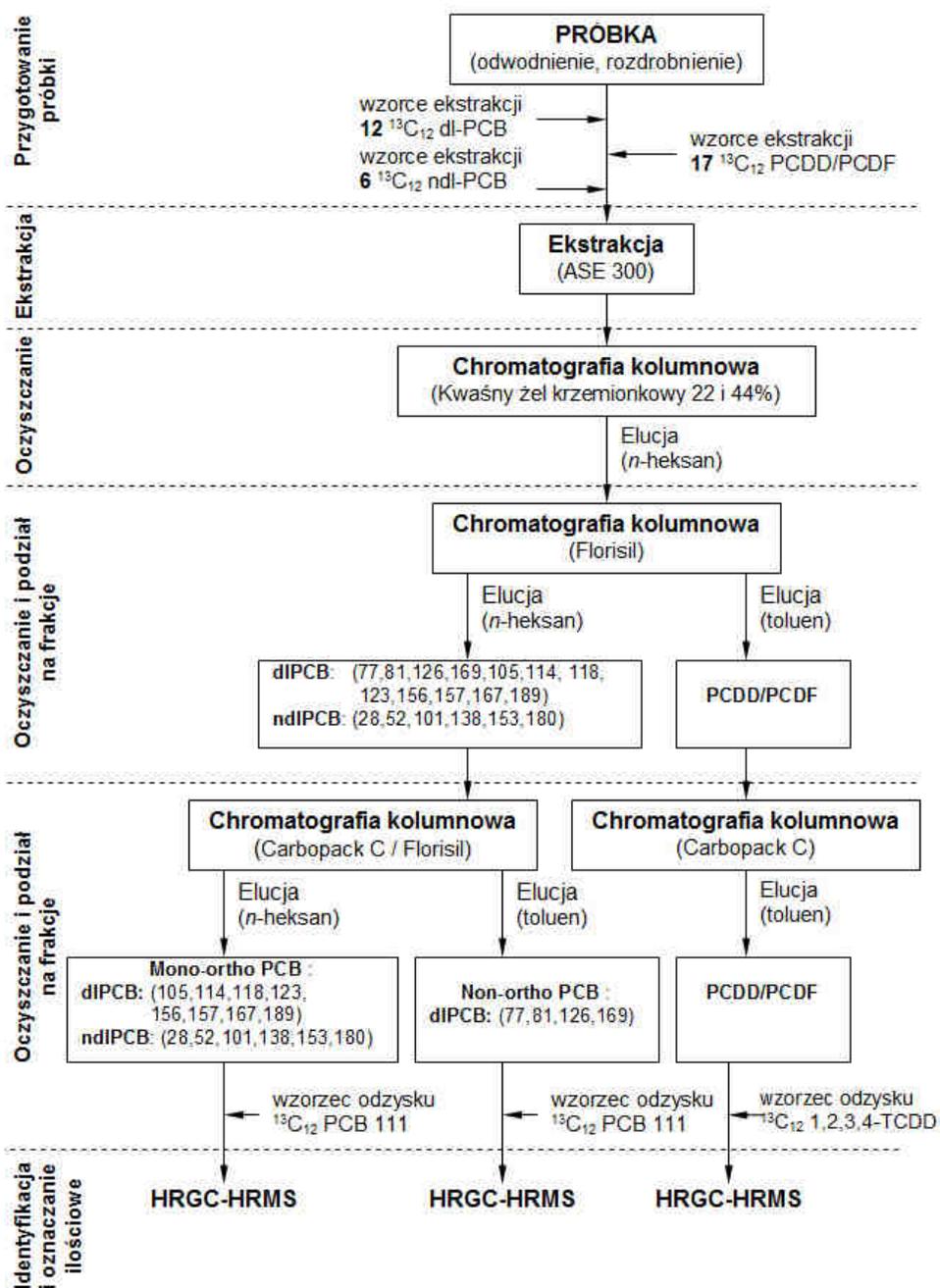
Rys. 1. Wzory strukturalne dioksyn

Fig. 1. Chemical structure of dioxins

Material, metody

Material do badania stanowiły mięśnie trzech gatunków ryb bałtyckich (śledzia, szprota i łososia) oraz dwa gatunki ryb hodowlanych (karpia i pstrąga). Próbkki do badań zostały pobrane przez Inspekcję Weterynaryjną zgodnie z instrukcją Głównego Lekarza Weterynarii [7].

Pobrane próbki zostały poddane analizie akredytowaną, chemiczną metodą wysokorozdzielczej chromatografii gazowej sprzężonej z wysokorozdzielczą spektrometrią mas (HRGC/HRMS), spełniającą wymagania Rozporządzenia 1883/2006/WE z dnia 19 grudnia 2006 r., ustanawiającego metody pobierania próbek i ich analizy do celów urzędowej kontroli PCDD, PCDF i dl-PCB w środkach spożywczych [8]. Analiza jest wieloetapowa. W pierwszym etapie próbka zostaje homogenizowana i odwodniona, następnie poddana przyspieszonej ekstrakcji rozpuszczalnikami (ASE). Po oczyszczeniu i rozdzieleniu na frakcje na kolumnach chromatograficznych końcowym etapem jest detekcja z zastosowaniem metody *wysokorozdzielczej chromatografii gazowej połączonej z wysokorozdzielczą spektrometrią mas*, HRGC/HRMS (rys. 2). Metoda pozwala na ilościowe oznaczenie 7 polichlorowanych dibenzo-*p*-dioksyn (PCDD), 10 dibenzofuranów (PCDF), 12 dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (dl-PCB) oraz 6 niedioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (ndl-PCB) w rybach dzięki zastosowaniu techniki spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego o rozdzielczości 10 000. Wykrywalność metody wynosi setne części pg/g.



Rys. 2. Schemat analizy dioksyn

Fig. 2. Chart of dioxin analysis

Wyniki i ich omówienie

Zawartość PCDD, PCDF, dl-PCB oraz ndl-PCB w rybach bałtyckich i hodowlanych przedstawiono w tabeli 1. Stwierdzono większą akumulację dioksyn, furanów oraz PCB w rybach morskich. Średnia suma stężeń kongenerów PCDD w rybach bałtyckich jest około 40% większa niż w rybach słodkowodnych (rys. 3A). Furanów w rybach bałtyckich jest 12 razy więcej (rys. 3B). Porównanie poziomów PCB wskazuje na 13 razy większe stężenie dl-PCB i 12 razy większe stężenie ndl-PCB w rybach morskich (rys. 3C, D).

Z powyższych danych wynika, że dominującą wśród „dioksyn” jest grupa dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (dl-PCB); stanowi ona ponad 99% stężenia sumy PCDD, PCDF, dl-PCB w rybach (tab. 1, kolumna 7).

Wśród badanych ryb bałtyckich najbardziej zanieczyszczoną badanymi związkami rybą jest łosoś, najmniej zaś śledź (tab. 1, kolumna 4, kolumna 8). Z pięciu badanych ryb karp zawiera sumarycznie najmniej „dioksyn” (tab. 1, kolumna 4) oraz ndl-PCB (tab. 1, kolumna 8).

Tabela 1

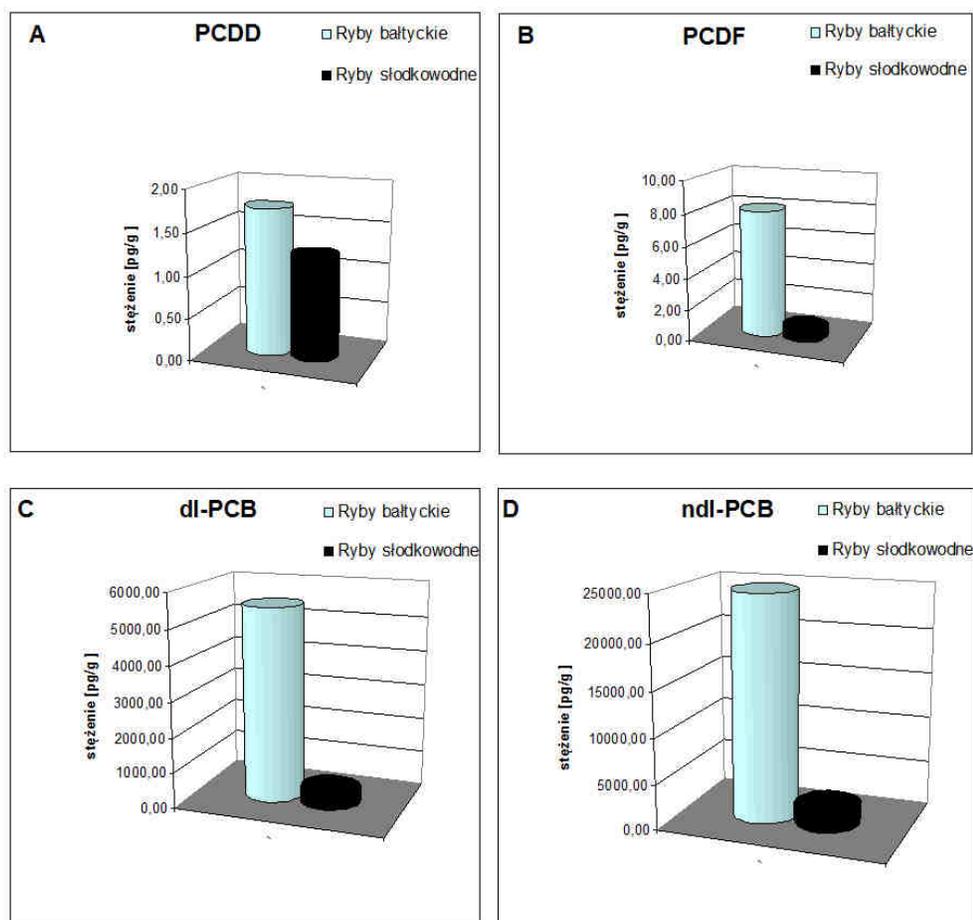
Zawartość PCDD, PCDF, dl-PCB i ndl-PCB w rybach bałtyckich i słodkowodnych

Table 1

The contents of PCDDs, PCDFs, dl-PCB and ndl-PCB in the Baltic and freshwater fish

			PCDD [pg/g]	PCDF [pg/g]	dl-PCB [pg/g]	suma PCDD, PCDF, dl-PCB [pg/g]
			1	2	3	4
łosoś	n = 38	średnia ± odchylenie standardowe	1,91 ±0,44	10,11 ±3,47	8853,99 ±3100	8866,02
		zakres stężeń	1,12÷3,41	3,17÷20,20	1950,30÷15996,80	
śledź	n = 37	średnia ± odchylenie standardowe	1,58 ±0,31	6,16 ±2,44	3433,84 ±1262,76	3441,59
		zakres stężeń	1,30÷2,66	3,18÷14,49	1768,92÷7638,49	
szprot	n = 38	średnia ± odchylenie standardowe	1,80 ± 0,30	8,04 ±2,37	4136,52 ±1282,07	4146,38
		zakres stężeń	1,06÷2,5	1,51÷14,24	410,81÷6630,08	
karp	n = 20	średnia ± odchylenie standardowe	1,40 ±0,83	0,96 ±0,53	311,13 ±7,18	313,49
		zakres stężeń	0,94÷4,00	0,38÷2,17	306,25÷331,33	
pstrąg	n = 20	średnia ± odchylenie standardowe	1,07 ±0,08	0,6 ±0,14	512,64 ±194,15	514,31
		zakres stężeń	1,02÷1,37	0,39÷0,91	313,8÷964,24	

			% PCDD	% PCDF	% dl-PCB	ndl-PCB [pg/g]
			5	6	7	8
łosoś	n = 38	średnia ± odchylenie standardowe	0,02	0,11	99,86	36094,87 ± 14724,02
		zakres stężeń				1116,70÷60844,09
śledź	n = 37	średnia ± odchylenie standardowe	0,05	0,18	99,77	16726,41 ±6971,02
		zakres stężeń				7199,36÷42156,48
szprot	n = 38	średnia ± odchylenie standardowe	0,04	0,19	99,76	21986,69 ±8758,76
		zakres stężeń				1457,02÷46020,47
karp	n = 20	średnia ± odchylenie standardowe	0,45	0,31	99,25	2057,05 ±1242,50
		zakres stężeń				698,01÷5045,64
pstrąg	n = 20	średnia ± odchylenie standardowe	0,21	0,12	99,67	6314,89 ± 3939,72
		zakres stężeń				88,36÷16604,76



Rys. 3. Porównanie zawartości badanych kongenerów w rybach bałtyckich i słodkowodnych

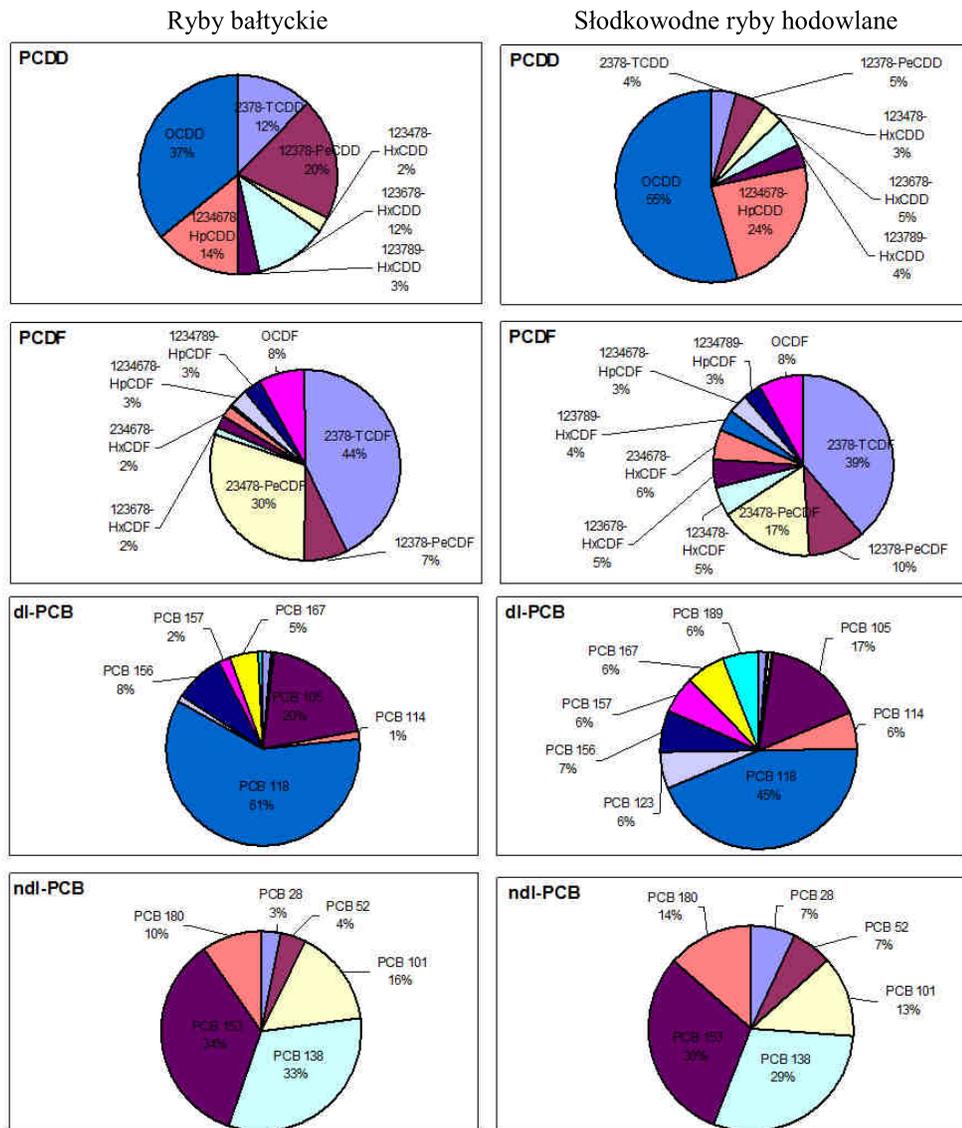
Fig. 3. PCDD, PCDF, dl-PCB, ndl-PCB congener comparison in Baltic and freshwater fish

Dominującymi kongenerami PCDD w rybach bałtyckich są OCDD, 1,2,3,7,8PeCDD, 1,2,3,4,6,7,8HpCDD (rys. 4), stanowią one 71% stężenia dioksyn. W rybach słodkowodnych 79% stężenia dioksyn stanowią OCDD i 1,2,3,4,6,7,8HpCDD (rys. 4).

W przypadku furanów w obu grupach ryb największą akumulację wykazują kongenery: 2,3,7,8 TCDF i 2,3,4,7,8PeCDF, a w rybach bałtyckich dodatkowo OCDF (rys. 4). Dominujące kongenery stanowią 74% w rybach bałtyckich i 56% w rybach słodkowodnych.

Spośród dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli zarówno w rybach bałtyckich, jak i słodkowodnych przeważają kongenery 105 i 118 (rys. 4). Dominujące kongenery stanowią kolejno 81% w rybach bałtyckich i 62% w rybach słodkowodnych.

Wśród niedioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli w obu grupach ryb dominują kongenery 138 i 153 (rys. 4). W rybach bałtyckich stanowią one 67% stężenia ndl-PCB, w słodkowodnych natomiast 59%.



Rys. 4. Procentowy udział kongenerów PCDD, PCDF, dl-PCB i ndl-PCB w rybach bałtyckich i słodkowodnych
Fig. 4. Percentage of PCDD, PCDF, dl-PCB and ndl-PCB congeners in Baltic and freshwater fish

Dyskusja

Znacząca przewaga skażenia ryb morskich PCDD/F i PCB jest spowodowana zanieczyszczeniem Bałtyku przez zlokalizowane wokół obiekty przemysłowe. Akumulacja jest wynikiem zarówno transportu licznymi drogami wodnymi, jak i opadu PCDD/F i PCB z powietrza. Pomimo znaczącego spadku emisji PCDD, PCDF i PCB ich stężenie w osadach Bałtyku nadal jest wysokie [9]. Powódź, która miała miejsce w 1997 roku, spowodowała zwiększenie poziomu wskaźnikowych PCB (ndl-PCB) w osadach dennych Bałtyku [10].

Największe skażenie „dioksynami” wykazują mięśnie łososia. Wynika to z jego pozycji w łańcuchu pokarmowym, łosoś jest rybą drapieżną. Młody osobnik początkowo żywi się skorupiakami planktonowymi i larwami owadów, później mniejszymi rybami. Akumulacja „dioksyn” w jego tkankach jest ponad 2,5 razy większa niż w tkankach śledzia, który z trzech badanych ryb bałtyckich wykazuje najmniejsze skażenie. Porównując poziomy PCDD z łososiami pobranymi do badań w supermarketach w Hiszpanii, bałtycka ryba wykazuje ponad 4-krotnie wyższe stężenie PCDD [11].

Wśród PCB w badanych rybach bałtyckich najwyższe stężenia osiągają kongenery PCB 153, PCB 138, PCB 118 i PCB 101. Podobną akumulację wykazują mięśnie dorsza bałtyckiego [12]. W dioksynopodobnych dl-PCB w rybach bałtyckich dominowały dwa kongenery: PCB 105 i PCB 118, podobne wyniki uzyskano w badaniach z 2006 roku [13], oraz w śledziach z zachodniego i południowego wybrzeża Finlandii [14]. Śledzie te wykazywały również analogię w akumulacji PCDD/F, w obu przypadkach największe stężenia osiągały kongenery: 2,3,7,8 TCDF i 2,3,4,7,8PeCDF.

Dla ryb, zgodnie z Rozporządzeniem Komisji (WE) Nr 1881/2006 [15], zostały ustalone dopuszczalne limity dla sumy PCDD i PCDF wyrażone w równoważniku toksyczności Światowej Organizacji Zdrowia (WHO-TEQ). Ponadto ustalono limity dla sumy PCDD, PCDF i dl-PCB w jednostkach WHO-TEQ. Przy ich obliczaniu uwzględnia się współczynniki toksyczności WHO-TEF dla poszczególnych kongenerów. Wartości współczynników toksyczności WHO-TEF zostały przyjęte na podstawie konkluzji z posiedzenia WHO w Sztokholmie, w Szwecji, w dniach 15-18 czerwca 1997 r. Dla ryb ustalone dopuszczalne limity dla sumy PCDD i PCDF wynoszą 4 pg WHO-TEQ/g świeżej masy, dla sumy PCDD, PCDF i dl-PCB 8 pg WHO-TEQ/g świeżej masy [16]. Z prowadzonych badań wynika, że stężenia PCDD/F w rybach bałtyckich często zbliżają się do limitu ostrzegawczego (3 pg WHO-TEQ/g), zdarzają się również przekroczenia dopuszczalnych limitów [17].

Literatura

- [1] Kogevinas M.: Hum. Reprod. Update, 2001, 7, 331-339.
- [2] Mendes A.J.J.: Food Chem. Toxicol., 2002, 40, 781-788.
- [3] World Health Organisation, Int. Agency for Res. on Cancer. [W:] IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Polychlorinated Dibenzo-para-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans. Summary of Data Reported and Evaluation, 1997, 69.
- [4] Steenland K., Piacitelli L., Deddens J., Fingerhut M. i Chang L.I.: J. Natl. Cancer Inst., 1999, 91, 779-786.
- [5] Quaß U., Fermann M. i Bröker G.: Chemosphere, 2004, 54, 1319-1327.
- [6] The European Dioxin Emission Inventory. Stage II. http://ec.europa.eu/environment/dioxin/pdf/stage2/volume_1.pdf
- [7] Instrukcja Głównego Lekarza Weterynarii Nr GIWhig-500-4/06 z dnia 28 września 2006 r.

- [8] Rozporządzenie Komisji (WE) NR1883/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. DzU L 364, 1-12.
- [9] Verta M., Salo S., Korhonen M., Assmuth T., Kiviranta H., Koistinen J., Ruokojärvi P., Isosaari P., Bergqvist P.-A., Tysklind M., Cato I., Vikelsøe J. i Larsen MM.: Chemosphere, 2007, **67**, 1762-1775.
- [10] Konat J. i Kowalewska G.: Sci. Total Environ., 2001, **280**, 1-15.
- [11] Bocio A., Domingo J.L., Falcó G. i Llobet J.M.: Environ. Int., 2007, **33**, 170-175.
- [12] Dabrowska H., Bernard E., Barska I. i Radtke K.: Ecotoxicol. Environ. Saf., 2009, **72**, 1975-1984.
- [13] Lizak R., Piskorska-Pliszczynska J., Kowalski B., Rachubik J., Warenik-Bany M. i Wijaszka T.: Bull. Vet. Inst. Pulaw., 2007, **51**, 661-666.
- [14] Koistinen J., Kiviranta H., Ruokojä P., Parmanne R., Verta M., Hallikainen A. i Vartiainen T.: Environ. Pollut., 2008, **154**, 172-183.
- [15] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. DzU L 364, 1-20.
- [16] Zalecenie Komisji 2006/88/WE z dnia 6 lutego 2006 r. DzU L 42, 1-3.
- [17] Wyniki badań kontrolnych PCDD, PCDF i dl-PCB w produktach pochodzenia zwierzęcego w 2007 roku. <http://www.wetgiw.gov.pl>

ACCUMULATION OF PCDD, PCDF, dl-PCB, ndl-PCB IN BALTIC AND FRESHWATER FISH

National Veterinary Research Institute, Department of Radiobiology, Pulawy

Abstract: Dioxins are a group of toxic substances hazardous to human health. The food of animal origin, including fish, is the main source of exposure to polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDD), polychlorinated dibenzofurans (PCDF), dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCB), commonly called dioxin and non-dioxin-like polychlorinated biphenyls (ndl-PCB). The aim of the study was to compare bioaccumulation of 29 dioxin congeners and 6 of ndl-PCBs in Baltic sea and freshwater fish. The pollution of Baltic and freshwater fish by PCDD, PCDF, dl-PCB and ndl-PCB was studied throughout years 2006-2009. Analysis of 113 samples of Baltic fish (herring, salmon and sprat) and 40 samples of farmed freshwater fish (carp and trout) were carried out. To measure the concentrations, high resolution gas chromatography coupled with high resolution mass spectrometry (HRGC-HRMS) was utilized. Mass spectrometer with resolution over 10 000 allows for the identification and quantification of dioxins and related compounds at the level of 0.01 pg/g. The study results have showed that dioxins, furans and PCBs are present in higher concentrations in Baltic than in the freshwater fish. Dioxin levels are more than 1.4 times higher, furans 10 times, dl-PCBs over 13 times and ndl-PCBs 12 times higher in the sea fish. The dominant dioxin congeners in Baltic fish were OCDD, 1,2,3,7,8 PeCDD and 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD, while in freshwater fish OCDD and 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD. Furan congeners dominating in both groups were 2,3,7,8 TCDF, 2,3,4,7,8 PeCDF and OCDF in Baltic fish additionally. Among the dioxin-like PCB congeners PCB-105 and PCB-118 were in the highest concentration while among the non-dioxin-like PCBs: PCB-138 and 153. Average concentration of ndl-PCBs in Baltic fish was about 25 ng/g while in freshwater fish 2.1 ng/g. Using toxic equivalency factor (WHO-TEF1998), the content of PCDD/F in Baltic fish expressed in WHO-TEQ was approaching the action level, which for fish is 3 pg/g fresh weight. Significantly higher accumulation of dioxins in Baltic fish was due to their presence in the polluted aquatic environment.

Keywords: dioxin, furan, PCB, Baltic fish, freshwater fish, concentration

Małgorzata RAJFUR¹, Andrzej KŁOS¹ i Maria WACŁAWEK¹

KINETYKA SORPCJI JONÓW Hg²⁺ NA GLONACH *SPIROGYRA* sp.

KINETICS OF Hg²⁺ IONS SORPTION ON ALGAE *SPIROGYRA* sp.

Abstrakt: Glony ze względu na występowanie w bardzo zróżnicowanych warunkach oraz dużą odporność na czynniki fizykochemiczne należą do pionierów zasiedlających nowe środowiska, a ich wskaźnikowe właściwości są wykorzystywane w biomonitoringu wód. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) uznała rtęć za najbardziej szkodliwy dla zdrowia składnik produktów spalania paliw kopalnych. Ma ona tendencje do gromadzenia się w ekosystemach wodnych, m.in. w osadach dennych, jak również w organizmach żywych, np. w glonach. W warunkach laboratoryjnych zbadano parametry sorpcji jonów rtęci z roztworów HgCl₂ na glonach *Spirogyra* sp. Stwierdzono, że w pierwszych 10 min w glonach zostaje zakumulowanych 90±95% jonów rtęci, a 30-minutowa ekspozycja prowadzi do stanu bliskiego stanowi równowagi dynamicznej. Badania prowadzono na glonach *Spirogyra* sp. pobranych z mało zanieczyszczonych wód zbiornika, położonego w granicach miasta Opola (południowo-zachodnia Polska), powstałego po eksploatacji żwiru. Do badań wykorzystano analizator rtęci AMA 254.

Słowa kluczowe: rtęć, glony *Spirogyra* sp., kinetyka sorpcji

Rtęć i jej związki są zagrożeniem dla środowiska przyrodniczego [1]. Do ekosystemów analitycznych wprowadzany jest głównie z suchą i mokrą depozycją (spalanie węgla i ropy naftowej, produkcja cementu), ale także wraz ze ściekami przemysłowymi (przemysł elektrotechniczny, fotograficzny, chemiczny i farmaceutyczny) i odciekami z wysypisk odpadów komunalnych. W 2005 r. w skali globalnej do atmosfery w wyniku działania czynników antropogennych zostało wyemitowanych 1921 Mg rtęci [2]. W Polsce w 2008 r. do atmosfery zostało wyemitowanych około 16 Mg rtęci. Jej głównym źródłem emisji były procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii (56%) [3, 4].

W ekosystemach wodnych pierwiastek ten występuje m.in. jako rtęć elementarna Hg⁰, w postaci jonów rtęciowych Hg²⁺, jonów rtęciowych Hg₂²⁺ oraz jako jony [HgOH]⁺, [HgCl]⁺, [HgCl₂]⁰, [HgCl₃]⁻, [HgCl₄]²⁻ i [HgS₂]²⁻ [5, 6]. Jony rtęci tworzą kompleksy nieorganiczne, występują również w wielu połączeniach organicznych, m.in. CH₃Hg⁺, C₂H₅Hg⁺ i C₆H₅Hg⁺. Formy występowania rtęci, a tym samym jej toksyczność zależą głównie od temperatury, pH wody, potencjału redoks, natlenienia, twardości wody oraz od rodzaju i stężenia anionów tworzących kompleksy z rtęcią. Rozpuszczalność rtęci w wodzie rośnie wraz ze wzrostem natlenienia, wskutek powstawania lepiej rozpuszczalnego Hg(OH)₂, a także wraz z obniżaniem pH (w obecności chlorków), w wyniku tworzenia się HgCl₂. Organiczne związki rtęci mogą się rozkładać w środowisku wodnym do rtęci pierwiastkowej i do jonów rtęci. Natomiast nieorganiczne sole rtęci, przy udziale bakterii beztlenowych obecnych w osadach dennych, mogą być przekształcane w metylortęć [5, 7].

Opisane w literaturze badania prowadzone z wykorzystaniem glonów wskazują na ich praktyczne zastosowanie m.in. do biomonitoringu zanieczyszczenia wód powierzchniowych rtęcią [8-12] oraz w fitoremediacji [13]. Prowadzone są również

¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, tel. 77 401 60 42, fax 77 401 60 50, email: mrajfur@o2.pl

badania laboratoryjne dotyczące procesów sorpcji jonów rtęci na plechach różnych gatunków i rodzajów glonów.

Stwierdzono, że glony *Ulva lactuca* sorbują 90% Hg w pierwszych 20 min prowadzenia eksperymentu. W odniesieniu do rtęci pojemność sorpcyjna tego gatunku glonów wynosi 149 mg/g s.m. (gram suchej masy) [14]. Dla porównania glony *Cystoseira baccata* sorbują około 90% analitu przez około 50 min (stan równowagi dynamicznej zostaje osiągnięty po około 100 min). Pojemność sorpcyjna *Cystoseira baccata* dla Hg^{2+} wynosi 329 mg/g s.m. [15].

Celem prowadzonych badań była ocena kinetyki sorpcji jonów Hg^{2+} na glonach *Spirogyra* sp. Wyniki z przeprowadzonych badań zostaną wykorzystane do opracowania prostej metody oceny zanieczyszczenia wód powierzchniowych jonami rtęci na podstawie analizy składu chemicznego plech glonów.

Metodyka badań

Do badań wykorzystano glony *Spirogyra* sp. pobrane z mało zanieczyszczonych wód zbiornika, położonego w granicach miasta Opola (południowo-zachodnia Polska), powstałego po eksploatacji żwiru. Próbkę glonów po oczyszczeniu z zanieczyszczeń roślinnych i organizmów wodnych przepłukiwano wodą zdemineralizowaną. Oczyszczone próbki glonów suszono poprzez liofilizację w temp. 223 K przez 20 h. Tak przygotowane próbki glonów były przechowywane do dalszych analiz w szczelnie zamkniętych plastikowych pojemnikach.

W celu zbadania kinetyki procesu sorpcji rtęci próbki glonów o masie ok. 0,6 g s.m. umieszczano w perforowanym pojemniku o objętości ok. 15 cm³ i wraz z nim zanurzano w roztworze $HgCl_2$ o objętości 200 cm³. Wyszuszone glony przed eksperymentem zanurzano na 30 min w wodzie zdemineralizowanej o konduktywności $\kappa = 0,5 \mu S/cm$ [16]. Roztwór intensywnie mieszano, wykorzystując mieszadło magnetyczne. Okresowo pobierano po 1 cm³ roztworu w celu oznaczenia stężenia rtęci. Proces prowadzono przez 40 min.

Ze względu na wstępny charakter badań stężenie początkowe rtęci w wykorzystywanych roztworach było wielokrotnie większe ($c_{(r,0)} = 53,6 \mu g/dm^3$) od dopuszczalnego stężenia rtęci w wodach powierzchniowych ($0,07 \mu g/dm^3$) [17].

Aparatura i odczynniki

Do oznaczania rtęci wykorzystano analizator rtęci AMA 254 firmy Altec Ltd., CZ. Dla rtęci granice wykrywalności (*IDL*) i oznaczalności (*IQL*) aparatu wynoszą odpowiednio 0,003 ng ($0,03 \mu g/dm^3$) i 0,01 ng ($0,1 \mu g/dm^3$) w badanej próbce. Do kalibrowania aparatu wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ).

Do badania konduktywności i pH roztworów, w których zanurzano glony, wykorzystano urządzenia firmy Elmetron Sp. j., z Zabrze: pH-metr CP551, konduktometr CC551, których bezwzględny błąd wskazań wynosił odpowiednio $\Delta pH = 0,02$ oraz $\Delta \kappa = 0,1 \mu S/cm$. Niepewność wskazań wykorzystywanej wagi laboratoryjnej wynosiła $\pm 0,001$ g.

Chlorek rtęci wykorzystywany do doświadczeń został wyprodukowany przez firmę MERCK.

Zapewnienie i kontrola jakości

W tabeli 1 przedstawiono stężenia rtęci oznaczone w certyfikowanych materiałach referencyjnych BCR-414 *plankton* i BCR-482 *lichen*, wytwarzanych przez Institute for Reference Materials and Measurements, Belgium.

Porównanie zmierzonych i certyfikowanych wartości stężeń analizów
w BCR-414 *plankton* i BCR-482 *lichen*

Tabela 1

Measured and certified values of Hg concentration
in the BCR-414 *plankton* and BCR-482 *lichen* reference material

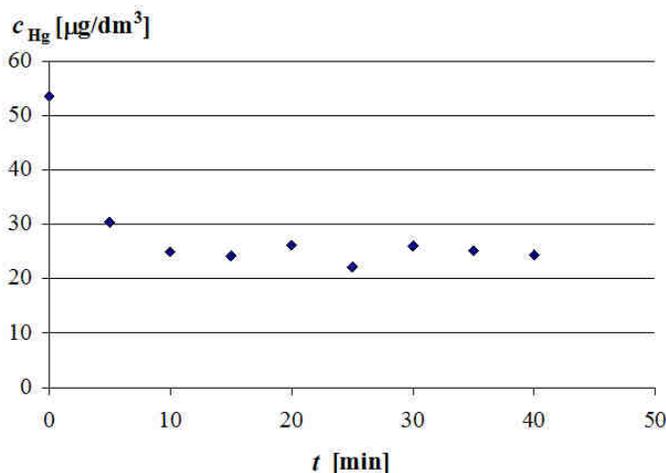
Table 1

BCR 414 <i>plankton</i>				BCR 482 <i>lichen</i>					
Stężenie	±Niepewność	AAS		D*	Stężenie	±Niepewność	AAS		
		Średnia	±SD				Średnia	±SD	
[µg/g s.m.]				[%]	[µg/g s.m.]				
0,276	0,018	0,261	0,015	-5,4	0,48	0,02	0,450	0,016	-6,3

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

Wyniki, ich analiza i interpretacja

Badania kinetyki sorpcji jonów Hg²⁺ prowadzono w warunkach statycznych w celu oceny czasu potrzebnego do uzyskania stanu równowagi pomiędzy glonami a roztworem, w którym je zanurzano. Na wykresie na rysunku 1 przedstawiono przebieg zmian stężenia rtęci w roztworze, w którym zanurzano glony. Stężenie rtęci naturalnie zakumulowanej w glonach $c_{(g,0)}$ wynosiło $0,099 \pm 0,021$ µg Hg/g s.m.

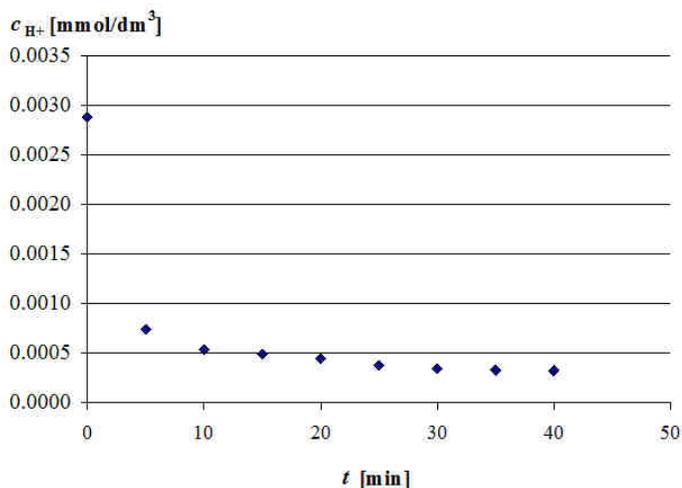


Rys. 1. Zmiany stężenia rtęci w roztworze, w którym zanurzono glony *Spirogyra* sp.

Fig. 1. Changes in mercury concentrations in solution, in which the algae *Spirogyra* sp. were immersed

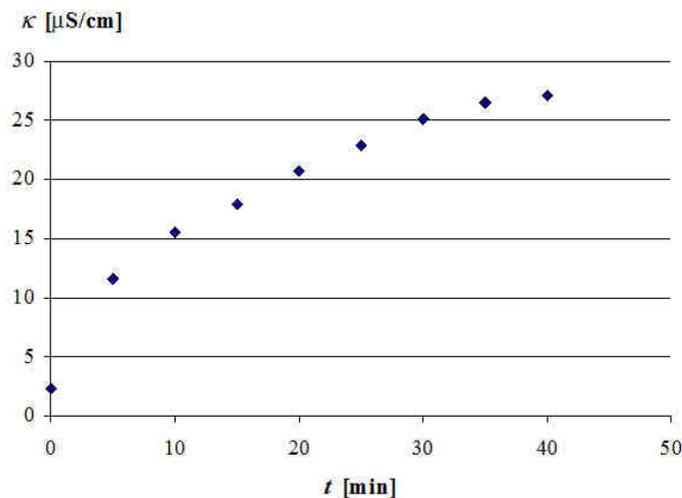
Przeprowadzone badania wskazują, że stan równowagi dynamicznej zostaje osiągnięty po około 30 min. W tym czasie w próbce glonów *Spirogyra* sp. zakumulowało się blisko

51% jonów Hg^{2+} znajdujących się w roztworze początkowym. W pierwszych 10 min trwania procesu z roztworu do biomasy sorbowanych jest około 90÷95% jonów rtęci w odniesieniu do stężenia rtęci zakumulowanego w glonach w stanie równowagi ($9,62 \mu\text{g Hg/g s.m.}$).



Rys. 2. Zmiany stężenia jonów H^+ w roztworze podczas sorpcji jonów Hg^{2+} na biomase glonów

Fig. 2. Changes in H^+ ions concentration in solution during the Hg^{2+} ions sorption by the algae biomass



Rys. 3. Zmiany konduktywności roztworu podczas sorpcji jonów Hg^{2+} na biomase glonów

Fig. 3. Changes in conductivity of the solution during sorption of Hg^{2+} ions by the algae biomass

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono odpowiednio zmiany stężenia jonów H⁺ i konduktywności podczas procesu sorpcji rtęci na biomase glonów *Spirogyra* sp.

Z wykresów przedstawionych na rysunku 2 wynika, że procesowi sorpcji rtęci na biomase glonów towarzyszy sorpcja jonów H⁺. W czasie prowadzenia procesu zaobserwowano także wzrost konduktywności (rys. 3). Można przypuszczać, że jest ona spowodowana postępującymi w czasie nieodwracalnymi zmianami w strukturze błon komórkowych, co powoduje wyciekanie substancji jonowych z komórek glonów do roztworu.

Podsumowanie i wnioski

Uzyskane wyniki wskazują, że glony *Spirogyra* sp. są dobrym sorbentem jonów Hg²⁺ z roztworów wodnych. Dane literaturowe wskazują, że głównym mechanizmem procesu sorpcji tego analitu jest wymiana jonowa. W ciągu kilkunastu minut sorpcja rtęci w glonach zachodzi w 90÷95%.

Dokładne rozpoznanie parametrów sorpcji, m.in. wpływu czynników abiotycznych na procesy sorpcji, przyspieszy kolejne badania dotyczące zastosowania glonów jako biozujników jakości wód powierzchniowych.

Literatura

- [1] Pacyna E.G. i Pacyna J.M.: *Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995*. Water, Air, Soil Pollut., 2002, **137**, 149-165.
- [2] Munthe J., Kindbom K., Pacyna J., Sundseth K., Pacyna E., Wilson S. i Panasiuk D.: Study on mercury sources and emissions, and analysis of cost and effectiveness of control measures "UNEP Paragraph 29 study". Division of Technology, Industry and Economics (DTIE) Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, November 2010.
- [3] Kłós A., Rajfur M., Waclawek M., Šrámek I., Trnková L., Radvan R. i Hyšplerová L.: *Wykorzystanie porostów, mchów i gleby do oceny zanieczyszczenia Euroregionu Pradziad i Euroregionu Glacensis*, [w:] Biomonitoring na obszarze transgranicznym polsko-czeskim. Wyd. Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej, Opole 2010, 29-52.
- [4] Kłós A., Rajfur M., Šrámek I. i Waclawek M.: *Mercury concentration in lichen, moss and soil samples collected from the forest areas of Praded and Glacensis Euroregions (Poland and Czech Republic)*. Environ. Monit. Assess., 2011, DOI 10.1007/s10661-011-2456-1.
- [5] Dojlido J.R.: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
- [6] Wang Q., Kim D., Dionysiou D.D., Sorial G.A. i Timberlake D.: *Sources and remediation for mercury contamination in aquatic systems - a literature review*. Environ. Pollut., 2004, **131**, 323-336.
- [7] French K.J., Scruton D.A., Anderson M.R. i Schneider D.C.: *Influence of physical and chemical characteristics on mercury in aquatic sediments*. Water, Air, Soil Pollut., 1999, **110**, 347-362.
- [8] Burger J., Gochfeld M., Jeitner C., Gray M., Shukla T., Shukla S. i Burke S.: *Kelp as a bioindicator: Does it matter which part of 5 m long plant is used for metal analysis?* Environ. Monit. Assess., 2007, **128**, 311-321.
- [9] Žižek S., Horvat M., Gibičar D., Fajon V. i Toman M.J.: *Bioaccumulation of mercury in benthic communities ecosystem affected by mercury mining*. Sci. Total Environ., 2007, **377**, 407-415.
- [10] Carroll R.W.H., Memmott J., Warwick J.J., Fritsen C.H., Bonzongo J-C.J. i Acharya K.: *Seasonal variation of mercury associated with different phytoplankton size fractions in Lahontan Reservoir, Nevada*. Water, Air, Soil, Pollut., 2011, **217**, 221-232.
- [11] Coelho J.P., Pereira M.E., Duarte A. i Pardal M.A.: *Macroalgae response to a mercury contamination gradient in a temperate coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal)*, Estuarine. Coastal and Shelf Sci., 2005, **65**, 492-500.

- [12] Camusso M., Balestrini R., Martinotti W. i Arpini M.: *Spatial variations in trace metal and stable isotope content of autochthonous organisms and sediments in the river Po system (Italy)*. Aquatic Ecosys. Health and Manage., 1999, **2**, 39-53.
- [13] Coelho J.P., Pereira M.E., Duarte A.C. i Pardal M.A.: *Contribution of primary producers to mercury trophic transfer in estuarine ecosystems: Possible effects of eutrophication*. Marine Pollut. Bullet., 2009, **58**, 358-365.
- [14] Zeroual Y., Moutaouakkil A., Dzairi F.Z. i Talbi M.: *Park Ung Chung, Kangmin Lee, Mohamed Blaghen: Biosorption of mercury from aqueous solution by Ulva lactuca biomass*. Biores. Technol., 2003, **90**, 349-351.
- [15] Herrero R., Lodeiro P., Rey-Castro C., Vilarino T. i Sastre de Vicente M.E.: *Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of the marine macroalga Cystoseira baccata*. Water Res., 2005, **39**, 3199-3210.
- [16] Rajfur M., Kłos A. i Waclawek M.: *Sorption of copper(II) ions in the biomass of alga Spirogyra sp.* Bioelectrochemistry, 2011, DOI 10.1016/j.bioelechem.2011.12.007.
- [17] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 maja 2009 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych. DzU 2009, Nr 81, poz. 685.

KINETICS OF Hg²⁺ IONS SORPTION ON ALGAE *SPIROGYRA* sp.

Chair of Biotechnology and Molecular Biology, Opole University

Abstract: Due to existence in very different environmental conditions and high resistance to physicochemical factors, algae are among the pioneers in colonizing new environments, and their indicating properties are used in biomonitoring of water. World Health Organization (WHO) has recognized mercury as the most harmful component of combustion products of fossil fuels. It shows tendency to accumulate in aquatic ecosystems such as bottom sediments and living organisms such as algae. In the laboratory conditions parameters of mercury ions sorption from HgCl₂ solutions on the algae *Spirogyra* sp. were examined. It was found that during the first 10 minutes algae accumulated 90±9% mercury ions, and the 30-minute exposure leads to a state close to dynamic equilibrium. The study was conducted on algae *Spirogyra* sp. collected from the low polluted water reservoir, located within the city of Opole (south-western part of Poland), formed at the former gravel pit. In the study AMA 254 mercury analyzer was used.

Keywords: mercury, algae *Spirogyra* sp., sorption kinetics

Alicja SKOCZYLAS¹ i Piotr FALEWICZ¹

TECHNICZNE I EKOLOGICZNE PROBLEMY PRZY EKSPLOATACJI PRZEMYSŁOWYCH UKŁADÓW WODY CHŁODZĄCEJ

TECHNICAL AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS IN THE OPERATION OF INDUSTRIAL SYSTEMS COOLING WATER

Abstrakt: Zużycie wody przemysłowej w Polsce jest bardzo duże i wynosi ponad 10 mld m³/rok, co zmusza do wdrażania odpowiednich programów i rozwiązań technologicznych w celu zmniejszenia zapotrzebowania na nią. W zależności od rozwiązań konstrukcyjnych, warunków eksploatacji układów chłodzących zasilanych wodą narażone są one w różnym stopniu na korozję, wytrącanie i odkładanie się osadów oraz rozwój mikroorganizmów w wodzie obiegowej. Dlatego istotne są działania mające na celu podnoszenie poziomu technicznego eksploatacji przemysłowych układów wodnych. Stosowanie ekologicznych wielofunkcyjnych inhibitorów wydaje się być jednym z najbardziej perspektywicznych sposobów chroniących układ przed korozją, odkładaniem się osadów i rozwojem mikroorganizmów w wodzie cyrkulacyjnej, występujących przy eksploatacji układów wody chłodzącej.

Słowa kluczowe: układy wody chłodzącej, korozja, ekologiczne inhibitory korozji

Poważnym problemem pojawiającym się w trakcie eksploatacji układów chłodzenia, w których rolę czynnika chłodzącego spełnia woda, jest występowanie niekorzystnych procesów, prowadzących do pogorszenia efektywności wymiany ciepła, korozyjnego niszczenia elementów konstrukcyjnych instalacji, a nawet w skrajnych przypadkach skażenia mikrobiologicznego. Do najbardziej istotnych, niepożądanych procesów zachodzących w instalacjach chłodzenia zalicza się: korozję, procesy narastania osadów na elementach wymiany ciepła oraz niekontrolowany rozwój mikro- i makroflory. Wszystkie wymienione procesy są związane ze środowiskiem wodnym.

W Polsce w układach wody chłodzącej stosuje się wodę surową, czyli nieuzdatnioną i nieinhibitowaną, wykazującą właściwości korozyjne oraz zdolności do tworzenia osadów. Spowodowane jest to wysoką przepływowością układów, czego konsekwencją jest nadmierne zużycie wody [1-4]. Ważne jest, aby zmniejszyć zużycie wody w Polsce, ponieważ zasoby słodkiej wody są bardzo małe. W Europie średnia ilość świeżej wody na głowę jednego mieszkańca wynosi 4560 m³, podczas gdy w Polsce jest trzy razy mniejsza. Sytuację tę można zmienić poprzez przebudowę układów przepływowych w cyrkulacyjnej oraz zastosowanie wielofunkcyjnych preparatów inhibitorowych. Działania te umożliwią zmniejszenie zużycia wody, skuteczną ochronę układu przed korozją, powstawaniem osadów, a także rozwojem mikroorganizmów nawet przy jej dużym zateżeniu. Przykładowe zapotrzebowanie wody uzupełniającej i zrzuty ścieków w zależności od współczynnika zateżenia wody obiegowej przedstawiono w tabeli 1. Największe oszczędności wody uzyskuje się, zwiększając zateżenie wody obiegowej do 3,5÷4,0. Przy dalszym zateżeniu wody otrzymuje się zarówno mniejsze oszczędności wody, jak i mniejsze ograniczenie zrzutów ścieków [1].

¹ Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wroclawska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 23 10, email: piotr.falewicz@pwr.wroc.pl

Tabela 1

Zapotrzebowanie wody uzupełniającej i wielkość odsalania w zależności od współczynnika zateżenia n (stałe straty na odparowanie wynoszą 100 m³/h) [1]

Table 1

Demand up water desalination and size depending on the concentration ratio n (constant evaporation losses amount to 100 m³/h) [1]

Współczynnik zateżenia n	Zapotrzebowanie wody uzupełniającej [m ³ /h]	Wielkość odmulania [m ³ /h]
1,5	300	200
2,0	200	100
2,5	166	66
3,0	150	50
3,5	140	40
4,0	133	33
5,0	125	25
7,0	117	17

Odpowiednie metody inhibitowania wody umożliwiłyby również wykorzystanie wód o niskiej jakości oraz wód odpadowych z procesów technologicznych. Przyczyniłyby się do podniesienia poziomu produkcji oraz zmniejszenia zagrożenia dla środowiska związanego z powstałymi odpadami w trakcie produkcji [1-3].

Techniczne problemy eksploatacyjne układów chłodzenia

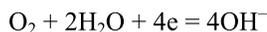
Surowa lub filtrowana woda zawiera rozpuszczone i nierozpuszczalne w wodzie minerały, które stanowią poważne zagrożenie dla wydajnego chłodzenia. Organizmy mikrobiologiczne, rozpuszczone minerały i gazy, jeśli nie zostały usunięte, mogą się gromadzić i spowodować poważne obniżenie wydajności wymiany ciepła, zwiększone problemy z utrzymaniem, a nawet całkowitej awarii systemu. Ze względu na swoją budowę otwarte systemy chłodzenia z recyrkulacją są przede wszystkim narażone na gromadzenie się zanieczyszczeń. W trakcie parowania wody zanieczyszczenia mogą koncentrować się w systemie, co może prowadzić do wielu poważnych problemów, takich jak: korozja, powstawanie osadów i rozwój mikroorganizmów. Również zamknięte systemy chłodzące są objęte tymi samymi problemami. Wszystkie rodzaje systemów chłodzących wymagają uwagi, jednak więcej uwagi należy poświęcić otwartym systemom chłodzącym ze względu na większe problemy związane z ich konstrukcją [2-4].

Właściwe użytkowanie układów wodnych z recyrkulacją wymaga, aby układ taki pozostawał „czysty”, czyli nie powstawały żadne niepożądane procesy ani nie rozwijały się mikroorganizmy w wodzie obiegowej. Wymienione procesy są ze sobą powiązane i zazwyczaj występują jednocześnie [1].

Czynniki wpływające na zwiększenie zużycia wody przez układy chłodzenia można podzielić na dwie kategorie - czynniki fizykochemiczne oraz czynniki biologiczne. Czynniki fizykochemiczne odpowiedzialne są za takie negatywne procesy, jak wytrącanie osadów na powierzchniach wymiany ciepła oraz korozja.

Procesy korozyjne układów chłodzących są uzależnione od rodzaju materiałów konstrukcyjnych, jak i składu wody chłodzącej. Typowe instalacje chłodzenia zazwyczaj wykonane są ze stali węglowej, miedzi i mosiądzu. Tlen obecny w wodzie chłodzącej jest

najagresywniejszym czynnikiem korozyjnym. Elementy metalowe korodują w wodzie bogatej w tlen, gdy potencjał utleniania metalu jest bardziej ujemny niż potencjał katody równowagi depolaryzacyjnej [1, 4, 5]:



Ditlenek węgla sprawia, że inne czynniki przyspieszą korozję w systemach chłodzenia. Wpływ różnych soli rozpuszczonych w wodzie na korozję zależy od rodzaju soli. Chlorki i siarczany znacznie przyspieszają procesy korozyjne, podczas gdy fosforany, krzemiany i węglany przyczyniają się do pasywacji stali węglowej. Ponadto niewielkie zmiany w poziomie pH wody chłodzącej mogą być przyczyną wzrostu korozji [4].

Wszystkie rozwiązania technologiczne związane z użyciem dużej ilości wody, mogą powodować powstawanie osadów w rurociągach, wymiennikach ciepłych i innych częściach instalacji. Usunięcie kationów tworzących osad z układu nie jest możliwe, jeśli są stosowane jej duże ilości. Powstające w układach chłodzenia osady są zbudowane najczęściej z nierozpuszczalnych soli wapnia i magnezu, wytrącających się z wody twardej (niezmiękzonej). Wytrącone osady oddziałują negatywnie na pracę układu chłodzenia przede wszystkim poprzez obniżenie wydajności wymiany ciepła, działając jak izolator. Do najważniejszych parametrów fizykochemicznych wody obiegowej odpowiedzialnych za wytrącanie osadów należą: twardość ogólna, zasadowość, odczyn pH (równowaga węglanowa), obecność krzemianów i siarczanów. Dlatego stosuje się odpowiednie substancje do uzdatniania wody w celu zapobiegania powstawaniu depozytów [4-7].

W większości przypadków przez wpływ czynników biologicznych na układ chłodzenia rozumie się działalność mikroorganizmów obecnych w wodzie obiegowej. Działalność ta może powodować różnorakie efekty - od tworzenia izolującej i hamującej przepływ warstwy biofilmu na powierzchniach wymiany ciepła, poprzez korozję mikrobiologiczną materiałów konstrukcyjnych układu, aż po zakażenia personelu, obsługującego układ chłodzenia. Szczególnie groźne są egzystujące w dolnej warstwie biofilmu bakterie beztlenowe, które mogą przyspieszać nawet kilkudziesięciokrotnie procesy korozyjne. Dużym zagrożeniem są również bakterie z rodzaju *Legionella*, przenoszące się we mgłę wodno-powietrznej, które mogą wywoływać u ludzi objawy podobne do zapalenia płuc (legionelloza).

Ekologiczne problemy eksploatacyjne układów chłodzenia

Ochrona metali przemysłowych układów wodnych ma na celu zredukowanie ilości powstałego osadu mineralnego i odkładanie się go na powierzchni materiału konstrukcyjnego, a także niedopuszczenie do rozwoju mikroorganizmów. Wśród wielu metod ochrony przed korozją na szczególną uwagę zasługuje ochrona inhibitorowa dzięki swej prostocie, skuteczności i uniwersalności [2]. Przeprowadzone badania w ostatnich 30 latach dotyczące stosowania inhibitorów korozji do ochrony układów chłodzących wykazały, że najbardziej skuteczne są związki organiczne zawierające fosfor, które wykazują wielokierunkowe działanie. Związki fosforoorganiczne wprowadzone do układu zapewniają jednocześnie hamowanie korozji, zmniejszenie ilości odkładanych osadów oraz ich zdyspersgowanie [8]. Obok tak licznych zalet inhibitujących tych związków mają one także i wady. Związki te charakteryzują się zbyt dużą ilością fosforu w swojej budowie. Fosfor znajdujący się w wodzie przyczynia się do rozwoju fitoplanktonu, powodując

powstawanie tzw. zakwitów na jej powierzchni. Z dniem 1 stycznia 2000 r. obowiązuje rozporządzenie wprowadzone w roku 1991 przez ministra ochrony środowiska, zasobów naturalnych i leśnictwa, które nakazuje zmniejszenie ilości fosforu ogólnego w ściekach, wprowadzanego do wód płynących i morskich z ilości 5 do 1,5 mg/dm³ [9]. W związku z tym rozpoczęto badania nad otrzymywaniem nowych związków fosforoorganicznych, o mniejszej ilości grup fosfonowych, ale o równie dobrych właściwościach inhibitujących. Do tego celu wykorzystano produkty uboczne i odpady przemysłu chemicznego. Przeprowadzone badania wykazały, że obiecującą drogą poszukiwania skutecznych inhibitorów korozji o niskiej zawartości fosforu są modyfikacje aminokwasów. Modyfikacja polega na wprowadzeniu grupy –CH₂COOH lub –CH₂PO₃H₂ do badanego związku, przez co zwiększa się jego aktywność antykorozyjną. Powstałe związki charakteryzują się następującymi właściwościami:

- zawierają tylko po jednej grupie fosfonowej na każdą grupę aminową,
- grupy aminofosfonowe oddzielone są od siebie łącznikami o różnej długości,
- związki te posiadają po dwa centra stereogenne.

Przykładem takich związków są kwasy aminoalkilofosfonowe, które wykazywały dobrą skuteczność ochrony przed korozją (S_k) i odkładaniem przed osadem (S_o) (tab. 2) stali St3 w wodzie modelowej IVB przy stężeniu 30 mg/dm³.

Właściwości inhibitujące kwasów aminoalkilofosfonowych [2]

Tabela 2

Characteristics of inhibitive aminoalkylphosphonic acids [2]

Table 2

Wzór związku	S _k [%]	S _o [%]
N(CH ₂ PO ₃ H ₂) ₃	70,1	95,3
N ₂ (CH ₂) ₆ (CH ₂ PO ₃ H ₂) ₄	66,0	91,9
N ₂ (CH ₂) ₂ (CH ₂ PO ₃ H ₂) ₄	46,7	60,6

Najlepsze działanie ochronne, zarówno antykorozyjne, jak i antyosadowe, ma dodatek kwasu N-trimetylenofosfonowego.

Podsumowanie

Długotrwała, bezawaryjna praca układu chłodzenia, przy utrzymaniu jego pełnej wydajności, związana jest z zapewnieniem odpowiedniej jakości wody. Projektując najskuteczniejsze rozwiązania służące temu celowi, należy określić wymagane procesy obróbki dla wody uzupełniającej i obiegowej. Zasadnicze znaczenie będą tu miały jakość i pochodzenie wody, którą układ chłodzenia jest zasilany [10]. W przeciwnym razie zagrożenia powstałe na skutek korozji mogą osłabić działanie instalacji chłodzenia wody, powodując: naprawy trudne i często kosztowne, remonty i przestoje związane z systemem, wykorzystanie aparatury ponadgabarytowej, zwiększone zużycie wody, straty energii wynikające z dodatkowych oporów dla przepływu wody z powodu utworzonej warstwy osadu.

Skutecznym, a zarazem ekonomicznym i ekologicznym rozwiązaniem, jest zastosowanie wielofunkcyjnych inhibitorów fosforoorganicznych, powstałych z surowców odpadowych. Przyczynia się to do zmniejszenia skutków korozji układów chłodzących

poprzez zwiększenie ich zdolności do adsorpcji i kompleksowania jonów metali znajdujących się w obiegu wodnym. Zastosowanie inhibitorów o zmniejszonej ilości fosforu wpływa korzystnie na poprawę stanu środowiska naturalnego.

Literatura

- [1] Falewicz P. i Dreła I.: *Aktualne problemy techniczno-ekonomiczne wynikające z korozji w eksploatacji przemysłowych systemów wodnych*. Ochrona przed Korozją, 2005, **4**, 101-104.
- [2] Falewicz P.: Prace Naukowe Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej, 2002, **17**(50).
- [3] Kozioł J. i Stechman A.: Przemysłowa woda chłodząca. Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2006.
- [4] Szymura T.: *Deposits in water-based cooling system*. Fizykochem. Probl. Mineralurgii, 2008, **42**, 131-140.
- [5] Svintradze D. i Pidaparti R.: *A theoretical model for metal corrosion degradation*. Int. J. Corros., 2009, **2010**, 1-7.
- [6] Amjad Z.: Proc. ACS Symp. - Advanced in Crystal Growth Inhibition Technologies. New Orleans 1999, **22-26**, 122-137.
- [7] Schweinsberg M., Hater W. i Verdes J.: New Stable Biodegradable Scale Inhibitor Formulations for Cooling Water: Development and Field Tests. Henkel KGaA DÜSSELDORF, Niemcy 2006.
- [8] Cotton I.J.: Mater. Performance, 2001, **40**, 25-28.
- [9] Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 r. w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi. DzU 1991, Nr 116, poz. 503.
- [10] Hoffmann A., Jankowski J., Rozwadowski J., Sokólski W. i Szukalski J.: *Ochrona przed korozją instalacji wodnych zasilająco-zrutowych w dużych zakładach przemysłowych z zastosowaniem technologii ochrony katodowej*. Ochrona przed Korozją, 2008, **8**, 296-300.

TECHNICAL AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS IN THE OPERATION OF INDUSTRIAL SYSTEMS COOLING WATER

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

Abstract: Industrial water consumption in Poland is very high and amounts to over 10 billion m³, which meansthal the implementation of relevant programs and technological solutions to reduce demand for water is needed. Depending on the design system, operating conditions of refrigeration systems powered by water, they are exposed to varying degrees of corrosion, precipitation and deposition of sediments and the development of microorganisms in the water circulation. So important are measures aimed at improving the technical operation of industrial water systems. One of the most promising way to prevent negative phenomena in the operation of the cooling water systems is the use of organic inhibitors of complex multi-functional system to protect against corrosion, deposition of sediments and the development of microorganisms in the water circulation.

Keywords: cooling water system, corrosion, ecological corrosion inhibitors

Katarzyna SOSNOWSKA¹, Katarzyna STYSZKO¹ i Janusz GOŁAŚ¹

WSTĘPNE OZNACZENIE WYBRANYCH FARMACEUTYKÓW W ŚCIEKACH KOMUNALNYCH Z OCZYSZCZALNI KRAKÓW PŁASZÓW

PRELIMINARY STUDIES OF DETERMINATION OF SELECTED PHARMACEUTICALS IN SEWAGE EFFLUENT FROM KRAKOW PLASZOW TREATMENT PLANT

Abstrakt: Badania farmaceutyków w środowisku wodnym jako „nowo pojawiających” się zanieczyszczeń zyskują coraz większe zainteresowanie specjalistów ze względu na aktywność biologiczną tych związków i ich ekotoksyczność. Niniejsza praca dotyczy problemu obecności leków w środowisku wodnym i ich oznaczania w oczyszczonych ściekach komunalnych, które to z kolei stanowią główne źródło leków w środowisku wodnym. Do wstępnych badań wybrano popularne *niesteroidowe leki przeciwzapalne* (NLPZ): ibuprofen, diklofenak, kwas acetylosalicylowy, kwas salicylowy oraz związek endokrynnny bisfenol A. Przedstawiono procedurę zatężania i izolacji analitów metodą *ekstrakcji do fazy stałej* (SPE) ze ścieków pobranych z krakowskiej oczyszczalni Płaszów po pełnym cyklu oczyszczania. Oznaczenie wykonano w technice chromatografii gazowej z detektorem mas (GC/MS) z uprzednią derywatyzacją próbki za pomocą związku siliolowego *N*-metylo-*N*-trimetylsililo-trifluoroacetamidem (MSTFA). Współczynnik zmienności określający precyzję metody analitycznej nie przekraczał 13,4% ($n = 5$). Odczyski analitów wyniosły od 32% dla kwasu acetylosalicylowego do 97% dla ibuprofenu, natomiast oszacowana granica wykrywalności metody analitycznej dla badanych farmaceutyków mieściła się w zakresie 7÷111 ng dm⁻³. Wyniki badań wskazały na obecność w ściekach oczyszczonych diklofenaku, kwasu salicylowego i bisfenolu A w stężeniu odpowiednio 529, 236 i 186 ng dm⁻³.

Słowa kluczowe: niesteroidowe leki przeciwzapalne NLPZ, bisfenol A, ścieki oczyszczone, ekstrakcja do fazy stałej, GC/MS

Farmaceutyki w środowisku

Obecność farmaceutyków i innych nietypowych i niemonitorowanych zanieczyszczeń (tzw. *emerging contaminants*) w wodach została po raz pierwszy zauważona i opisana w latach 70. przez badaczy amerykańskiej *Agencji Ochrony Środowiska* EPA [1]. Ta tematyka zyskała szersze zainteresowanie w drugiej połowie lat 90, m.in. po opublikowaniu wyników badań obecności środków leczniczych w środowisku wodnym w Niemczech [2]. Miejscem, w które z różnych źródeł trafiają farmaceutyki i ich metabolity, są oczyszczalnie ścieków [3]. Leki po spożyciu są metabolizowane w organizmie, a następnie wydalane i kierowane systemem kanalizacji do oczyszczalni ścieków (również leki niespożyte, spłukiwane w toaletach), skąd z kolei na skutek niecałkowitego oczyszczenia ścieków ze środków leczniczych uwalniane są do wód powierzchniowych i podziemnych. Szczególną pozycję zajmują ścieki szpitalne. Farmaceutyki weterynaryjne natomiast kierowane są do wód bezpośrednio, jak w przypadku stawów hodowlanych, oraz drogą spływów powierzchniowych z farm hodowlanych, pól uprawnych użyźnianych nawozem zwierzęcym itp.

¹ Katedra Chemii Węgla i Nauk o Środowisku, Wydział Energetyki i Paliw, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, tel. 12 617 20 32, 12 617 22 49, email: sosnowsk@agh.edu.pl, styszko@agh.edu.pl, jgol@agh.edu.pl

Farmaceutyki są z reguły mało podatne na biodegradację i sorpcję na sedymentach, natomiast niektóre w znacznym stopniu mogą ulec fotodegradacji [4]. Leki i ich metabolity obecne w środowisku wodnym, jako związki aktywne biologicznie, stanowią ciągłe i wielopokoleniowe zagrożenie dla ekosystemów wodnych, a w konsekwencji dla człowieka, korzystającego z wód powierzchniowych będących źródłem wody pitnej. W kontekście toksyczności i zagrożeń ciągłej ekspozycji organizmów wodnych na działanie śladowych stężeń farmaceutyków niewiele dotychczas wyjaśniono. To stwierdzenie dotyczy szczególnie produktów przemian tych związków w środowisku oraz możliwości synergicznego oddziaływania mieszaniny zanieczyszczeń. Największą uwagę skupia toksyczność hormonów i związków endokrynnych, które m.in. wywołują u samców efekt estrogenny, oraz antybiotyków atakujących bakterie, prowadząc do wzrostu odporności bakteriologicznych czynników chorobotwórczych i tym samym zmniejszając skuteczność antybiotyku [5, 6].

Identyfikacja i oznaczenia ilościowe farmaceutyków na poszczególnych etapach obiegu wody odgrywają kluczową rolę wśród różnych aspektów zanieczyszczenia środowiska przez pozostałości farmaceutyków. Oczyszczanie próbki ze składników matrycy, w tym izolowanie i wzbogacanie analitu, stanowi krytyczny etap w analizach substancji śladowych. Najczęściej stosowaną techniką separacji i zateżania analitów w przypadku oznaczeń związków organicznych jest ekstrakcja do fazy stałej (SPE - *Solid Phase Extraction*). Jako techniki analityczne stosuje się *chromatografię gazową* (GC) oraz *chromatografię cieczową* (LC) sprzężoną ze *spektrometrią mas* (MS) lub coraz częściej *tandemową spektrometrią mas* (MS-MS) [7].

Charakterystyka materiału badawczego

Oczyszczalnia Płaszów jest największym i najstarszym zakładem oczyszczania ścieków komunalnych w Krakowie, oczyszczającym ścieki z centralnych dzielnic Krakowa (ponad 70% ścieków krakowskich). Technologia oczyszczania obejmuje etap mechaniczno-biologicznego oczyszczania z procesem chemicznego strącania osadu z zastosowaniem specjalnych koagulantów. W tabeli 1 przedstawiono ogólną charakterystykę zakładu.

Charakterystyka oczyszczalni ścieków Kraków Płaszów

Tabela 1

Characteristics of Krakow Plaszow Sewage Treatment Plant

Table 1

Proces oczyszczania	mechaniczno-biologiczne ze wspomaganiami chemicznymi
Wydajność [m ³ /dobę]	656 tys.
Liczba mieszkańców	680 tys.
Średni przepływ [m ³ /dobę]	165 tys.
Średni przepływ w porze deszczowej [m ³ /dobę]	330 tys.
Odbiornik ścieków oczyszczonych	rzeka Drwina, a dalej Wisła

Ścieki pobrano w czerwcu 2009 roku z oczyszczalni Płaszów w Krakowie po pełnym procesie oczyszczania. W warunkach laboratoryjnych zostały przefiltrowane na filtrze

szklanym (MN GF-1, $\varnothing = 45$ mm) firmy Macherey-Nagel (Düren, Niemcy) oraz zakwaszone do pH = 2 w celu uzyskania form niejonowych analitów.

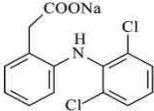
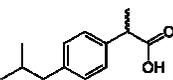
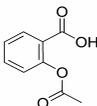
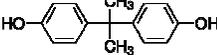
Do oznaczeń wybrano popularne farmaceutyki przeciwwzapalne i przeciwbólowe, tj. ibuprofen, diklofenak, kwas acetylosalicylowy, metabolit kwasu acetylosalicylowego: kwas salicylowy oraz plastyfikator i związek endokryny - bisfenol A (tab. 2).

Tabela 2

Charakterystyka badanych farmaceutyków

Table 2

Characteristics of studied pharmaceuticals

Wzory strukturalne analitów			
			
diklofenak - Na	ibuprofen	kwas acetylosalicylowy	kwas salicylowy
			
bisfenol A			
Analit	Masa molowa	Kwasowość	Rozpuszcz. w wodzie
diklofenak - Na	318,13 g mol ⁻¹	pK = 4,0	2,37 mg dm ⁻³ (25°C)
ibuprofen	206,28 g mol ⁻¹	pK = 4,5	21 mg dm ⁻³ (25°C)
kwas acetylosalicylowy	180,16 g mol ⁻¹	pK = 3,5	3 g dm ⁻³ (20°C)
kwas salicylowy	138,12 g mol ⁻¹	pK = 2,97	2 g dm ⁻³ (20°C)
bisfenol A	228,29 g mol ⁻¹	pK = 9,6÷10,2	0,12±0,3 g dm ⁻³ (21,5°C)

Aparatura, odczynniki i warunki analizy

Do badań zastosowano materiały wzorcowe farmaceutyków o czystości powyżej 99% firmy Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Niemcy) - ibuprofen, diklofenak - Na, kwas salicylowy, bisfenol A oraz kwas acetylosalicylowy firmy Sigma (Taufkirchen, Niemcy).

Izolację i zateżenie analitów wykonano w technice ekstrakcji do fazy stałej (SPE) z wykorzystaniem 12-stanowiskowego zestawu szklanego do SPE firmy J.T. Baker (Philipsburg, USA). Jako złożo ekstrakcyjne zastosowano uniwersalny polarny materiał polimerowy do ekstrakcji kwasowych, obojętnych i zasadowych związków o charakterze polarnym - HLB (60 mg) firmy Waters (USA). Do ekstrakcji użyto takich odczynników organicznych firmy POCh (Gliwice, Polska), jak: metanol supergradient, aceton, *n*-heksan, octan etylu firmy Merck (Darmstadt, Niemcy) oraz wody demineralizowanej (< 0,14 S/cm).

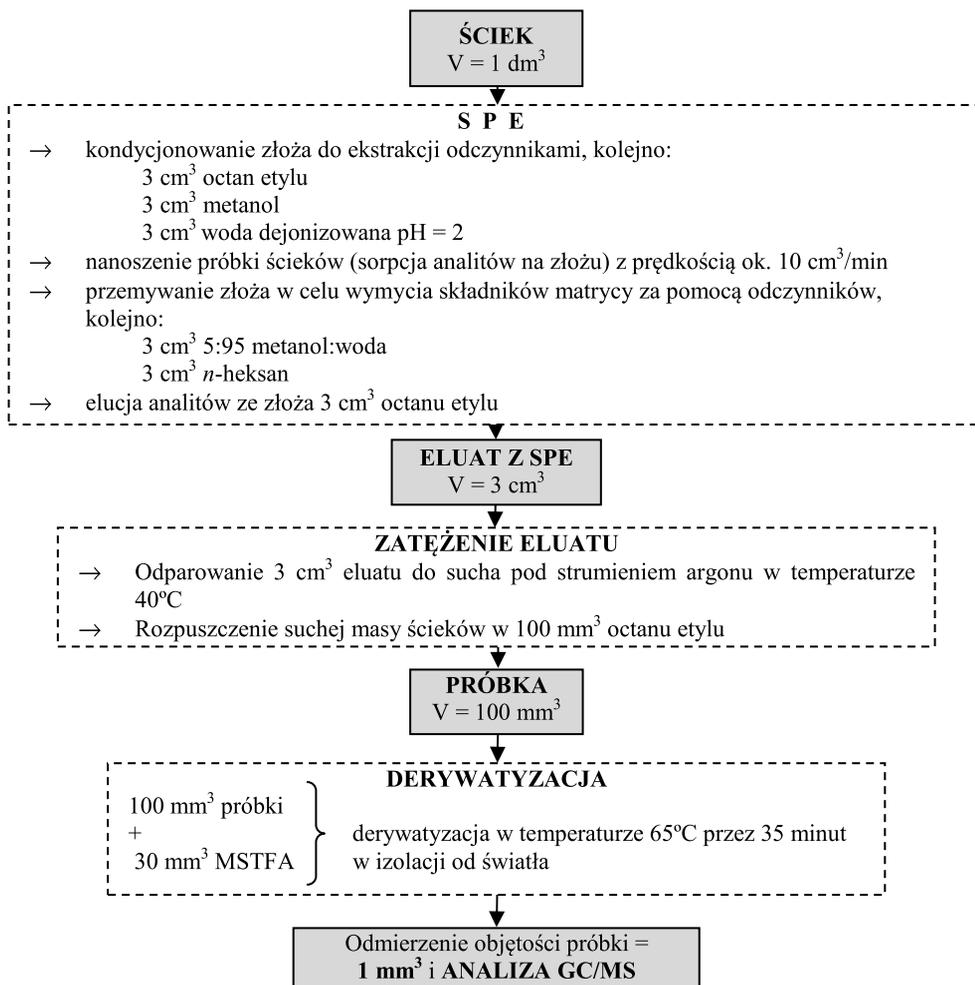
Proces derywatywacji prowadzono w 12-stanowiskowym termobloku z elektroniczną regulacją temperatury. Do derywatywacji zastosowano związek siliłowy *N*-metylo-*N*-trimetylsililo-trifluoroacetamid (MSTFA) marki Fluka (Szwajcaria).

Oznaczenie wykonano techniką GC/MS - chromatograf gazowy HP 5890 II Serii z dwoma portami nastrzykowymi split/splitless z detektorem masowym MS HP 5971 i kolumną kapilarną HP - 5 MS (30 m x 0,25 mm) firmy Agilent Technologies (USA). Rozdział próbki nastrzykiwanej manualnie na kolumnę w objętości 1 mm³ (faza nośna - hel, 15 psi) następował wg 25-minutowego programu temperaturowego: 70°C (2 min)→250°C (5 min). Temperatury portu nastrzykowego i linii transferowej wynosiły odpowiednio 220 i 320°C. Detektor masowy pracował w trybie SIM (*Selected Ion Monitoring*) i energii jonizacji 70 eV.

Przygotowanie próbki do analizy

Przefiltrowane i zakwaszone ścieki, w próbkach o objętości 1 dm^3 , oczyszczono z matrycy w technice SPE, dodatkowo załężono do objętości 100 mm^3 , a następnie zderywatywowano w celu uzyskania lotnych pochodnych analitów (rys. 1).

W celu identyfikacji analitów i interpretacji ilościowej farmaceutyków w ściekach wg tej samej procedury przygotowano próbki z dodatkiem badanych farmaceutyków w ilości 0,2, 0,5 i $1,0 \mu\text{g}$ na 1 dm^3 ścieków.

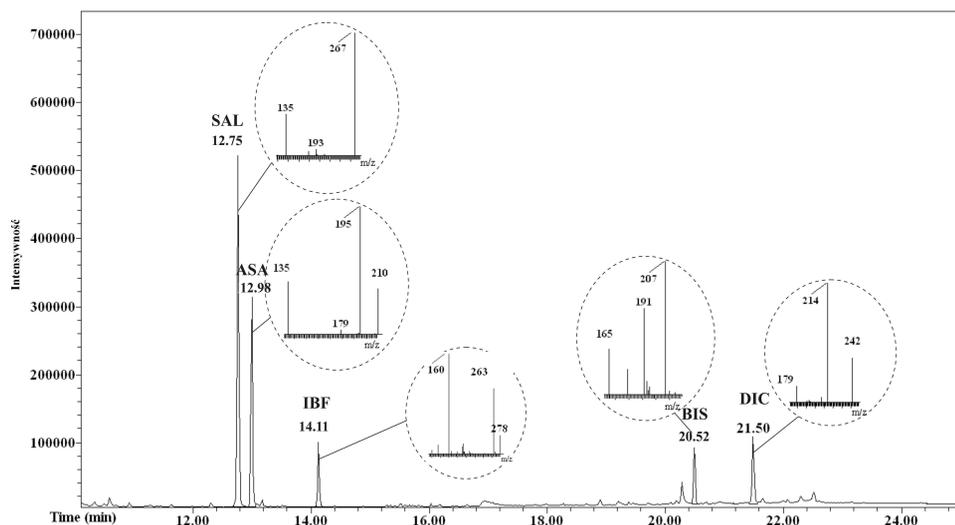


Rys. 1. Schemat procedury przygotowania ścieków do analizy GC/MS [8]

Fig. 1. Scheme of the sewage preparation procedure for GC/MS analysis

Wyniki badań

Analizy wykonano w trybie pracy spektrometru SIM - monitorowanie wybranych jonów. Wybór jonów był poprzedzony analizą widm masowych (tryb SCAN) zderzanych form badanych związków. Farmaceutyki w ściekach identyfikowano na podstawie czasu retencji, stosunków masy do ładunku m/z dominujących jonów fragmentacyjnych i ich intensywności (rys. 2).



Rys. 2. Chromatogram GC/MS roztworu wzorcowego kwasu salicylowego (SAL), kwasu acetylosalicylowego (ASA), ibuprofenu (IBF), bisfenolu A (BIS), diklofenaku-Na (DIC) w octanie etylu ze wskazaniem charakterystycznych stosunków mas do ładunku m/z jonów fragmentacyjnych badanych związków (stężenie wzorca - $10 \mu\text{g cm}^{-3}$, tryb SIM)

Fig. 2. GC/MS chromatogram of standard solution of salicylic acid (SAL), acetylsalicylic acid (ASA), ibuprofen (IBF), bisphenol A (BIS), diclofenac-Na (DIC) in ethyl acetate with characteristic m/z ratio of fragment ions of analytes (concentration of standard solution - $10 \mu\text{g cm}^{-3}$, SIM mode)

Straty badanych farmaceutyków w procesie przygotowania próbki do analizy (filtracja, SPE, odparowanie eluatu z SPE, degradacja, straty na szkłe i inne) oszacowano, porównując wyniki analizy próbek z dodatkiem wzorców przed i po procesie przygotowania próbki. Najmniejszy odzysk uzyskano dla kwasu acetylosalicylowego - 32%, a dla pozostałych leków kolejno: kwas salicylowy - 60%, bisfenol A - 77%, diklofenak - 85%, ibuprofen - 97%.

Oznaczenie ilościowe farmaceutyków w ściekach oczyszczonych wykonano metodą kalibracji jednopunktowej - do próbek ścieków o objętości 1 dm^3 przed procesem ekstrakcji dodano 0,2, 0,5, oraz $1,0 \mu\text{g}$ badanych leków. Stężenie farmaceutyków w ściekach obliczono z porównania wyników analizy badanej próbki ścieków z wynikami analizy ścieków z dodatkami wzorców.

W badanych ściekach wykryto obecność diklofenaku, kwasu salicylowego oraz bisfenolu A w stężeniach kolejno 529, 236 oraz 186 ng dm⁻³ (tab. 3, rys. 3).

Tabela 3

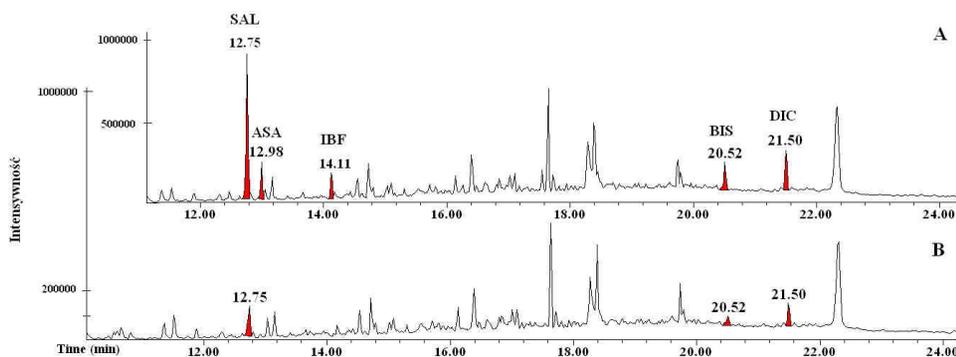
Wyniki oznaczeń farmaceutyków w ściekach oczyszczonych

Table 3

Results of analysis of selected pharmaceuticals in sewage effluent

Analit	Czas retencji [min]	m/z jon do analizy ilościowej, jony identyfikacyjne	LOD* [µg dm ⁻³]	LOQ* [µg dm ⁻³]	Stężenie [µg dm ⁻³]	RSD [%] n = 5
kwas salicylowy	12,75	267, 135	0,012	0,036	0,236	11,0
kwas acetylosalicylowy	12,98	195, 210	0,089	0,267	nw*	10,9
ibuprofen	14,11	160, 263, 278	0,111	0,333	nw*	13,4
bisfenol A	20,52	207, 191, 165	0,061	0,183	0,186	5,4
diklofenak	21,50	214, 242	0,007	0,022	0,529	6,0

*nw - nie wykryto, *LOD - granica wykrywalności (*limit of detection*), *LOQ - granica oznaczalności (*limit of quantification*)



Rys. 3. Chromatogram GC/MS ścieków oczyszczonych z dodatkiem 1 µg wzorców badanych leków na 1 dm³ ścieków (A) oraz chromatogram ścieków oczyszczonych bez wzorca (B)

Fig. 3. GC/MS chromatogram of sewage effluent spiked with 1 µg of studied pharmaceutical per 1 dm³ of wastewater (A) in comparison with chromatogram of treated sewage effluent without any standards (B)

Podsumowanie

Celem niniejszej pracy było oznaczenie grupy wybranych farmaceutyków w ściekach oczyszczonych z zakładu oczyszczania Kraków Płaszów uwalnianych do wód powierzchniowych (rzeka Wisła). Do oznaczeń wykorzystano technikę GC/MS. Badania potwierdziły obecność leków w ściekach w śladowych stężeniach: diklofenak - 529 ng dm⁻³, kwas salicylowy - 236 ng dm⁻³, bisfenol A - 186 ng dm⁻³. Nie wykryto kwasu acetylosalicylowego oraz ibuprofenu, dla których oszacowana granica wykrywalności wyniosła odpowiednio 89 oraz 111 ng dm⁻³. Przeprowadzone badania miały charakter badań wstępnych ze względu na liczbę badanych próbek oraz jedno miejsce pobierania

ścieków. Ponadto w dalszych badaniach należy skupić uwagę na usprawnieniu procedury ekstrakcji do fazy stałej oraz na procesie derywatywacji, zmierzając do zmniejszenia strat farmaceutyków i obniżenia granic detekcji analitów.

Literatura

- [1] Garrison A.W., Pope J.D. i Allen F.R.: Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water. Keith Ch. (ed). Ann Arbor Science Publisher Inc, Ann Arbor 1976, 517-566.
- [2] Ternes T.A.: *Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers*. Water Res., 1998, **32**(11), 3245-3260.
- [3] Halling-Sorensen B., Nielsen N.S., Lanzky S.F. i Ingerslev F.: *Occurrence, fate, and effects of pharmaceutical substances in the environment - a review*. Chemosphere, 1998, **36**(2), 357-393.
- [4] Boreen A.L., Arnold W.A. i McNeill K.: *Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review*. Aquat. Sci., 2003, **65**(4), 320-341.
- [5] Heberer T.: *Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data*. Toxicol. Lett., 2002, **131**(1-2), 5-17.
- [6] Fent K., Weston A.A. i Caminada D.: *Ecotoxicology of human pharmaceuticals*. Aquat. Toxicol., 2006, **76**(2), 122-159.
- [7] Ternes T.A.: *Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples*. Trend Anal Chem., 2001, **20**(8), 419-434.
- [8] Togola A. i Budzinski H.: *Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples*. J. Chromatogr. A, 2008, **1177**(1), 150-158.

PRELIMINARY STUDIES OF DETERMINATION OF SELECTED PHARMACEUTICALS IN SEWAGE EFFLUENT FROM KRAKOW PLASZOW TREATMENT PLANT

Department Chemistry of Coal and Environmental Sciences, Faculty of Fuels and Energy
AGH University of Science and Technology, Krakow

Abstract: Pharmaceuticals, as so called “emerging contaminants”, more and more often constitute the subject of environmental studies, because of their biological activity and possibility of causing the ecotoxic effects. The problem of the occurrence of pharmaceuticals in aquatic environment is briefly discussed. The authors describe analytical procedure of their determination in sewage effluent, as the main site of pharmaceuticals presence in aquatic environment. For preliminary studies the most popular drugs have been chosen: *nonsteroidal anti-inflammatory drugs* (NSAIDs) as ibuprofen, diclofenac, acetylsalicylic acid, salicylic acid and endocrine disruptor bisphenol A. Isolation and concentration of pharmaceuticals from treated wastewater was carried out by *solid phase extraction* (SPE). The sample of eluate was derivatized by *N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide* (MSTFA) and then analysed by *gas chromatography with mass spectrometry* (GC/MS). Variation coefficient of measurements ($n = 5$) did not exceed 13.4%. Recoveries of analytes were within the range of 32% for acetylsalicylic acid and 97% for ibuprofen and detection limits were between $7 \div 111 \text{ ng dm}^{-3}$. Concentrations of those pharmaceuticals in the effluents of Krakow Plaszow Sewage Treatment Plants have been determined to be 529, 236 and 186 ng dm^{-3} for diclofenac, salicylic acid and bisphenol A respectively.

Keywords: nonsteroid analgesic drugs NSADs, bisphenol A, sewage effluents, solid phase extraction, GC/MS

Izabela SÓWKA¹, Maria SKRĘTOWICZ¹, Jerzy ZWOŹDZIAK¹ i Joanna KUNECKA¹

ZASTOSOWANIE GIS DO INWENTARYZACJI PRZEMYSŁOWYCH ŹRÓDEŁ EMISJI ODORÓW

APPLICATION OF GIS TECHNIQUE TO INVENTORY OF INDUSTRIAL ODOUR EMISSION SOURCES

Abstrakt: Emisja odorów z zakładów przemysłowych (obok obiektów rolniczych i gospodarki komunalnej) jest częstą przyczyną skarg ludności. Zwłaszcza przetwórstwo rolno-spożywcze, w tym procesy powstawania produktów i półproduktów spożywczych oraz towarzysząca im konieczność nadania właściwego smaku, zapachu oraz wyglądu, a także odpowiedniej trwałości i zwiększenie przyswajalności, mogą być przyczyną odorów. Zapachy mogą być powodem problemów zdrowotnych lub uczucia dyskomfortu. Uzasadnione wydaje się zatem, aby w działaniach z zakresu ochrony środowiska, a także ochrony społeczeństwa przed skutkami emisji odorów w pierwszej kolejności dokonać kompleksowej inwentaryzacji pod względem poziomu emisji zapachu, a następnie lokalizacji obiektów przemysłowych będących potencjalną przyczyną zapachowej uciążliwości. Systemy GIS znalazły szerokie zastosowanie w ochronie środowiska. Stosuje się je m.in. w celach analitycznych, wdrożeniowych, w zarządzaniu środowiskiem i jego monitoringu, ale również w inwentaryzacji przestrzennych źródeł zanieczyszczeń (zanieczyszczenia gazowe, pyły). W pracy przedstawione zostaną wyniki analiz przestrzennych, w postaci map lokalizacji obiektów przemysłowych, z wybranych działalności gospodarczych, na terenie województw: mazowieckiego, dolnośląskiego oraz śląskiego. Wizualizacja przestrzenna danych statystycznych pozwoliła na określenie obszarów (w zakresie powiatów, gmin), na których wybrana działalność gospodarcza (np. produkcja i przetwórstwo mięsa, ryb, cukru) może być przyczyną uciążliwości zapachowej.

Słowa kluczowe: związki złownne, działalność gospodarcza, uciążliwość zapachowa, analiza przestrzenna, GIS

Pomimo licznych badań nie został stwierdzony jednoznacznie bezpośredni wpływ odorów na człowieka, jak to jest w przypadku substancji o ściśle określonych właściwościach toksycznych [1]. O ich uciążliwości jednak świadczą liczne skargi ludności mieszkającej w sąsiedztwie obiektów emitujących gazy złownne [2]. Do głównych źródeł emisji odorów zaliczyć należy obiekty gospodarki komunalnej, rolnictwo oraz zakłady przemysłowe. W przypadku źródeł przemysłowych szczególnie znaczącą rolę odgrywa przemysł spożywczy, w tym m.in. przetwórstwo mięsa i ryb, przetwórstwo owoców i warzyw, produkcja cukru, piwa, mleka, olejów spożywczych [3]. Aby skutecznie ocenić możliwość wystąpienia uciążliwości zapachowej powodowanej przez przemysł rolno-spożywczy na danym obszarze, konieczne wydaje się przeprowadzenie inwentaryzacji obiektów przemysłu spożywczego na nim występujących.

W pracy przedstawiono wyniki inwentaryzacji zakładów należących do gałęzi przemysłu spożywczego, przeprowadzonej na obszarze trzech wybranych województw: mazowieckiego, dolnośląskiego oraz śląskiego. Do wykonania projektu posłużono się narzędziami GIS (*Geographic Information System*), umożliwiającymi wizualizację na mapach rozkładu przestrzennego obiektów oraz wykonanie analiz przestrzennych.

Narzędzia i metodologia

System Informacji Geograficznej (GIS) jest systemem pozyskiwania, gromadzenia, weryfikowania, analizowania, transferowania i udostępniania danych przestrzennych.

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

W szerokim rozumieniu obejmuje metody i środki techniczne, takie jak: sprzęt i oprogramowanie, bazy danych przestrzennych, organizację, zasoby oraz ludzi zainteresowanych jego funkcjonowaniem [4].

Systemy GIS coraz powszechniej są wykorzystywane w wielu dziedzinach gospodarki i nauki, m.in.: ewidencji gruntów i budynków, planowaniu przestrzennym, zarządzaniu kryzysowym, górnictwie, transporcie i logistyce, meteorologii i klimatologii oraz coraz częściej w ochronie środowiska [5, 6]. Rozwój narzędzi GIS w ochronie środowiska pozwala przede wszystkim skuteczniej zarządzać środowiskiem naturalnym, ustalać granice obszarów chronionych, monitorować zanieczyszczenie wszystkich jego komponentów, przewidywać skutki klęsk ekologicznych czy prognozować rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń [7, 8].

Przed przystąpieniem do projektu GIS należy odpowiednio jasno określić jego cel i spodziewane efekty końcowe oraz ustalić strukturę baz danych. Budowa baz danych przestrzennych jest bardzo ważnym elementem projektu. Przyjęta struktura baz danych decyduje o dalszych możliwościach wykonywania różnego typu operacji, jak analizy przestrzenne czy geostatystyczne. Dlatego właśnie tak ważny jest sam etap planowania projektu. W projektach GIS pracuje się z danymi o charakterze przestrzennym. Nie są one więc przedstawione tradycyjnie, w formie tabelarycznej, ale w postaci warstwy cyfrowej, gdzie każdy obiekt reprezentowany jest przez punkt ulokowany w konkretnym miejscu w przestrzeni [9]. W praktyce oznacza to, że dane oprócz przypisanych im atrybutów mają również konkretną lokalizację w przestrzeni, określoną przez współrzędne geograficzne podane w przyjętym układzie współrzędnych. W Polsce najczęściej stosowanymi układami są PUWG 1992 (mapy w skali 1:10000 i skale mniejsze, w szczególności mapy topograficzne) oraz PUWG 2000 (mapy w skalach większych od 1:10000, czyli przede wszystkim mapy zasadnicze oraz ewidencyjne). Układ PUWG 1992 stanowi podstawę tworzenia baz danych obiektów topograficznych, ogólnogeograficznych, tematycznych hydrograficznych, sozologicznych i glebowo-rolniczych, numerycznego modelu terenu i ortofotomapy [10]. Dane uzyskuje się w różny sposób, w zależności od potrzeb i możliwości, najczęściej poprzez: zakup danych (np. z instytucji państwowych, jak GUS czy WIOŚ), zakup licencji na korzystanie z danych (na określony czas, do określonych celów) lub poprzez wykonanie albo zlecenie pomiaru [6]. Bazy danych muszą być przygotowane lub przekonwertowane do takiego formatu, aby mogły być odczytane przez oprogramowanie GIS. Przygotowane bazy danych należy wprowadzić do programu GIS i zdefiniować współrzędne danych. Wyniki pracy z danymi przestrzennymi w programie mogą być przedstawione w formie prezentacji graficznej (mapy lub wykresy) lub tabelarycznej (raporty, statystyki). Najczęściej stosowaną formą prezentacji wyników są mapy [5].

Inwentaryzacja obiektów przemysłu spożywczego na terenie wybranych województw

Budowa baz danych

Zgodnie z procedurą tworzenia projektu GIS, podano cel planowanej inwentaryzacji zakładów przemysłowych, jakim było ustalenie ich rozmieszczenia na terenie wybranego województwa, aby umożliwić określenie obszarów narażonych na uciążliwość zapachową oraz ocenę natężenia potencjalnej uciążliwości. Ponieważ w przemyśle spożywczym

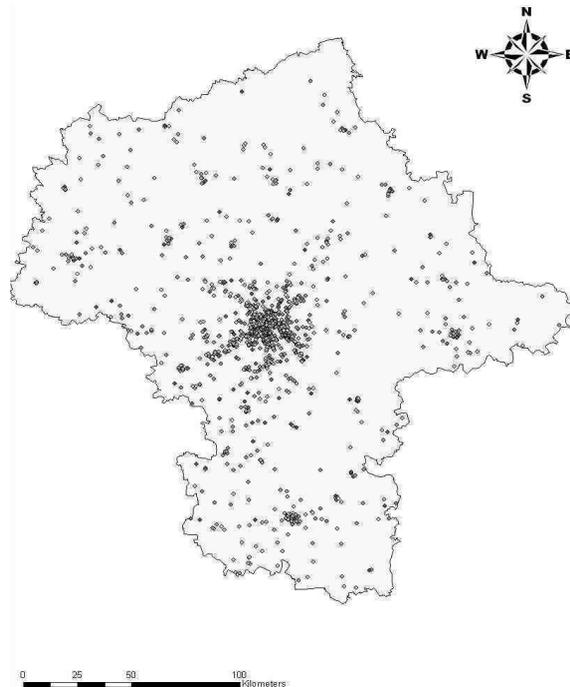
występuje wiele rodzajów produkcji, wybrano kilka, najważniejszych pod względem uciążliwości zapachowej branż, oznaczonych następującymi kodami działalności PKD7 (*Polska Klasyfikacja Działalności 2007*):

- 10.11.Z - przetwarzanie i konserwowanie mięsa, z wyłączeniem mięsa z drobiu i królików,
- 10.20.Z - przetwarzanie i konserwowanie ryb, skorupiaków i mięczaków,
- 10.32.Z - produkcja soków z owoców i warzyw,
- 10.39.Z - pozostałe przetwarzanie i konserwowanie owoców i warzyw,
- 10.41.Z - produkcja olejów i pozostałych tłuszczów płynnych,
- 10.42.Z - produkcja margaryny i tłuszczów jadalnych,
- 10.51.Z - przetwórstwo mleka i wyrób sera,
- 10.72.Z - produkcja sucharów i herbatników, produkcja konserwowanych wyrobów ciastkarskich i ciastek,
- 10.81.Z - produkcja cukru,
- 10.82.Z - produkcja kakao, czekolady i wyrobów cukierniczych,
- 10.83.Z - przetwórstwo herbaty i kawy,
- 10.84.Z - produkcja przypraw,
- 10.91.Z - produkcja gotowej paszy dla zwierząt gospodarskich,
- 11.01.Z - destylowanie, rektyfikowanie i mieszanie alkoholi,
- 11.02.Z - produkcja win gronowych,
- 11.05.Z - produkcja piwa,
- 12.00.Z - produkcja wyrobów tytoniowych,
- 14.20.Z - produkcja wyrobów futrzarskich.

Dane teleadresowe zakładów przemysłowych wybranych działalności gospodarczych w każdym województwie pozyskano z Głównego Urzędu Statystycznego właściwego dla danego województwa. Na podstawie adresów firm zawartych w bazach danych ustalono ich współrzędne geograficzne i skonstruowano przestrzenne bazy danych. Na etapie przygotowania pozyskanych z GUS-u baz danych pojawiły się trudności związane z jakością oraz aktualnością danych. Pomimo corocznej aktualizacji bazy, wiele adresów było nieaktualnych, a podane w zestawieniu firmy już nie istniały. Kolejnym problemem były niepełne dane. Zdarzało się, że w adresie była podana tylko nazwa miejscowości lub tylko ulicy, bez numeru. Aby w projekcie podać informację o dokładności lokalizacji poszczególnych obiektów, wprowadzono do bazy danych pole oznaczone jako kod dokładności lokalizacji obiektu. Były to liczby od 1 do 7, gdzie '1' oznaczony był obiekt zlokalizowany z dokładnością do numeru posesji, natomiast '7' obiekt zlokalizowany z dokładnością do najbliższej miejscowości, ponieważ nie znaleziono współrzędnych dla miejscowości, w której znajdował się zakład. Ostatecznie przygotowane bazy danych zawierały informacje dotyczące: kodu PKD7, nazwy i lokalizacji zakładu (województwo, powiat, poczta, kod pocztowy, miejscowość, ulica, numer posesji), liczby pracowników w zakładzie, lokalizacji (współrzędne geograficzne) oraz kodu dokładności.

Analizy przestrzenne w ArcGIS i wizualizacja wyników

Przygotowane bazy danych wprowadzono do programu ArcGIS [11]. Aby określić lokalizację obiektów w przestrzeni, zdefiniowano ich współrzędne zawarte w bazie danych i zadeklarowano układ współrzędnych. Za podkład wykorzystano mapy konturowe poszczególnych województw oraz powiatów należących do tych województw z aplikacji IMAGIS, dla których zadeklarowano ten sam układ współrzędnych co dla danych o obiektach przemysłowych. Zastosowano układ współrzędnych PUWG 1992. Na podstawie wprowadzonych punktów utworzono pliki shape i wykonano operacje na danych.

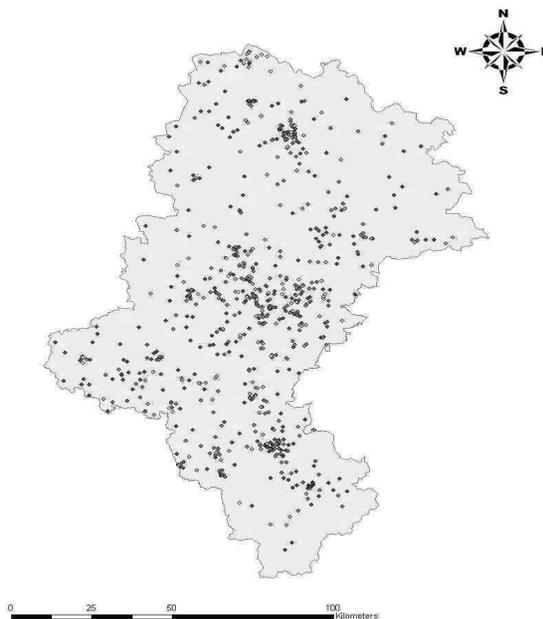


Rys. 1. Rozmieszczenie zakładów należących do przemysłu rolno-spożywczego, będących potencjalnym źródłem emisji zapachów na terenie województwa mazowieckiego

Fig. 1. Distribution of agro-food industry plants that are potential sources of odor emissions in the province of Mazovia

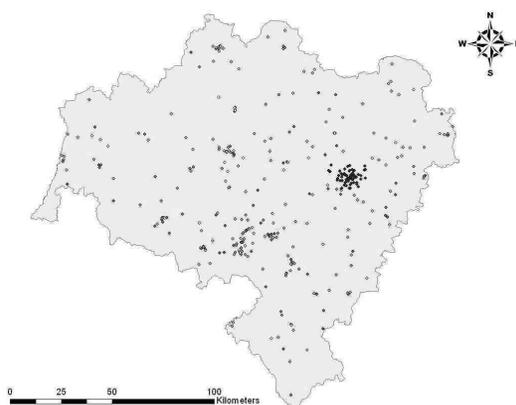
Obiektom nadano odpowiednią symbolikę w zależności od PKD7 oraz w zależności od liczby pracowników danego zakładu. Wykorzystano w tym celu klasyfikację danych jakościowych. Zróżnicowanie symboliki według PKD7 polegało na nadaniu obiektowi oznaczonemu poszczególnym kodem PKD7 np. innej barwy. Kolejną operacją było wyodrębnienie obiektów o poszczególnych kodach PKD7 i utworzenie z nich nowych plików shape, a następnie zróżnicowanie każdego rodzaju działalności według liczby pracowników. Zróżnicowanie to polegało na nadaniu odpowiedniej barwy oraz rozmiaru

obiektom o poszczególnych przedziałach liczby pracowników: 0-9, 10-49, 50-249, 250-999, >1000.



Rys. 2. Rozmieszczenie zakładów należących do przemysłu rolno-spożywczego, będących potencjalnym źródłem emisji zapachów na terenie województwa śląskiego

Fig. 2. Distribution of agro-food industry plants that are potential sources of odor emissions in the province of Silesia



Rys. 3. Rozmieszczenie zakładów należących do przemysłu rolno-spożywczego, będących potencjalnym źródłem emisji zapachów na terenie województwa dolnośląskiego

Fig. 3. Distribution of agro-food industry plants that are potential sources of odor emissions in the province of Lower Silesia

Wyniki zostały przedstawione w formie graficznej w postaci map w formacie JPG oraz w niektórych przypadkach w formie wykresów. Każda wygenerowana mapa zawierała podstawowe elementy, takie jak: podziałkę, legendę i strzałkę północy. Na rysunkach 1-3 przedstawiono przykładową prezentację kartograficzną wyników dla analizowanych województw.

Podsumowanie i wnioski

Systemy GIS są w ochronie środowiska coraz powszechniej stosowane i spełniają ważną rolę przede wszystkim w monitoringu i zarządzaniu środowiskiem. Dzięki zastosowaniu technik GIS można łatwo i szybko zlokalizować obiekty będące potencjalnym źródłem zanieczyszczeń, prowadzić obserwacje poziomu stężeń zanieczyszczeń wszystkich komponentów środowiska, ustalać granice obszarów chronionych oraz modelować rozkład zanieczyszczeń.

Wykonanie projektu inwentaryzacji obiektów przemysłowych z branży rolno-spożywczej potencjalnie uciążliwych zapachowo na terenie wybranych województw pozwoliło na określenie rozkładu przestrzennego tych obiektów na analizowanych obszarach oraz na szybkie wyszukiwanie obiektów o określonych atrybutach lub lokalizacji. W trakcie realizacji zadania zwrócono uwagę na problemy związane z jakością pozyskanych danych.

Ocenę prawdopodobieństwa i poziomu występowania uciążliwości zapachowej przy wykorzystaniu techniki GIS na danym obszarze przeprowadzono na podstawie zagęszczenia obiektów przemysłowych, rodzaju występujących tam działalności i wielkości zakładu. Ponieważ nie posiadano informacji na temat wielkości produkcji poszczególnych zakładów, założono, że wielkość zakładu jest proporcjonalna do podanej w bazach danych liczby pracowników. Jak wynika z rysunku 1, największe skupiska analizowanych obiektów znajdują się w okolicy dużych aglomeracji miejskich: w województwie mazowieckim - okolice powiatu Warszawa, w województwie śląskim - obszar GOP-u (Górnośląski Okręg Przemysłowy) oraz okolice Częstochowy i Bielska-Białej, w województwie dolnośląskim natomiast okolice powiatu Wrocław. Dzięki klasyfikacji według PKD7 można było określić, którego rodzaju działalności w danym województwie i danym rejonie jest najwięcej. Na tej podstawie stwierdzono, że w województwie mazowieckim dominują zakłady mięsne zajmujące się przetwarzaniem i konserwowaniem mięsa z wyłączeniem mięsa z drobiu i królików (10.11.Z), przetwórnictwo owoców i warzyw (10.39.Z) oraz zakłady produkujące wyroby futrzarskie (14.20.Z). W województwie śląskim są to również zakłady mięsne (10.11.Z), przetwórnictwo owoców i warzyw (10.39.Z) i produkcja wyrobów futrzarskich (14.20.Z) oraz zakłady zajmujące się produkcją sucharów i herbatników (10.72.Z). Natomiast w województwie dolnośląskim wśród najczęściej występujących działalności wyróżnić można, jak w poprzednich przypadkach, zakłady mięsne (10.11.Z) i zajmujące się wyrobami futrzarskimi (14.20.Z) oraz zakłady produkujące suchary i herbatniki (10.72.Z). We wszystkich trzech rozpatrywanych województwach przeważają zakłady małe i średnie, do 249 pracowników. W województwie mazowieckim zlokalizowano 35 zakładów o liczbie pracowników powyżej 250 (Warszawa oraz okolice Radomia, Piaseczna i Ostrołęki), w województwie śląskim 12 takich zakładów (głównie GOP, Bielsko-Biała i okolice Żywca),

a w województwie dolnośląskim 2 (Wrocław i Trzebnica). Wśród dużych zakładów przeważają zakłady o kodach działalności PKD7: 10.11.Z, 10.39.Z, 10.51.Z, 10.81.Z, 11.05.Z, ogólnie uważane za uciążliwe pod względem zapachowym. Wszystkie powyższe wnioski zostały wysunięte na podstawie wykonanych analiz w programie ArcGIS oraz sporządzonych i zapisanych w formacie JPG map.

Literatura

- [1] Rutkowski J., Kośmider J. i Szklarczyk M.: Substancje odorotwórcze w środowisku. Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1995.
- [2] Kośmider J., Mazur-Chrzanowska B. i Wyszynski B.: *Odory*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2002.
- [3] Kasztelen A.: *Oddziaływanie przemysłu spożywczego na środowisko naturalne*. Przemysł Spożywczy 2008, **10**, 60-65.
- [4] Gaździcki J.: *Leksykon geomatyczny*. Polskie Towarzystwo Informatyki Przestrzennej, Warszawa 2001.
- [5] Longley A., Goodchild M.F. i Maguire D.J.: *GIS. Teoria i praktyka*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2006.
- [6] Gotlib D., Iwaniak A. i Olszewski R.: *GIS. Obszary zastosowań*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2007.
- [7] Program ochrony powietrza dla strefy miasto Koszalin, w której został przekroczony poziom docelowy benzo[a]pirenu w powietrzu wykonywany przez BSiPP EKOMETRIA Sp. z o.o. Gdańsk 2009.
- [8] Ułowicz B. i Ułowicz Ł.: *Punktowe pomiary wilgotności gleby a jej przestrzenny rozkład na polach uprawnych*. Acta Agrophys., 2004, **4**(2), 573-588.
- [9] Kulig A., Lelicińska-Serafin K., Podedworna J. i Sinicyń G.: *Identyfikacja, inwentaryzacja i charakterystyka źródeł odorantów w gospodarce komunalnej w Polsce*. [W:] Współczesna problematyka odorów. Szykowska M.I. i J. Zwoździak J. (red.). Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 2010, 14-53.
- [10] Osada E.: *Krajowy system informacji o terenie*. Wyd. Naukowe Dolnośląska Szkoła Wyższa, Wrocław 2009.
- [11] <http://www.esripolska.com.pl>

APPLICATION OF GIS TECHNIQUE TO INVENTORY OF INDUSTRIAL ODOUR EMISSION SOURCES

Institute of Environmental Protection Engineering, Wrocław University of Technology

Abstract: Odour emissions from industrial facilities (next to the objects of agricultural and municipal management), is a common cause of complaints of the population. In particular, food processing, including product and intermediate food products development processes and accompanying need to give: the proper taste, smell and appearance, and adequate durability and increased bioavailability, may be the reason of odour emissions. Emissions that may be associated with the occurrence of health risk or discomfort. Therefore, it seems reasonable that the environmental protection activities and the protection of society against the effects of odour emissions, to make first a comprehensive inventory of emissions in terms of odour, but also the location of industrial facilities that are a potential cause of odour nuisance. GIS systems have found wide application in environmental protection. They are used, *inter alia*, for the purposes of analysis, implementation, but also in spatial inventory of pollution sources (gaseous pollutants, particulate matter). The paper will present the results of spatial analysis in the form of maps of the location of industrial facilities, from selected economic activities, in Mazovia, Silesia and Lower Silesia. Spatial statistical analysis allowed the identification of areas (in terms of counties, municipalities) in which the selected economic activities (eg production and processing of meat, fish, sugar) can be a reason of odour nuisance.

Keywords: economic activity, odour nuisance, spatial analysis

Izabela SÓWKA¹, Anna ZWOŹDZIAK¹, Maria SKRĘTOWICZ¹, Anna WOROBIEC²
Alicja NYCH¹, Rene VAN GRIEKEN² i Jerzy ZWOŹDZIAK¹

STĘŻENIE ORAZ SKŁAD ELEMENTARNY CZĄSTEK PYŁU ZAWIESZONEGO W POWIETRZU WEWNĘTRZNYM WYBRANEJ SZKOŁY I W ATMOSFERZE WROCŁAWIA

INDOOR AND OUTDOOR AIR PARTICULATE MATTER CONCENTRATIONS AND CHEMICAL COMPOSITION IN NATURALLY VENTILATED SCHOOL ENVIRONMENT AND WROCLAWS' ATMOSPHERE

Abstrakt: Pomiaru stężeń pyłu PM1.0, PM2.5, PM10 zostały przeprowadzone w okresie zimowym 2009 i 2010 roku w szkole średniej oraz na obszarach miejskich we Wrocławiu. Pobrane w powietrzu wewnętrznym oraz zewnętrznym próbki aerozolu analizowano pod względem poziomu stężenia oraz składu pierwiastkowego. W powietrzu wewnętrznym stężenia PM1.0, PM2.5 i PM10 wyniosły kolejno: 13÷36, 18÷143 oraz 21÷190 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Pomiar wykazały, że w powietrzu zewnętrznym stężenia pyłu zawieszonego były mniejsze i mieściły się w granicach: 15÷41 (PM1.0), 24÷79 (PM2.5) oraz 26÷95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM10). Jakość powietrza we Wrocławiu oceniono zgodnie w wytycznymi Jakości Powietrza Światowej Organizacji Zdrowia (WHO AQG). Na podstawie przeprowadzonych obliczeń odnotowano 90% dni ze średnią dobową powyżej wartości stężeń określonych w ww. wytycznych: w przypadku frakcji PM2.5 - 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Zmierzone we Wrocławiu stężenia PM2.5 w zakresie 24÷79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ mogą zatem wskazywać na wzrost ryzyka zachorowalności związanej z zanieczyszczeniem powietrza pyłem zawieszonym.

Słowa kluczowe: PM1.0, PM2.5, PM10, powietrze wewnętrzne, powietrze zewnętrzne, skład elementarny cząstek pyłu w powietrzu

Większa część społeczeństw Europy zamieszkuje tereny, w których zanieczyszczenia powietrza osiągają stężenia wpływające na zwiększoną zachorowalność ludzi, co potwierdziły liczne badania epidemiologiczne przeprowadzone wcześniej. I chociaż obecnie wiele uwagi poświęca się temu zagadnieniu, to jednak wciąż brakuje jasnego powiązania ekspozycji człowieka na zanieczyszczenie i odpowiadającej jej reakcji organizmu, mierzonej tzw. efektami medycznymi.

Osoby zamieszkujące tereny centrum miasta są silniej wyeksponowane na zanieczyszczenia pyłowe w porównaniu z mieszkańcami okolic podmiejskich, przy czym aż 20% badanych jest narażonych na znaczne stężenia pyłów o średnicach mniejszych od 2,5 μm (PM2.5). Ostateczny wpływ na zdrowie populacji zależy od rodzaju zanieczyszczeń, poziomu ekspozycji i wrażliwości osobniczej. Szczególnie wrażliwe na zanieczyszczenia powietrza są dzieci. Najczęstszymi przykładami wpływu, które można zaobserwować ze strony układu oddechowego, są szeroko rozumiane jego dolegliwości, od stanów ostrych do przewlekłych, wymagających w leczeniu znacznych nakładów. Na podstawie badań przeprowadzonych w ramach projektu WHO obliczono, że zanieczyszczenie powietrza jest przyczyną 6% przypadków śmiertelnych rocznie [1, 2].

¹ Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Wrocławska, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, tel. 71 320 25 00, fax 71 320 35 99, email: izabela.sowka@pwr.wroc.pl

² Department of Chemistry, University of Antwerp, Universiteitsplein 1, 2610, Antwerp, Belgium

Ponieważ połowa z nich jest związana z zanieczyszczeniami pochodzącymi z transportu, one powinny zatem stać się głównym celem polityki zdrowotnej.

Celem opisanych tutaj badań była zarówno ocena stężeń pyłu zawieszonego w powietrzu zewnętrznym i wewnętrznym, jak i jego składu pierwiastkowego. Na podstawie wyników starano się oszacować potencjalne ryzyko, jakie stanowi dane stężenie ze względu na zagrożenie występowania chorób płuc u dzieci lub spotęgowania objawów chorób już istniejących.

Metodyka pobierania pyłu zawieszonego

Próbki pyłu zawieszonego były pobrane w Gimnazjum Nr 13 we Wrocławiu w czasie dwóch okresów pomiarowych: grudzień 2009 i styczeń 2010. Pomiary przeprowadzono wewnątrz (główny korytarz na I piętrze) i na zewnątrz budynku (dach szkoły). Do pobrania próbek pyłu zawieszonego zostały wykorzystane impaktory kaskadowe typu Harvard (MS&T Area Samplers, Air Diagnostics and Engineering, Inc., Harrison, ME, USA).

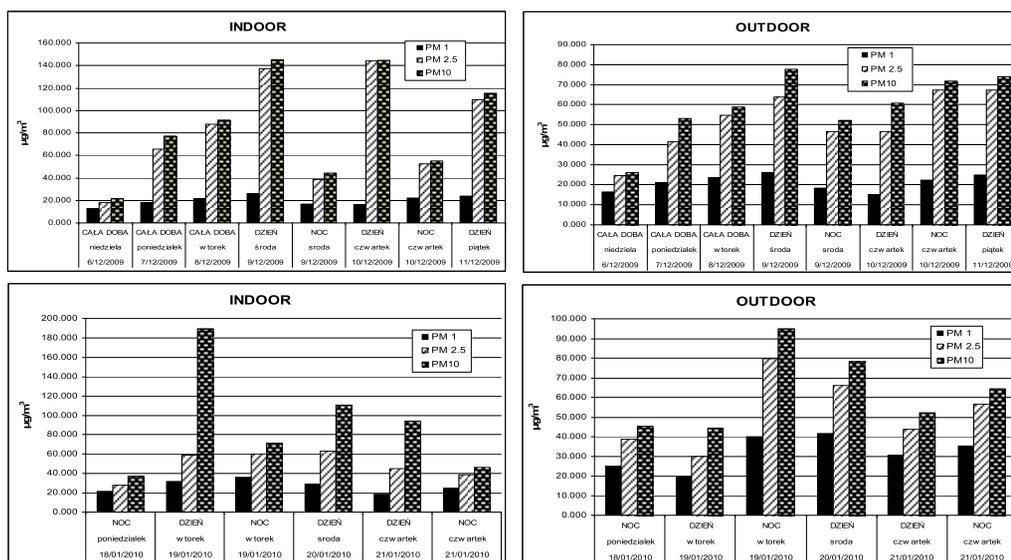
Impaktory typu Harvard umożliwiły pobranie pyłu zawieszonego w wymaganym zakresie średnicy cząstek: PM1.0 (stałe cząstki zawieszone o średnicy mniejszej od 1 μm), PM2.5 (stałe cząstki zawieszone o średnicy mniejszej od 2,5 μm) i PM10 (stałe cząstki zawieszone o średnicy mniejszej od 10 μm). Przepływ powietrza wymuszały ultraciche bezolejowe pompy próżniowe (Air Diagnostics and Engineering, air sampling pump, model SP-280E) [3]. Jako podłoża zastosowano membrany teflonowe (Anderson Teflon Membrane Filters, 37 mm średnica filtru, 2 μm średnica porów). Przed i po pobraniu pyłu filtry były ważone zgodnie z procedurą [4, 5] w celu określenia masy zebranego pyłu w poszczególnych frakcjach. Natężenie przepływu przy pobraniu cząstek < 1,0 μm wynosiło 23 $\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, natomiast w przypadku cząstek < od 2,5 μm i 10 μm zastosowano przepływ 10 $\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Objętość pompowanego powietrza była kontrolowana przepływomierzem typu Ataris. Czas pobrania wynosił 24 h. Opisany sposób pobierania próbek zapewnia jednorodną warstwę zebranego na filtrach pyłu, niezbędną do dalszej analizy elementarnej.

Analiza elementarna

Po określeniu masy pyłu i jego stężenia w badanym powietrzu w poszczególnych frakcjach filtry zostały poddane analizie za pomocą *fluorescencyjnej spektroskopii rentgenowskiej* (XRF). Do analizy wykorzystano wysokoenergetyczny fluorescencyjny spektrometr rentgenowski Epsilon 5 (PANalytical, Almelo, Holandia), wyposażony w detektor dyspersji energii promieniowania (*energy dispersive X-ray fluorescence* - EDXRF). W systemie Epsilon generowana jest spolaryzowana wiązka promieniowania rentgenowskiego przy użyciu wbudowanej anody gadolinowej o mocy 600 W z regulacją napięcia z zakresie od 25 do 100 kV i natężenia w zakresie od 0,5 do 24 mA. System jest wyposażony w 13 tarcz - anod wtórnych (Al, CaF₂, Ti, Fe, Co, Ge, KBr, Zr, Mo, Ag, CsI, CeO₂ i W). Szczegóły dotyczące warunków pomiaru dla każdego pierwiastka, jak również dane dotyczące optymalizacji procedury pomiaru są opisane w pracy [6].

Wyniki, ich omówienie oraz analiza

Na rysunku 1 porównano poziomy stężenie pyłu zawieszonego we frakcjach PM1.0, 2.5 i 10 na zewnątrz (outdoor) i wewnątrz (indoor) budynku szkolnego w dwóch okresach pomiarowych (grudzień 2009 i styczeń 2010).



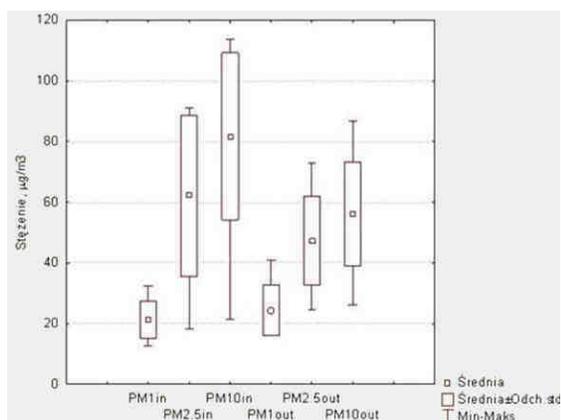
Rys. 1. Porównanie poziomów stężeń pyłu zawieszonego we frakcjach PM 1.0, 2.5 i 10 na zewnątrz (outdoor) i wewnątrz (indoor) budynku szkolnego w dwóch okresach pomiarowych (grudzień 2009 i styczeń 2010)

Fig. 1. Comparison of air particulate matter concentration levels in fractions 1.0, 2.5 and 10 inside (indoor) and outside (outdoor) of the school during two measurement periods (December 2009 and January 2010)

Zgodnie z [7], we wszystkich frakcjach stwierdzono duże stężenia pyłu zawieszonego, przekraczające poziomy dopuszczalne lub zalecane ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w powietrzu zewnętrznym dla frakcji PM10). Zmierzone w powietrzu wewnętrznym stężenia PM1.0, PM2.5 i PM10 wyniosły kolejno: $13 \div 36$, $18 \div 143$ oraz $21 \div 190 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Pomiar wykazały, że w powietrzu zewnętrznym stężenia pyłu zawieszonego były mniejsze i mieściły się w zakresie: $15 \div 41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM1.0), $24 \div 79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM2.5) oraz $26 \div 95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM10).

Jakość powietrza we Wrocławiu oceniono zgodnie w wytycznymi Jakości Powietrza Światowej Organizacji Zdrowia (WHO AQG) [1, 2]. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń odnotowano 90% dni ze średnią dobową powyżej wartości stężeń określonych w ww. wytycznych: w przypadku frakcji PM2.5 - $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Zaobserwowano również, że w ciągu dnia stężenia te podlegają znacznym wahaniom, zwłaszcza wewnątrz szkoły w przypadku PM10 i PM2.5. Stężenia PM1.0 utrzymywały się na porównywalnym poziomie wewnątrz budynku, natomiast jego większą zmienność zaobserwowano w powietrzu zewnętrznym.

Na rysunku 2 zestawiono średnie odchylenia standardowe oraz zakres mierzonych stężeń pyłu zawieszonego w PM 1.0, 2.5 i 10 w powietrzu wewnętrznym i zewnętrznym.



Rys. 2. Średnie odchylenia standardowe oraz zakres mierzonych stężeń pyłu zawieszonego w PM1.0, 2.5 i 10 w powietrzu wewnętrznym (in) i zewnętrznym (out)

Fig. 2. Mean standard deviations and range of the PM1.0, 2.5 and 10 concentrations measured indoor (in) and outdoor (out) air

Stwierdzono słabe korelacje między stężeniami pyłu w powietrzu wewnętrznym i zewnętrznym. Dotyczyło to wszystkich frakcji z wyjątkiem frakcji PM1.0 w grudniowym okresie pomiarowym, gdzie zanotowano zależność między stężeniami na zewnątrz i wewnątrz szkoły ($PM1.0_{in} = 0,94 PM1.0_{out}$, $R^2 = 0,87$). Wskazuje to na fakt, że najdrobniejsze frakcje mogą łatwiej penetrować do wewnątrz budynku niż pyły grube. Zarejestrowano natomiast silną współzależność stężeń między poszczególnymi frakcjami pyłów w powietrzu zewnętrznym w obu sesjach pomiarowych, a w przypadku powietrza wewnętrznego między stężeniami PM10 i PM2.5.

Wobec dużej zmienności stężenia PM10 wewnątrz szkoły i słabej korelacji ze stężeniami PM1.0 udział PM1.0 w PM10 podlega również znacznym wahaniom i zmienia się w granicach od 11 do 59%. Największy udział PM1.0 przypada na godziny nocne. W powietrzu zewnętrznym udział ten stanowi od 31 do 62%. Udział PM2.5 w pyłe PM10 zarówno w powietrzu wewnątrz szkoły, jak i na zewnątrz podlegał mniejszej zmienności i wynosił średnio 78% wewnątrz i 85% zewnątrz.

Stosunek stężeń w powietrzu wewnętrznym (I) do stężeń w powietrzu zewnętrznym (O), tj. I/O, pozwala dodatkowo ocenić, czy istnieją różne źródła powstawania i emisji pyłów. W wielu przypadkach ten stosunek jest powyżej jedności, co świadczy o istnieniu dodatkowych źródeł emisji pyłów wewnątrz szkoły. Dotyczy to frakcji pyłów: PM10 i PM2.5. Wyjaśnieniem może być m.in. brak wentylacji, a widoczne to było zwłaszcza podczas sesji styczniowej, gdy notowano niskie temperatury powietrza na zewnątrz. Potwierdzeniem jest najbardziej drobna frakcja, która w największym stopniu poddaje się procesowi wentylacji, a wówczas w powietrzu wewnątrz pojawiła się w niższych stężeniach niż na zewnątrz, odwrotnie niż w grudniu.

Na jakość powietrza wewnątrz oddziałuje zanieczyszczenie powietrza z zewnątrz oraz wpływają inne procesy, będące źródłem emisji pyłów zawieszonych w pomieszczeniach szkolnych, takie jak: sprzątanie (zamiatanie, odkurzanie), oraz ruch dzieci, które powodują

zwiększoną turbulencję, skutecznie osłabiającą proces osiadania pyłów. W tej sytuacji mamy do czynienia z pyleniem wtórnym i unoszeniem się pyłów grubszych. Potwierdzeniem tego zjawiska są większe stężenia pyłów PM10 i PM2.5 w ciągu dnia niż rejestrowane nocą i w niedzielę.

W tabeli 1 przedstawiono średnie stężenia zidentyfikowanych pierwiastków we frakcji PM1.0. Na szczególną uwagę zasługuje występowanie w znacznych stężeniach metali ciężkich, takich jak: Cr, Ni, Mn, Pb, Zn, As i Cu, które mogą stanowić potencjalne zagrożenie dla zdrowia [8].

Tabela 1

Średnie stężenia pierwiastków [ng/m^3] we frakcji PM1.0
(średnia z wszystkich próbek z obu okresów pomiarowych)

Table 1

Mean concentrations of elements [ng/m^3] in fraction PM1.0
(mean of all samples from both measurement periods)

Pierwiastek	Średnia	Minimum	Maksimum
Si	114.5	17.60	602.4
K	415.4	193.9	1338
Ca	33.69	10.02	70.45
Ti	4.937	0.4222	56.95
Fe	142.4	12.53	1882
Cr	1.690	< DL	4.068
Ni	1.029	0.2991	1.629
Mn	27.84	4.170	319.5
Cu	23.41	4.237	40.32
Zn	169.6	50.18	385.5
As	2.795	< DL	7.389
Pb	52.42	25.31	98.97
S	957.3	407.1	1997
Cl	266.8	43.51	1079
Cd	0.7822	< DL	4.654

Wnioski

W powietrzu wewnątrz szkoły rejestrowano wyższe stężenia średnie dobowe pyłów PM2.5 i PM10 niż na zewnątrz szkoły. Wartości stężeń we frakcji PM10 wielokrotnie, w tak krótkim okresie pomiarowym, przekraczały poziom dopuszczalny dla powietrza atmosferycznego, wynoszący $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [7]. Z kolei często pojawiający się pył PM2.5 w stężeniach powyżej $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, zgodnie w wytycznymi Jakości Powietrza Światowej Organizacji Zdrowia (WHO AQG), może wskazywać na wzrost ryzyka zachorowalności dzieci związanego z zanieczyszczeniem powietrza pyłem zawieszonym. Notowano również duże stężenia pyłu PM1.0, dochodzące do $36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w powietrzu wewnątrz szkoły i $41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na zewnątrz. Dotychczasowe ustawodawstwo unijne nie obejmuje przepisami jakości powietrza wewnętrznego. Wyższe stężenia pyłów wewnątrz budynku niż na zewnątrz wskazują na konieczność kontroli i ustalenia norm jakości powietrza w pomieszczeniach, w których przebywają ludzie, a zwłaszcza dzieci. Wysokie stężenia PM1.0 i 2.5, często przekraczające obecnie obowiązujące normy dopuszczalne dla PM10, podkreślają konieczność podjęcia prac w kierunku nowelizacji istniejących norm, dotyczących drobniejszych frakcji pyłów. Stanowią one bowiem dużo większe zagrożenie

dla układu oddechowego i ogólnego stanu zdrowia ludzi (m.in. dotyczy to metali ciężkich przyswajanych przez układ oddechowy) niż frakcje grube.

Literatura

- [1] WHO (World Health Organization) Europe. Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. Geneva 2006.
- [2] WHO (World Health Organization) Europe. Health risk of PM from long range transboundary air pollution, Copenhagen 2006.
- [3] Stranger M.: Characterization of health related particulate and gas-phase compounds in multiple indoor and outdoor sites in Flanders. 2005 PhD thesis. University of Antwerp, Belgium.
- [4] PN-EN 14907:2006, Jakość powietrza atmosferycznego - Standardowa gravimetryczna metoda oznaczania frakcji masowej PM_{2,5} pyłu zawieszonego.
- [5] PN-EN 123441:2006, Jakość powietrza. Oznaczanie frakcji PM₁₀ pyłu zawieszonego. Metoda odniesienia i procedura testu terenowego w celu wykazania równoważności stosowanej metody pomiarowej z metodą odniesienia.
- [6] Spolnik Z., Belikov K., Van Meel K., Adriaenssens E., De Roeck F. i Van Grieken R.: *Optimization of measurement conditions of an energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer with high-energy polarized beam excitation for analysis of aerosol filters*. Appl. Spectrosc., 2005, **59**, 1465-1469.
- [7] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 17 grudnia 2008 w sprawie dokonywanych ocen pomiarów substancji w powietrzu.
- [8] Chapman R.S., Watkinson W.P., Dreher K.L. i Costa D.L.: *Ambient particulate matter and respiratory and cardiovascular illness in adults: particle-borne transition metals and the heart-lung axis*. Environ. Toxicol. Pharmacol., 1997, **4**(3), 331-338.

INDOOR AND OUTDOOR AIR PARTICULATE MATTER CONCENTRATIONS AND CHEMICAL COMPOSITION IN NATURALLY VENTILATED SCHOOL ENVIRONMENT AND WROCLAWS' ATMOSPHERE

¹ Institute of Environmental Protection Engineering, Faculty of Environmental Engineering, Wrocław University of Technology

² Department of Chemistry, University of Antwerp

Abstract: The measurements of PM_{1.0}, PM_{2.5}, PM₁₀ have been conducted during the winter season of 2009 and 2010 in the secondary school and over urban area in Wrocław, Poland. Both, indoor and outdoor aerosol samples were analysed for their weight and elemental composition. Indoor PM_{1.0}, PM_{2.5} and PM₁₀ concentrations ranged 13÷36, 18÷143 and 21÷190 µg/m³, respectively. The results showed that outdoor particulate matter concentrations were lower than indoor one and ranged 15÷41 (PM_{1.0}), 24÷79 (PM_{2.5}), and 26÷95 µg/m³ (PM₁₀). Air quality in Wrocław has been categorized according to World Health Organization Air Quality Guideline (WHO AQG). There were reported 90% of days with daily mean exceeding the WHO AQG for PM_{2.5} - 25 µg/m³. Within the measured concentration range 24÷79 µg/m³ a significant daily increase in morbidity risk has been deduced.

Keywords: PM_{1.0}, PM_{2.5}, PM₁₀ indoor-outdoor particles, elemental composition

Amelia STASZOWSKA¹ i Marzenna R. DUDZIŃSKA¹

STĘŻENIA OZONU W POMIESZCZENIACH PRZEZNACZONYCH NA CZASOWY POBYT LUDZI

OZONE CONCENTRATIONS IN LUBLIN NON-OCCUPATIONAL ENVIRONMENTS

Abstrakt: Badania przeprowadzono w pomieszczeniach przeznaczonych na czasowy pobyt ludzi: w pokojach biurowych i punktach kserograficznych zlokalizowanych na terenie miasta Lublina. Badania stężenia ozonu w powietrzu wewnętrznym przeprowadzone zostały w dwóch okresach: w okresie letnim i w sezonie grzewczym. Próbkę do badań pobierano metodą pasywną. Pomiaru stężenia ozonu dokonano metodą spektrofotometryczną. Stężenia ozonu dla okresu letniego wyniosły: $0,01 \pm 0,04 \text{ mg/m}^3$ dla pomieszczeń biurowych oraz $0,008 \pm 0,176 \text{ mg/m}^3$ dla punktów kserograficznych. Natomiast w sezonie grzewczym stężenia ozonu kształtowały się w następujących przedziałach: $0,007 \pm 0,018 \text{ mg/m}^3$ dla pomieszczeń biurowych i $0,001 \pm 0,015 \text{ mg/m}^3$ dla punktów kserograficznych. W punktach kserograficznych dopuszczalne stężenie $0,15 \text{ mg/m}^3$ zostało przekroczone w sezonie letnim w dwóch przypadkach. W sezonie grzewczym nie odnotowano przekroczenia dopuszczalnego stężenia w punktach kserograficznych. W przypadku pomieszczeń biurowych dopuszczalne stężenie wynoszące $0,15 \text{ mg/m}^3$ nie zostało przekroczone.

Słowa kluczowe: ozon, powietrze wewnętrzne, jakość powietrza wewnętrznego

Ozon jest powszechnym składnikiem powietrza wewnętrznego pomieszczeń i jednocześnie jednym z czynników chemicznych wpływających w dużej mierze na jakość tego powietrza [1]. Można wyróżnić dwa podstawowe procesy odpowiedzialne za obecność ozonu w powietrzu wewnętrznym. Są to: migracja ozonu wraz z infiltrującym powietrzem atmosferycznym oraz emisja ozonu ze źródeł wewnętrznych [2]. Ozon w powietrzu atmosferycznym powstaje w troposferze jako produkt reakcji fotochemicznych, zachodzących przy udziale węglowodorów, tlenku węgla i tlenków azotu. Jednak na stężenie ozonu w powietrzu wewnętrznym największy wpływ ma jego emisja z eksploatowanych, licznych w pomieszczeniach, urządzeń elektrycznych, np. drukarek laserowych, kserokopiarek, monitorów komputerowych, odbiorników TV oraz aparatów laboratoryjnych [3, 4]. Szczególnie duża emisja ozonu ma miejsce w pobliżu urządzeń, w których powstają wyładowania koronowe. Obecnie coraz częściej ozon jest wprowadzany do powietrza wewnętrznego celowo. Generują go urządzenia służące poprawie jakości powietrza wewnętrznego - jonizatory powietrza oraz elektrostatyczne odświeżacze powietrza. Według producentów tych urządzeń, ozon ma działać dezodoryzująco, usuwać nieprzyjemne zapachy farb, lakierów, środków chemii gospodarczej oraz dymu papierosowego. Ponadto ma niszczyć drobnoustroje, roztocza i pleśnie, a także ich formy przetrwalnikowe i zarodniki [5].

Należy jednak pamiętać, że ozon ze względu na swoją dużą reaktywność ma bezpośrednio wpływ na zdrowie użytkowników pomieszczeń. Może powodować u ludzi: kaszel, uczucie zmęczenia, podrażnienie dróg oddechowych i oczu, zmniejszenie pojemności płuc [6]. Ponadto może niszczyć materiały, z którymi ma styczność [7]. Stąd

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

istnieje potrzeba stałego monitoringu stężeń ozonu w pomieszczeniach, szczególnie przeznaczonych na czasowy pobyt ludzi, gdzie przeciętnie człowiek spędza nawet w ciągu doby do 90% swojego czasu poświęconego pracy.

Material i metody

Próbki powietrza, w których analizowano stężenie ozonu, pochodziły z pomieszczeń przeznaczonych na czasowy pobyt ludzi - pomieszczeń biurowych (n = 15) i punktów kserograficznych (n = 8). Pomieszczenia biurowe zlokalizowane były w budynku Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Lubelskiej, natomiast punkty kserograficzne położone były w bliskim sąsiedztwie uczelni. Charakterystykę punktów pomiarowych zamieszono w tabelach 1 i 2.

Tabela 1
Charakterystyka punktów pomiarowych - pokoje biurowe

Table 1
Description of sampling sites - offices

Miejsce pobierania próbek	Piętro	Wentylacja	Materiał pokrycia podłogi	Urządzenia elektryczne
O-1	1	grawitacyjna	terakota	1 komputer osobisty
O-2	1	grawitacyjna	terakota	-
O-3	1	mechaniczna	terakota	5 komputerów osobistych
O-4	1	grawitacyjna	wykładzina	2 komputery osobiste, 2 drukarki laserowe
O-5	1	grawitacyjna	terakota	1 komputer osobisty, 1 laptop
O-6	2	grawitacyjna	wykładzina	1 komputer osobisty, 1 drukarka laserowa
O-7	2	grawitacyjna	wykładzina	2 komputery osobiste, 1 drukarka laserowa
O-8	2	grawitacyjna	wykładzina	3 komputery osobiste, 1 drukarka laserowa
O-9	2	grawitacyjna	wykładzina	2 komputery osobiste, 1 drukarka laserowa
O-10	2	grawitacyjna	wykładzina	2 komputery osobiste, 1 drukarka laserowa
O-11	3	grawitacyjna	wykładzina	2 komputery osobiste, 1 drukarka laserowa
O-12	3	grawitacyjna	wykładzina	2 komputery osobiste, 1 drukarka laserowa
O-13	3	grawitacyjna	wykładzina	1 komputer osobisty, 1 drukarka laserowa
O-14	3	grawitacyjna	parkiet	2 komputery osobiste, 1 drukarka laserowa
O-15	3	mechaniczna	parkiet	1 laptop 1 drukarka laserowa

Pokoje biurowe cechowała zbliżona kubatura, liczba okien, oświetlenie (lampy fluorescencyjne) oraz wykończenie. We wszystkich pomieszczeniach ściany były pomalowane farbą emulsyjną.

W przypadku punktów kserograficznych kubatura była niejednorodna. Wszystkie pomieszczenia były pomalowane farbami emulsyjnymi, a ich oświetlenie było podobne do oświetlenia pokoi biurowych.

Tabela 2
Charakterystyka punktów pomiarowych - punkty kserograficzne

Table 2

Description of sampling sites - Xerox points

Miejsce pobierania próbek	Piętro	Wentylacja	Materiał pokrycia podłogi	Charakterystyka urządzeń
X-1	0	grawitacyjna	terakota	2 kserokopiarki czarno-białe, 1 kserokopiarka kolorowa
X-2	0	grawitacyjna	wykładzina	1 kserokopiarka czarno-biała, 1 kserokopiarka kolorowa
X-3	1	mechaniczna	terakota	2 kserokopiarki czarno-białe, 1 kserokopiarka kolorowa
X-4	0	grawitacyjna	terakota	1 kserokopiarka czarno-biała wielkoformatowa, 1 kserokopiarka kolorowa wielkoformatowa
X-5	-1	grawitacyjna	lastryko	2 kserokopiarki czarno-białe
X-6	0	grawitacyjna	linoleum	2 kserokopiarki czarno-białe
X-7	0	grawitacyjna	terakota	3 kserokopiarki czarno-białe
X-8	0	klimatyzacja	terakota	2 kserokopiarki czarno-białe, 1 kserokopiarka kolorowa

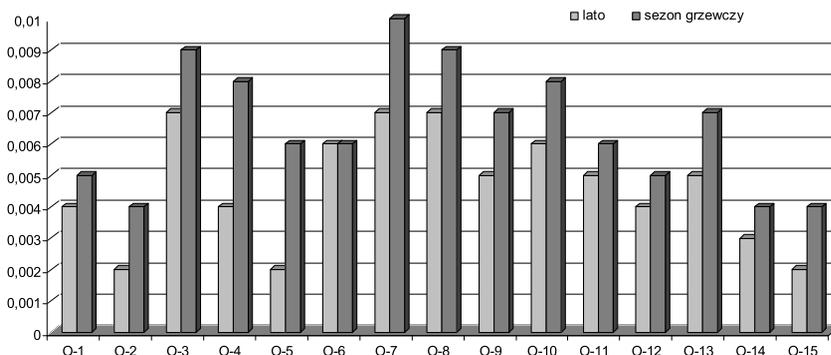
Pomiar stężenia ozonu odbywał się metodą pasywną z użyciem dozymetrów firmy *Radiello*. Zgodnie z zaleceniami producenta dozymetry umieszczane były w odległości około 20÷30 cm od urządzeń mogących emitować ozon. Czas ekspozycji wynosił 7 dni. Dozymetry *Radiello* zbudowane są z trzech części: kartrydża wypełnionego żelzem krzemionkowym, korpusu dyfuzyjnego i zawieszki. W przypadku oznaczania ozonu zastosowano korpus RAD 120-1 i wkład sorpcyjny RAD-172. Po zakończonej ekspozycji wkłady adsorpcyjne zostały wyjęte z obudów, przy czym każdy z wkładów został szczelnie zamknięty w plastikowej rurce. Otrzymane próbki poddane zostały następnie analizie spektrofotometrycznej przy użyciu spektrofotometru typu U-1500, HITACHI.

Wyniki i ich omówienie

We wszystkich badanych pomieszczeniach biurowych i punktach kserograficznych wykryto obecność ozonu w powietrzu wewnętrznym zarówno w sezonie grzewczym, jak i letnim. Stężenia ozonu w badanych punktach pomiarowych zamieszczono na rysunkach 1 i 2. W żadnym z pokoi biurowych nie zostało przekroczone dopuszczalne stężenie ozonu, czyli $0,15 \text{ mg/m}^3$. Miało to jednak miejsce w przypadku dwóch punktów kserograficznych i dotyczyło sezonu letniego. Wyższe stężenia odnotowano w pomieszczeniach z większą liczbą sprzętu elektronicznego.

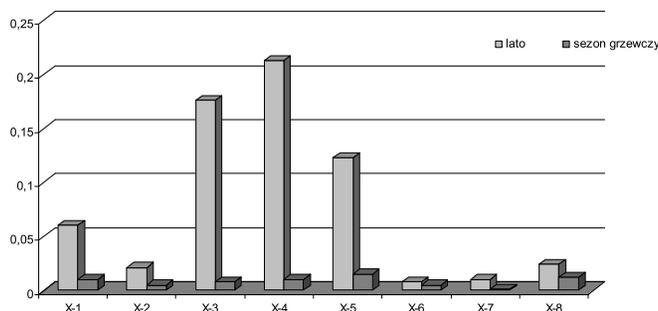
Analizując oba wykresy, można zauważyć następującą tendencję: w przypadku pokoi biurowych stężenia ozonu były wyższe w sezonie grzewczym. Można to tłumaczyć mniejszą częstotliwością wietrzenia pomieszczeń. Natomiast w punktach kserograficznych

zdecydowanie większe stężenia oznaczono w sezonie letnim, był to okres sesji egzaminacyjnej i związanego z tym zwiększenia liczby wykonywanych kopii i wydruków.



Rys. 1. Stężenie ozonu w pomieszczeniach biurowych [mg/dm³]

Fig. 1. Ozone concentrations in offices [mg/dm³]



Rys. 2. Stężenie ozonu w punktach kserograficznych [mg/dm³]

Fig. 2. Ozone concentrations in Xerox points [mg/dm³]

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały obecność ozonu w każdym z rozpatrywanych pomieszczeń zarówno w sezonie letnim, jak i w sezonie grzewczym. W analizowanych punktach pomiarowych stężenie ozonu zależało głównie od liczby urządzeń elektrycznych, czasu ich pracy oraz od częstotliwości wietrzenia pomieszczeń. Wpływ ozonu z infiltrującego powietrza atmosferycznego można zaniedbać, gdyż wszystkie pomieszczenia znajdowały się w odległości min. 150 m od ruchliwych ciągów komunikacyjnych. Takie stwierdzenie potwierdza fakt, że w pokojach biurowych bez względu na lokalizację w obrębie budynku nie zauważono znaczących różnic w stężeniu ozonu w pokojach na parterze i na wyższych kondygnacjach.

Literatura

- [1] Weschler C.J.: *Indoor Air*, 2000, **10**, 269-288.
- [2] Allen R., Wadden R. i Ross E.: *Amer. Ind. Associat. J.*, 1978, **39**, 466-471.
- [3] Maupeti F., Nicolas M. i Ramalho O.: *Atmos. Environ.*, 2007, **41**, 3129-3138.
- [4] Oparczyk G. i Koniczyński J.: *Ochr. Powiet. Probl. Odpad.*, 2003, **37(3)**, 76-80.
- [5] Protczak A. i Trzeszczyński J.: *Ochr. Powiet. Probl. Odpad.*, 2000, **34(2)**, 47-49.
- [6] Sabersky R., Sinema D. i Shair F.: *Environ. Sci. Technol.*, 1973, **4**, 347-353.
- [7] Wolkoff P.: *Atmos. Environ.*, 1990, **33**, 2129-2130.

INDOOR OZONE CONCENTRATIONS IN LUBLIN NON-OCCUPATIONAL ENVIRONMENTS

Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: Ozone is the common component of indoor air. Because of its high reactivity it plays an important role in forming of indoor air quality, which influence directly on health of interior occupants. It is a well-known fact, that ozone can damage the respiratory system, inflames and irritates respiratory tissues, and can worsen asthmatic symptoms in individuals with asthma. Ozone exposure can produce symptoms such as coughing, chest tightness and impaired breathing. Elevated exposures have the potential to induce permanent lung damage, and even increase the risk of premature death in persons with poor health. Hence, there is a need to measure the concentrations of ozone in indoor air environments. The indoor ozone concentration depends on the outdoor ozone concentrations, the rate at which indoor air is exchanged with outdoor air, interior air circulation, indoor sources of ozone (eg ozone generators, electrostatic air cleaners, photocopiers, and laser printers), the rate at which ozone is removed by indoor surfaces, and reactions between ozone and other chemicals in the air. The objective of this study was to examine ozone concentrations in indoor air in selected non-occupational environments: office rooms and Xerox service points. Summer time and cold (heating) season was examined. Samples were collected using passive method. The ozone concentration on summer time was within the range of $0.04 \pm 0.01 \text{ mg/m}^3$ for office rooms and $0.008 \pm 0.176 \text{ mg/m}^3$ for Xerox points. In two examined Xerox places the permitted level of ozone (0.15 mg/m^3) was exceeded in summer time. In cold time the permitted level of ozone was not exceeded in any Xerox points. In offices rooms the permitted level of ozone was not achieved.

Keywords: ozone, indoor air, indoor air quality, non-occupational environments

Elwira TOMCZAK¹

JAKOŚĆ WÓD STUDZIENNYCH W STAREJ WSI W POWIECIE PIOTRKOWSKIM

QUALITY OF WELLS WATER IN STARA WIES IN PIOTRKOW DISTRICT

Abstrakt: Badania obejmowały jakość wody gruntowej ze studni przydomowych, znajdujących się na terenach rolniczych w miejscowości Stara Wieś. Określenie jakości wody bezpośrednio przeznaczonej do konsumpcji przez rolników, którzy eksploatują płytkie studnie, jest ważnym problemem. Rolnicy zwykle sami określają jakość wody do picia na podstawie subiektywnych odczuć, najczęściej smakowych i zapachowych, bez profesjonalnej kontroli. Analizą objęte były wody pochodzące z 10 studni kręgowych w lutym, kwietniu i czerwcu 2010 roku. Oznaczano następujące wskaźniki fizykochemiczne jakości wody: azotany(V), azotany(III), chlorki, chrom, miedź, żelazo, mangan, twardość, pH oraz konduktywność (przewodność) etc. Analizy prowadzono z użyciem spektrofotometru DR/2010 firmy Hach. Wyniki odniesiono do aktualnie obowiązujących norm polskich i europejskich. Stwierdzono, że jakość wody zależy od warunków klimatycznych i pory roku. Niestety na tym terenie w okresie badań wystąpiły lokalne podtopienia wywołane znacznymi opadami.

Słowa kluczowe: studnie, jakość wody, normy

Woda jest niezastąpionym elementem w życiu i gospodarce człowieka. Jest przedmiotem konsumpcji, niezbędnym warunkiem higieny i zdrowia oraz stanowi podstawę rozwoju przemysłu, rolnictwa i innych gałęzi gospodarki. Zasadniczym czynnikiem, który decyduje o przydatności wody naturalnej do określonego celu, jest jej jakość. Na uwagę zasługuje woda przeznaczona bezpośrednio do konsumpcji. Wodę pitną spożywaną przez wiele lat, a nieraz przez całe życie, z jednego źródła należy poddawać szczególnej kontroli. Występujące w niej w nadmiernych ilościach zanieczyszczenia potencjalnie są szkodliwe dla zdrowia, a głównie te, które kumulują się w organizmie i mogą prowadzić do zmian patologicznych [1]. Jakość wód gruntowych, płytko zalegających, zależy od wielu parametrów, których udział co do wielkości jest zmienny w czasie. Skład wód jest zależny od charakterystyki obszaru (budowy geologicznej, właściwości sorpcyjnych podłoża, procesów wietrzenia i rozpuszczania), procesów zachodzących w samej wodzie, głębokości studzien i ich lokalizacji w stosunku do źródeł zanieczyszczeń. W wodach studziennych można spodziewać się tzw. zanieczyszczeń rolniczych, na które w głównej mierze składają się środki ochrony roślin, nawozy sztuczne pochodzące ze spływu z pól uprawnych i łąk, związki pochodzące z gnojowisk i obszarów hodowli zwierząt [2]. Studnie cembrowane ujmują wodę z pierwszego, najpłytszego poziomu wodonośnego. Obecność zanieczyszczeń może skutkować zauważalnymi zmianami organoleptycznymi, jak nieprzyjemny smak, zapach czy kolor wody, i wtedy łatwiej zareagować na zmianę jakości wody i przedsięwziąć odpowiednie kroki zapobiegawcze. Gorzej gdy zmiany mają charakter fizykochemiczny, niewykrywalny przez konsumenta, co bezpośrednio może wywołać bardziej znamienny w skutki dla zdrowia ludzkiego skład jakościowy wody pitnej.

¹ Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 215, 90-924 Łódź, tel. 42 631 37 88, email: tomczak@wipos.p.lodz.pl

Zakres prowadzonych eksperymentów

W sezonie wiosennym 2010 roku (luty, kwiecień, czerwiec) dokonano okresowego pobrania wody z dziesięciu studni cembrowanych (woda podskórna) o średniej głębokości 5÷10 m. Warunki pogodowe panujące w dniu pobrania próbek wody były następujące:

1. luty: -10°C, pochmurno, grubość pokrywy śnieżnej 30 cm;
2. kwiecień: 3°C, pochmurno, bez opadów, tydzień po roztopach;
3. czerwiec: 12°C, pochmurno, mżawka, 4 tygodnie po lokalnych podtopieniach.

Za pomocą spektrofotometru RD/2010 przeprowadzono analizę jakościową wody. Określono 14 wskaźników charakteryzujących jakość wody. Wyniki końcowe podano jako średnią z trzech oznaczeń. Oznaczano: twardość wody, żelazo ogólne, siarczany, chlor ogólny, chlorki, chrom, miedź, mangan, azotany(V), azotany(III), mętność, konduktywność (przewodność) oraz pH.

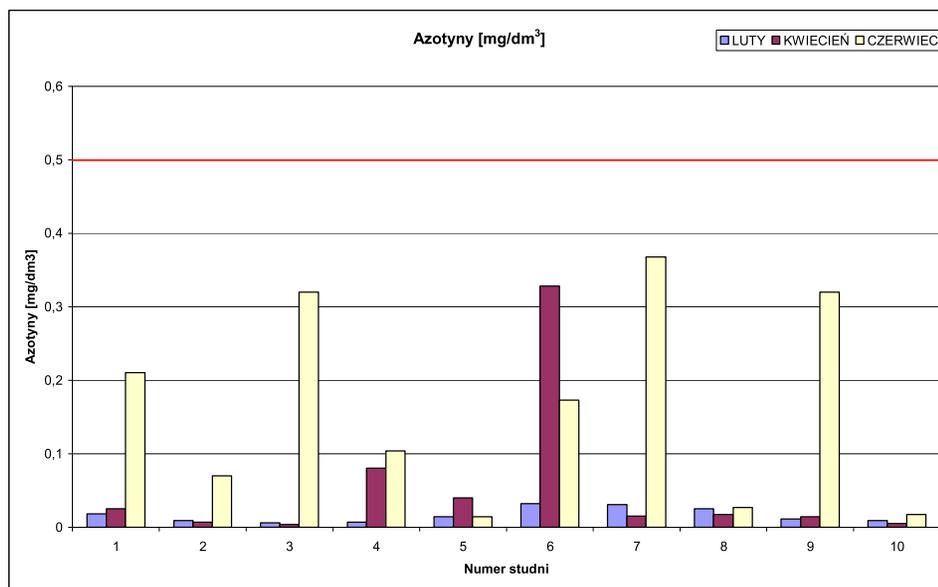
Na terenie gminy zwodociągowanych jest 41 miejscowości, a ilość przyłączonych budynków do sieci to 3200. Ujęcia wody zlokalizowane są w miejscowościach: Białocin, Milejów, Mierzyn i Lubień. Kontrola jakości wody do picia z sieci wodociągowej w gminie prowadzona jest na bieżąco przez Powiatową Stację Sanitarno-Epidemiologiczną w Piotrkowie Trybunalskim. Badania próbek wody realizowane są 5 razy w roku. W ramach pracy zapoznano się ze sprawozdaniami z przeprowadzonych badań w 2009 roku. Woda wodociągowa charakteryzowała się dobrą jakością z wyjątkiem przekroczenia poziomu wskaźników bakteriologicznych dla ujęcia w Milejowie (19.01.2009 r.).

Wyników badań i ich omówienie

Na rysunkach 1-4 przedstawiono przykładowe zmiany wskaźników jakości wody, porównując je z aktualnymi unormowaniami prawnymi, tj. z *Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 20.04.2010 r. zmieniającym rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi* - DzU Nr 72, poz. 466. Nowelizacja ta została przeprowadzona w celu pełnej i właściwej implementacji Dyrektywy 98/83/WE zgodnie z uwagami Komisji Europejskiej [3, 4].

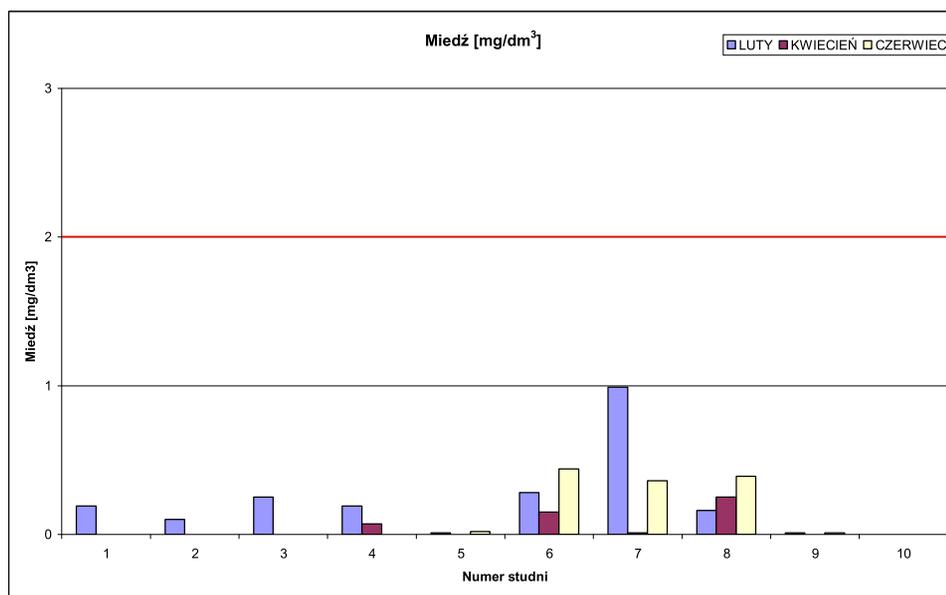
Wszystkie próbki wody odznaczały się dużą mętnością, powyżej wartości 1 NTU. Odczyn wody utrzymywał się na stałym poziomie, w granicach pH = 7÷8.

W dwóch przypadkach, dla studni nr 6 i 8, nieznacznie przekroczona została wartość konduktywności. W czerwcu dla studni nr 5, 6, 7, 8, został przekroczony dopuszczalny poziom manganu, dodatkowo w studni nr 7 stwierdzono przekroczenie wartości żelaza, ale w pozostałych wodach wskaźniki te utrzymywały się na stałym niskim poziomie. Nie stwierdzono przekroczenia wartości wskaźników, takich jak: azotany(III), azotany(V), miedź, chlorki, siarczany, chlor ogólny. W przypadku azotanów(V) i azotanów(III) nastąpił ich wzrost po wiosennych nawożeniach. W konkluzji można stwierdzić, że najgorszą jakością wody odznaczała się studnia nr 7, natomiast najlepsza woda pochodziła ze studni nr 10.



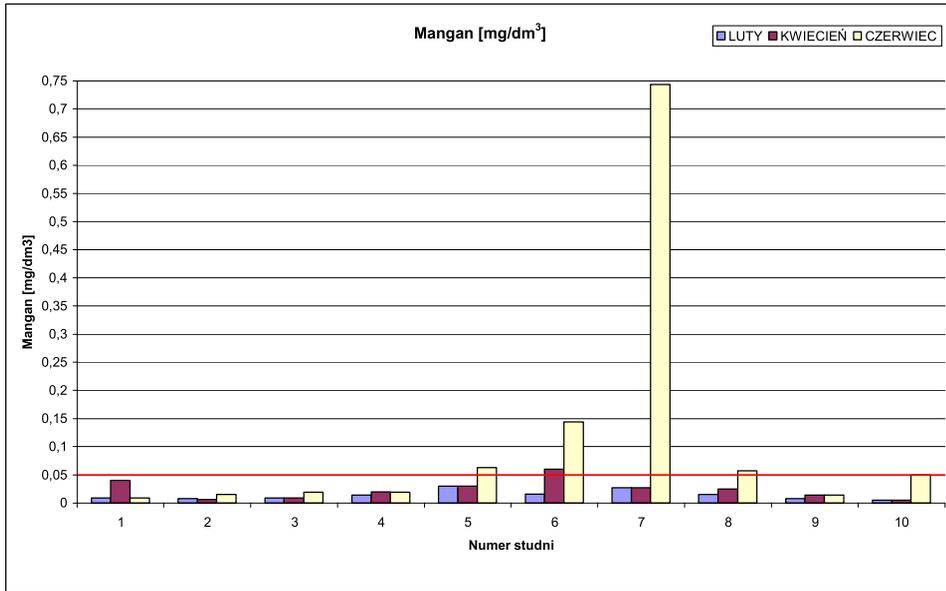
Rys. 1. Zawartość azotanów(III) w wodach studziennych (norma 0,5 mg/dm³)

Fig. 1. The content of nitrates(III) in well waters (standard 0.5 mg/dm³)



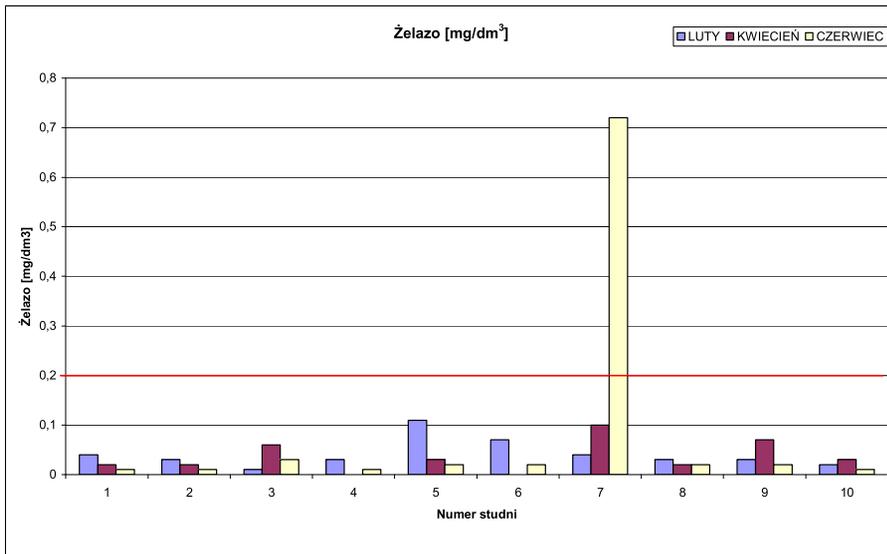
Rys. 2. Zawartość miedzi w wodach studziennych (norma 2,0 mg/dm³)

Fig. 2. The copper content in well waters (standard 2.0 mg/dm³)



Rys. 3. Zawartość manganu w wodach studziennych (norma 0,05 mg/dm³)

Fig. 3. The manganese content in the well waters (standard 0.05 mg/dm³)



Rys. 4. Zawartość żelaza w wodach studziennych (norma 2,0 mg/dm³)

Fig. 4. The iron content in well waters (standard 2.0 mg/dm³)

Podsumowanie

Do niedawna na terenach rolniczych studnia była jedynym źródłem wody pitnej. Obecnie nadal występują miejsca, w których ludzie korzystają z wody studziennej. Wynika to z przyczyn ekonomicznych, z braku dostępu do wodociągu lub nieopłacalności jego doprowadzenia. Zgodnie z Ramową Dyrektywą Wodną UE, woda nie powinna być tylko towarem komercyjnym, jak inne dobra naturalne, lecz dziedzictwem pokoleń, które musi być chronione i doceniane. Na terenach wiejskich największym zagrożeniem dla jakości wód gruntowych jest rolnictwo i związane z nim stosowanie środków ochrony roślin i nawożenie. Innym źródłem zanieczyszczeń wody może być niewłaściwa lokalizacja studzien w stosunku do zbiorników gromadzenia odpadów płynnych i stałych. Istnieją również nieprzewidziane zjawiska naturalne o charakterze losowym, które mogą lokalnie skutkować znacznym pogorszeniem jakości wody. Do grupy tej zalicza się powodzie i podtopienia. W trakcie prowadzonych badań na terenie pobierania próbek wody wystąpiły lokalne podtopienia. Grunt został zalany na wysokość 50÷100 mm. Zaobserwowano wzrost mętności, barwę od żółtej do brunatnej oraz nieprzyjemny zapach, a także występowanie licznej mikroflory i fauny. Szczęśliwie właściciele studni kręgowych intuicyjnie zrezygnowali z pobierania z nich wody do jakichkolwiek celów.

Literatura

- [1] Kowal A.L. i Świdorska-Bróz M.: *Oczyszczanie wody*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2005.
- [2] Dobrzyńska B., Dobrzyński G. i Kielczewski D.: *Ochrona środowiska przyrodniczego*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2008.
- [3] Council Directive 98/83/EC of November 1998 on the quality of water intended for human consumption. *Official Journal of the European Communities*, 1998, No L330/32, EN, 1-20.
- [4] Wichrowska B., Mulik B., Dawidowska W. i Stankiewicz A.: *Instal*, 2010, **6**, 53-58.

QUALITY OF WELLS WATER IN STARA WIES IN PIOTRKOW DISTRICT

Faculty of Process and Environmental Engineering, Technical University of Lodz

Abstract: The aim of the research was to study the quality of drinking water in the agricultural region. Determination of the quality of water which is for immediate consumption by farmers who have not very deep wells is a very important problem. Farmers usually estimate the quality of water in their wells on the basis of subjective sensations - most frequently taste and flavour, without any professional control. The control tests were made for different 10 wells from Stara Wies in February, April and June 2010. The following parameters were taken into account: nitrates(V), nitrates(III), chlorides, chromium, copper, iron, manganese, hardness, pH, conductivity, etc. Analyses were carried out by means of spectrophotometer DR/2010 (Hach). The results were compared with the actually Polish Standards and EU Directive. Unfortunately in this region local floods took place generated by intensive rainfalls.

Keywords: wells, water quality, standards

Magdalena ZABOCHNICKA-ŚWIĄTEK¹ i Lucyna SŁAWIK¹

ODNAWIALNE ŹRÓDŁA ENERGII W POLSCE - STAN OBECNY

RENEWABLE ENERGY SOURCES IN POLAND

Abstrakt: Termin odnawialne źródła energii dotyczy źródeł energii przyjaznych dla środowiska, których używanie i wykorzystanie cieszy się coraz większym zainteresowaniem na świecie. Odnawialnymi źródłami energii są: energia wód, energia geotermalna, energia słoneczna, energia wiatru, biomasa (drewno, słoma, odchody zwierząt), biopaliwo, biogaz. Istnieje szereg aktów prawnych Ministerstwa Gospodarki RP oraz dyrektyw Unii Europejskiej dotyczących odnawialnych źródeł energii. W niniejszej pracy dokonano analizy udziału poszczególnych źródeł odnawialnych w produkcji energii w Polsce z uwzględnieniem obowiązującego w kraju ustawodawstwa oraz przedstawiono wady i zalety poszczególnych źródeł odnawialnych.

Słowa kluczowe: energia, odnawialne źródła energii, biopaliwa

Polska posiada złoża węgla kamiennego i brunatnego, w związku z czym stanowią one główne źródło energii naszego kraju. Bardzo duże znaczenie mają również ropa naftowa i gaz ziemny. Eksploatacja zasobów paliw kopalnych powoduje wzrost stężenia zanieczyszczeń w atmosferze ziemskiej oraz niekorzystne zmiany klimatu. W celu ograniczenia stopnia zanieczyszczenia atmosfery konieczne jest wykorzystanie innych źródeł energii, takich jak *odnawialne źródła energii* (OZE). Źródła tej energii dopiero od niedawna stały się przedmiotem zainteresowania w naszym kraju [1, 2]. Wprowadzenie odpowiednich aktów prawnych w kraju świadczy o tym, że władze dostrzegają problemy produkcji i coraz większego zużycia energii elektrycznej, a także szukają nowych rozwiązań.

Odnawialne źródła energii według aktów prawnych RP

Podstawą w zakresie energetyki w Polsce jest Ustawa - Prawo energetyczne, która mówi o stworzeniu warunków dla trwałego wzrostu gospodarczego kraju, zapewnieniu jego bezpieczeństwa energetycznego, gospodarczym i racjonalnym użytkowaniu paliw i energii, wprowadzeniu konkurencji w sektorze energetycznym, przeciwdziałaniu negatywnym skutkom naturalnych monopolii, spełnieniu zobowiązań na mocy porozumień międzynarodowych, ochronie interesów konsumentów i minimalizacji kosztów [3].

Na podstawie Ustawy - Prawo energetyczne wydano rozporządzenie określające rodzaje odnawialnych źródeł energii, parametry techniczne i technologiczne wytwarzania energii elektrycznej lub ciepła z odnawialnych źródeł energii. Według tego rozporządzenia, do energii wytwarzanej z odnawialnych źródeł energii zalicza się energię elektryczną lub ciepło pochodzące z elektrowni wodnych, wiatrowych, ze źródeł wytwarzających energię z biomasy i biogazu, ze słonecznych źródeł fotowoltaicznych oraz kolektorów do produkcji ciepła, ze źródeł geotermalnych. Rozporządzenie to określa, jaki jest minimalny udział ilościowy energii elektrycznej i ciepła wytworzonych z odnawialnych źródłach energii

¹ Instytut Inżynierii Środowiska, Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, tel. 34 372 13 03, fax 34 372 13 04, email: lslawik@is.pczest.pl

w rocznej sprzedaży energii, według którego w latach 2010-2014 powinien on wynosić 9% [4-6].

Obwieszczenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 31 sierpnia 2005 r. określiło cele wskaźnikowe w zakresie energii elektrycznej wytwarzanej z OZE znajdujących się na terenie Polski w krajowym zużyciu energii elektrycznej w latach 2005-2014. Raport odnosi się do Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 września 2001 r. Nr 2001/77/WE, według której procentowy udział energii elektrycznej ze źródeł odnawialnych w bilansie zużycia energii elektrycznej w 2010 r. w Polsce powinien wynosić 7,5% [7].

Osiągnięcie zamierzonych celów dotyczących udziału ilościowego energii z odnawialnych źródeł energii wymaga wsparcia ze strony państwa poprzez: zwiększenie finansowania rozwoju odnawialnych źródeł energii, wprowadzenie nowych inicjatyw na rzecz wzmocnienia energetyki odnawialnej i efektywności energetycznej, wspólnotowy plan na rzecz wykorzystania biomasy dla celów energetycznych, wzrost wykorzystania energii odnawialnej na cele grzewcze i chłodzenia, politykę z zakresu wykorzystania energii wiatrowej na morzu, kontynuację prac badawczo-rozwojowych w zakresie technologii odnawialnych źródeł energii. W dokumencie zestawiono również przewidywania odnośnie do struktury odnawialnych źródeł energii, z których wynika, iż największy potencjał pośród zasobów OZE w Polsce stanowi:

- biomasa (4% krajowego zużycia energii elektrycznej),
- wiatr (2,3% krajowego zużycia energii elektrycznej),
- woda (1,2% krajowego zużycia energii elektrycznej).

Z uwagi na brak doświadczenia w wykorzystaniu zasobów geotermalnych w produkcji energii elektrycznej nie określono ich udziału procentowego. Z kolei technologie słoneczne mają ogromny potencjał techniczny, już teraz odgrywają one znaczącą rolę jedynie w produkcji ciepła [8].

Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 14 sierpnia określa jako energię odnawialną również części energii uzyskanej z termicznego przekształcania odpadów komunalnych, zgodnie z przepisami wydanymi na podstawie art. 44 ust. 8 i 9 Ustawy z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach [9].

W Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 3 lutego 2009 r. określono szczegółowe przeznaczenie, warunki i tryb udzielania pomocy publicznej na inwestycje w zakresie budowy lub rozbudowy jednostek produkujących energię elektryczną, wykorzystujących energię wody (w małych elektrowniach wodnych), wiatru, biogaz lub biomasę, energię elektryczną ze źródeł odnawialnych w kogeneracji w układach niespełniających wymogów wysokosprawnej kogeneracji, ciepło przy wykorzystaniu energii geotermalnej lub słonecznej [10]. Rozporządzenie to stanowiło zachętę do budowy oraz rozbudowy takich jednostek.

W Obwieszczeniu Ministra Gospodarki z dnia 21 grudnia 2009 r. w sprawie polityki energetycznej państwa do 2030 r. za jeden z podstawowych kierunków polityki energetycznej uznano rozwój wykorzystania odnawialnych źródeł energii, w tym biopaliw [11].

Wykorzystanie OZE w Polsce

Obecnie najszerzej akceptowanym rozwiązaniem dla kończących się zasobów surowców organicznych jest upowszechnienie energetyki wykorzystującej alternatywne źródła energii: wody, wiatru, słońca, energii cieplnej wnętrza ziemi, biomasy i wodoru [2].

Potencjał energii wodnej w Polsce jest niewielki, co wynika z małych opadów, słabej dystrybucji opadów i wycieków z ziemi [12]. Energia wód w Polsce obejmuje jedynie rzeczne elektrownie wodne stanowiące 7,3% (2100 MW) zasobów energii w Krajowym Rejestrze Energetycznym [13]. W Polsce wykorzystuje się elektrownie wodne, tj.: elektrownie derywacyjne (zbudowane na rzekach górskich, doprowadzające wodę ze zbiornika do elektrowni położonej poniżej zbiornika), elektrownie przepływowe (wykorzystujące energię przepływu wody), elektrownie regulacyjne (zbiornikowe; gdzie przed elektrownią znajduje się zbiornik wodny wyrównujący sezonowe różnice w ilości płynącej wody) oraz elektrownie szczytowo-pompowe (ich działanie polega na współpracy dwóch zbiorników wodnych położonych obok siebie na różnych poziomach). Ostatni typ stanowi jedynie magazyn energii, pełniący ważną rolę interwencyjną w przypadkach awarii systemu elektroenergetycznego. Pod względem ciągłości pracy lepsze są elektrownie przepływowe, gdyż mogą pracować prawie bez przerwy, jednak ilość produkowanej energii zależy od ilości wody przepływającej w rzece w danym momencie, ponieważ elektrownie te nie posiadają zbiornika wodnego. Ich praca polega na bezpośrednim przetworzeniu w turbinach energii kinetycznej przepływającej rzeki. Poprzez budowę kaskad, zespołów zbiorników oraz elektrowni rozmieszczonych wzdłuż całego biegu rzeki jest możliwe wykorzystanie niemal całego zasobu energii w rzece [2, 12-14]. W Polsce największe znaczenie wśród tego typu hydroelektrowni mają niskospadowe elektrownie z zaporami ziemnymi, wyposażone w turbiny Kaplana, turbiny rurowe lub w przypadku bardzo małych mocy - turbiny rurowe z generatorem zewnętrznym lub turbiny Banki-Michella. Elektrownia zbiornikowa może produkować energię o większej mocy niż moc odpowiadająca chwilowemu dopływowi. Ponadto może dostosowywać się do sezonowych wahań ilości przepływającej wody. Ten typ hydroelektrowni reprezentowany jest najczęściej przez duże elektrownie wodne [13].

W celu przetworzenia energii wiatru na energię elektryczną wykorzystuje się szybkoobrotowe elektrownie o osi poziomej - elektrownie wiatrowe. Tego typu elektrownia pracuje samoczynnie pod nadzorem mikrokomputera, który w razie awarii zatrzymuje elektrownię. Przy projektowaniu instalacji elektrowni wiatrowej niezbędne jest zbadanie charakterystyki wiatru na terenie planowanej elektrowni. Poznanie charakterystyki wietrzności (średniej rocznej prędkości wiatru i dominującego kierunku) wybranego terenu wymaga przynajmniej 12-miesięcznych pomiarów na wysokości 40 lub 50 m [2]. Jednak badania średniej rocznej prędkości wiatru w Polsce wykazały, że 1/3 terytorium Polski posiada korzystne warunki do funkcjonowania elektrowni wiatrowych [15]. W bezpośrednim sąsiedztwie turbin nie powinno być obiektów budowlanych, gdyż: negatywny wpływ na produktywność turbiny ma każdy obiekt znajdujący się w odległości do 1 km, którego wysokość stanowi co najmniej 25% wysokości wieży turbiny; poziom hałasu emitowanego przez turbiny nie może przekraczać 40 dB, więc zabudowa mieszkaniowa nie powinna znajdować się bliżej niż 500 m od turbiny o dużej mocy (2 MW). Wiatrowe zespoły prądotwórcze osiągają moce w granicach od 1÷10 kW

do 3÷5 MW. Małe instalacje pracują we współpracy z bateriami akumulatorów, z pompami ciepła, z kolei duże z małymi elektrowniami wodnymi i elektrowniami dieslowskimi [2, 12].

Energię promieniowania słonecznego wykorzystują np. instalacje, zwane kolektorami słonecznymi, które m.in. ogrzewają wodę i pomieszczenia. Kolektory ciepła charakteryzują się wysoką sprawnością dla szerokości geograficznej Polski (20÷80%), tj. płaskie kolektory słoneczne z powietrzem do suszenia i płaskie kolektory z cieczą do podgrzewania wody. Średni uzysk energetyczny z 1 m² tego typu kolektorów słonecznych w Polsce wynosi 1,4 GJ/m². Całkowita energia uzyskana z takich kolektorów wynosi ok. 50,4 PJ. Zaletą uzyskiwania energii z promieni słonecznych jest łatwy montaż kolektorów w postaci dachowej, na stelażu nad dachem oraz na fasadzie budynku. Energia słoneczna nie może stanowić jedyne źródła ciepła do podgrzewania wody, ponieważ w miesiącach zimowych nasłonecznienie jest niewystarczające, dlatego należy zapewnić wspomaganie dla instalacji solarnej. Stopień pokrycia zapotrzebowania ciepła na cele ciepłej wody użytkowej przy prawidłowo dobranej wielkości zestawu w miesiącach marzec-wrzesień może wynosić 100%, chociaż na ogół może wynosić maksymalnie 70% w skali roku. W systemach solarnych czynnikiem przenoszącym ciepło może być, oprócz wody, powietrze. Przy normalnej eksploatacji rolnej takie kolektory produkują 1 GJ energii cieplnej na 1 m²/rok (sezon). Energia wytworzona przez kolektory do suszenia szacowana jest na ok. 36 PJ. Kolektory słoneczne służące do suszenia są proste i bardziej opłacalne, podczas gdy kolektory do ogrzewania są częściej stosowane przez przemysł do suszenia roślin [1].

Powietrze nagrzewa się szybciej, dzięki czemu temperatura użyteczna jest osiągnięta przy niższym stopniu nasłonecznienia, co można uznać za zaletę jego wykorzystania. Wadami wykorzystania powietrza jako nośnika ciepła są: magazynowanie ciepła jest droższe, a transport energii powinien odbywać się bezpośrednio, odbiór ciepła z absorbera przez powietrze jest mniej wydajny aniżeli przez ciecz, wymagane jest mniejsze natężenie przepływu czynnika, co wymaga zużycia większej ilości energii [2, 13]. Reasumując, polskie warunki klimatyczne charakteryzują się wysoką różnorodnością poziomu energii słonecznej. Zimą, gdy dzień jest krótszy, a temperatury są niskie, konieczne jest dostarczenie większej ilości energii do ogrzania budynków. Z tego powodu możliwość wykorzystania energii słonecznej do ogrzewania powierzchni mieszkalnych jest ograniczona. Jednak energia ta może być wykorzystana do ogrzewania wody w domach oraz do suszenia [12].

Źródło energii elektrycznej stanowią również ogniwa fotowoltaiczne (PV) na drodze absorpcji i konwersji promieniowania słonecznego. Największym problemem przy projektowaniu samodzielnych układów PV jest dobór wielkości źródła zasilania do poziomu zapotrzebowania na energię elektryczną. Szczególnie problematyczna jest sytuacja, gdy takie źródło energii ma być wystarczające na cały rok. Wówczas może dochodzić do nieekonomicznego zwiększenia powierzchni modułów fotowoltaicznych i baterii akumulatorów. W związku z powyższym w przypadku stosowania systemów PV przez cały rok zaleca się również korzystanie z innego źródła energii elektrycznej, przede wszystkim w okresach niewystarczającego nasłonecznienia [2, 14, 15].

Wypracowanie wizji sektora paliwowo-energetycznego w zakresie produkcji, transportu i wykorzystania wodoru, a także budowanie strategii rozwoju nowoczesnych

technologii wodorowych dla podnoszenia konkurencyjności polskiej gospodarki jest celem *Polskiej Platformy Technologicznej Wodoru i Ogniw Paliwowych* (PPTWiOP) [16].

Odnawialnym źródłem energii jest także biomasa, czyli całe żywe rośliny, odpady powstałe podczas produkcji lub przetwarzania roślin, a także odchody zwierzęce i odpady komunalne. Paliwa wytwarzane z biomasy dzieli się na stałe, płynne i gazowe. Paliwa stałe mogą być wykorzystane do wytworzenia energii w procesie spalania (proces zachodzący w nadmiarze powietrza), gazyfikacji (proces zachodzący przy niedoborze powietrza) albo pirolizy. Biomasa może być spalana samodzielnie lub współspalana np. z węglem. Jak do tej pory najczęściej wykorzystywaną biomasą była słoma, trzcina, odpady drzewne (leśne, z sadów i ogrodów, z przecinki drzew, odpadów poprodukcyjnych przemysłu drzewnego) oraz różne gatunki szybko rosnących wierzb krzewiastych [2, 13]. Istotny jest tutaj także aspekt środowiskowy, że spalanie odbywa się za pomocą specjalistycznych urządzeń, które ograniczają zanieczyszczenie powietrza.

Biomasa może być wykorzystywana do wytworzenia energii jako alternatywa dla paliw kopalnych. Wobec wzrastających cen i malejących zasobów ropy naftowej i gazu ziemnego wykorzystanie biomasy jako paliwa zyskuje na popularności. Biomasa powinna być wykorzystywana w małych ciepłowniach, gdzie jest nieopłacalne wykorzystanie elektrofiltrów i systemu odsiarczania, zwłaszcza jeśli mają one działać wyłącznie w sezonie zimowym [1].

W procesie mezofilnej fermentacji odpadów lub obornika, na wysypiskach śmieci oraz w oczyszczalniach ścieków można wytworzyć biogaz [2]. Rentowność produkcji biogazu przedstawia się następująco: z 1 m³ biogazu można uzyskać 2,1 kWh energii elektrycznej (przy wydajności 33%), 5,4 kWh energii cieplnej (przy wydajności 85%), w kogeneracji: 2,1 kWh energii elektrycznej i 2,9 kWh energii cieplnej [1].

Podsumowanie i wnioski

Pozyskiwanie energii elektrycznej i ciepła z OZE cieszy się coraz większym zainteresowaniem Polski i państw członkowskich UE. Wynika to przede wszystkim z licznych wprowadzanych w życie aktów prawnych, zwłaszcza dyrektyw unijnych. W Polsce największy udział w wytwarzaniu energii z OZE ma biomasa, energia wiatru i promieniowanie słoneczne.

Biomasa jest wykorzystywana zarówno w procesie spalania, jak i współspalania w celu pozyskania ciepła oraz jako alternatywne źródło energii elektrycznej wobec paliw kopalnych.

Energia wiatru jest przetwarzana na energię elektryczną w elektrowniach wiatrowych, których rozmieszczenie uwarunkowane jest położeniem geograficznym Polski. Jednak przeprowadzone badania wykazały, że tylko 1/3 terytorium Polski posiada korzystne warunki do ich funkcjonowania.

Zaletą pozyskiwania energii z promieni słonecznych jest łatwy montaż kolektorów, a wadą konieczność pozyskiwania energii również z innego źródła (zwłaszcza zimą).

Obecnie powinno się skierować wszelkie wysiłki w stronę poprawy osiąganego zysku energetycznego z OZE w Polsce poprzez udoskonalanie sprzętu oraz procesów technologicznych.

Podziękowanie

Praca naukowa została sfinansowana z BW-401-201/08.

Literatura

- [1] Małecki A.: Biomass, biogas, heat, electric and mechanical energy. University of Zielona Góra, Zielona Góra 2006.
- [2] Klugmann-Radziemska E.: Odnawialne źródła energii. Przykłady obliczeniowe. Wyd. Polit. Gdańskiej, Gdańsk 2009.
- [3] Wohlgemuth N. i Wojtkowska-Łodej G.: *Policies for the promotion of renewable energy in Poland*. Applied Energy, 2003, **76**, 111-121.
- [4] Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 9 grudnia 2004 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązku zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii. DzU Nr 267, poz. 2655 i 2656.
- [5] Pietruszko S.M.: *Photovoltaics in the world and in Poland*. Applied Energy, 2003, **74**, 169-172.
- [6] Chwieduk D.: *Technical and financial aspects of renewable energy applications in Poland*. Renewable Energy, 2000, **19**, 521-523
- [7] Oniszk-Popławska A., Rogulska M. i Wiśniewski G.: *Renewable-energy developments in Poland to 2020*. Appl. Energy, 2003, **76**, 101-110.
- [8] Obwieszczenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 31 sierpnia 2005 r. w sprawie ogłoszenia raportu określającego cele w zakresie udziału energii elektrycznej wytwarzanej w odnawialnych źródłach energii znajdujących się na terytorium Rzeczypospolitej Polskiej, w krajowym zużyciu energii elektrycznej w latach 2005-2014. Monitor Polski Nr 83, poz. 730 i 731.
- [9] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 14 sierpnia 2008 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawienia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej, zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii oraz obowiązku potwierdzania danych dotyczących ilości energii elektrycznej wytworzonej w odnawialnym źródle energii. DzU Nr 156, poz. 969.
- [10] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 3 lutego 2009 r. w sprawie udzielania pomocy publicznej na inwestycje w zakresie budowy lub rozbudowy jednostek wytwarzających energię elektryczną lub ciepło z odnawialnych źródeł energii. DzU Nr 21, poz. 112.
- [11] Obwieszczenie Ministra Gospodarki z dnia 21 grudnia 2009 r. w sprawie polityki energetycznej państwa do 2030 r. Monitor Polski Nr 2, poz. 11.
- [12] Tytko R.: Odnawialne źródła energii. Wybrane zagadnienia. Dimikor, Kraków 2005.
- [13] Pietruszko S.M., Wiśniewski G., Chwieduk D. i Wnuk R.: *Potential of renewable energies in Poland*. WREC 1996, 1124-1127.
- [14] Wiśniewski G., Rogulska M., Grzybek G., Fugiel P. i Pietruszko S.M.: *Economic aspects of renewable energy utilization in Poland*. Renewable Energy, 1995, **6**(3), 233-235.
- [15] Pietruszko S.M.: *The status and prospects of photovoltaics in Poland*. Renewable Energy, 1999, **16**, 1210-1215.
- [16] Sobieściak-Jęczeń M. i Skonieczny O.: Nowe technologie, 2005, http://www.energieodnawialne.pl/download/pl/wodor_2005.pdf.

RENEWABLE ENERGY SOURCES IN POLAND

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

Abstract: Renewable energy sources are becoming more and more important to the environment and the economy in all countries. The term *renewable energy sources* (RES) concerns on environmentally friendly energy sources, which use do not involve their long-term deficits. Renewable energy are: water energy, geothermal energy, solar energy, wind energy, biomass (wood, straw, animal manure), biofuels and biogas. There are many legislations on renewable energy in Poland and European Union. Currently in Poland, the greatest potential among renewable energy sources is biomass (including biogas), wind and solar. The lowest share of renewable energy is characterized by geothermal energy and hydropower. The article presents the concept of renewable energy sources and biofuels, including the legislation in force in Poland.

Keywords: energy, renewable energy, biofuels

Justyna ZIEMIAŃSKA^{1,2}, Ewa ADAMEK², Wojciech BARAN², Andrzej MAKOWSKI²
i Andrzej SOBCZAK^{1,2}

WSTĘPNE REZULTATY DEGRADACJI SULFANILAMIDU W RZECZYWISTYCH ŚCIEKACH METODĄ FOTOKATALITYCZNĄ Z TiO₂ I FeCl₃

PRELIMINARY RESULTS OF SULFANILAMIDE DEGRADATION IN THE REAL WASTEWATER BY PHOTOCATALYSIS WITH TiO₂ AND FeCl₃

Abstrakt: Sulfonamidy należą do leków przeciwniebezpiecznych, obecnie głównie stosowanych w weterynarii. Ich śladowa obecność jest coraz częściej wykrywana w różnych elementach środowiska. Pojawiają się one zarówno w glebie, jak i w środowisku wodnym i mogą w nich długo pozostawać, powodując tym samym wiele negatywnych skutków. Celem badań było określenie kinetyki i optymalnych warunków procesu fotokatalitycznej degradacji modelowego sulfonamidu - sulfanilamidu w czasie naświetlania jego roztworów promieniowaniem UVA. Procesy fotokatalityczne prowadzono w obecności układu katalitycznego zawierającego fotokatalizator komercyjny TiO₂-P25 firmy Aeroxide oraz FeCl₃. Środowiskiem reakcji była woda destylowana oraz rzeczywiste ścieki komunalne aplikowane sulfanilamidem. Stwierdzono, że w zastosowanych warunkach sulfanilamid ulega fotokatalitycznej degradacji zgodnie z kinetyką I rzędu. Badana reakcja charakteryzowała się bardzo dużą wydajnością kwantową w roztworach wodnych (max 0,34) i w ściekach (max 0,037). W badanym procesie fotokatalitycznym potwierdzono udział jonów Fe(OH)²⁺ oraz efekt synergiczny obu składników układu katalitycznego. Wysokie stopnie degradacji sulfanilamidu uzyskane w badaniach wskazują na potencjalną możliwość rzeczywistego wykorzystania metody fotokatalitycznej do usuwania sulfonamidów ze ścieków.

Słowa kluczowe: sulfanilamid, fotokataliza, degradacja, ścieki

W ciągu ostatniej dekady problematyka występowania leków w środowisku wzbudza powszechne zainteresowanie wśród badaczy. Skutkuje to wielką ilością publikacji poświęconych tej tematyce, nierzadko zawierających rozbieżne informacje i wnioski [1]. Jednak zgodna jest opinia, że leki przeciwniebezpieczne (antybiotyki) nawet w śladowych ilościach mogą generować lekooporność u drobnoustrojów [2]. Takie geny oporności mogą następnie być przenoszone pomiędzy różnymi szczepami bakterii np. na drodze koniugacji. Według autorów Narodowego Programu Ochrony Antybiotyków, „drobnoustroje dotychczas względnie mało chorobotwórcze dzięki zdobytym mechanizmom oporności mogą stanowić poważny czynnik zagrażający zdrowiu i życiu człowieka, co m.in. skutkuje ponownym globalnym rozprzestrzenianiem się chorób uważanych powszechnie za pokonane” [3]. Jako technologie predysponowane do usuwania antybiotyków ze ścieków sugerowano procesy fermentacyjne oraz ozonowanie [4]. Jednak monitoring pracujących oczyszczalni ścieków wskazuje, że po oczyszczaniu biologicznym znaczna część antybiotyków nadal może pozostać w efluencie [4, 5].

Alternatywną metodą prowadzącą do degradacji substancji organicznych może być proces fotokatalityczny. Przy jego udziale można dokonać rozkładu niemal wszystkich substancji organicznych, niezależnie od ich toksyczności i odporności na biodegradację [6].

¹ Zakład Szkodliwości Chemicznej, Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, ul. Kościelna 13, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 266 08 85, email: bw-xxl@wp.pl

² Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 364 15 63, email: bw-xxl@wp.pl

Większość badaczy jest zgodna, że istotą procesu fotokatalitycznego prowadzonego w środowisku wodnym jest inicjowane światłem słonecznym generowanie rodników, głównie hydroksylowych [6, 7]. Rodniki te ze względu na swoją wysoką reaktywność i potencjał utleniający mogą powodować transformację substancji organicznych na drodze ich hydroksylacji i utleniania [6]. W procesach fotokatalitycznych najczęściej wykorzystywanym katalizatorem jest TiO_2 . Szczególnie dużą aktywnością charakteryzuje się przemysłowy fotokatalizator TiO_2 -P25 firmy Aeroxide. Szereg nowszych prac badawczych mierza do poprawienia właściwości tego katalizatora [6-8]. W tym celu wykorzystuje się również fotoaktywne sole Fe(III). Według niektórych autorów jednoczesne zastosowanie TiO_2 i soli Fe(III) może powodować wzrost sumarycznej fotoaktywności na skutek efektu synergicznego [6, 7].

Dotychczas opublikowano szereg prac opisujących wyniki badań nad zastosowaniem procesów fotokatalitycznych do rozkładu wybranych antybiotyków, w tym sulfonamidów [7, 9-13]. Jednak badania te prowadzono wyłącznie w układach modelowych w środowisku wody destylowanej. Celem prezentowanych badań było określenie kinetyki prowadzonego w optymalnych warunkach procesu fotokatalitycznej degradacji modelowego sulfonamidu - sulfanilamidu. Proces ten zamierzano badać w wodzie destylowanej i rzeczywistych ściekach komunalnych aplikowanych sulfanilamidem.

Materiały i metody

Ścieki (tzw. ścieki białe zawierające wodę opadową, mętność - 117 FTU, konduktywność (przewodnictwo właściwe) - $0,799 \text{ mS cm}^{-1}$, pH - 7,63) pobierano z nielegalnego kolektora odprowadzającego ścieki z dzielnicy Zagórze w Sosnowcu do rzeki Bobrek. Do ścieków dodawano 10 mg dm^{-3} stałego sulfanilamidu (cz.d.a.; POCH). Eksperymenty w wodzie destylowanej prowadzono przy wyjściowym stężeniu sulfanilamidu wynoszącym $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$.

Próbki o objętości 100 cm^3 zawierające sulfanilamid naświetlano za pomocą lamp Philips TL-40 W/05 z maksimum promieniowania przy $\lambda = 366 \text{ nm}$ i o natężeniu $8,76 \cdot 10^{-9} \text{ E s}^{-1}\text{cm}^{-2}$. Naświetlanie próbek prowadzono przy swobodnym kontakcie z powietrzem atmosferycznym oraz przy ciągłym mieszaniu. Jako fotokatalizator stosowano stały TiO_2 (P25; Aeroxide) i/lub wodny roztwór FeCl_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$; cz.d.a.; POCH) w takiej ilości, by stężenie TiO_2 i FeCl_3 w naświetlanym roztworze było zgodne z założeniami eksperymentu. Po kontroli pH w razie konieczności dodawano do badanego roztworu stężonego roztworu NaOH lub HCl.

W próbkach przed i po naświetlaniu oznaczano stężenie sulfanilamidu, stosując metodę HPLC (detektor - Waters TAD-486; pompa - Knauer 64; kolumna - Supelcosil LC-18, ziarno $5 \mu\text{m}$, $250 \times 4,6 \text{ mm}$; faza ruchoma - bufor zawierający $20 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ K}_2\text{HPO}_4$ o pH = 8,9 : acetonitryl - 92:8). Stałą szybkości reakcji (k) wyznaczano jako współczynnik kierunkowy funkcji liniowej $\ln C/C_0 = f(t)$, gdzie C_0 to wyjściowe, natomiast C zmierzone po czasie reakcji (t) stężenie sulfanilamidu.

Omówienie wyników i ich analiza

W trakcie wstępnych badań nad fotokatalityczną degradacją sulfanilamidu stwierdzono, że jego stężenie nie ulega zmniejszeniu po dodaniu TiO_2 , FeCl_3 bez dostępu

światła lub po naświetleniu roztworu bez obecności fotokatalizatora. Rozkład tego sulfonamidu w wodzie destylowanej obserwowano podczas naświetlania promieniowaniem UVA roztworu zawierającego $\text{TiO}_2\text{-P25}$ i/lub FeCl_3 . We wszystkich analizowanych przypadkach reakcję rozkładu sulfanilamidu opisano równaniem kinetycznym pierwszego rzędu. Uzyskane rezultaty zamieszczono w tabeli 1. Warunki eksperymentów ustalono na podstawie wcześniejszych, opisanych już w literaturze rezultatów badań z wykorzystaniem jako fotokatalizatora różnych soli żelaza oraz czystego anatazu [14].

Tabela 1

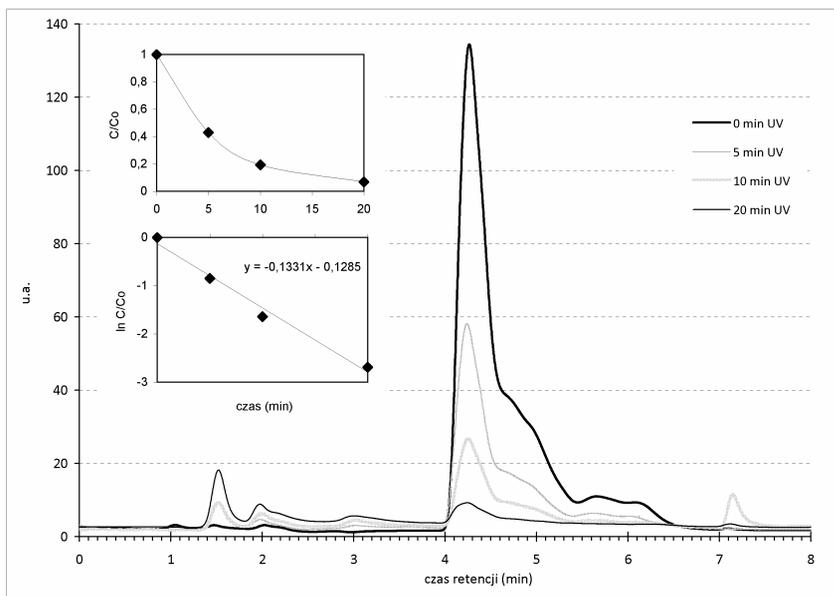
Rezultaty fotokatalitycznej degradacji sulfanilamidu ($0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$) w obecności wybranych fotokatalizatorów

Table 1

Results of the photocatalytic degradation of sulfanilamide (0.1 mmol dm^{-3}) in the presence of the selected photocatalysts

Katalizator	Stężenia		pH	k [min^{-1}]
	TiO_2 [mg dm^{-3}]	FeCl_3 [mmol dm^{-3}]		
$\text{TiO}_2\text{-P25}$	500	0	naturalne	$0,068 \pm 0,004$
			≈ 3	$0,035 \pm 0,001$
FeCl_3	0	1,0	≈ 3	$0,087 \pm 0,020$
$\text{TiO}_2\text{-P25/FeCl}_3$	500	1,0	≈ 3	$0,133 \pm 0,005$
$\text{TiO}_2\text{-anataz/FeCl}_3^{*)}$	2500	1,0	≈ 3	0,0535

^{*)} na podstawie danych literaturowych [14]



Rys. 1. Chromatogramy HPLC roztworów zawierających sulfanilamid i produkty jego fotokatalitycznej degradacji uzyskane po naświetlaniu próbek promieniowaniem UV w obecności $\text{TiO}_2\text{-P25/FeCl}_3$

Fig. 1. HPLC chromatograms of solutions containing sulfanilamide and products its photocatalytic degradation in the presence of $\text{TiO}_2\text{-P25/FeCl}_3$ after UV irradiation

Z danych zamieszczonych w tabeli 1 wynika, że mieszanina zawierająca $\text{TiO}_2\text{-P25/FeCl}_3$ jest najbardziej efektywnym układem katalitycznym wśród porównywanych. Maksymalna wydajność kwantowa reakcji fotokatalitycznej degradacji sulfanilamidu w tym przypadku wynosiła 0,34. Wysoką aktywność tego układu katalitycznego można tłumaczyć efektem synergicznym jego składników. Niemniej możliwe jest również, że duża szybkość reakcji jest także skutkiem udziału jonów żelaza w przenoszeniu ładunków lub w intensyfikowaniu sorpcji substratu na powierzchni TiO_2 [7].

Ilustrację przykładowych wyników uzyskanych w obecności $\text{TiO}_2\text{-P25/FeCl}_3$ przedstawiono na rysunku 1. Liniowy przebieg zamieszczonego na rysunku 1 wykresu funkcji $\ln C/C_0 = f(t)$ wskazuje, że badany proces można opisywać równaniem reakcji pierwszego rzędu.

W trakcie badań określono również, jaki wpływ na szybkość fotokatalitycznej degradacji sulfanilamidu w obecności $\text{TiO}_2\text{-P25/FeCl}_3$ mają podstawowe parametry procesu, a więc pH i skład układu katalitycznego. Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 2. Wynika z nich, że szybkość fotokatalitycznej degradacji sulfanilamidu jest silnie zależna od pH. Jest ona duża jedynie w wąskim zakresie $\text{pH} \approx 3$. Tylko przy tej wartości pH żelazo(III) występuje w roztworze głównie w postaci fotoaktywnego jonu $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Ponieważ podwyższenie pH prowadzi do zahamowania badanej reakcji fotokatalitycznej, najprawdopodobniej to stężenie jonu $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ma kluczowy wpływ na szybkość omawianego procesu. Rezultaty zamieszczone w tabeli 2 wskazują również, że stosowanie dawek - $\text{TiO}_2\text{-P25} > 500 \text{ mg dm}^{-3}$ i $\text{FeCl}_3 > 1,00 \text{ mmol dm}^{-3}$ nie powoduje istotnego wzrostu szybkości reakcji. Wyniki te są zbliżone ze wcześniej opisanymi w przypadku zastosowania układu katalitycznego zawierającego $\text{TiO}_2\text{-anataz}$ [7].

Tabela 2
Wpływ pH i składu układu katalitycznego na efektywność fotokatalitycznej degradacji sulfanilamidu ($0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$) w obecności $\text{TiO}_2\text{-P25/FeCl}_3$

Table 2
Effect of pH and composition of the catalytic system on efficiency of the photocatalytic degradation of sulfanilamide (0.1 mmol dm^{-3}) in the presence of $\text{TiO}_2\text{-P25/FeCl}_3$

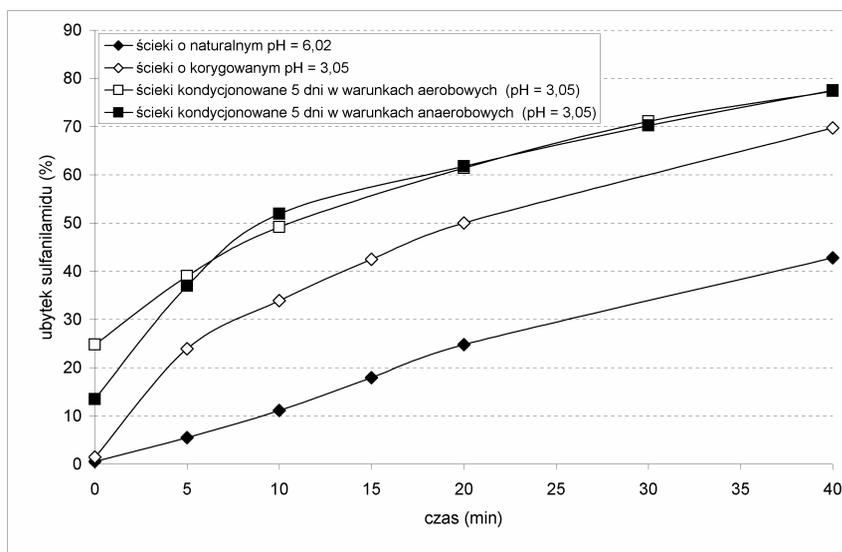
pH	Wartość $k^{\text{*)}$ [min^{-1}]	Dawka $\text{TiO}_2\text{-P25}$ [mg dm^{-3}]	Wartość $k^{\text{**)}$ [min^{-1}]	Dawka FeCl_3 [mmol dm^{-3}]	Wartość $k^{\text{***)}$ [min^{-1}]
2,07	0,048±0,003	0	0,087±0,002	0	0,035±0,001
2,47	0,115±0,009	250	0,142±0,008	0,10	0,075±0,004
2,97	0,133±0,005	500	0,170±0,007	0,25	0,065±0,004
3,03	0,170±0,007	1000	0,145±0,004	0,50	0,088±0,003
3,42	0,031±0,001	1500	0,172±0,003	0,75	0,097±0,005
4,02	0,012±0,002	2000	0,166±0,005	1,00	0,133±0,005
6,06	0,008±0,002	2500	0,161±0,013	1,25	0,137±0,006
7,62	0,016±0,001	-	-	1,50	0,132±0,004
10,23	0,011±0,001	-	-	-	-

^{*)} przy stałej dawce $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (500 mg dm^{-3}) i FeCl_3 ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$)

^{**)} przy stałej dawce FeCl_3 ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$), $\text{pH} \approx 3$

^{***)} przy stałej dawce $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (500 mg dm^{-3}), $\text{pH} \approx 3$

Aby ocenić rzeczywistą przydatność badanego procesu fotokatalitycznego do usuwania sulfonamidów ze ścieków, ścieki komunalne aplikowane sulfanilamidem (10 mg dm^{-3}) naświetlano w obecności mieszaniny $\text{TiO}_2\text{-P25/FeCl}_3$ ($500 \text{ mg dm}^{-3}/1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$). Badano próbki bez korekty odczynu (naturalne pH ścieków zawierających fotokatalizator wynosiło 6,02) oraz po korekcie pH za pomocą HCl do wartości optymalnej (pH = 3,05). Proces fotokatalityczny prowadzono również w ściekach kondycjonowanych po aplikacji przez 5 dni w temperaturze pokojowej (ok. 20°C) w warunkach tlenowych lub beztlenowych. Część zanieczyszczeń organicznych ulega w takich warunkach rozkładowi biologicznemu. Uzyskane rezultaty przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Dynamika fotokatalitycznej degradacji sulfanilamidu (10 mg dm^{-3}) aplikowanego do ścieków komunalnych

Fig. 2. Dynamics of the photocatalytic degradation of sulfanilamide (10 mg dm^{-3}) spiked to municipal wastewater

Stwierdzono, że pomimo uzyskania niższych wydajności kwantowych niż w przypadku reakcji prowadzonych w wodzie destylowanej (max 0,037) usuwanie sulfanilamidu ze ścieków może zachodzić z wysoką wydajnością. Jednak wymaga to stosowania dłuższych czasów naświetlania i korekty pH ścieków. Na zwiększenie wydajności ma również pozytywny wpływ wcześniejsze częściowe oczyszczanie ścieków, czyli obniżenie stężenia innych, konkurencyjnych względem sulfonamidu, substancji.

Wnioski

- Sulfanilamid ulega fotokatalitycznej degradacji zgodnie z kinetyką I rzędu.
- Mieszanina zawierająca $\text{TiO}_2\text{-P25/FeCl}_3$ jest najbardziej efektywnym układem katalitycznym tego procesu.

- Wysokie stopnie degradacji sulfanilamidu uzyskane w badaniach wskazują na potencjalną możliwość rzeczywistego wykorzystania metody fotokatalitycznej do usuwania sulfonamidów ze ścieków.

Literatura

- [1] Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt Literaturstudie Fachbericht 2, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, Recklinghausen 2007.
- [2] Pallecchi L., Lucchetti C., Bartoloni A., Bartalesi F., Mantella A., Gamboa H., Carattoli A., Paradisi F. i Rossolini G.M.: *Antimicrob. Agents Chemother.*, 2007, **51**, 1179-1184.
- [3] Narodowy Program Ochrony Antybiotyków na lata 2006-2010. Ministerstwo Zdrowia, http://www.mz.gov.pl/wwwfiles/ma_struktura/docs/zal_ochr_antybiotyky_26032007.pdf
- [4] Ternes T.: POSEIDON detailed report related to the overall duration, 2005, <http://www.eu-poseidon.com>
- [5] Okuda T., Kobayashi Y., Nagao R., Yamashita N., Tanaka H., Tanaka S., Fujii S., Konishi C. i Houwa I.: *Water Sci. Technol.*, 2008, **57**, 65-71.
- [6] Carp O., Huisman C.L. i Reller A.: *Progr. Solid State Chem.*, 2004, **32**, 33-177.
- [7] Baran W., Adamek E., Sobczak A. i Makowski A.: *Appl. Catal. B-Environ.*, 2009, **90**, 516-525.
- [8] Janus M. i Morawski A.W.: *Appl. Catal. B-Environ.*, 2007, **75**, 118-123.
- [9] Baran W., Sochacka J. i Wardas W.: *Chemosphere* 2006, **65**, 1295-1299.
- [10] Abellan M.N., Bayarri B., Gimenez J. i Costa J.: *Appl. Catal. B-Environ.*, 2007, **74**, 233-241.
- [11] Calza P., Medana C., Pazzi M., Baiocchi C. i Pelizzetti E.: *Appl. Catal. B-Environ.*, 2004, **53**, 63-69.
- [12] Kaniou S., Pitarakis K., Barlagianni I. i Poullos I.: *Chemosphere*, 2005, **60**, 372-380.
- [13] Hu L., Flanders P.M., Miller P.L. i Strathmann T.J.: *Water Res.*, 2007, **41**, 2612-2626.
- [14] Baran W., Adamek E., Sobczak A. i Sochacka J.: *Catal. Comm.*, 2009, **10**, 811-814.

PRELIMINARY RESULTS OF SULFANILAMIDE DEGRADATION IN THE REAL WASTEWATER BY PHOTOCATALYSIS WITH TiO₂ AND FeCl₃

¹ Institute of Occupational Medicine and Environmental Health, Sosnowiec

² Department of General and Inorganic Chemistry, Medical University of Silesia

Abstract: Sulfonamides belong to the category of anti-infective drugs which are mainly used in veterinary medicine. They are increasingly detected at trace levels in the different parts of the environment (eg in soil, aquatic environment). Due to their resistance, sulfonamides can remain in them for long time causing many negative effects. The aim of this study was to determine the kinetics and optimal conditions for the process of photocatalytic degradation of the model sulfonamide (sulfanilamide), during irradiation of its solutions using UVA light. The photocatalytic processes carried out in the presence of a catalytic system containing commercial photocatalyst TiO₂-P25 (Aeroxide) and FeCl₃. The experiments conducted in distilled water and the real municipal sewage with added sulfanilamide. It was found that under the used conditions the sulfanilamide underwent the photocatalytic degradation in accordance with the pseudo-first order kinetics. The studied reaction was characterized by a very high quantum efficiency in aqueous solutions (max. 0.34) and wastewater (max. 0.037). Moreover, it was confirmed the participation of Fe(OH)²⁺ and synergistic effect of both components of catalytic system. High degrees of sulfanilamide degradation indicate the potential possibility to use photocatalytic method for the removal of sulfonamides from wastewater.

Keywords: sulfanilamide, photocatalysis, degradation, wastewater

Agnieszka ŻELAZNA¹ i Artur PAWŁOWSKI¹

KORZYŚCI ŚRODOWISKOWE Z WYKORZYSTANIA SYSTEMÓW SOLARNYCH NA PRZYKŁADZIE BUDYNKU JEDNORODZINNEGO

ENVIRONMENTAL BENEFITS FROM SOLAR SYSTEMS - THE EXAMPLE OF DETACHED HOUSE

Abstrakt: Jednym z naczelných postulatów koncepcji rozwoju zrównoważonego jest zmniejszenie poziomu zużycia energii produkowanej ze źródeł konwencjonalnych. Dlatego odnawialne źródła energii, takie jak energia słoneczna, stają się coraz bardziej popularne w wielu zastosowaniach. Najczęściej stosowane sposoby wykorzystania energii słonecznej to podgrzewanie ciepłej wody użytkowej oraz produkcja energii elektrycznej poprzez zastosowanie fotowoltaiki. W niniejszym artykule zaprezentowano rezultaty analizy środowiskowej wykorzystania kolektorów słonecznych w budynku jednorodzinnym zlokalizowanym na Lubelszczyźnie. Porównanie z tradycyjnymi metodami produkcji ciepłej wody użytkowej wskazuje na korzyści środowiskowe, wynikające ze stosowania systemów solarnych. W analizie wykorzystano metodologię podstaw oceny cyklu życia (LCA) oraz metodę szacowania potencjału tworzenia efektu cieplarnianego Global Warming Potential (GWP). Metoda GWP została wykorzystana do oszacowania ilości ekwiwalentu CO₂ emitowanego do atmosfery w każdym z analizowanych systemów.

Słowa kluczowe: analizy środowiskowe, ocena cyklu życia, GWP, systemy solarne

W 1987 r. opublikowany został raport „Nasza Wspólna Przyszłość” (*Our Common Future*), który przyczynił się do wzrostu świadomości ekologicznej społeczeństw i zwiększenia zainteresowania kwestiami ochrony zasobów naturalnych naszej planety. Poszukując drogi, którą powinny podążać współczesne społeczeństwa, w raporcie sformułowano ważną koncepcję rozwoju zrównoważonego. Według definicji, jest to taki typ rozwoju, który zaspokaja terażniejsze potrzeby ludzi, jednocześnie nie zagrażając zdolności przyszłych pokoleń do zaspokajania własnych potrzeb [1].

Koncepcja rozwoju zrównoważonego wskazuje na trzy filary rozwoju społeczeństw: ekologiczny, ekonomiczny i społeczny, pomiędzy którymi powinna panować względna równowaga. W dobie rozwoju społeczeństwa konsumpcyjnego osiągnięcie i utrzymanie takiej równowagi nie jest kwestią jednoznacznie prostą. Dlatego niezbędne jest stosowanie środków i narzędzi prawnych, stymulujących pożądane kierunki rozwoju społeczeństwa oraz gospodarki. Już teraz koncepcja rozwoju zrównoważonego uznawana jest za naczelną priorytet w większości aktów prawnych przyjmowanych tak na poziomie ONZ, UE, jak i poszczególnych krajów [2].

Aby sprostać wymaganiom rozwoju zrównoważonego, konieczne jest, między innymi, zmniejszenie zużycia energii ze źródeł konwencjonalnych [3]. Odnawialne źródła energii, takie jak energia słoneczna, stają się coraz bardziej popularne w wielu zastosowaniach. Najczęściej stosowany sposób wykorzystania energii słonecznej to podgrzewanie ciepłej wody użytkowej.

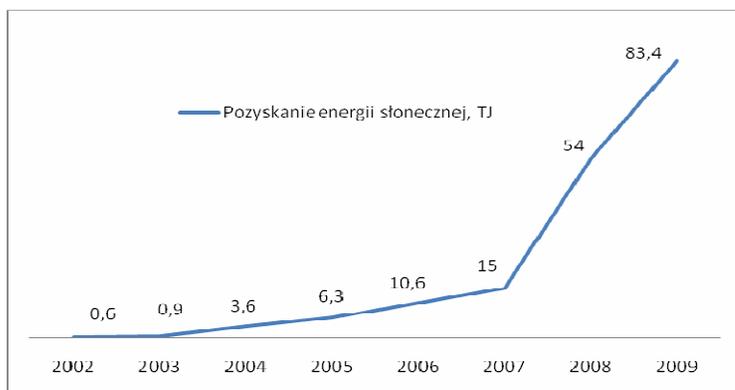
¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 81 538 44 06, email: A.Zelazna @wis.pol.lublin.pl, tel. 81 538 44 09, email: A.Pawlowski@wis.pol.lublin.pl

W niniejszym artykule zaprezentowano rezultaty analizy środowiskowej wykorzystania tego rodzaju systemu w budynku jednorodzinny zlokalizowanym na Lubelszczyźnie. Porównanie tradycyjnych metod produkcji *cieplej wody użytkowej* (c.w.u.) wskazuje na korzyści środowiskowe, wynikające ze stosowania systemów solarnych.

Systemy solarne w Polsce

Energia słoneczna znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach. Należy tu wskazać choćby na powszechnie stosowane formy biernego ogrzewania pomieszczeń, wykorzystujące zyski słoneczne poprzez szyby okienne, oraz na oszczędność energii elektrycznej, podczas godzin dziennych, związaną z oświetleniem. Powszechną formą wykorzystania energii słonecznej są również tunele i szklarnie stosowane w rolnictwie i ogrodnictwie.

Systemy solarne, takie jak panele słoneczne, pojawiły się w powszechnym zastosowaniu stosunkowo niedawno. W opracowaniach Głównego Urzędu Statystycznego brak jest danych dotyczących wykorzystania fotowoltaiki na szeroką skalę, natomiast fototermika pojawia się w nich dopiero w 2002 roku. Na rysunku 1 przedstawiono użysk energetyczny z zastosowania systemów słonecznych w Polsce od 2002 do 2009 roku.



Rys. 1. Pozyskanie energii słonecznej w Polsce w latach 2002-2009 wg danych GUS [4]

Fig. 1. Solar energy gain in Poland, 2002-2007, according to Central Statistical Office of Poland data [4]

Przewiduje się dalszy wzrost udziału odnawialnych źródeł energii na polskim rynku energetycznym, zgodnie z Dyrektywą 2009/28/WE oraz wymaganiami stawianymi Polsce na mocy pakietu klimatycznego „3x20”, przyjętego przez Parlament Europejski w 2008 roku. Planowane udziały źródeł odnawialnych do 2020 roku wynoszą odpowiednio 20% dla Europy (kraje „starej” Unii Europejskiej) oraz 15% dla Polski [1, 5, 6].

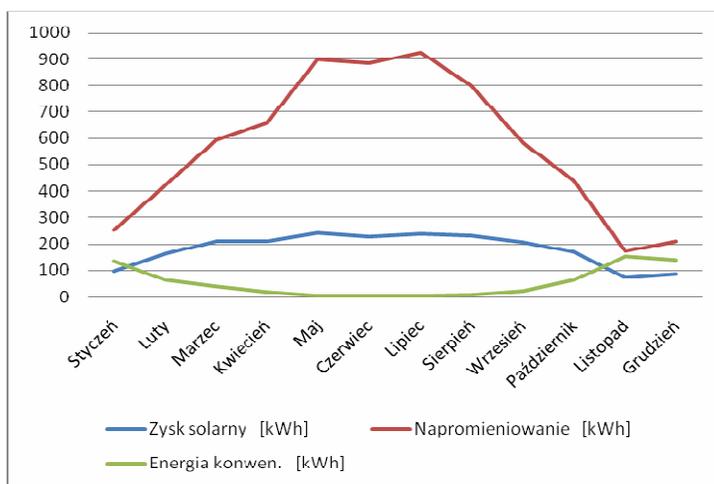
Analiza środowiskowa systemu podgrzewu c.w.u.

Problematyka oceny cyklu życia systemów solarnych, w szczególności kolektorów słonecznych, jest podejmowana w wielu pracach naukowych [7-10]. Ich autorzy koncentrują się w większości na procesach wytwórczych i fazie instalacyjnej systemu,

podkreślając konieczność środowiskowej oceny tych procesów. W niniejszym artykule główny nacisk położony został na warunki lokalne, osiągnięty uzysk mocy oraz korzyści środowiskowe związane z fazą użytkowania instalacji w stosunku do systemu tradycyjnego.

Analizę przeprowadzono dla istniejącej instalacji podgrzewu c.w.u. w budynku jednorodzinny zlokalizowanym w miejscowości Kamionka. W skład instalacji wchodzi: 3 kolektory próżniowe o łącznej powierzchni 6,04 m², zasobnik c.w.u. o pojemności 300 dm³ z grzałką elektryczną, zespół przewodów i armatury oraz automatyka. Kolektory usytuowane są na południowej pości dachu budynku o kącie nachylenia 45° w sposób nieruchomy. Alternatywą dla podgrzewu wody jest wykorzystanie energii elektrycznej. Dobowe zapotrzebowanie na c.w.u. przyjęto na poziomie 140 dm³.

Na podstawie danych dotyczących instalacji oraz danych klimatycznych oszacowano zarówno średni miesięczny uzysk mocy dla instalacji solarnej (rys. 2), jak również pokrycie zapotrzebowania na ciepłą wodę użytkową z kolektorów słonecznych, które wyniosło 77% w perspektywie rocznej. W miesiącach letnich uzysk z kolektorów słonecznych pokrywał ponad 99% zapotrzebowania całkowitego, co oznacza, że w praktyce dogrzewanie wody grzałką elektryczną nie było konieczne, gdyż jej temperatura nieznacznie różniła się od projektowanych 55°C.



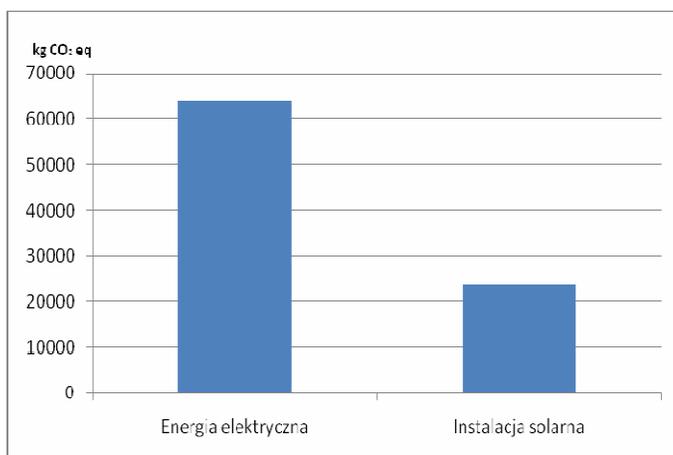
Rys. 2. Uzysk energetyczny z instalacji solarnej do podgrzewu c.w.u. w stosunku do napromieniowania oraz zużytej energii konwencjonalnej [opracowanie własne]

Fig. 2. Energy gains from solar installation for water heating against the radiation and conventional energy usage [own results]

Analizę skutków środowiskowych zastosowania instalacji solarnej w domu jednorodzinny przeprowadzono z wykorzystaniem *oceny cyklu życia* (LCA) oraz metody szacowania wpływów środowiskowych *Global Warming Potential* (potencjał tworzenia globalnego ocieplenia, GWP). Do stworzenia schematu cyklu życia instalacji wykorzystano oprogramowanie SimaPro 7.2 oraz dostępne bazy danych inwentaryzacyjnych. Założono 20-letni czas użytkowania systemu.

Porównano emisyjność z procesów produkcji i użytkowania instalacji solarnej oraz wykorzystania energii elektrycznej produkowanej w elektrowni węglowej. Wyniki porównania obejmują emisję prekursorów globalnego ocieplenia, a zatem ditlenku węgla, metanu, tlenku azotu, freonów. W zależności od wybranej metody (GWP w perspektywie 20, 100 lub 500 lat, tutaj - 20) związkom tym przyporządkowuje się przeliczniki, stanowiące o ich potencjale w tworzeniu efektu globalnego ocieplenia. Związkiem bazowym jest CO_2 z faktorem 1, stąd też jednostka - $\text{kg CO}_{2\text{eq}}$. Przykładowe przeliczniki dla GWP_{20} wynoszą 26 dla metanu i 280 dla tlenku azotu, stąd też znaczące ilości ekwiwalentów CO_2 w przypadku wykorzystania energii elektrycznej [11].

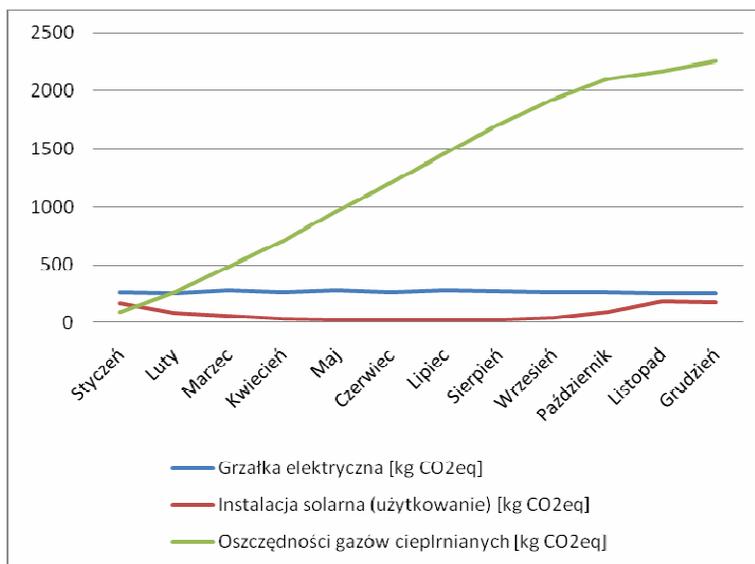
Oszacowano potencjalną wartość emisji $\text{CO}_{2\text{eq}}$ w przypadku wykorzystania wyłącznie energii elektrycznej produkowanej ze spalania węgla kamiennego jako ponad 2-krotnie większą niż w przypadku zastosowania instalacji solarnej, włączając jej wytworzenie (rys. 3). Oznacza to, że zastosowanie instalacji solarnych do podgrzewania c.w.u. znacząco wpływa na ograniczenie poziomu emisji gazów cieplarnianych.



Rys. 3. Emisja $\text{CO}_{2\text{eq}}$ w perspektywie 20 lat z procesów podgrzewu c.w.u. dla potrzeb budynku jednorodzinnego [opracowanie własne]

Fig. 3. Emission of $\text{CO}_{2\text{eq}}$ from water heating for a detached house needs in 20 years perspective [own results]

Na podstawie wskaźników emisyjności dokonano także szacunkowych obliczeń oszczędności emisji gazów cieplarnianych z analizowanej instalacji w perspektywie jej jednorocznego użytkowania (pominięto tutaj nakłady na procesy produkcji urządzeń). W związku z technologią wykorzystaną w instalacji solarnej jej działanie wymaga również pewnych nakładów energetycznych (zasilenie pomp, sterowników, dogrzewanie wody grzałką elektryczną w miesiącach o mniejszym nasłonecznieniu). Niemniej jednak, jak wynika z rysunku 4, nakłady te są znacznie mniejsze niż w przypadku wykorzystania wyłącznie grzałki elektrycznej. W związku z powyższym sumaryczne oszczędności emisji gazów cieplarnianych przejawiają wyraźną tendencję wzrostową.



Rys. 4. Emisja CO_{2eq} w perspektywie jednorocznej z procesów podgrzewania c.w.u. na potrzeby budynku jednorodzinnego [opracowanie własne]

Fig. 4. Emission of CO_{2eq} from water heating for a detached house needs in 1 year perspective [own results]

Wnioski

Rozwój energetyki słonecznej stanowi dla mało uprzemysłowionej Lubelszczyzny interesującą perspektywę w szczególności z uwagi na sprzyjające warunki klimatyczne. Z przedstawionych w niniejszym artykule danych wynika, że instalacje solarne są ekologicznym i niskoemisyjnym źródłem energii do podgrzewania ciepłej wody użytkowej. Informacje częściowo pochodzą z danych literaturowych, jednak uzyskane wyniki obliczeń będą stanowiły wstęp do ich empirycznej weryfikacji. Autorzy przewidują zastosowanie metodologii oceny cyklu życia dla konkretnych rozwiązań materiałowych i systemowych w ogrzewnictwie i produkcji ciepłej wody użytkowej z energii słonecznej z uwzględnieniem warunków lokalnych.

Zastosowanie oceny cyklu życia w przypadku systemów energetycznych ma na celu poszerzenie wiedzy ich użytkowników oraz potencjalnych inwestorów dotyczącej wybranej technologii. Sprzyja to podejmowaniu decyzji o zastępowaniu przestarzałych technologii nowoczesnymi ekologicznymi rozwiązaniami, a poprzez to ograniczaniu emisji zanieczyszczeń do środowiska i zmniejszeniu poziomu zużycia paliw kopalnych. Są to bardzo istotne zagadnienia nie tylko z perspektywy ochrony środowiska, ale i wdrażania koncepcji zrównoważonego rozwoju - dla dobra obecnych i przyszłych pokoleń.

Literatura

- [1] Pawłowski A.: Sustainable Development as a Civilizational Revolution. A Multidisciplinary Approach to the Challenges of the 21st Century. CRC Press, Taylor & Francis Group, a Balkema, Boca Raton, London, New York, Leiden 2011, pp. 230.

- [2] Żelazna A. i Pawłowski A.: *The environmental analysis of insulation materials in the context of sustainable buildings*. Selected papers of 8th International Conference Environmental Engineering. Energy for Buildings, 2011, **2**, 825-829.
- [3] Pawłowski A.: *Sustainable energy as a sine qua non condition for the achievement of sustainable development*. Problemy Ekorozwoju, 2009, **4**(2), 3-7.
- [4] www.stat.gov.pl (29.07.2011).
- [5] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady Europy 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych.
- [6] Popczyk J.: *Ocena potencjału realizacji celów Pakietu 3x20, w szczególności w aspekcie redukcji emisji za pomocą różnych technologii*. Zmiany klimatu - wyzwania dla gospodarki, 2009, **4**, <http://csm.org.pl/>
- [7] Ardente F., Beccali G., Cellura M. i Lo Brano V.: *Life cycle assessment of a solar thermal collector*. Renew. Energy, 2005, **30**, 1031-1054.
- [8] Masrurh N.A., Li B. i Klemes J.: *Life cycle analysis of a solar thermal system with thermochemical storage process*. Renew. Energy, 2006, **31**, 537-548.
- [9] Carsson B.: *Suitability analysis of selective solar absorber surfaces based on a total cost accounting approach*. Solar Energy Mater. Solar Cells, 2007, **91**, 1338-1349.
- [10] Gaidajis G. i Angelakoglou K.: *Assessment of the environmental impacts deriving from the life cycle of a typical solar water heater*. J. Eng. Sci. Technol. Rev., 2011, **4**(1), 92-95.
- [11] Metz B., Davidson O.R., Bosch P.R., Dave R. i Meyer L.A. (Eds.): Summary for Policymakers. IPCC, Climate Change 2007: Mitigation, <http://www.ipcc.ch>.

ENVIRONMENTAL BENEFITS FROM SOLAR SYSTEMS - THE EXAMPLE OF DETACHED HOUSE

Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: The necessity to reduce energy consumption from conventional sources is one of the most important requirements of the sustainable development concept. That is why renewable energy sources, like sun energy, become more and more popular in many applications. The most commonly used systems are *Solar Hot Water* (SHW) and *Photovoltaics* (PV) for electricity production. This paper presents the results of environmental analysis of the possibility to use SHW system in detached house located in Lublin, Poland. The comparison of traditional methods of water heating with the alternative technologies like sun energy shows the environmental benefits from solar systems. The methods used for analysis are the basis of *Life Cycle Assessment* (LCA) and *Global Warming Potential* (GWP). The GWP method was used to appoint the amounts of CO₂ emitted to environment in every examined process.

Keywords: environmental analysis, Global Warming Potential, solar systems

Indexes

Contents of volume 5 of „Proceedings of ECOpole”

Spisy treści tomu 5 półrocznika „Proceedings of ECOpole”

1

1. Aneta H. BACZEWSKA, Wojciech DMUCHOWSKI, Dariusz GOZDOWSKI
Monika STYCZEK and Paulina BRĄGOSZEWSKA
Influence of saline stress on the abundance of lime aphid
(*Eucallipterus tiliae* L.) on the leaves of street trees - crimean linden 13
2. Marie BJELKOVA, Martina VETROVCOVA, Miroslav GRIGA
and Petr SKARPA
Effect of sewage sludge in soil on Cd, Pb and Zn accumulation
in *Linum usitatissimum* L. 21
3. Mariola CHOMCZYŃSKA, Grzegorz ŁAGÓD, Agnieszka MONTUSIEWICZ
and Jacek MALICKI
Methods for measurement and visualization of changes in biodiversity 29
4. Renata GNATOWSKA
Numerical modeling of pollutant dispersion in flow around the objects
in tandem arrangement 35
5. Zbigniew GORZKA, Marcin ZABOROWSKI, Marek KAŻMIERCZAK
Andrzej ŻARCZYŃSKI, Tadeusz PARYJCZAK, Adam KĘDZIORA
Radosław CIESIELSKI and Monika PISAREK
Determination of ammonia and other pollutants in air and in the area
of poultry keeping farms 41
6. Janina GOSPODAREK
Effect of soil contamination with petrol, diesel oil and engine oil
on survival rate of *Arionidae* representatives under laboratory conditions 47
7. Łukasz GUZ, Zbigniew SUCHORAB and Henryk SOBCZUK
Modification of the measurement method of relative moisture determination using
Peltier probe 51
8. Zdenek HAVLICEK and Petr SLAMA
Effect of heat stress on biochemical parameters of hens 57
9. Anna KWIECIŃSKA and Krystyna KONIECZNY
Recovery of industrial water from pig slurry by means
of membrane techniques 61
10. Marcin LANDRAT and Waldemar ŚCIERSKI
Possibilities of alternative fuel (biofuel) application in industry 67
11. Joanna MATUSKA-ŁYŻWA
Assessment of the invasiveness of entomopathogenic nematodes *Heterorhabditis*
megidis from selected grasslands 71
12. Jolanta MOLAS and Maria CHRZAŚTEK
Comparison of polyamine content in leaves of barley plants grown
in nickel stress conditions, caused by inorganic and chelatic nickel 77

13. Matúš PEŠKO, Katarína KRÁĽOVÁ and Elena MASAROVÍČOVÁ Phytotoxic effect of some metal ions on selected rapeseed cultivars registered in Slovakia	83
14. Joanna POŁOMSKA, Witold ŻUKOWSKI and Jerzy BARON Polycarbonate combustion in a fluidised bed reactor	87
15. Terese RAUCKYTE-ŽAK Attempts of mathematical modelling to access general toxicity of metal containing wastes	97
16. Iwona RYKOWSKA and Wiesław WASIAK Bioconcentration of mercury and heavy metals by the bark of maple-leaf plane tree	103
17. Petr SLAMA, Zbyšek SLADEK and Dusan RYSANEK Effect of different lymphocyte-bacteria ratios and bacterial toxins on apoptosis of bovine mammary gland lymphocytes	109
18. Zbigniew SUCHORAB, Henryk SOBCZUK and Zbyšek PAVLIK Examination of capillary rise phenomenon in aerated concrete block using the surface TDR probe	115
19. Zbigniew SUCHORAB and Marcin WIDOMSKI Determination of salinity changes in building materials using electric methods	121
20. Rafał WAWRZYŃIAK and Wiesław WASIAK Monitoring of biogas used as a source of renewable energy	127
21. Veronika ZHUKOVA, Larisa SABLİY and Grzegorz ŁAGÓD Biotechnology of the food industry wastewater treatment from nitrogen compounds	133
22. Andrzej ŻARCZYŃSKI and Piotr WITCZAK Development and activation of the second technological pipe in the wastewater treatment plant in Dobron	139
23. Ewa ADAMEK, Justyna JAKUBCZYK, Wojciech BARAN Andrzej MAKOWSKI, Ilona LIPSKA, Justyna ZIEMIAŃSKA i Andrzej SOBCZAK Fotodegradacja wybranych leków przeciwpalnych w środowisku wodnym	147
24. Agnieszka BARAN Reakcja kukurydzy na toksyczną zawartość cynku w glebie	155
25. Robert BICZAK, Barbara HERMAN i Piotr RYCHTER Wpływ nawożenia azotem, fosforem i potasem na plonowanie i wartość biologiczną selera naciowego. Część I: Plon i skład mineralny warzyw	161
26. January BIENI, Monika CHLEBOWSKA-OJRZYŃSKA i Magdalena ZABOCHNICKA-ŚWIĄTEK Ekstrakcja sekwencyjna w osadach ściekowych	173
27. January B. BIENI i Katarzyna WYSTALSKA Wpływ pozostałości po procesach spalania na witrafikację żużli wytworzonych podczas unieszkodliwiania odpadów medycznych	179
28. Grzegorz BOCZKAJ i Marian KAMIŃSKI Badania emisji lotnych związków organicznych podczas nalewu asfaltu do autocystern oraz budowy dróg asfaltowych	183

29. Jolanta BOHDZIEWICZ, Mariusz KUGLARZ i Anna KWARCIAK-KOZŁOWSKA Intensyfikacja fermentacji metanowej odchodów zwierzęcych w wyniku dodatku bioodpadów kuchennych	191
30. Jolanta BOHDZIEWICZ, Mariusz KUGLARZ i Bożena MROWIEC Ocena podatności bioodpadów kuchennych i osadów ściekowych do kofermentacji w warunkach statycznych	197
31. Iwona DESKA i Anna SZEWCZYK Wpływ właściwości gruntów niehomogenicznych na różnicę między miąższością pozomą i rzeczywistą LNAPL na zwierciadle wody podziemnej	203
32. Dorota GAJUK, Marcin K. WIDOMSKI, Anna MUSZ i Grzegorz ŁAGÓD Modelowanie numeryczne w ilościowej i jakościowej ocenie możliwości rozbudowy sieci kanalizacji deszczowej	209
33. Klaudiusz GRÓBEL i Alicja MACHNICKA Oddziaływanie dezintegracji mikrofalowej na osad czynny	217
34. Krystyna HOFFMANN, Józef HOFFMANN i Filip DONIGIEWICZ Wpływ stężenia zażęzonego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego na jakość otrzymanych fosforanów paszowych	223
35. Małgorzata IWANEK, Marcin WIDOMSKI, Ireneusz KRUKOWSKI Grzegorz ŁAGÓD i Ewa GORAL Badania modelowe rozprzestrzeniania się zanieczyszczenia pochodzącego z nieszczelnej kanalizacji deszczowej w gruntach torfowych	227
36. Andrzej JAGUŚ Ocena stanu troficznego wód zbiorników kaskady Soły	233
37. Hanna JAWORSKA i Halina DĄBKOWSKA-NASKRĘT Profilowa dystrybucja i mobilność ołowiu w wybranych glebach uprawnych z obszaru Pradoliny Głogowskiej	239
38. Aleksander KALINOWSKI, Paweł BURANDT i Katarzyna GLIŃSKA-LEWCZUK Wpływ czynników hydrologicznych na warunki termiczno-tlenowe starorzeczy na przykładzie doliny Drwęcy	245
39. Monika KOWALSKA-GÓRALSKA, Magdalena SENZE i Monika JASTRZEMSKA Biogeny w wodzie stawu położonego w Parku Szczytnickim we Wrocławiu	251
40. Ireneusz KRUKOWSKI, Małgorzata IWANEK, Marcin WIDOMSKI i Monika FISZ Analiza ilościowo-jakościowa ścieków dla nowo projektowanej kanalizacji sanitarnej w zachodniej części miasta Rejowiec Fabryczny	257
41. Magdalena KRZYŻANIAK-SITARZ Wpływ tężni na wartości średnioroczne stężenia kationów w kompleksie sorpcyjnym i roztworze glebowym czarnych ziem w Inowrocławiu	263
42. Halina MACHOWSKA Przemysł koksowniczy w aspekcie ochrony środowiska	269
43. Aleksandra PŁATKOWSKA-SIWIEC i Michał BODZEK Badanie wpływu właściwości wody na intensywność i mechanizm zjawiska foulingu w procesie ultrafiltracji	275

44. Małgorzata RAJFUR, Andrzej KŁOS i Maria WACŁAWEK Wpływ czasu przechowywania preparowanych próbek glonów na ich właściwości sorpcyjne	281
45. Alicja SIUTA-OLCHA, Tomasz CHOLEWA i Łukasz GUZ Analiza porównawcza potrzeb energetycznych jednorodzinnych budynków mieszkalnych o różnym standardzie wykonania	287
46. Jakub SKUT, Maciej ROLEWICZ, Krystyna HOFFMANN i Józef HOFFMANN Badania dynamiki zawartości wolnych kwasów mineralnych w czasie cyklu produkcyjnego nawozów typu PAPR	293
47. Marcin SKWARKA, Natalia PERLICEUSZ Monika KOWALSKA-GÓRALSKA, Magdalena SENZE i Tomasz SKWARKA Wpływ lokalizacji małych zbiorników wodnych na stopień kumulacji metali ciężkich w osadach dennych	301
48. Andrzej SKWIERAWSKI i Marcin SIDORUK Zawartość metali ciężkich w profilach osadów dennych antropogenicznie przekształconego zbiornika Płociduga w Olsztynie	309
49. Izabela SÓWKA Określenie zapachowego oddziaływania wybranego zakładu przetwórstwa rolno-spożywczego przy zastosowaniu olfaktometrii dynamicznej oraz metod obliczeniowych	317
50. Amelia STASZOWSKA Mikroorganizmy w kurzu z pomieszczeń na przykładzie miasta Lublina	325
51. Regina WARDZYŃSKA, Lech SMOCZYŃSKI, Radosław WOLICKI i Beata ZAŁĘSKA-CHRÓST Symulacja komputerowa procesu koagulacji	329
52. Beata ZAŁĘSKA-CHRÓST, Lech SMOCZYŃSKI i Regina WARDZYŃSKA Elektrokoagulacja ścieków celulozowo-papierniczych w systemie statycznym	335
53. Magdalena WORŁOWSKA i Maria MARKO-WORŁOWSKA Problemy ekologiczne w zielonej architekturze miasta	343

2

54. Mariusz DUDZIAK Removal of zearalenone from water by means of ozonation and integrated system of ozonation/nanofiltration	371
55. Marie KONEČNÁ, Ľubica POSPÍŠILOVÁ and Petr ŠKARPA Determination of elements by atomic absorption spectrometry and energy dispersive X- ray spectroscopy in humic acids and soil samples	377
56. Michał KOZIOŁ Effect of storage time of wastewater sludge on its moisture content, calorific value and content of aggressive substances	383
57. Yevgeniy KUZMINSKIY, Kateryna SHCHURSKA, Iryna SAMARUKHA and Grzegorz ŁAGÓD Different types of energy conversion for biohydrogen production processes	389

58. Jolanta MOLAS	
Comparison of the content of some nitrogen compounds in white head cabbage cultivated in soil polluted with hydrated nickel and chelate nickel	395
59. Ewa B. MOLISZEWSKA	
Aspects of decrease of some soil pathogens of sugar beet by <i>Bacillus subtilis</i> and Streptomycetes	401
60. Małgorzata NABRDALIK and Katarzyna GRATA	
Antifungal activity of bacterial species <i>Pseudomonas</i>	407
61. Matúš PEŠKO and Katarína KRÁĽOVÁ	
Phytotoxic effects of hexavalent chromium on rapeseed plants	413
62. Iwona PUCZYŃSKA, Jerzy SKRZYPSKI, Mirosław IMBIEROWICZ and Maria TROSZKIEWICZ	
Study of heat effect measurement method during oxidation of organic compounds in subcritical water	419
63. Kinga SKALSKA, Jacek S. MILLER and Stanisław LEDAKOWICZ	
Reactions of nitrogen oxides and ozone in the gas phase followed by absorption process	425
64. Henryk SOBCZUK and Grzegorz ŁAGÓD	
Some distance measures for estimating the efficiency of wastewater treatment in activated sludge systems by biomonitoring	431
65. Elżbieta SROKA and Joanna PODLASIŃSKA	
Content of heavy metals in bottom sediments of Binowskie Lake	437
66. Zbigniew SUCHORAB, Henryk SOBCZUK and Zbyšek PAVLIK	
Examination of capillary rise phenomenon in aerated concrete block using the surface TDR probe	443
67. Andrzej ŚWIĄTKOWSKI, Krzysztof KUŚMIEREK and Monika SANKOWSKA	
Kinetics of simultaneous adsorption of water chloroorganic pollutants on activated carbon	449
68. Petr ŠKARPA	
Monitoring the changes in total contents of manganese, copper and zinc in soils from long-term stationary experiments	453
69. Bohumil VYBÍRAL	
Experimental knowledge of autothixotropy of water and its possible importance for the physics-chemical theory in environment	461
70. Marcin K. WIDOMSKI, Beata KOWALSKA and Anna MUSZ	
Computational fluid dynamics and water quality modeling	467
71. Monika ARASIMOWICZ, Marcin NIEMIEC i Barbara WIŚNIEWSKA-KIELIAN	
Zmiany odczynu gleby oraz fitoprzysswajalności niklu pod wpływem dodatku osadu dennego do podłoża	475
72. Wojciech BARAN, Dominik ZAWORA, Ewa ADAMEK Andrzej MAKOWSKI i Andrzej SOBCZAK	
Usuwanie sulfonamidów ze ścieków metodą elektrokoagulacji	479

73. Robert BICZAK, Barbara HERMAN i Piotr RYCHTER Wpływ nawożenia azotem, fosforem i potasem na plonowanie i wartość biologiczną selera naciowego. Część II: Poziom suchej masy, cukrów, chlorofilu i witaminy C	487
74. Grzegorz BOCZKAJ, Mariusz JASZCZOŁT i Marian KAMIŃSKI Badania wpływu demulgacji i doboru optymalnego demulgatora na skład fazy gazowej i ciekłej ścieków pooksydacyjnych	499
75. Marzena S. BRODOWSKA Wpływ zróżnicowanego zaopatrzenia gleby w makroskładniki na zawartość manganu w roślinach	505
76. Paweł BURANDT, Aleksander KALINOWSKI Katarzyna GLIŃSKA-LEWCZUK i Wojciech ŚMIECHOWSKI Hydrochemiczna charakterystyka wód źródłanych torfowiska kopułowego koło Łabędnika na Równinie Sępolskiej	511
77. Agnieszka DOLHAŃCZUK-ŚRÓDKA, Zbigniew ZIEMBIK i Maria WACŁAWEK Ocena sytuacji radiologicznej w Polsce po awarii elektrowni jądrowej w Fukushima	519
78. Mateusz DUDZIAK i Teresa KRZYŚKO-ŁUPICKA Dynamika zmian mikrobiologicznych w glebie w obecności płynnego nawozu wapniowego Calio	525
79. Krystyna HOFFMANN, Jakub SKUT, Sławomir RYBARSKI i Józef HOFFMANN Badania nad częściowym rozkładem fosforytu (metodą PAPR) z zastosowaniem kwasu siarkowego i fosforowego	531
80. Józef HOFFMANN, Jakub SKUT, Tomasz SKIBA, Krystyna HOFFMANN i Marta HUCULAK-MĄCZKA Analiza LCA dla procesów przemysłowych na przykładzie produkcji fosforytów częściowo rozłożonych (PAPR)	537
81. Anna KRZEPILKO i Iwona ZYCH-WĘŻYK Wpływ preparatu Karate 025EC na stężenie grup tiolowych w ekstrakcie z siewek rzodkiewki <i>Raphanus sativus</i> L.	543
82. Danuta LESZCZYŃSKA i Jolanta KWIATKOWSKA-MALINA Wpływ zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi na plon i zawartość makroelementów w biomase żyta	547
83. Andrzej MAKOWSKI, Ewa ADAMEK, Wojciech BARAN Andrzej SOBCZAK i Witold NOCOŃ Fotokatalityczna degradacja cefuroksymu w roztworach wodnych	553
84. Andrzej MAKOWSKI, Wojciech BARAN, Ewa ADAMEK i Witold NOCOŃ Fotokatalityczna degradacja gentamycyny w roztworach wodnych	561
85. Paweł MAŁAGOCKI, Magdalena GEMBAL, Joanna CEBULSKA i Jadwiga PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA Wykorzystanie przesiewowej metody oznaczania dioksyn w krajowym monitoringu pasz w Polsce	567
86. Izabela PIETKUN-GREBER i Ryszard M. JANKA Wpływ wodoru na właściwości elektrochemiczne wybranych gatunków stali	575

87. Jadwiga PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA, Sebastian MASZEWSKI Małgorzata WARENİK-BANY, Szczepan MIKOŁAJCZYK i Tadeusz WIJASZKA Akumulacja PCDD, PCDF, dl-PCB, ndl-PCB w rybach bałtyckich i słodkowodnych	581
88. Małgorzata RAJFUR, Andrzej KŁOS i Maria WACŁAWEK Kinetyka sorpcji jonów Hg ²⁺ na glonach <i>Spirogyra</i> sp.	589
89. Alicja SKOCZYLAŚ i Piotr FALEWICZ Techniczne i ekologiczne problemy przy eksploatacji przemysłowych układów wody chłodzącej	595
90. Katarzyna SOSNOWSKA, Katarzyna STYSZKO i Janusz GOŁAŚ Wstępne oznaczenie wybranych farmaceutyków w ściekach komunalnych z oczyszczalni Kraków Płaszów	601
91. Izabela SÓWKA, Maria SKRĘTOWICZ, Jerzy ZWOŹDZIAK i Joanna KUNECKA Zastosowanie GIS do inwentaryzacji przemysłowych źródeł emisji odorów	609
92. Izabela SÓWKA, Anna ZWOŹDZIAK, Maria SKRĘTOWICZ Anna WOROBIEC, Alicja NYCH, Rene VAN GRIEKEN i Jerzy ZWOŹDZIAK Stężenie oraz skład elementarny cząstek pyłu zawieszonego w powietrzu wewnętrznym wybranej szkoły i w atmosferze Wrocławia	617
93. Amelia STASZOWSKA i Marzenna R. DUDZIŃSKA Stężenia ozonu w pomieszczeniach przeznaczonych na czasowy pobyt ludzi	623
94. Elwira TOMCZAK Jakość wód studziennych w Starej Wsi w powiecie piotrkowskim	629
95. Magdalena ZABOCHNICKA-ŚWIĄTEK i Lucyna SŁAWIK Odnawialne źródła energii w Polsce - stan obecny	635
96. Justyna ZIEMIAŃSKA, Ewa ADAMEK, Wojciech BARAN Andrzej MAKOWSKI i Andrzej SOBCZAK Wstępne rezultaty degradacji sulfanilamidu w rzeczywistych ściekach metodą fotokatalityczną z TiO ₂ i FeCl ₃	643
97. Agnieszka ŻELAZNA i Artur PAWŁOWSKI Korzyści środowiskowe z wykorzystania systemów solarnych na przykładzie budynku jednorodzinne go	649

**Author index of volume 5
of „Proceedings of ECOpole”**

**Wykaz autorów publikacji
zamieszczonych w tomie 5 półrocznika
„Proceedings of ECOpole”**

Meaning of the digits in the index entries -
(no. of issue) first page, *no. of the article* (in the volume contents)

Sposób zapisu odnośników haseł -
(nr zeszytu) pierwsza strona artykułu, *nr artykułu* (w spisie treści rocznika)

- ADAMEK Ewa (1) 147, 23; (2) 479, 72; (2) 553, 83;
(2) 561, 84; (2) 643, 96
ARASIMOWICZ Monika (2) 475, 71
BACZEWSKA Aneta H. (1) 13, 1
BARAN Agnieszka (1) 155, 24
BARAN Wojciech (1) 147, 23; (2) 479, 72; (2) 553,
83; (2) 561, 84; (2) 643, 96
BARON Jerzy (1) 87, 14
BICZAK Robert (1) 161, 25; (2) 487, 73
BIEŃ January (1) 173, 26; (1) 179, 27
BJELKOVA Marie (1) 21, 2
BOCZKAJ Grzegorz (1) 183, 28; (2) 499, 74
BODZEK Michał (1) 275, 43
BOHDZIEWICZ Jolanta (1) 191, 29; (1) 197, 30
BRĄGOSZEWSKA Paulina (1) 13, 1
BRODOWSKA Marzena S. (2) 505, 75
BURANDT Paweł (1) 245, 38; (2) 511, 76
CEBULSKA Joanna (2) 567, 85
CHLEBOWSKA-OJRZYŃSKA Monika (1) 173, 26
CHOLEWA Tomasz (1) 287, 45
CHOMCZYŃSKA Mariola (1) 29, 3
CHRZĄSTEK Maria (1) 77, 12
CIESIELSKI Radosław (1) 41, 5
DĄBKOWSKA-NASKRĘT Halina (1) 239, 37
DESKA Iwona (1) 203, 31
DMUCHOWSKI Wojciech (1) 13, 1
DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA Agnieszka (2) 519, 77
DONIGIEWICZ Filip (1) 223, 34
DUDZIAK Mariusz (2) 371, 54
DUDZIAK Mateusz (2) 525, 78
DUDZIŃSKA Marzenna R. (2) 623, 93
FALEWICZ Piotr (2) 595, 89
FISZ Monika (1) 257, 40
GAJUK Dorota (1) 209, 32
GEMBAL Magdalena (2) 567, 85
GLIŃSKA-LEWCZUK Katarzyna (1) 245, 38; (2)
511, 76
GNATOWSKA Renata (1) 35, 4
GOŁAŚ Janusz (2) 601, 90
GORAL Ewa (1) 227, 35
GORZKA Zbigniew (1) 41, 5
GOSPODAREK Janina (1) 47, 6
GOZDOWSKI Dariusz (1) 13, 1
GRATA Katarzyna (2) 407, 60
GRIGA Miroslav (1) 21, 2
GRÜBEL Kladiusz (1) 217, 33
GUZ Łukasz (1) 51, 7; (1) 287, 45
HAVLICEK Zdenek (1) 57, 8
HERMAN Barbara (1) 161, 25; (2) 487, 73
HOFFMANN Józef (1) 223, 34; (1) 293, 46; (2) 531,
79; (2) 537, 80
HOFFMANN Krystyna (1) 223, 34; (1) 293, 46; (2)
531, 79; (2) 537, 80
HUCULAK-MĄCZKA Marta (2) 537, 80
IMBIEROWICZ Mirosław (2) 419, 62
IWANEK Małgorzata (1) 227, 35; (1) 257, 40
JAGUŚ Andrzej (1) 233, 36
JAKUBCZYK Justyna (1) 147, 23
JANKA Ryszard M. (2) 575, 86
JASTRZEMSKA Monika (1) 251, 39
JASZCZOŁT Mariusz (2) 499, 74
JAWORSKA Hanna (1) 239, 37
KALINOWSKI Aleksander (1) 245, 38; (2) 511, 76
KAMIŃSKI Marian (1) 183, 28; (2) 499, 74
KAŹMIERCZAK Marek (1) 41, 5
KĘDZIORA Adam (1) 41, 5
KŁOS Andrzej (1) 281, 44; (2) 589, 88
KONEČNÁ Marie (2) 377, 55
KONIECZNY Krystyna (1) 61, 9
KOWALSKA Beata (2) 467, 70
KOWALSKA-GÓRALSKA Monika (1) 251, 39; (1)
301, 47
KOZIOŁ Michał (2) 383, 56
KRÁLOVÁ Katarína (1) 83, 13; (2) 413, 61
KRUKOWSKI Ireneusz (1) 227, 35; (1) 257, 40
KRZEPIŁKO Anna (2) 543, 81
KRZYŚKO-ŁUPICKA Teresa (2) 525, 78
KRZYŻANIAK-SITARZ Magdalena (1) 263, 41
KUGLARZ Mariusz (1) 191, 29; (1) 197, 30
KUNECKA Joanna (2) 609, 91

- KUŚMIEREK Krzysztof (2) 449, 67
 KUZMINSKIY Yevgeniy (2) 389, 57
 KWARCIAK-KOZŁOWSKA Anna (1) 191, 29
 KWIATKOWSKA-MALINA Jolanta (2) 547, 82
 KWIECIŃSKA Anna (1) 61, 9
 LANDRAT Marcin (1) 67, 10
 LEDAKOWICZ Stanisław (2) 425, 63
 LESZCZYŃSKA Danuta (2) 547, 82
 LIPSKA Ilona (1) 147, 23
 ŁAGÓD Grzegorz (1) 133, 21; (1) 209, 32; (1) 227, 35; (1) 29, 3; (2) 389, 57; (2) 431, 64
 MACHNICKA Alicja (1) 217, 33
 MACHOWSKA Halina (1) 269, 42
 MAKOWSKI Andrzej (1) 147, 23; (2) 479, 72; (2) 553, 83; (2) 561, 84; (2) 643, 96
 MAŁAGOCKI Paweł (2) 567, 85
 MALICKI Jacek (1) 29, 3
 MARKO-WORŁOWSKA Maria (1) 343, 53
 MASAROVICHOVÁ Elena (1) 83, 13
 MASZEWSKI Sebastian (2) 581, 87
 MATUSKA-ŁYŻWA Joanna (1) 71, 11
 MIKOŁAJCZYK Szczepan (2) 581, 87
 MILLER Jacek S. (2) 425, 63
 MOLAS Jolanta (1) 77, 12; (2) 395, 58
 MOLISZEWSKA Ewa (2) 401, 59
 MONTUSIEWICZ Agnieszka (1) 29, 3
 MROWIEC Bożena (1) 197, 30
 MUSZ Anna (1) 209, 32; (2) 467, 70
 NABRDALIK Małgorzata (2) 407, 60
 NIEMIEC Marcin (2) 475, 71
 NOCOŃ Witold (2) 553, 83; (2) 561, 84
 NYCH Alicja (2) 617, 92
 PARYJCZAK Tadeusz (1) 41, 5
 PAVLIK Zbyšek (1) 115, 18; (2) 443, 66
 PAWŁOWSKI Artur (2) 649, 97
 PERLICEUSZ Natalia (1) 301, 47
 PEŠKO Matúš (1) 83, 13; (2) 413, 61
 PIETKUN-GREBER Izabela (2) 575, 86
 PISAREK Monika (1) 41, 5
 PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA Jadwiga (2) 567, 85, (2) 581, 87
 PŁATKOWSKA-SIWIEC Aleksandra (1) 275, 43
 PODLASIŃSKA Joanna (2) 437, 65
 POŁOMSKA Joanna (1) 87, 14
 POSPÍŠILOVÁ Ľubica (2) 377, 55
 PUCZYŃSKA Iwona (2) 419, 62
 RAJFUR Małgorzata (1) 281, 44; (2) 589, 88
 RAUCKYTE-ŽAK Terese (1) 97, 15
 ROLEWICZ Maciej (1) 293, 46
 RYBARSKI Sławomir (2) 531, 79
 RYCHTER Piotr (1) 161, 25; (2) 487, 73
 RYKOWSKA Iwona (1) 103, 16
 RYSANEK Dusan (1) 109, 17
 SABLİY Larisa (1) 133, 21
 SAMARUKHA Iryna (2) 389, 57
 SANKOWSKA Monika (2) 449, 67
 SENZE Magdalena (1) 251, 39; (1) 301, 47
 SHCHURSKA Kateryna (2) 389, 57
 SIDORUK Marcin (1) 309, 48
 SIUTA-OLCHA Alicja (1) 287, 45
 SKALSKA Kinga (2) 425, 63
 ŚKARPA Petr (1) 21, 2; (2) 377, 55; (2) 453, 68
 SKIBA Tomasz (2) 537, 80
 SKOCZYŁAS Alicja (2) 595, 89
 SKRĘTOWICZ Maria (2) 609, 91; (2) 617, 92
 SKRZYPSKI Jerzy (2) 419, 62
 SKUT Jakub (1) 293, 46; (2) 531, 79; (2) 537, 80
 SKWARKA Marcin (1) 301, 47
 SKWARKA Tomasz (1) 301, 47
 SKWIERAWSKI Andrzej (1) 309, 48
 ŚLADEK Zbyszek (1) 109, 17
 ŚLAMA Petr (1) 57, 8; (1) 109, 17
 ŚLAWIK Lucyna (2) 635, 95
 SMOCZYŃSKI Lech (1) 329, 51; (1) 335, 52
 SOBCZAK Andrzej (1) 147, 23; (2) 479, 72; (2) 553, 83; (2) 643, 96
 SOBCZUK Henryk (1) 51, 7; (1) 115, 18; (2) 431, 64; (2) 443, 66
 SOSNOWSKA Katarzyna (2) 601, 90
 SÓWKA Izabela (1) 317, 49; (2) 609, 91; (2) 617, 92
 SROKA Elżbieta (2) 437, 65
 STASZOWSKA Amelia (1) 325, 50; (2) 623, 93
 STYCZEK Monika (1) 13, 1
 STYSZKO Katarzyna (2) 601, 90
 SUCHORAB Zbigniew (1) 51, 7; (1) 115, 18; (1) 121, 19; (2) 443, 66
 SZEWCZYK Anna (1) 203, 31
 ŚCIERSKI Waldemar (1) 67, 10
 ŚMIECHOWSKI Wojciech (2) 511, 76
 ŚWIĄTKOWSKI Andrzej (2) 449, 67
 TOMCZAK Elwira (2) 629, 94
 TROSKIEWICZ Maria (2) 419, 62
 VAN GRIEKEN Rene (2) 617, 92
 VETROVCOVA Martina (1) 21, 2
 VYBÍRAL Bohumil (2) 461, 69
 WACŁAWEK Maria (1) 281, 44; (2) 519, 77; (2) 589, 88
 WARDZYŃSKA Regina (1) 329, 51; (1) 335, 52
 WARENİK-BANY Małgorzata (2) 581, 87
 WASIAK Wiesław (1) 103, 16; (1) 127, 20
 WAWRZYŃIAK Rafał (1) 127, 20
 WIDOMSKI Marcin (1) 121, 19; (1) 209, 32; (1) 227, 35; (1) 257, 40; (2) 467, 70
 WIJASZKA Tadeusz (2) 581, 87
 WIŚNIEWSKA-KIELIAN Barbara (2) 475, 71
 WITCZAK Piotr (1) 139, 22
 WOLICKI Radosław (1) 329, 51
 WORŁOWSKA Magdalena (1) 343, 53
 WOROBIEC Anna (2) 617, 92
 WYSTAŁSKA Katarzyna (1) 179, 27
 ZABOCHNICKA-ŚWIĄTEK Magdalena (1) 173, 26; (2) 635, 95

- ZABOROWSKI Marcin (1) 41, 5
ZAŁĘSKA-CHRÓST Beata (1) 329, 51; (1) 335, 52
ZAWORA Dominik (2) 479, 72
ZHUKOVA Veronika (1) 133, 21
ZIEMBIK Zbigniew (2) 519, 77
ZIEMIAŃSKA Justyna (1) 147, 23; (2) 643, 96
ZWOŹDZIAK Anna (2) 617, 92
ZWOŹDZIAK Jerzy (2) 609, 91; (2) 617, 92
ZYCH-WĘŻYK Iwona (2) 543, 81
ŻARCZYŃSKI Andrzej (1) 41, 5; (1) 139, 22
ŻELAZNA Agnieszka (2) 649, 97
ŻUKOWSKI Witold (1) 87, 14

Subject index

Meaning of the digits in the index entries -
(no. of issue) first page, *no. of the article* (in the volume contents)

- acid-base (1) 57, 8
activated sludge (1) 217, 30
activated sludge foam (1) 197, 30
actual thickness (1) 203, 31
adsorption kinetics (2) 449, 67
adsorption, activated carbon (2) 449, 67
aerated concrete (1) 115, 18; (2) 443, 66
algae *Spirogyra* sp. (1) 281, 44; (2) 589, 88
alternative fuels (1) 67, 10
amino acid (2) 395, 58
ammonia determination (1) 41, 5
anaerobic digestion (1) 191, 29; (1) 197, 30
anaerobic-aerobic treatment (1) 133, 21
animals by-products (1) 191, 29
anthropopressure (1) 263, 41; (1) 309, 48
anti-inflammatory drugs (1) 147, 23
aphids (1) 13, 1
apoptosis (1) 109, 17
apparent thickness (1) 203, 31
ascorbic acid (2) 487, 73
ash (1) 179, 27
asphalt (1) 183, 28; (2) 499, 74
atomic absorption spectrometry (2) 377, 55
autothixotropy of water (2) 461, 69
available phosphorous (1) 293, 46; (2) 531, 79
- bacteria (1) 109, 17
bacterial toxin (1) 109, 17
Baltic fish (2) 581, 87
barley (2) 505, 75
Binowskie Lake (2) 437, 65
bioaccumulation coefficients (2) 475, 71
bioaccumulation factors (2) 413, 61
biodiversity (1) 29, 3
biofuels (1) 67, 10; (2) 389, 57; (2) 635, 95
biogas (1) 127, 20; (1) 191, 29; (1) 197, 30
biogas analyser (1) 127, 20
biohydrogen (2) 389, 57
bioindication (2) 431, 64
biological methods of plant protection (2) 401, 59
biophotolysis (2) 389, 57
bisphenol A (2) 601, 90
bitumen (1) 183, 28; (2) 499, 74
black earth (1) 263, 41
bottom sediments (1) 301, 47; (2) 437, 65; (2) 475, 71
Brassica napus L. (1) 83, 13
building energy-characteristics (1) 287, 45
buildings arrays (1) 35, 4
- cabbage (2) 395, 58
cadmium (1) 21, 2
- calorific value (2) 383, 56
calorimetry (2) 419, 62
capillary rise (1) 115, 18; (1) 121, 19; (2) 443, 66
cefuroxime (2) 553, 83
chicken farms (1) 41, 5
chlorine (1) 13, 1
chlorophenols (2) 449, 67
chlorophenoxy herbicides (2) 449, 67
chlorophyll (2) 487, 73
chlorophyll content (2) 413, 61
chromium (2) 413, 61
coagulation (1) 329, 51
coal tar (1) 269, 42
COD (1) 217, 33
co-digestion (1) 191, 29; (1) 197, 30
coefficient of graining non-uniformity (1) 203, 31
cokery plant (1) 269, 42
combustion process (1) 179, 27
computational fluid dynamics (2) 467, 70
concentrated phosphoric acid (1) 223, 34
concentration (2) 581, 87
content (2) 505, 75
cooling water system (2) 595, 89
corrosion (2) 595, 89
crude benzol (1) 269, 42
- dark fermentation (2) 389, 57
degradation (2) 643, 96
deionised water (2) 461, 69
diazotrophs (2) 525, 78
dioxins (2) 567, 85; (2) 581, 87
discharge (2) 511, 76
Drweca River (1) 245, 38
dry matter (2) 487, 73
- Ecolo-Chief type wastewater treatment plants (1) 139, 22
ecological art (1) 343, 53
ecological corrosion inhibitors (2) 595, 89
ecology (1) 269, 42
economic activity (2) 609, 91
effective grain size (1) 203, 31
electrochemically active microorganisms (2) 389, 57
electrocoagulation (1) 335, 52; (2) 479, 72
electrode potential of steel (2) 575, 86
elemental composition (2) 617, 92
emission (1) 317, 49
emission control (2) 425, 63
energy (2) 635, 95
energy conversion efficiency (2) 389, 57
energy dispersive X-ray spectroscopy (2) 377, 55

- entomopathogenic nematodes (1) 71, 11
entropy measure (2) 431, 64
environment (1) 269, 42
environmental analysis (2) 649, 97
environmental education (1) 343, 53
Eucallipterus tiliac L. (1) 13, 1
eutrophication (1) 233, 36
- feedstuffs (2) 567, 85
flax (1) 21, 2
fluidised bed reactor (1) 87, 14
fodder additive (1) 223, 34
fodder phosphate (1) 223, 34
food industry wastewater (1) 133, 21
fouling (1) 275, 43
fractal dimension (1) 335, 52
freshwater fish (2) 581, 87
fuel properties (1) 67, 10
Fukushima (2) 519, 77
fungistatic activity (2) 407, 60
furan (2) 581, 87
Fusarium sp. (2) 407, 60
- Galleria mellonella* (1) 71, 11
galvanic hydrogen cell (2) 575, 86
gas chromatography (1) 127, 20; (1) 183, 28; (2) 499, 74
GC/MS (2) 601, 90
general toxicity assessment (1) 97, 15
gentamicin (2) 561, 84
Global Warming Potential (2) 649, 97
glucose oxidation (2) 419, 62
graduation tower (1) 263, 41
groundwater (2) 511, 76
growth rate index (2) 407, 60
- headspace analysis (1) 183, 28; (2) 499, 74
heat stress (1) 57, 8
heavy metals (1) 71, 11; (1) 103, 16; (1) 173, 26; (1) 281, 44; (1) 301, 47; (1) 309, 48; (2) 437, 65
heavy metals mobility (1) 173, 26
hen (1) 57, 8
Heterorhabditis megidis (1) 71, 11
house dust (1) 325, 50
humic acids (2) 377, 55
hydraulic conductivity (1) 203, 31
hydrogen (2) 575, 86
hydrogenation (2) 575, 86
hydrological factors (1) 245, 38
- ICP-OES (1) 103, 16
indoor air (1) 325, 50; (2) 623, 93
indoor air quality (1) 325, 50; (2) 623, 93
indoor-outdoor particles (2) 617, 92
industry (1) 67, 10
ionic strength (1) 275, 43
- kitchen biowaste (1) 191, 29; (1) 197, 30
- labile forms (2) 377, 55
lead (1) 21, 2; (1) 239, 37
lead ions (1) 71, 11
leaf celery (1) 161, 25; (2) 487, 73
Life Cycle Assessment (LCA) (2) 537, 80
linseed (1) 21, 2
Linum usitatissimum L. (1) 21, 2
lipid peroxidation (2) 413, 61
liquid liming fertilizer Calio (2) 525, 78
LNAPL (1) 203, 31
long-term experiment (2) 453, 68
low-energy building (1) 287, 45
lymphocyte (1) 109, 17
- macroelements (2) 547, 82
maize (1) 155, 24
mammary gland (1) 109, 17
manganese (2) 505, 75
manure (1) 61, 9
mathematical modeling (1) 97, 15; (1) 227, 35
mazout (1) 67, 10
medical wastes (1) 179, 27
membrane processes (1) 61, 9
mercury (1) 103, 16; (2) 589, 88
metals with toxic concentrations (1) 97, 15
microbial fuel cells (2) 389, 57
microorganisms (1) 325, 50
microorganisms immobilization (1) 133, 21
microwave disintegration (1) 217, 33
mineral acids (1) 293, 46; (2) 531, 79
mineral fertilization (1) 161, 25; (2) 487, 73
mineral plants composition (1) 161, 25
modeling (1) 317, 49
moisture content (2) 383, 56
monitoring (1) 121, 19
monocalcium phosphate (1) 223, 34
mountainous areas (1) 233, 36
municipal wastes (1) 179, 27
- nanofiltration (1) 61, 9; (2) 371, 54
nature and culture relations (1) 343, 53
network expansion (1) 209, 32
nickel stress (1) 77, 12
nickel toxicity (2) 395, 58
nickel (2) 475, 71
nitrogen (1) 13, 1; (2) 395, 58
nitrogen compounds (1) 133, 21
nitrogen oxides (2) 425, 63
nitrogen reduction in wastewater (1) 139, 22
NOM (1) 275, 43
non-occupational environments (2) 623, 93
nonsteroid analgesic drugs NSADs (2) 601, 90
numerical modeling (1) 209, 32; (2) 467, 70
numerical modeling of pollutant dispersion (1) 35, 4

- odour concentration (1) 317, 49
 odour nuisance (1) 317, 49; (2) 609, 91
 odours (1) 183, 28; (2) 499, 74
 odours in agricultural production (1) 41, 5
 official control (2) 567, 85
 oil derivatives (1) 47, 6
 organic micropollutants (2) 371, 54
 oven gas (1) 269, 42
 oxbow lake (1) 245, 38
 oxygen distribution (1) 245, 38
 ozonation (2) 371, 54; (2) 425, 63
 ozone (2) 623, 93
- partially acidulated phosphate rocks (PAPR) (1) 293, 46; (2) 531, 79; (2) 537, 80
 passive building (1) 287, 45
 PCB (2) 581, 87
 pH (1) 57, 8; (1) 275, 43
 phosphate fertilizers (1) 293, 46; (2) 531, 79; (2) 537, 80
 phosphorus reduction in wastewater (1) 139, 22
 photocatalysis (2) 643, 96
 photocatalytic degradation (2) 553, 83; (2) 561, 84
 photodegradation (1) 147, 23
 phytotoxicity (1) 83, 13
 plants (2) 475, 71
 PM1.0 (2) 617, 92
 PM10 (2) 617, 92
 PM2.5 (2) 617, 92
 PN-EN 13725 (1) 317, 49
 pollutions in rain wastewaters (1) 227, 35
 polycarbonate combustion (1) 87, 14
 pond (1) 251, 39
 preparation (1) 281, 44
 profile method (1) 29, 3
 protein (2) 395, 58
Pseudomonas sp. (2) 407, 60
 psychrometric probe (1) 51, 7
 pulp and paper wastewater (1) 335, 52
 putrescine (1) 77, 12
 pyrethroids (2) 543, 81
 pyrolysis (1) 179, 27
- qualitative analysis (1) 209, 32
 quantitative analysis (1) 209, 32
- radionuclides (2) 519, 77
 rape (2) 505, 75
 rapeseed (2) 413, 61
Raphanus sp. (2) 543, 81
 rarefaction curves (1) 29, 3
 raw coke (1) 269, 42
 REACH system (1) 269, 42
 reaction (2) 475, 71
 reaction calorimetry (2) 419, 62
 reactor (2) 519, 77
- renewable energy (2) 635, 95
 resistance (1) 121, 19
 root growth (1) 83, 13
 rye (2) 547, 82
- salinity (1) 121, 19
 salt solution (2) 461, 69
 salt stress (1) 13, 1
 sanitary sewage (1) 257, 40
 sanitary sewage system (1) 257, 40
 saprobes community (2) 431, 64
 screening method (2) 567, 85
 sequential analysis (1) 239, 37
 sequential extraction (1) 173, 26
 sewage effluents (2) 601, 90
 sewage quality (1) 257, 40
 sewage quantity (1) 257, 40
 sewage sludge (1) 173, 26; (1) 197, 30
 Shannon index (1) 29, 3
 simulation (1) 329, 51
 slag (1) 179, 27
 sleeves (1) 51, 7
 sludge storage (2) 383, 56
 sludge volume index (SVI) (1) 217, 33
 slugs (1) 47, 6
 sodium chloride (1) 227, 35
 soil (1) 239, 37
 soil contaminated with heavy metals (2) 547, 82
 soil fertility (2) 525, 78
 soil pollution (1) 47, 6; (2) 395, 58
 soil pollution sol (1) 329, 51
 solar systems (2) 649, 97
 solid phase extraction (2) 601, 90
 sorption (1) 281, 44
 sorption kinetics (2) 589, 88
 spatial analysis (2) 609, 91
 spermidine (1) 77, 12
 spermine (1) 77, 12
 spring barley (1) 77, 12
 spring mire (2) 511, 76
 standards (2) 629, 94
 standing water (2) 461, 69
 storm sewer (1) 209, 32
 storm water system (1) 227, 35
 sugar (2) 487, 73
 sugar beet (2) 401, 59
 sulfanilamide (2) 643, 96
 sulfonamides (2) 479, 72
 super clusters (2) 461, 69
 surface probes TDR (1) 115, 18; (2) 443, 66
 sustainable architecture (1) 343, 53
 Szczytmicki Park (1) 251, 39
- temperature (1) 57, 8
 temperature distribution (1) 245, 38
 thermal decomposition (1) 87, 14

- thermal desorption (1) 183, 28; (2) 499, 74
thiol group (2) 543, 81
Tilia 'Euchlora' (1) 13, 1
titanium dioxide (1) 147, 23
tolerance index (1) 155, 24
total copper (2) 453, 68
total manganese (2) 453, 68
total zinc (2) 453, 68
toxic metals (1) 83, 13
transformed lake (1) 309, 48
translocation factors (2) 413, 61
trophic index (1) 233, 36
- ultrafiltration (1) 61, 9; (1) 275, 43
uptake (2) 475, 71
urban catchment (1) 309, 48
urban parks (1) 301, 47
- verification of measurements (1) 127, 20
vertical gardens (1) 343, 53
vitrification (1) 179, 27
volatile organic compounds (VOC) (1) 183, 28; (2) 499, 74
- wastewater (1) 147, 23; (2) 479, 72; (2) 643, 96
wastewater sludge fuel properties (2) 383, 56
wastewater treatment (1) 133, 21
water (1) 301, 47
water quality (1) 233, 36; (1) 251, 39; (2) 467, 70; (2) 511, 76; (2) 629, 94
water recovery (1) 61, 9
water resources (1) 233, 36
water supply systems (2) 467, 70
water treatment (2) 371, 54
wells (2) 629, 94
wet oxidation (2) 419, 62
wheat (2) 505, 75
Wroclaw (1) 301, 47
- yield (1) 155, 24; (1) 161, 25; (2) 547, 82
- zearalenon (2) 371, 54
zinc (1) 21, 2; (1) 155, 24

Indeks rzeczowy

Sposób zapisu odnośników haseł -
(nr zeszytu) pierwsza strona artykułu, *nr artykułu* (w spisie treści rocznika)

- adsorpcja (2) 443, 66
aktywność fungistatyczna (2) 407, 60
aminokwasy (2) 395, 58
analiza fazy nadpowierzchniowej (1) 183, 28
analiza ilościowa (1) 209, 32
analiza jakościowa (1) 209, 32
analiza przestrzenna (2) 609, 91
analiza sekwencyjna (1) 239, 37
analizatory biogazu (1) 127, 20
analizy środowiskowe (2) 649, 97
antropopresja (1) 263, 41; (1) 309, 48
architektura zrównoważona (1) 343, 53
Arionidae (1) 47, 6
asfalt (1) 183, 28
autotiksotropia wody (2) 461, 69
azot (1) 13, 1; (2) 395, 58
- benzol surowy (1) 269, 42
beton komórkowy (1) 115, 18; (2) 449, 67
białko (2) 395, 58
biofotoliza (2) 389, 57
biogaz (1) 127, 20; (1) 191, 29; (1) 197, 30
bioindykacja (2) 431, 64
biologiczna ochrona roślin (2) 401, 59
bioodpady kuchenne (1) 191, 29; (1) 197, 30
biopaliwa (1) 67, 10; (2) 389, 57; (2) 635, 95
bioróżnorodność (1) 29, 3
bisfenol A (2) 601, 90
budynek niskoenergetyczny (1) 287, 45
budynek pasywny (1) 287, 45
burak cukrowy (2) 401, 59
- cefuroksym (2) 553, 83
charakterystyka energetyczna budynku (1) 287, 45
chlor (1) 13, 1
chlerek sodu (1) 227, 35
chlorofenole (2) 443, 66
chlorofil (2) 487, 73
chromatografia gazowa (1) 127, 20; (1) 183, 28
ChZT (1) 217, 33
cukry (2) 487, 73
cynk (1) 21, 2; (1) 155, 24
czarne ziemie (1) 263, 41
czynniki hydrologiczne (1) 245, 38
- degradacja (2) 643, 96
dejonizowane wody (2) 461, 69
demulgacja (2) 499, 74
dezintegracja mikrofałowa (1) 217, 33
diazotrofy (2) 525, 78
dioksyny (2) 567, 85; (2) 581, 87
- ditlenek tytanu (1) 147, 23
dodatek paszowy (1) 223, 34
Drwęca (1) 245, 38
działalność gospodarcza (2) 609, 91
- edukacja ekologiczna (1) 343, 53
ekologia (1) 269, 42
ekologiczne inhibitory korozji (2) 595, 89
ekstrakcja do fazy stałej (2) 601, 90
ekstrakcja sekwencyjna (1) 173, 26
elektrokoagulacja (1) 335, 52; (2) 479, 72
emisja (1) 317, 49
energia (2) 635, 95
Eucallipterus Tiliae L. (1) 13, 1
eutrofizacja (1) 233, 36
- fermentacja metanowa (1) 191, 29; (1) 197, 30
fermy drobiu (1) 41, 5
fosforan jednowapniowy (1) 223, 34
fosforan paszowy (1) 223, 34
fosforany przyswajalne (1) 293, 46; (2) 531, 79
fosforyty (2) 537, 80
fosforyty częściowo rozłożone (PAPR) (1) 293, 46; (2) 531, 79; (2) 537, 80
fotodegradacja (1) 147, 23
fotokatalityczna degradacja (2) 553, 83; (2) 561, 84
fotokataliza (2) 643, 96
fouling (1) 275, 43
Fukushima (2) 519, 77
furany (2) 581, 87
Fusarium sp. (2) 407, 60
- Galleria mellonella* (1) 71, 11
galwaniczne ogniwo wodorowe (2) 575, 86
GC (2) 499, 74
GC/MS (2) 601, 90
gentamycyna (2) 561, 84
GIS (2) 609, 91
gleba (1) 239, 37
gleba zanieczyszczona metalami ciężkimi (2) 547, 82
glony *Spirogyra* sp. (1) 281, 44; (2) 589, 88
gnojowica (1) 61, 9
grupy tiolowe (2) 543, 81
GWP (2) 649, 97
- herbicydy chlorofenoksyoctowe (2) 443, 66
Heterorhabditis megidis (1) 71, 11
HPLC (2) 499, 74
- ICP-OES (1) 103, 16
ilość ścieków (1) 257, 40

- immobilizacja mikroorganizmów (1) 133, 21
indeks objętościowy osadu (1) 217, 33
indeks Shannona (1) 29, 3
indeks tempa wzrostu (2) 407, 60
indeks tolerancji (1) 155, 24
- jakość powietrza wewnętrznego (1) 325, 50; (2) 623, 93
jakość ścieków (1) 257, 40
jakość wód (1) 233, 36; (2) 511, 76
jakość wody (1) 251, 39; (2) 467, 70; (2) 629, 94
jęczmień (2) 505, 75
jęczmień jary (1) 77, 12
Jeziro Binowskie (2) 437, 65
jony ołowiu (1) 71, 11
- kadm (1) 21, 2
kalorymetria (2) 419, 62
kalorymetria reakcyjna (2) 419, 62
kanalizacja deszczowa (1) 209, 32; (1) 227, 35
kanalizacja sanitarna (1) 257, 40
kapusta (2) 395, 58
kinetyka adsorpcji (2) 443, 66
kinetyka sorpcji (2) 589, 88
koagulacja (1) 329, 51
kofermentacja (1) 191, 29; (1) 197, 30
kontrola emisji (2) 425, 63
kontrola urzędowa (2) 567, 85
korozja (2) 595, 89
krzywe rarefakcji (1) 29, 3
kukurydza (1) 155, 24
kurz domowy (1) 325, 50
kwas askorbinowy (2) 487, 73
kwasy mineralne (2) 531, 79
- leki przeciwbólowe (1) 147, 23
len oleisty (1) 21, 2
len włóknisty (1) 21, 2
Linum usitatissimum L. (1) 21, 2
LNAPL (1) 203, 31
lotne związki organiczne (1) 183, 28
LZO (2) 499, 74
- makroelementy (2) 547, 82
mangan (2) 505, 75
mazut (1) 67, 10
metale ciężkie (1) 103, 16; (1) 173, 26; (1) 281, 44;
(1) 301, 47; (1) 309, 48; (1) 71, 11; (2) 437, 65
metale o stężeniach toksycznych (1) 97, 15
metoda profili (1) 29, 3
metoda przesiewowa (2) 567, 85
mięszkość pozorna (1) 203, 31
mięszkość rzeczywista (1) 203, 31
mikroorganizmy (1) 325, 50
mikroorganizmy aktywne elektrochemicznie (2) 389, 57
- mikrozanieczyszczenia organiczne (2) 371, 54
mobilność metali ciężkich (1) 173, 26
modelowanie (1) 317, 49
modelowanie matematyczne (1) 97, 15; (1) 227, 35
modelowanie numeryczne (1) 209, 32; (2) 467, 70
modernizacja (1) 269, 42
mokre utlenianie (2) 419, 62
monitoring (1) 121, 19
mszyce (1) 13, 1
- nanofiltracja (1) 61, 9; (2) 371, 54
natlenienie wód (1) 245, 38
nawożenie mineralne (1) 161, 25; (2) 487, 73
nawozy fosforowe (1) 293, 46; (2) 531, 79; (2) 537, 80
niciansie entomopatogenne (1) 71, 11
niesteroidowe leki przeciwzapalne NLPZ (2) 601, 90
nikiel (2) 475, 71
NOM (1) 275, 43
numeryczne modelowanie dyspersji zanieczyszczeń (1) 35, 4
- obliczeniowa dynamika płynów (2) 467, 70
obszary górskie (1) 233, 36
ocena cyklu życia (2) 537, 80; (2) 649, 97
ocena ogólnej toksyczności (1) 97, 15
oczyszczalnie typu Ecolo-Chief (1) 139, 22
oczyszczanie ścieków (1) 133, 21; (2) 499, 74
oczyszczanie tlenowo-beztlasowe (1) 133, 21
oczyszczanie wody (2) 371, 54
odchody zwierzęce (1) 191, 29
odeczyn (2) 475, 71
odnawialne źródła energii (2) 635, 95
odory w produkcji rolnej (1) 41, 5
odpady komunalne (1) 179, 27
odpady medyczne (1) 179, 27
odzysk wody (1) 61, 9
ołów (1) 21, 2; (1) 239, 37
osad czynny (1) 217, 33
osady denne (1) 301, 47; (2) 437, 65; (2) 475, 71
osady ściekowe (1) 173, 26; (1) 197, 30; (2) 383, 56
oznaczanie amoniaku (1) 41, 5
ozon (2) 623, 93
ozonowanie (2) 371, 54; (2) 425, 63
- paliwa zastępcze (1) 67, 10
Park Szczytnicki (1) 251, 39
parki miejskie (1) 301, 47
pasze (2) 567, 85
PCB (2) 581, 87
pH (1) 275, 43
piana osadu czynnego (1) 197, 30
piroliza (1) 179, 27
plon (1) 155, 24; (1) 161, 25; (2) 547, 82
płynny nawóz wapniowy Calio (2) 525, 78
PM1.0 (2) 617, 92
PM10 (2) 617, 92

- PM2.5 (2) 617, 92
 PN-EN 13725 (1) 317, 49
 pobranie (2) 475, 71
 podciąganie kapilarne (1) 115, 18; (1) 121, 19; (2) 449, 67
 pomiary entropii (2) 431, 64
 pomiary rezystancyjne (1) 121, 19
 popiół (1) 179, 27
 potencjał elektrodowy stali (2) 575, 86
 powierzchniowe sondy TDR (1) 115, 18; (2) 449, 67
 powietrze wewnętrzne (1) 325, 50; (2) 617, 92; (2) 623, 93
 powietrze zewnętrzne (2) 617, 92
 preparacja (1) 281, 44
 proces fotokatalityczny (2) 553, 83
 procesy membranowe (1) 61, 9
 przekształcone jezioro (1) 309, 48
 przemysł (1) 67, 10
Pseudomonas sp. (2) 407, 60
 pszenica (2) 505, 75
 putrescyna (1) 77, 12
 pyretroidy (2) 543, 81
- radionuklidy (2) 519, 77
Raphanus sp. (2) 543, 81
 reaktor (2) 519, 77
 reaktor fluidyzacyjny (1) 87, 14
 redukcja azotu w ściekach (1) 139, 22
 redukcja fosforu w ściekach (1) 139, 22
 relacje natura-kultura (1) 343, 53
 ropopochodne (1) 47, 6
 rośliny (2) 475, 71
 rozbudowa sieci (1) 209, 32
 rozmiar fraktalny (1) 335, 52
 roztwory soli (2) 461, 69
 rtęć (1) 103, 16; (2) 589, 88
 ryby bałtyckie (2) 581, 87
 ryby słodkowodne (2) 581, 87
 rzepak (2) 505, 75
- seler naciowy (1) 161, 25; (2) 487, 73
 sieci wodociągowe (2) 467, 70
 siła jonowa (1) 275, 43
 skażenie gleby (1) 47, 6
 skład elementarny cząstek pyłu w powietrzu (2) 617, 92
 skład mineralny roślin (1) 161, 25
 składowanie osadów (2) 383, 56
 smoła koksownicza (1) 269, 42
 sondy psychrometryczne (1) 51, 7
 sorpcja (1) 281, 44
 spalanie (1) 179, 27
 spalanie poliwęglanu (1) 87, 14
 spermidyna (1) 77, 12
 spermina (1) 77, 12
 starorzeczka (1) 245, 38
- staw (1) 251, 39
 stężenie zapachowe (1) 317, 49
 stres nikłowy (1) 77, 12
 studnie (2) 629, 94
 sulfanilamid (2) 643, 96
 sulfonamidy (2) 479, 72
 superklastry (2) 461, 69
 surowy gaz koksowniczy (1) 269, 42
 symulacja (1) 329, 51
 system REACH (1) 269, 42
 systemy solarne (2) 649, 97
 sztuka ekologiczna (1) 343, 53
- ścieki (1) 147, 23; (2) 479, 72; (2) 643, 96
 ścieki celulozowo-papiernicze (1) 335, 52
 ścieki oczyszczone (2) 601, 90
 ścieki przemysłu spożywczego (1) 133, 21
 ścieki sanitarne (1) 257, 40
 średnica miarodajna (1) 203, 31
 środowisko (1) 269, 42
- termiczna desorpcja (1) 183, 28
 termiczny rozkład (1) 87, 14
 tężnie (1) 263, 41
Tilia 'Euchlora' (1) 13, 1
 tlenki azotu (2) 425, 63
 toksyczność niklu (2) 395, 58
 torfowiska żródłiskowe (2) 511, 76
 tuleje (1) 51, 7
- uciążliwość zapachowa (1) 317, 49; (2) 609, 91
 układy budynków (1) 35, 4
 układy wody chłodzącej (2) 595, 89
 ultrafiltracja (1) 61, 9; (1) 275, 43
 utlenianie glukozy (2) 419, 62
- VOC (2) 499, 74
- wartość opałowa (2) 383, 56
 węgiel aktywny (2) 443, 66
 wertykalne ogrody (1) 343, 53
 weryfikacja pomiarów (1) 127, 20
 wilgotność (2) 383, 56
 wityfikacja (1) 179, 27
 właściwości fizykochemiczne (1) 263, 41
 właściwości paliwowe (1) 67, 10; (2) 383, 56
 woda (1) 301, 47
 wodór (2) 389, 57; (2) 575, 86
 wodorowanie (2) 575, 86
 wody podziemne (2) 511, 76
 wody stojące (2) 461, 69
 wolne kwasy (1) 293, 46
 Wrocław (1) 301, 47
 wskaźnik trofii (1) 233, 36
 współczynnik bioakumulacji (2) 475, 71
 współczynnik filtracji (1) 203, 31

współczynnik nierównomierności uziarnienia (1) 203, 31

wydajność energetyczna (2) 389, 57

wydajność źródeł (2) 511, 76

zakład koksowniczy (1) 269, 42

zanieczyszczenia w ściekach deszczowych (1) 227, 35

zanieczyszczenie gleby (2) 395, 58

zasoby wodne (1) 233, 36

zasolenie (1) 121, 19

zatrężony kwas fosforowy (1) 223, 34

zawartość (2) 505, 75

zbiorowiska saprobów (2) 431, 64

zearalenon (2) 371, 54

zlewnia miejska (1) 309, 48

złowność (1) 183, 28

zól (1) 329, 51

związki azotu (1) 133, 21

związki złowne (2) 609, 91

żużel (1) 179, 27

żyto (2) 547, 82

żyźność gleby (2) 525, 78

Varia

CENTRAL EUROPEAN CONFERENCE ECOpole'11

Short Conference Report

The Conference ECOpole'11 was held in 13-15.X.2011 at the Conference Center „Rzemieslnik” in Zakopane, PL. It was the jubilee - the twentieth ecological conference of the series of meetings organised by the Society of Ecological Chemistry and Engineering, Opole, PL.

178 participants, including delegates representing 10 countries (Bulgaria, Czech Republic, Germany, Latvia, Lithuania, Poland, Romania, Russian Federation, Slovakia and Ukraine) took part in the event and presented 30 oral contributions and 177 posters.

The Abstracts of the Conference contributions were available on the Conference website before and during the Conference.

The Conference issue of the quarterly *Ecological Chemistry and Engineering S* 2011, **18**(3) containing among others keynote speakers papers, was distributed at the Conference Reception desk together with a PenDrive (containing short info on Keynote Speakers, Abstracts of the Conference presentations as well as ECOpole'11 Conference Programme).

On Wednesday (12th October 2011) at 20.30 the participants were invited for Get-Together Party.

The Conference Agenda was divided into 5 sections:

- * SI Ecological Chemistry and Engineering
- * SII Environment Friendly Production and Use of Energy
- * SIII Risk, Crisis and Security Management
- * SIV Forum of Young Scientists and Environmental Education
- * SV Health, Ecology and Agriculture.

The Conference was opened by prof. Maria Waclawek, Chairperson of the Organising Committee and prof. Witold Waclawek, Chairman of the Scientific Board and President of the Society of Ecological Chemistry and Engineering.

Prof. **Paul Jozef CRUTZEN** (*Max-Planck-Institute for Chemistry, Mainz, DE*), the **Nobel Prize Winner**, initiated the First Plenary Session with the invited lecture: “Atmospheric chemistry and climate in the Anthropocene”. This contribution was met with great interest of the audience.

During the conference the plenary lectures were also delivered by other invited lecturers: prof. **Marina V. FRONTASYEVA** (*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, RU*): “NAA for Life Sciences at Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research in Dubna”, prof. **Hartmut FRANK** (*University of Bayreuth, Bayreuth, DE*): “Fresh water pearl mussels, vanishing witnesses of water quality”, prof. **Jozef LEHOTAY** (*Slovak Technical University, Bratislava and University of SS Cyril and Methodius in Trnava, SK*): “Trace analysis of some toxic compounds by HPLC” and prof. **Bogdan ZYGMUNT** (*Gdansk University of Technology, Gdańsk, PL*): “Increasingly green approaches to determine selected trace organics in complex matrices”.

There were also presented very interesting lectures, eg: **S. Ledakowicz and L. Bilinska** (*Lodz University of Technology, Łódź, PL*): “Application of the Fenton reagent in the textile wastewater treatment under industrial conditions”, **A. Nowak** (*West Pomeranian University of Technology, Szczecin, PL*): “Are the bacteria necessary in the

environment?”, **M. Bratychak** (*Lviv Polytechnic National University, Lviv, UA*): “Utilization ways of by-products of hydrocarbon raw material pyrolysis”, **S. Bocian and B. Buszewski** (*Nicolaus Copernicus University, Torun, PL*): “The new approach to the retention mechanism in reversed-phase liquid chromatography”, **D. Panasiuk, A. Glodek and J.M. Pacyna** (*NILU Polska Ltd., Norwegian Institute for Air Research Branch Poland, Katowice, PL*): “Scenarios of mercury emission to air, water and soil in Poland to year 2020”, **G. Boczkaj, M. Jaszczolt and M. Kaminski** (*Gdansk University of Technology, Gdansk, PL*): “New methods for process control of the thermal cracking rate of vacuum distillates and products from crude oil vacuum distillation”, **E. Krалева, V. Karamfilov and G. Hiebaum** (*Institute of Biodiversity and Ecosystem Research - BAS, Sofia, BG*): “Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Black Sea water by GC/MS following preconcentration with solid-phase extraction”, **K. Piotrowska, M. Imbierowicz and A. Chacuk** (*Lodz University of Technology, Łódź, PL*): “Wet oxidation of dairy sewage: the kinetic study of intermediate products decomposition”, **M. Siemieniec, H. Kierzkowska-Pawlak and A. Chacuk** (*Lodz University of Technology, Łódź, PL*): “Reaction kinetics of CO₂ in aqueous ethylethanolamine and methyldiethanolamine solutions using the stopped-flow technique”, **R. Slavik, M. Julinova, and M. Labudikova** (*Tomas Bata University, Zlin, CR*): “Screening of the spatial distribution of risk metals in topsoil from an industrial complex” and **A.I. Stoica and A.A. Ciucu** (*University of Bucharest, Bucharest, RO*): “Kinetic approach for heavy metals detection by glucose-oxidase inhibition studies”.

Thursday, a day of hard work, was finished with the Poster Session of the Section The Quality of Environment and its Monitoring. Many of the discussions started at the posters, lasted until the evening hours.

The next point of Thursday Conference Programme was the 45 minutes-long Musical Soirée. Songs and dances from Rocky Podhale were presented by highlander team „Młode Klimki”. The audience applauded the players and claimed for encore.

At 20.00 the Conference participants were invited for a Conference Dinner.

As usually during the ECOpole Conferences, the second day included the Session of the Young Scientists (a forum of young scientists that present and discuss local ecological problems of their countries). During the Young Scientists’, Environmental Education and Renewable Energy Poster Session 57 posters were presented.

The Scientific Board (**prof. Stanisław Ledakowicz** (*Lodz University of Technology, Łódź, PL*), **prof. Mikhail Bratychak** (*Lviv Polytechnic National University, Lviv, UA*), **prof. Bohumil Vybiral** (*University of Hradec Kralove, Hradec Králové, CZ*) and **prof. Witold Waclawek** (*Society of Ecological Chemistry and Engineering, Opole, PL*)) granted awards (sponsored by the Society of Ecological Chemistry and Engineering) for the best presentations. The award for oral presentation was given to **Anna Kwiecinska**, MSc (*Silesian University of Technology, Gliwice, PL*) for the oral A. Kwiecinska and K. Konieczny: “Application of membrane processes in treatment of slurry from high-density pig farming”. The awards for poster presentations were given to **Lucie Trnkova**, MSc (*University of Hradec Kralove, Hradec Kralove, CZ*) for the poster: L. Trnkova, I. Bousova, F. Altieri and J. Drсата: “Interaction of proteins with low-molecular substances occurring in environment: Structure-activity relationships”, to **Agnieszka Baran**, MSc (*University of Agriculture, Krakow, PL*) for the poster: A. Baran

and M. Tarnawski: "Content of heavy metals in leachate from bottom sediments as a potential source of contamination of water and ground environment" and to **Aleksander Zaremba**, MSc (*Czestochowa University of Technology, Czestochowa, PL*) for the poster: T. Rodziewicz, J. Nakata, K. Taira, I. Inagawa, A. Zaremba and M. Waclawek: "Performance of flat module made of Sphelar cells in higher latitude areas".

On Saturday morning an excursion was organised to Kuznice. Participants visited Manor-Palace in Kuznice, Memorial Chamber of Count Wladyslaw Zamoyski and an exhibition of works by Antoni Kocjan "Animals of the Tatras".

Closing the conference, prof., prof. Maria and Witold Waclawek made short recapitulation. In general, ECOpole'11 was focused on monitoring of the quality of natural environment, its effects on human life, environmental education as well as application of renewable sources of energy.

They expressed gratitude to all participants for coming and taking active part in the Conference and thanked all Chairpersons of Sessions.

They asked the participants to publish electronic version of presented during ECOpole'11 Conference contributions (oral presentations as well as posters) at the conference website ecopole.uni.opole.pl - some persons have already took advantage of this call.

They announced, that full texts of the presented papers will be published (after obtaining reviewers' positive opinions) in the successive issues of the journals *Ecological Chemistry and Engineering A* and *S* and they will be distributed to all participants. The Extended Abstracts of the presentations will be published in two subsequent issues of semi-annual *Proceedings of the ECOpole*.

Thanks to the financial support of the Polish Ministry of Scientific Research and Higher Education, it was possible, among others to publish Abstracts and full Conference contributions on the Conference website.

At the end they invited all Colleagues to attend the ECOpole'12 Conference, which will be held at the Conference Center „Rzemieslnik” in Zakopane, PL in the next October.

Maria Waclawek

HONORARY COMMITTEE

Prof. dr hab. Barbara KUDRYCKA - Chairperson
Ministry of Scientific Research and Higher Education

Prof. dr hab. inż. Andrzej KRASZEWSKI
Ministry of the Environment

Jozef SEBESTA
Marshall of the Opole Province

Prof. dr hab. Bogusław BUSZEWSKI
President of the Polish Chemical Society

Prof. dr hab. inż. Krystyna CZAJA
Rector of the Opole University

SCIENTIFIC BOARD

Witold WACLAWEK - Opole University, Opole - Chairman
Jerzy BARTNICKI - Meteorological Institute - DNMI, Oslo-Blindern, NO
Mykhaylo BRATYCHAK - National University of Technology, Lviv, UA
Boguslaw BUSZEWSKI - Nicolaus Copernicus University, Toruń
Andrzej GAWDZIK - Opole University, Opole
Milan KRAITR - University, Plzeň, CZ
Andrzej KULIG - Warsaw University of Technology, Warszawa
Bernd MARKERT - International Graduate School [IHI], Zittau, DE
Jacek NAMIESNIK - Gdansk University of Technology, Gdańsk
Lucjan PAWLOWSKI - Lublin University of Technology, Lublin
Vasil SIMEONOV - University of Sofia, Sofia, BG
Bohumil VYBIRAL - University of Hradec Kralove, Hradec Králové, CZ
Wieslaw WASIAK - Adam Mickiewicz University, Poznań
Roman ZARZYCKI - Technical University of Lodz, Łódź

ORGANIZING COMMITTEE

Maria WACLAWEK - Opole University, Opole - Chairperson
Zbigniew FIGAS - Provincial Fund of Environmental Protection and Water Management, Opole
Agnieszka DOLHANCZUK-SRODKA - Opole University, Opole
Andrzej KLOS - Opole University, Opole
Karel KOLAR - University of Hradec Kralove, Hradec Králové, CZ
Jan KRIZ - University of Hradec Kralove, Hradec Králové, CZ
Tadeusz MAJCHERCZYK - Opole University, Opole
Malgorzata RAJFUR - Opole University, Opole
Aleksander ZAREMBA - Czestochowa University of Technology, Czestochowa
Zbigniew ZIEMBIK - Opole University, Opole

SPONSORS

Ministry of Scientific Research and Higher Education, Warszawa
Private Travel Agency SINDBAD

Invited Lectures



Jozef Crutzen - Atmospheric chemistry and climate in the Anthropocene



Marina V. Frontasyeva - NAA for Life Sciences at Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research in Dubna



Hartmut Frank - Fresh water pearl mussels, vanishing witnesses of water quality



Jozef Lehotay - Trace analysis of some toxic compounds by HPLC



Bogdan Zygmunt - Increasingly green approaches to determine selected trace organics in complex matrices



Professor Paul Jozef Crutzen, the Nobel Prize Winner, delivering his lecture
(photo by Andrzej Nowak)



Professor Marina V. Frontasyeva as a Chairperson *(photo by Tomasz Ciesielczuk)*

Invitation for ECOPOLE'12 Conference

CHEMICAL SUBSTANCES IN ENVIRONMENT



We have the honour to invite you to take part in the 21st annual Central European Conference ECOpole'12, which will be held in 11-13 X 2012 (Thursday-Saturday) at the Conference Center „Rzemieslnik" 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.

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 **15th July 2012** and for the Extended Abstracts: **1st October 2012**. The actualized list (and the Abstracts) of the Conference contributions accepted for presentation by the Scientific Board, one can find (starting from **31st July 2012**) on the Conference website.

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

At the Reception Desk each participant will obtain abstracts of the Conference contributions as well as the Conference Programme recorded on electronic media (the Programme will be also published on the ECOpole'12 website).

Further information is available from:

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek

Chairperson of the Organising Committee

of ECOpole'12 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
20. 2011 CEC ECOpole'11 Zakopane

ACKNOWLEDGEMENT OF REVIEWERS

PODZIĘKOWANIA DLA RECENZENTÓW

The Editors would like to express their gratitude to the following Reviewers who helped in the peer-review process of the papers considered for publication in the journal *Proceedings of ECOpole*

Jerzy BARTNICKI
Michael BRATYCHAK
Witold BROSTOW
Dragan DJORDJEVIC
Agnieszka DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA
Agata FARGASOVA
Stefan FRAENZLE
Hartmut FRANK
Marina V. FRONTASYEVA
Stanisław GAJDA
Andrzej GAWDZIK
Dimitrios A. GEORGAKELLOS
Gyorgy HELTAI
Lidmila HYŠPLEROVÁ
Marek JÓŹWIAK
Władysław KAMIŃSKI
Stanisław KALEMBASA
Andrzej KŁOS
Milan KRAITR
Katarina KRALOVÁ
Jan KRÍŽ
Jozef LEHOTAY
Elena MAESTRI

Tadeusz MAJCHERCZYK
Elena MASAROVICHOVÁ
Stanisław MAZUR
Małgorzata RAJFUR
Tadeusz RODZIEWICZ
Krzysztof J. RUDZIŃSKI
Manfred SAGER
František ŠERŠEŇ
Vasil SIMEONOV
Pavlina SIMEONOVA
Petr ŠKARPA
Jerzy SKRZYPSKI
Roman SLAVÍK
Andrzej SOLECKI
Eiliv STEINNES
Anca STOICA
Elwira TOMCZAK
Magnuss VIRCAVS
Bohumil VYBÍRAL
Maria WACŁAWEK
Witold WACŁAWEK
Barbara WIŚNIEWSKA-KIELIAN
Roman ZARZYCKI

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