

Artykuły

Papers

Andrzej SKWIERAWSKI¹

STAN ZANIECZYSZCZENIA RENATURYZOWANEGO JEZIORA SAWĄG ZWIĄZKAMI AZOTU I FOSFORU

CONTAMINATION OF RENATURISED LAKE SAWAG BY NITROGEN AND PHOSPHORUS COMPOUNDS

Abstrakt: Celem pracy była ocena stanu przekształconego jeziora Sawąg, położonego na Pojezierzu Olsztyńskim. Obiekt należy do jezior, które w XIX wieku zostały osuszone z przeznaczeniem na grunty rolnicze. Wcześniej jezioro miało powierzchnię około 230 ha, co kwalifikuje je jako największe odwodnione jezioro Pojezierza Olsztyńskiego. Po osuszeniu teren zagłębienia utrzymywany był jako łąki aż do lat 90. XX w., kiedy zbiornik zaczął się stopniowo odtwarzać w wyniku pogorszenia się drożności urządzeń melioracyjnych. Obecnie jezioro Sawąg składa się z trzech oddzielnych akwenów o łącznej powierzchni 106 ha. Obiekt charakteryzuje się rolniczym użytkowaniem zlewni, co przy niewielkiej głębokości zbiornika powoduje jego znaczne zagrożenie degradacją. Badania prowadzono w ciągu 3 lat hydrologicznych 2008-2010 i objęto nimi 3 akweny, z których współcześnie składa się jezioro Sawąg: północny (62 ha), centralny (14 ha) i południowy (30 ha). Próbkę wody do badań pobierano 8-krotnie w każdym roku i oznaczano w nich: azotany(III), azotany(V), azot amonowy, azot ogólny oraz fosfor ogólny i fosforany rozpuszczone. Dodatkowo oznaczano stężenie tlenu, odczyn, przewodność elektrolityczną, chlorofil *a* i mętność. Badania wykazały, że stan jeziora Sawąg po przywróceniu zwierciadła wody był niekorzystny. Wszystkie akweny cechowały się wysoką przewodnością elektrolityczną (średnio 405 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) i ogromnym nadmiarem związków fosforu w ekosystemie ($0,33 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), a przez to tendencją do intensywnych zakwitów fitoplanktonu. Przykład jeziora Sawąg wskazuje, że renaturyzacja dawnych jezior, obok wielu korzyści (ochrona zasobów wodnych, walory krajobrazowe, wędkarstwo i inne), przynosi również poważny problem utrzymania ich stanu ekologicznego.

Słowa kluczowe: renaturyzacja jezior, zlewnia rolnicza, azot, fosfor, eutrofizacja

Wstęp

Płytkie jeziora (tzw. polimiktyczne) stanowią powszechny typ zbiorników wodnych w pojeziernej strefie północnej Polski [1]. Płytkie zbiorniki od jezior głębokich odróżnia szereg cech funkcjonalnych, a w szczególności brak stratyfikacji termicznej w okresie letnim [2, 3]. Większość różnic skutkuje tym, że płytkie jeziora generalnie charakteryzują się wysoką podatnością na degradację [3, 4]. Wynika to zarówno z niekorzystnego układu czynników wewnętrznych (mała głębokość i objętość wody, kontakt wody z osadami dennymi, resuspensja osadów pod wpływem falowania wody i działalności organizmów bentosowych), jak i ze skutków oddziaływań zewnętrznych (dopływ materii ze zlewni), napędzających proces eutrofizacji. W płytkich jeziorach nie układa się letnie uwarstwienie termiczne, charakterystyczne dla jezior głębszych, w wyniku czego cała objętość wody ulega mieszaniu. Powoduje to oddziaływanie całej powierzchni osadów jako strefy tzw. dna aktywnego, w której obrębie zachodzą procesy wymiany składników w układzie osad-woda. Płytkie jeziora są również narażone na procesy resuspensji, wzmagającej proces zasilania wewnętrznego, czyli przemieszczania się biogenów z osadów dennych do wody [5].

¹ Katedra Melioracji i Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, pl. Łódzki 2, 10-719 Olsztyn, tel. 89 523 43 14, email: andrzej.skwierawski@uwm.edu.pl

Funkcjonowanie płytkich jezior opisuje teoria alternatywnych stanów stabilnych [6-8], wg której ekosystem wodny może w sposób trwały wykształcić się w formie zdominowanej przez fitoplankton (stan stabilny mętnej wody) lub przez makrofity (stan czystej wody). W przypadku jezior bardzo żyznych klimatu umiarkowanego pożądany stan makrofitytowy z dominacją roślinności zanurzonej jest mało prawdopodobny [3, 7]. Jego uzyskanie w zdegradowanych jeziorach jest możliwe jedynie na drodze radykalnych działań ograniczających ładunek zewnętrzny, wspomaganym zastosowaniem zabiegów rekultywacyjnych (biomanipulacja, inaktywacja fosforu), mających na celu przełamanie dominacji fitoplanktonu w ekosystemie [9].

Celem pracy była ocena stanu przekształconego jeziora Sawąg, położonego na Pojezierzu Olsztyńskim. Obiekt należy do jezior, które w XIX wieku zostały osuszone z przeznaczeniem na grunty rolnicze. Częściowe odtworzenie jeziora nastąpiło stosunkowo niedawno, przeprowadzone badania mogą zatem stanowić ilustrację procesów kształtowania się stanu troficznego, zachodzących w początkowej fazie ponownego istnienia zbiornika.

Materiał i metody badań

Obiektem badań było jezioro Sawąg, położone w gm. Świątki na Pojezierzu Olsztyńskim (53°58'36'' N, 20°18'51'' E). Jezioro to, podobnie jak wiele innych, w XIX wieku zostało osuszone z przeznaczeniem na grunty rolnicze. Przed osuszeniem posiadało znacznie wyższe od obecnego położenie zwierciadła wody i powierzchnię około 230 ha, co kwalifikuje je jako największe odwodnione jezioro Pojezierza Olsztyńskiego [10]. Na archiwalnych mapach obiekt zaznaczony jest jako jezioro Sawanna (XVIII w.), a później Sawąg lub Łęgnowskie (przed osuszeniem w XIX w.). Zabiegi osuszające zostały wykonane w latach 1870-71 i doprowadziły do całkowitego zaniku jeziora. Teren zagłębienia utrzymywany był jako łąki (miejscami podmokłe) aż do lat 90. XX w., kiedy zbiornik zaczął się stopniowo odtwarzać w wyniku pogorszenia się drożności urządzeń melioracyjnych. Według uzyskanych informacji, południowa i centralna część jeziora zostały przywrócone w latach 1994-95, a część północna - około roku 2000. Oznacza to, że „nowe” jezioro Sawąg w okresie objętym badaniami stanowiło jeszcze zbiornik w początkowej fazie istnienia, co odzwierciedlał charakter samego akwenu i jego otoczenia, w szczególności słaby rozwój roślinności wodnej i szuwarowej.

Współcześnie obiekt badań ma powierzchnię 106 ha i składa się z trzech wyraźnie od siebie oddzielonych akwenów, połączonych systemem rowów otwartych: północnego (62 ha), centralnego (14 ha) oraz południowego (30 ha), położonych na wysokości 109 (akwen pn) i 109,5 m n.p.m. (część pd i centralna).

Obszar zasilania całego zagłębienia po dawnym jeziorze ma powierzchnię 755 ha i w 90% jest użytkowany rolniczo. Zlewnie cząstkowe pod względem powierzchni rozdzielone są proporcjonalnie na 3 części obecnie istniejących akwenów. W północnej części zlewni znajdują się tereny zabudowane, stanowiące 4,3% tej części obszaru zasilania jeziora. W obrębie zlewni mieści się w całości licząca 400 mieszkańców wieś Łęgno oraz należące do niej administracyjnie osiedle po byłym Państwowym Gospodarstwie Rolnym. Z okolic tych zabudowań do części północnej dopływa ciek, który obok spływów obszarowych stanowi główne źródło zanieczyszczenia jeziora. Zalesienie zlewni jest

niewielkie (4%) i sprowadza się do kępy leśnej w centralnej części obiektu (dawnej wyspy na jeziorze) oraz pasów wzdłuż linii brzegowej akwenu.

Badania prowadzono w ciągu 3 lat hydrologicznych 2008-2010 i objęto nimi 3 akwenty, z których współcześnie składa się jezioro Sawąg: północny, centralny i południowy. Próbki wody do badań pobierano 8-krotnie w równomiernych odstępach czasowych w każdym roku, pozyskując po 2 próbki z sezonu wiosennego, letniego, jesienno i zimowego. W wodzie oznaczano: azotany(III), azotany(V), azot amonowy, azot ogólny oraz fosfor ogólny i fosforany rozpuszczone. Analizy wykonano w laboratorium Katedry Melioracji i Kształtowania Środowiska UWM w Olsztynie za pomocą standardowych metod. Poza tym *in situ* przy użyciu sondy YSI6600 oznaczano temperaturę wody, koncentrację tlenu, odczyn, przewodność elektrolityczną, chlorofil *a* i mętność.

Wyniki

Przeprowadzone w latach 2008-2010 badania jeziora Sawąg wykazały jego ogólnie niekorzystny stan, zwłaszcza po kątem zasobności w fosfor, ważnej z punktu widzenia procesu eutrofizacji. Warunki środowiskowe, odzwierciedlone w wybranych parametrach jakości wody (tab. 1), wskazują, że jezioro funkcjonowało jako ekosystem o zaburzonych warunkach przy jednoczesnym stabilnym przebiegu zmian średnich wartości badanych parametrów w kolejnych latach. Jezioro cechowało się dobrymi warunkami tlenowymi, jednak z wyraźną tendencją pojawiania się znacznego przesylenia wody w różnych sezonach. Skrajnie wysokie zanotowane wartości kształtowały się na poziomie 150% w zbiorniku południowym, 172% w części centralnej i 200% w akwenu północnym. Nasylenie tlenem we wszystkich pobranych próbkach przekraczało 70%, w tym również w okresach zimowych. W badanych akwenach na skutek występowania znacznej ilości fitoplanktonu, utrzymującej się również w miesiącach chłodnych, nie zanotowano zjawiska tzw. przyduchy zimowej, charakteryzującej zbiorniki skrajnie przeżyźnione.

Tabela 1
Średnie wartości wybranych wskaźników w wodzie akwenów południowego (PD), centralnego (CENTR)
i północnego (PN) jeziora Sawąg w latach 2008-2010

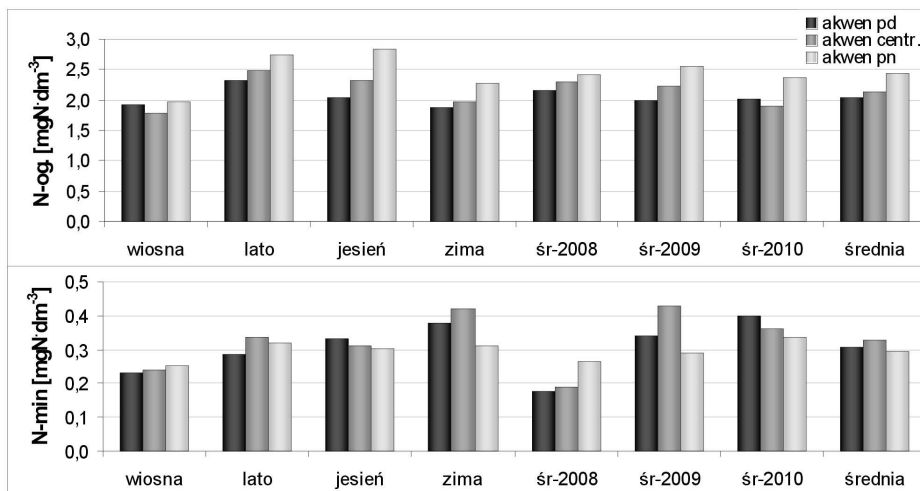
Table 1
Average values of water chosen quality parameters in the southern (PD), central (CENTR) and northern (PN) parts
of Sawag lake in the period 2008-2010

Wskaźnik	Akwen / rok								
	PD			CENTR			PN		
	2008	2009	2010	2008	2009	2010	2008	2009	2010
Tlen [%]	90,4	109,4	103,2	108,0	93,9	98,1	87,1	124,7	110,6
pH	8,21	7,88	7,98	8,28	7,85	7,84	8,22	7,90	7,95
Przewodność elek. [$\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$]	417	425	404	386	413	412	428	382	377
Chlorofil <i>a</i> [$\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$]	34,9	29,9	21,5	33,8	26,1	30,1	26,3	40,4	32,2
Mętność [NTU]	6,2	6,1	13,6	6,9	5,4	7,9	7,8	11,6	14,5

W wodzie zanotowano małą zmienność przewodności elektrolitycznej w poszczególnych latach oraz niewielkie zróżnicowanie tego wskaźnika pomiędzy poszczególnymi częściami jeziora. Stwierdzone wartości były jednak ogólnie wysokie

i odzwierciedlały rolniczy charakter zlewni oraz polimiktyczny charakter zbiornika. Zgodnie z kryteriami oceny jakości wód jeziornych [11], przewodność wody we wszystkich częściach jeziora, a także średnio w każdym sezonie osiągnęła wartości pozaklasowe ($>350 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Wartości średnie w całym okresie badań ($416 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ w zbiorniku południowym, $404 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ w części centralnej i $396 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ w akwenu północnym) były znacznie wyższe niż zanotowane w jeziorze Nowe Włóki, podobnym pod względem historii przekształceń (również osuszone w XIX w, a następnie odtworzone), w którym średnia przewodność 20 lat po jego odtworzeniu kształtowała się na poziomie $233 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [12].

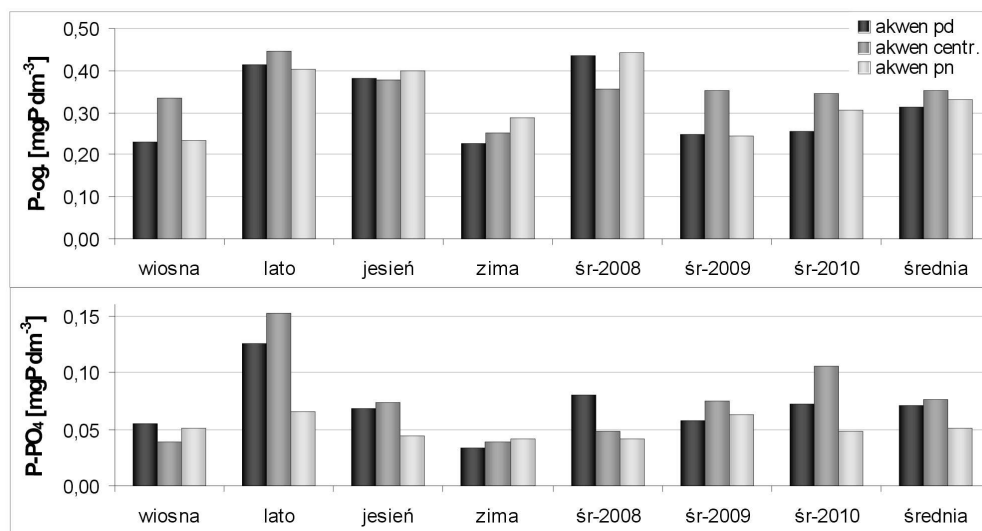
Badany zbiornik cechował się znacznym stężeniem chlorofilu *a* w wodzie, a uzyskane wartości były wyrównane w ciągu 3 lat obserwacji. Średnia koncentracja na poziomie około $30 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ świadczy o wysokiej żyzności zbiornika. Poziom tego składnika był wyrównany we wszystkich akwenach i nie odbiegał znacząco od średniej w poszczególnych sezonach. Wysoka koncentracja chlorofilu utrzymywała się w jeziorze Sawąg również w miesiącach zimowych, pod pokrywą lodową. Jezioro ogólnie można scharakteryzować jako zbiornik o bardzo wyraźnie wykształconym stanie stabilnym fitoplanktonowym z dominacją sinic jako producentów pierwotnych w ekosystemie. Spośród analizowanych wskaźników odzwierciedlała to mętność wody, utrzymująca się na wysokim poziomie - wyrównanym w latach 2008 i 2009 oraz znacznie wyższa w 2010 roku (tab. 1). W ostatnim roku badań, w sezonie letnim, przy temperaturze wody powyżej 25°C , mętność spowodowana obecnością zakwitu sinicowego osiągnęła swoje maksymalne wartości we wszystkich akwenach: 38,6 NTU w zbiorniku południowym, 19,2 NTU w części centralnej i 42,9 NTU w części północnej. W akwenu północnym w tym okresie widzialność krążka Secchiego spadła do poziomu 0,35 m.



Rys. 1. Koncentracja azotu ogólnego (N-og.) i mineralnego (N-miner) w wodzie trzech części jeziora Sawąg - wartości sezonowe, roczne oraz średnie z całego okresu obserwacji (2008-2010)

Fig. 1. Concentrations of total nitrogen (N-og.) and mineral nitrogen (N-miner) in water of lake Sawąg: seasonal, annual and average 3-years values (2008-2010)

Woda jeziora Sawąg wykazywała umiarkowanie wysoką zasobność w związki azotu. Średnie koncentracje azotu ogólnego nieznacznie przekroczyły wartość graniczną wód pozaklasowych i kształtowały się na poziomie $2,05 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w południowej, $2,13 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w centralnej i $2,44 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w północnej części zbiornika (rys. 1). Wyraźnie wyższa średnia koncentracja azotu w części północnej mogła być konsekwencją najmniej korzystnej struktury użytkowania zlewni (obecności terenów zabudowanych) oraz krótszego okresu istnienia zbiornika w porównaniu do pozostałych akwenów. Stwierdzone wysokie koncentracje w okresie letnim i jesienią były konsekwencją występowania intensywnych zakwitów sinicowych. W tym okresie (lato, jesień) niemal 90% azotu występowało w formie organicznej. Azot mineralny w zbiorniku osiągnął średni poziom $0,31 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ i przeciętnie w 2/3 tworzyła go forma amonowa. W przeciwieństwie do fosforu umiarkowany poziom (II klasa jakości wód) utrzymywał się także w okresie wegetacyjnym. Podobnie jak we wcześniej badanym jeziorze Nowe Włóki [13], najmniejsze stężenia azotu mineralnego występowały wiosną, przy czym w jeziorze Sawąg poziom azotu mineralnego był znacznie niższy we wszystkich porach roku.



Rys. 2. Koncentracja fosforu ogólnego (P-og.) i fosforanowego (P-PO₄) w wodzie trzech części jeziora Sawąg - wartości sezonowe, roczne oraz średnie z całego okresu obserwacji (2008-2010)

Fig. 2. Concentrations of total phosphorus (P-og.) and phosphate-P (P-PO₄) in water of lake Sawąg: seasonal, annual and average 3-years values (2008-2010)

Pod względem fosforu poziom graniczny dla wód pozaklasowych ($0,20 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) został w jeziorze Sawąg znacznie przekroczony. Średnia koncentracja z okresu trzech lat badań wynosiła $0,31 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w części południowej, $0,35 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w centralnej i $0,33 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w akwenu północnym (rys. 2). Przeciętnie 80% fosforu w wodzie występowało w formie organicznej, a mimo to stwierdzono utrzymywanie się wysokich zasobów fosforu fosforanowego w okresie lata i jesieni. Wskazuje to na ogromny nadmiar fosforu w obiegu i brak możliwości zaistnienia warunków limitowania produkcji

pierwotnej w wyniku niedoboru zasobów tego pierwiastka. Taki mechanizm mógłby powstrzymać zjawisko masowego rozwoju fitoplanktonu [7]. Średnia koncentracja fosforu była wyższa o niemal 50% w porównaniu do jeziora Nowe Włóki [13] i w przeciwieństwie do tego zbiornika, bardzo wysokie wartości w jeziorze Sawąg, oprócz okresu letniego, utrzymywały się również w sezonie jesiennym. W przypadku jeziora Sawąg nadmiar fosforu wydaje się głównym czynnikiem uniemożliwiającym samoistną poprawę stanu jeziora w dalszym okresie po odtworzeniu. Według danych literaturowych [14], koncentracja fosforu na poziomie nieprzekraczającym $0,10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ jest uważana za warunek niezbędny do uzyskania i utrzymania stanu czystowodnego. W wodzie jeziora Sawąg ten poziom przekroczony był ponad 2-krotnie wiosną i zimą, a w sezonie letnim i jesiennym dochodził nawet do $0,40 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ we wszystkich trzech akwenach (rys. 2).

Jezioro Sawąg po ponad 100 latach osuszania zostało w około 50% przywrócone w porównaniu do swojego pierwotnego zasięgu. W okresie prowadzonych badań części zbiornika funkcjonowały przez krótki okres od odtworzenia: akwen południowy i centralny - 12-13 lat oraz zaledwie 7 lat w przypadku części północnej. Wyniki wskazują jednoznacznie, że jezioro w tym okresie wykształciło się jako ekosystem zdominowany przez fitoplankton z niewielkim znaczeniem makrofitów jako producentów pierwotnych. Stan fitoplanktonowy w jeziorze Sawąg wydaje się stabilny w efekcie utrzymywania się wysokiego nadmiaru fosforu w ekosystemie. Świadczy o tym stan troficzny wyznaczony na podstawie tego składnika, charakteryzujący w analizowanym okresie wszystkie części jeziora jako skrajnie przeżyźnione - hipertroficzne (tab. 2).

Tabela 2

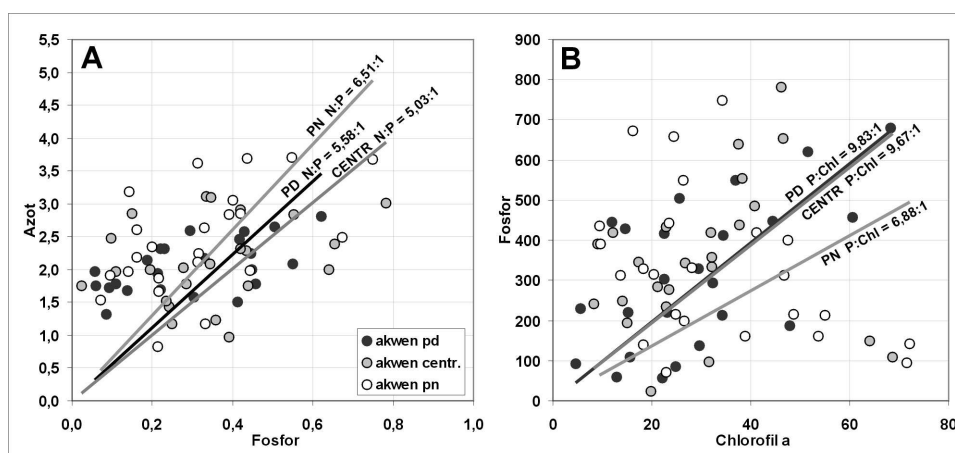
Stan troficzny trzech części jeziora Sawąg w latach 2008-2010: południowej (PD), centralnej (CENTR.) i północnej (PN), na podstawie kryteriów Nurnberga [1996]; oznaczenia stanów troficznych: E - eutrofia, P - politrofia, H - hipertrofia (>100% powyżej granicy politrofii)

Table 2

Trophic state of three basins of lake Sawąg in the period 2008-2010: south (PD), central (CENTR.) and north part (PN), according to Nurnberg [1996] criteria; trophic state symbols: E - eutrophic, P - polytrophic, H - hypertrophic (>100% above polytrophly bound)

Obiekt	Okres	N-og. (wiosna)		P-og. (wiosna)		Chl. <i>a</i> - śr.		Chl. <i>a</i> - max	
		wartość	stan	wartość	stan	wartość	stan	wartość	stan
PD	Średnia 2008-10	1,93	P	0,23	H	28,8	P	54,2	E
	2008	2,12	P	0,45	H	34,9	P	68,3	E
	2009	1,91	P	0,16	P	29,9	P	42,8	E
	2010	1,77	P	0,08	E	21,5	E	51,5	E
CENTR.	Średnia 2008-10	1,79	P	0,34	H	30,0	P	59,8	E
	2008	2,02	P	0,44	H	33,8	P	64,0	E
	2009	1,48	E	0,24	H	26,1	P	46,6	E
	2010	1,88	P	0,33	H	30,1	P	68,7	E
PN	Średnia 2008-10	1,97	P	0,23	H	33,0	P	49,3	E
	2008	2,05	P	0,38	H	26,3	P	47,7	E
	2009	1,60	P	0,14	P	40,4	P	46,7	E
	2010	2,27	P	0,18	P	32,2	P	53,6	E

O nadmiarze fosforu w ekosystemie badanego jeziora świadczy również obniżona poniżej naturalnego stanu relacja N : P oraz wysoki średni stosunek stężenia fosforu do koncentracji chlorofilu *a*. Jako wartość graniczną, umożliwiającą przemianę jeziora pomiędzy stanami stabilnymi (fitoplanktonowym i makrofitowym), przyjmuje się stosunek P : Chl. na poziomie 3 : 1 [6, 7]. W jeziorze Sawąg relacja ta była silnie przesunięta w kierunku fosforu, utrzymywała się przeciętnie na poziomie 8,64 : 1 (rys. 3). Akweny południowy i centralny pod tym względem wykazywały bardzo wysokie podobieństwo (P : Chl 9,83 i 9,67), natomiast część północna wyraźnie odbiegała pod tym względem od pozostałych (P : Chl 6,88 : 1). Taka relacja może być kolejnym dowodem nadmiaru fosforu w ekosystemie i wskazuje na trwałość wykształconego fitoplanktonowego stanu stabilnego w jeziorze.



Rys. 3. Stosunek azotu do fosforu (N : P) i fosforu do chlorofilu *a* (P : Chl) w poszczególnych częściach jeziora Sawąg

Fig. 3. Relations of nitrogen to phosphorus (N : P) and phosphorus to chlorophyll *a* (P : Chl) in lake Sawąg

Poprawa stanu płytkich jezior jest trudna do osiągnięcia, gdyż oprócz opanowania źródeł zewnętrznych musi również uwzględniać konieczność ograniczenia procesu zasilenia wewnętrznego [3]. Opracowania dotyczące takich zbiorników podkreślają konieczność eliminacji zakwitów wody (uzyskania tzw. stanu czystej wody). Stan taki wykształca się w jeziorach, w których rolę głównej grupy producentów pierwotnych stanowią makrofity, w szczególności roślinność zanurzona. W jeziorze Sawąg w okresie badań bezwzględną dominację wykazywał jednak fitoplankton z przeważającym udziałem sinic, co z punktu widzenia przełamania stanu „mętnej wody” stanowi jeden z najtrudniejszych przypadków. Obserwacje pozwoliły na stwierdzenie masowego rozwoju sinic w okresie miesięcy letnich i jesiennych, co skutkowało wzrostem mętności wody przy jednocześnie wysokim poziomie i niewielkich zmianach koncentracji chlorofilu *a*.

Zasilanie wewnętrzne i zakwity fitoplanktonu mogą w płytkich jeziorach niweczyć efekt ochrony metodą ograniczenia zanieczyszczeń ze źródeł zewnętrznych. Przemieszczanie się biogenów z zasobnych osadów do wody staje się wówczas główną

drogą dostawy biogenów dla producentów pierwotnych. Masowy rozwój fitoplanktonu dodatkowo prowadzi do nasilenia tego procesu. W wyniku asymilacji biogenów następuje ich wyczerpywanie (zwłaszcza fosforu) z wody, a powstające deficyty uruchamiają proces „wypompowywania” na drodze dyfuzji dodatkowych ilości z osadów [15].

Odtworzone jeziora stanowią specyficzny przykład ekosystemów płytkich jezior [3]. W początkowym okresie po przywróceniu takich zbiorników na obszarach rolniczych istnieje wysokie prawdopodobieństwo zaistnienia fitoplanktonowego stanu stabilnego, bardzo trudnego do przełamania, ze względu na dużą dostawę biogenów ze zlewni i tzw. efekt histerezy ekosystemu, utrwalający zaistniałą równowagę [16]. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że jezioro Sawąg znalazło się w takiej „pułapce eutrofizacji” i samoistna poprawa jego stanu w miarę postępu dalszej naturalnej ewolucji może być trudna do uzyskania.

Wnioski

1. Jezioro Sawąg, objęte obserwacjami w latach 2008-2010, znajdujące się w początkowym okresie istnienia po ponad stu latach osuszenia, charakteryzowało się niekorzystnym stanem troficznym. W wodzie stwierdzono wysokie koncentracje chlorofilu *a*, fosforu i azotu.
2. W badanym ekosystemie zaobserwowano bardzo wyraźne symptomy utrwalenia się alternatywnego stanu stabilnego fitoplanktonowego z dominacją sinic, który w płytkich jeziorach, przy wysokiej zasobności w biogeny, może utrudniać osiągnięcie pozytywnych efektów przy zastosowaniu zabiegów ochronnych, ograniczających dostawę biogenów ze zlewni.
3. Odtwarzanie dawnych, osuszonych jezior może być metodą poprawy zasobów wodnych w zlewniach rolniczych i przynosić szereg korzyści. Przykład jeziora Sawąg, największego osuszonego w XIX w. akwenu Pojezierza Olsztyńskiego, wskazuje jednak, że zbiorniki takie po przywróceniu są silnie narażone na procesy degradacji. Nadmiar fosforu w ekosystemie wydaje się głównym czynnikiem uniemożliwiającym samoistną poprawę stanu jeziora w dalszym okresie jego istnienia.

Podziękowania

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

Literatura

- [1] Lossow K. Znaczenie jezior w krajobrazie młodoglacjalnym Pojezierza Mazurskiego. *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 1996;431:47-59.
- [2] Choiński A. *Limnologia fizyczna Polski*. Poznań: Wyd Nauk UAM; 2007.
- [3] Skwierawski A. Czynniki kształtujące proces eutrofizacji wód płytkich jezior i ich podatność na degradację. W: *Ochrona zasobów i jakości wody w krajobrazie wiejskim*. Seria: Współczesne Problemy Kształtowania i Ochr Środ 2010;1:159-174.
- [4] Tan C.O., Ozesmi U. Generic shallow lake ecosystem model based on collective expert knowledge. *Hydrobiologia*. 2006;563:125-142. DOI: 10.1007/s10750-005-1397-5.
- [5] Qin B, Yang L, Chen F, Zhu G, Zhang L, Chen Y. Mechanism and control of lake eutrophication. *Chinese Sci Bull.* 2006;51(19):2401-2412. DOI: 10.1007/s11434-006-2096-y.

- [6] Dokulil MT, Teubner K. Eutrophication and restoration of shallow lakes - the concept of stable equilibria revisited. *Hydrobiologia*. 2003;506/509:29-35. DOI: 10.1023/B:HYDR.0000008629.34761.ed.
- [7] Scheffer M. *Ecology of Shallow Lakes*. London: Chapman and Hall; 2004.
- [8] Peckham SD, Chipman JW, Lillesand TM, Dodson SI. Alternate stable states and the shape of the lake trophic distribution. *Hydrobiologia*. 2006;571:401-407. DOI: 10.1007/s10750-006-0221-1.
- [9] Jeppesen E, Meerhoff M, Jacobsen BA, Hansen RS, Sondergaard M, Jensen JP, et al. Restoration of shallow lakes by nutrient control and biomanipulation - the successful strategy varies with lake size and climate. *Hydrobiologia*. 2007;581:269-285. DOI: 10.1007/s10750-006-0507-3.
- [10] Skwierawski A. The causes, extent and consequences of lake drainage in the Olsztyn Lakeland in the 19th and early 20th century. In: *Environment Alterations - Research and Protection Methods. Contemporary Problems of Management and Environ Protect*. 2011;8:33-52.
- [11] Kudelska D, Cydzik D, Soszka H. *Wytyczne monitoringu podstawowego jezior*. Warszawa: PIOŚ, Bibl Monit Środow; 1994.
- [12] Skwierawski A. Kształtowanie się jakości wody odtworzonego polimiktycznego jeziora Nowe Włóki. *Chem Inż Ekol S*. 2006;13(2):345-354.
- [13] Skwierawski A, Cymes I. Sezonowa zmienność fosforu i mineralnych form azotu w wodzie odtworzonego płytkiego jeziora w zlewni rolniczej. *Nawozy i Nawożenie*. 2004;2(19):97-107.
- [14] Moss B. Engineering and biological approaches to the restoration from eutrophication of shallow lakes in which aquatic plant communities are important components. *Hydrobiologia*. 1990;200/201:367-378. DOI: 10.1007/BF02530354.
- [15] Nixdorf B, Deneke R. Why "very shallow" lakes are more successful opposing reduced nutrients loads. *Hydrobiologia*. 1997;342/343:269-284.
- [16] Scheffer M. Alternative stable states in eutrophic shallow freshwater systems: a minimal model. *Hydrobiol Bull*. 1989;23:73-85. DOI: 10.1007/BF02286429.

CONTAMINATION OF RENATURISED LAKE SAWAG BY NITROGEN AND PHOSPHORUS COMPOUNDS

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

Abstract: The aim of study was to assess the state of the transformed lake Sawąg, located in the Olsztyn Lakeland. Sawąg belongs to the lakes, which in the nineteenth century have been dried for use as agricultural land. Previously the lake had an approximately 230 ha of area, this qualifies it as the largest lake drained in Olsztyn Lakeland. After the drying post-lake area was used as a meadow (with some wet places) until the 90^s of the XX century, when the reservoir gradually began to recreate as a result of deterioration of drainage facilities. Currently Sawąg lake consists of three separate reservoirs with a total area of 106 hectares. The object is characterized by agricultural use of the catchment basin, which at shallow reservoir makes it a significant risk of degradation. Investigations were carried out within 3 hydrological years 2008-2010 and covered all 3 basins of lake Sawąg: north (62 ha), central (14 ha) and south (30 ha). Water samples were taken 8 times each year and were determined forms of nitrogen: nitrates(III) nitrates(V), ammonia, total nitrogen, total phosphorus and dissolved phosphates. In addition, *in situ* were determined the oxygen concentration, pH, electrolytic conductivity, chlorophyll *a* and turbidity. Studies have shown unfavorable condition of the lake Sawąg after the water table re-creation. All waters were characterized by high electrolytic conductivity ($405 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) and a large excess of phosphorus compounds in the ecosystem ($0.33 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), and thus a tendency to intense phytoplankton blooms. Lake Sawąg example shows that the renaturation of former lakes, despite many benefits (protection of water resources, landscape values, fishing, and others), also brings a serious problem of maintaining their good ecological status.

Keywords: lake renaturation, rural catchment basin, nitrogen, phosphorus, eutrophication

Ewa ADAMEK¹, Wojciech BARAN¹, Ilona LIPSKA¹ i Andrzej SOBCZAK^{1,2}

OPTIMALIZACJA FOTOKATALITYCZNEGO ROZKŁADU ŚRODKÓW PROMIENIOCHRONNYCH W OBECNOŚCI TiO₂

OPTIMIZATION OF THE PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF SUNSCREENS IN THE PRESENCE OF TiO₂

Abstrakt: Celem badań było określenie wpływu pH i stężenia stosowanego fotokatalizatora (dیتlenku tytanu, TiO₂) na szybkość procesu fotokatalitycznego utleniania dwóch filtrów promieniochronnych (tzw. filtrów UV), mianowicie benzofenonu 4 (BP-4) i kwasu fenylenebenzimidazolosulfonowego (PBSA). Wymieniony proces był inicjowany za pomocą promieniowania UVA ($\lambda_{max} = 366$ nm) i był prowadzony w wodnej zawieszynie TiO₂ P25 (mieszanka anatazu i rutyli, 70:30, Degussa Evonik). Próbki były stale mieszane za pomocą mieszadeł magnetycznych przy swobodnym dostępie powietrza. W trakcie naświetlania pobierano próbki zawiesiny i oznaczano w nich stopień konwersji badanych związków metodą HPLC. Stwierdzono, że badane filtry UV nie ulegały fotolizie w środowisku kwaśnym, obojętnym ani zasadowym. Jednak w wyniku naświetlania tych związków w obecności TiO₂ P25 zachodził proces fotokatalityczny. Efektywność tego procesu była różna w zależności od pH i stężenia fotokatalizatora. Największa szybkość fotodegradacji obu badanych związków była w środowisku zasadowym (pH > 8) przy stężeniu TiO₂ P25 równym 0,50 g/dm³.

Słowa kluczowe: filtry UV, fotokataliza, TiO₂ P25, degradacja

Wstęp

Powszechnie opisywane w literaturze szkodliwe efekty promieniowania słonecznego na skórę to głównie oparzenia słoneczne, fotostarzenie, fotodermatozy, indukcja fotoimmunosupresji i fotokarcynogenezy [1]. Jednym z najpopularniejszych sposobów bezpośredniej ochrony przeciwsłonecznej jest stosowanie preparatów zawierających substancje promieniochronne, czyli absorbujących promieniowanie UV. Duża liczba tego typu związków występuje nie tylko w produktach ochrony osobistej, ale także w tkaninach i - jako stabilizatory - w tworzywach sztucznych, szczególnie narażonych na działanie promieniowania UV. Jednak w ostatnich latach zauważono, że substancje promieniochronne wykazują aktywność hormonalną *in vitro* i *in vivo* (zarówno agonistyczną, jak i antagonistyczną) w organizmach wodnych [2]. U samców ryb z gatunków ryżówka japońska (*Oryzias latipes*) i strzebla grubogłowa (*Pimephales promelas*) benzofenony i pochodne kamfory wywoływały uszkodzenie gonad, spadek płodności i feminizację [3, 4]. Obserwowano też indukcję witellogeniny (białka, które jest zwykle wyzwalane przez estrogeny), m.in. u samców strzebli grubogłowej [5] i halibuta kalifornijskiego (*Paralichthys californicus*), pod wpływem 3-benzylidenokamfory (3-BC) oraz benzofenonów [3]. Najniższe stężenie, przy którym stwierdzono pierwsze niekorzystne zmiany, a które wyznaczono dla 3-BC (3 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$), było wyższe niż te mierzone w środowisku. Jednak zdolność do szybkiej akumulacji tych związków (trwałość w środowisku i wysoka lipofilowość) oraz możliwość wystąpienia dodatkowych efektów

¹ Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 364 15 64, email: eadamek@sum.edu.pl

² Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, ul. Kościelna 13, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 634 11 92, email: asobczak@imp.sosnowiec.pl

synergicznych powodują, że mogą one gromadzić się w biocenozach wodnych. Pozostałości substancji promieniochronnych wykryto nie tylko w wodach z jezior i rzek (w stężeniach rzędu $2\div 80 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) [6], ale także w oczyszczonych ściekach (do $2700 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) [7]. Niektóre benzofenole i benzotriazole gromadzą się w osadach ściekowych i morskich [3, 8]. W tkankach ryb z jezior wykryto m.in. 4-metylobenzylidenokamforę (4-MBC), benzofenon-3 (BP-3) i metoksycynamonian oktylu (OMC) w stężeniach odpowiednio do 166, 123 oraz $64 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ tłuszczu [7, 9].

Efekty hormonalne spowodowane działaniem tych związków występowały także u ssaków. Przykładowo, 3-BC, 4-MBC, OMC, BP-2 oraz BP-3 wywoływały efekty estrogenne u samców szczurów [10, 11]. Natomiast w moczu ludzi BP-3 i jego metabolit BP-1 wykryto już po 4 godzinach po zastosowaniu na skórę produktów promieniochronnych, powszechnie dostępnych w handlu [12]. Z drugiej strony, wymagania dotyczące stosowania kosmetyków z wysokim wskaźnikiem ochrony przeciwsłonecznej (*Sun Protective Factor*, SPF) powodują, że ilości dodawanych do nich substancji promieniochronnych stale rosną, sięgając nawet 10% (m/m).

Określenie „procesy zaawansowanego utleniania” (*Advanced Oxidation Processes*, AOPs) dotyczy wszystkich tych reakcji utleniania, które polegają na generowaniu *in situ* - jako głównych utleniaczy - wysoce reaktywnych rodników hydroksylowych (HO^\bullet) [13]. W odróżnieniu do innych cząstek utleniających, HO^\bullet jest zdolny do całkowitego utlenienia nawet odpornych na rozkład zanieczyszczeń organicznych. Produktami końcowymi tych reakcji są głównie CO_2 , H_2O i jony nieorganiczne. Wśród licznych technik AOPs można wyróżnić m.in. fotokatalizę heterogenną, reakcje typu Fentona (foto- lub elektro-Fentona), ozonowanie (często w połączeniu z działaniem H_2O_2 i/lub UV).

Fotokataliza heterogenna wydaje się być jedną z najbardziej obiecujących technik, pozwalającą na mineralizację cząstek organicznych pod wpływem promieniowania UV, bez konieczności dostarczania dodatkowych, oprócz fotokatalizatora, odczynników chemicznych. Przeprowadzenie całkowitej mineralizacji zanieczyszczeń za pomocą dowolnej techniki AOPs jest - jak dotąd - niekorzystne pod względem ekonomicznym. Niemniej jednak zastosowanie metod fotokatalitycznych w połączeniu z metodami biologicznymi może obniżyć koszty tego procesu [14].

Głównym celem prezentowanych badań była optymalizacja procesu fotodegradacji produktów promieniochronnych (stosowanych w kosmetykach) w obecności TiO_2 jako fotokatalizatora. Zamierzano określić wpływ kilku parametrów, m.in. pH roztworu i stężenia TiO_2 , na szybkość degradacji fotokatalitycznej.

Metodyka badań

W doświadczeniach jako substraty stosowano dwie substancje promieniochronne, mianowicie benzofenon 4 (BP-4, BASF GmbH) i kwas fenylenebenzimidazolosulfonowy (PBSA, Sigma-Aldrich). Ich stężenie wyjściowe w roztworach wodnych wynosiło $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Stosowanym w badaniach fotokatalizatorem był TiO_2 P25 (Aeroxide[®], Degussa-Evonik GmbH) będący mieszaniną anatazu i rutyłu (70:30). Każdorazowo, do 100 cm^3 roztworu BP-4 lub PBSA dodawano odważki TiO_2 P25 i ustalano odpowiednie pH za pomocą roztworów HCl lub NaOH. Proces fotokatalityczny był inicjowany za pomocą promieniowania UVA ($\lambda_{\text{max}} = 366 \text{ nm}$) o natężeniu $13,6 \text{ W m}^{-2}$, emitowanego przez

4 lampy Philips (Actynic BC, TL-40 W/10). Próbki zawierające badane związki i TiO₂ P25 były podczas naświetlania stale mieszane za pomocą mieszadeł magnetycznych przy swobodnym dostępie powietrza. Po określonym czasie naświetlania pobierano próbki zawiesiny, które następnie odwirowywano (15 min, 4000 obr./min). W otrzymanych roztworach oznaczano stopień konwersji BP-4 i PBSA metodą HPLC (detektor Waters 486, pompa Knauer 64, kolumna Supelcosil™ LC-18, ziarno 5 μm, 25 cm×4,6 mm). Stosowano dwie fazy ruchome: KH₂PO₄ (10 mmol·dm⁻³, pH = 8,2) : CH₃CN, 80:20 (v/v) dla BP-4 oraz KH₂PO₄ (10 mmol·dm⁻³, pH = 8,2) : CH₃CN, 90:10 (v/v) dla PBSA. W celu analizy chromatogramów stosowano aplikację LP-Chrom ver.1.0. W trakcie badań wyznaczano zależność stopnia rozkładu badanych substancji od czasu naświetlania. Dla procesów fotodegradacji, przebiegających zazwyczaj zgodnie z kinetyką reakcji pierwszego rzędu, wartość stałej szybkości reakcji (*k*) wyznaczano jako współczynnik liniowy funkcji:

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

gdzie: *t* - czas naświetlania [min], *C*₀ - stężenie wyjściowe badanych substancji [mmol · dm⁻³], *C* - stężenie po czasie naświetlania *t*. Szybkość początkową omawianych procesów fotodegradacji (*r*₀) wyznaczano ze wzoru:

$$r_0 = k \cdot C_0 \quad (2)$$

Omówienie wyników i dyskusja

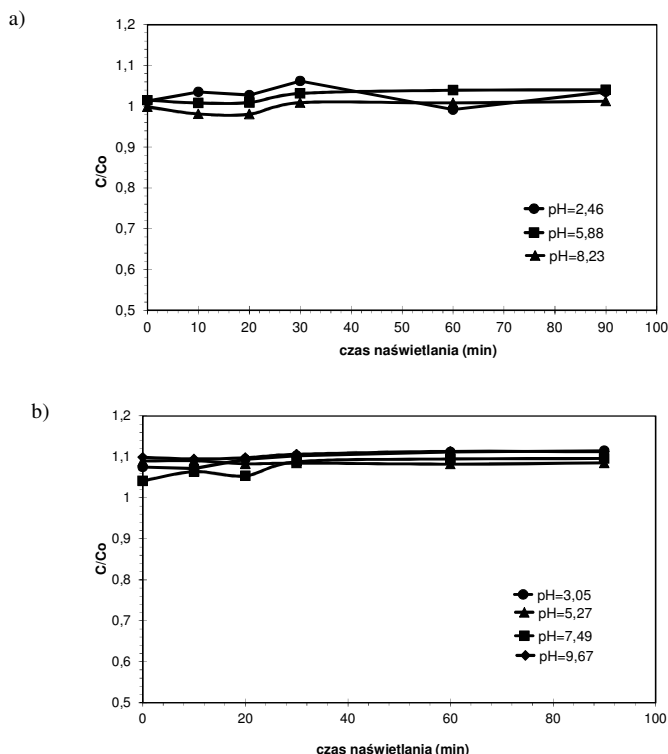
W celu optymalizacji procesu fotodegradacji wybranych produktów promieniochronnych, tzn. BP-4 i PBSA, w obecności TiO₂ P25, planowano określić wpływ pH roztworu i stężenia fotokatalizatora na szybkość omawianego procesu. W pierwszej kolejności przeprowadzono fotolizę obu związków, w roztworach wodnych o różnym pH, bez dodatku TiO₂ P25. Roztwory naświetlano promieniowaniem UVA przez 90 min. Stwierdzono, że w badanych warunkach żaden ze związków nie uległ rozkładowi (rys. 1a, b). Potwierdza to celowość ich użycia w dalszych doświadczeniach.

W doświadczeniach określono, jaki wpływ na wyniki fotodegradacji substancji promieniochronnych w obecności TiO₂ P25 (0,5 g·dm⁻³) ma pH próbki. Na rysunku 2 przedstawiono dynamikę zmian stężeń BP-4 (rys. 2a) i PBSA (rys. 2b) podczas ich fotokatalitycznego utleniania w roztworach o pH w zakresie 2,50÷9,90.

Przed rozpoczęciem naświetlania próbek stężenia BP-4 i PBSA w obecności suspensji TiO₂ P25 były bliskie ich stężeniom w roztworach wyjściowych (dla *t* = 0 min, *C*/*C*₀ ~ 1). Oznacza to, że związki te nie adsorbowały się lub adsorbowały tylko w nieznacznym stopniu na powierzchni fotokatalizatora. Uzyskane wyniki świadczą, że oba badane związki ulegały fotodegradacji w całym badanym zakresie pH, jednak najbardziej efektywny rozkład - zarówno BP-4, jak i PBSA - przebiegał w środowisku zasadowym (pH > 8). Już po 60 min naświetlania ponad 90% BP-4 i prawie 100% PBSA uległo rozkładowi. Z kolei w roztworach o odczynie kwaśnym ich stopień degradacji był wyraźnie niższy. Przykładowo, w próbkach o pH 2,54 po 60 min naświetlania około 50% BP-4 i zaledwie 15% PBSA uległo rozkładowi.

Ponieważ można było wyznaczyć liniowe zależności $\ln C/C_0 = f(t)$, potwierdza to, że proces przebiegał zgodnie z kinetyką pseudopierwszego rzędu. Na podstawie obliczonych

wartości r_0 (2) sporządzono wykresy, przedstawiające wpływ pH na szybkość początkową fotodegradacji BP-4 i PBSA w obecności TiO_2 P25 (rys. 3).



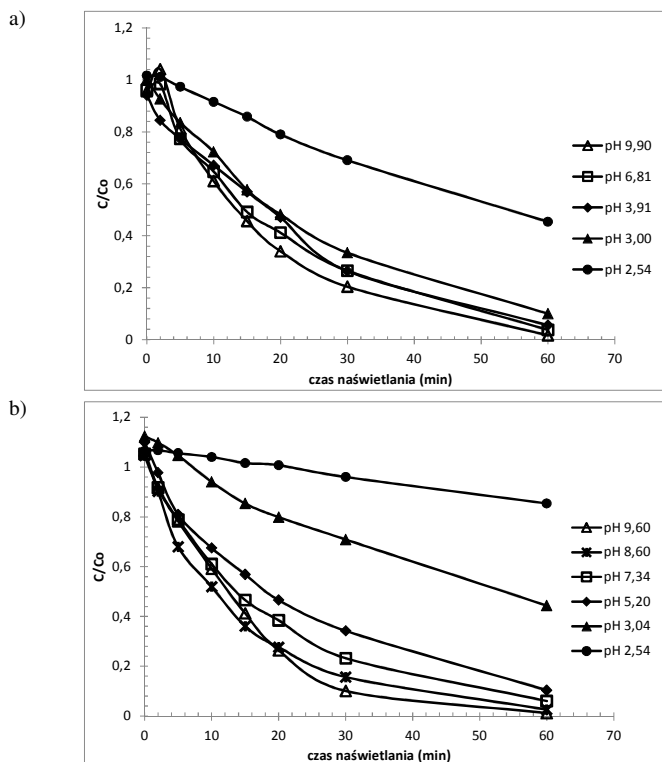
Rys. 1. Zmiany stężenia roztworów BP-4 (a) i PBSA (b) podczas ich naświetlania promieniowaniem UVA; $C_0 = 0,10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Fig. 1. Changes of concentration of BP-4 (a) and PBSA (b) solutions during their UVA irradiation; $C_0 = 0.10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$

W przypadku obu związków występuje monotoniczna (rosnąca) zależność - ze wzrostem pH wzrastała początkowa szybkość ich rozkładu. Maksymalna szybkość degradacji BP-4 i PBSA, obserwowana przy $\text{pH} \sim 9,7$, wynosiła odpowiednio $0,0068$ i $0,0077 \text{ mmol min}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}$. Dalszy wzrost pH powodował zmniejszenie efektywności tego procesu. Zarówno BP-4, jak i PBSA są organicznymi kwasami sulfonowymi. W środowisku obojętnym i zasadowym będą więc występować w formie anionów. Te, z kolei, będą raczej odpychane od „ujemnej” powierzchni fotokatalizatora (punkt ładunku zerowego dla $\text{TiO}_2\text{P25}$ wynosi $6,25$ [15]). Wysoką efektywność fotodegradacji badanych substancji w środowisku zasadowym można raczej tłumaczyć wysokim stężeniem rodników HO^\bullet , generowanych - w tym środowisku - zgodnie z równaniem:



gdzie h^+ oznacza 'dziurę' o właściwościach utleniających, powstałą w paśmie walencyjnym półprzewodnika w wyniku jego wzbudzenia, pod wpływem promieniowania UVA.



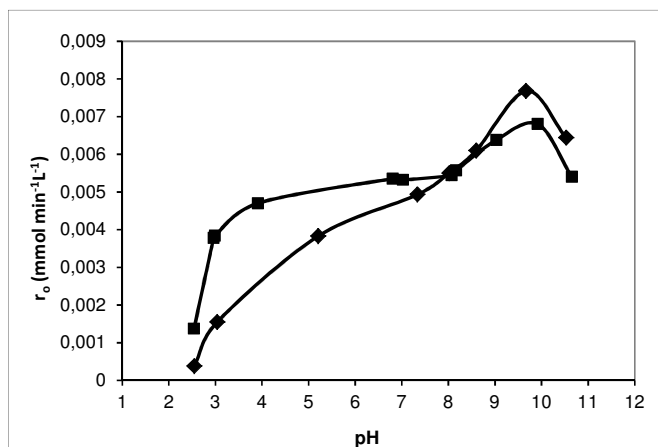
Rys. 2. Zmiany stężeń BP-4 (a) i PBSA (a) w wyniku ich naświetlania promieniowaniem UVA w obecności TiO_2 P25 ($0,50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) przy różnym pH

Fig. 2. The changes of BP-4 (a) and PBSA (a) concentration in samples after UVA irradiation with TiO_2 P25 ($0.50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) at different pH values

Kolejnym etapem doświadczeń było ustalenie optymalnego stężenia fotokatalizatora. W tym celu do 100 cm^3 roztworów BP-4 lub PBSA dodawano 10, 25, 50, 75 lub 100 mg naważki TiO_2 P25. Ponieważ dla obu związków szybkość fotodegradacji jest zbliżona i, jednocześnie, dość wysoka przy $\text{pH} \sim 8,0$ (dla BP-4 i PBSA wynosiła odpowiednio $r_0 = 0,0054$ i $0,0055 \text{ mmol min}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}$), więc doświadczenia te prowadzono przy danym pH. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzono wykresy zamieszczone na rysunku 4.

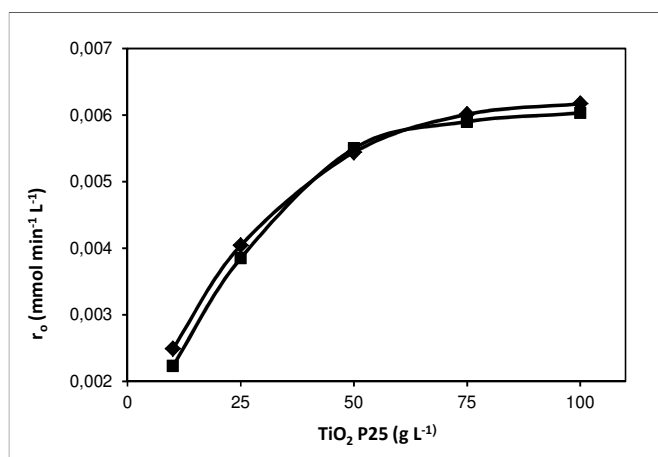
Stwierdzono, że w przypadku obu związków szybkość początkowa fotodegradacji rośnie monotonicznie aż do osiągnięcia *plateau* przy stężeniu $0,50 \text{ g TiO}_2 \text{ P25} \cdot \text{dm}^{-3}$. Dalsze zwiększenie stężenia fotokatalizatora powodowało jedynie nieznaczny wzrost wartości r_0 , rzędu kilku procent. Jedną z przyczyn tego zjawiska może być zmniejszona dostępność promieniowania UV do aktywnych miejsc na powierzchni TiO_2 P25. Ponadto,

przy wysokich stężeniach fotokatalizatora może zachodzić aglomeracja i sedimentacja jego cząstek, co również wpływa na zmniejszenie efektywności rozkładu substancji w omawianych warunkach. Dlatego jako optymalne stężenie TiO_2 P25 ustalono $0,50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Ustalone parametry można wykorzystać w dalszych badaniach nad poszukiwaniem efektywnej i taniej metody służącej do fotokatalitycznej degradacji trwałych zanieczyszczeń.



Rys. 3. Wpływ pH na początkową szybkość fotodegradacji (r_0) roztworów BP-4 (◆) i PBSA (■); $C_0 = 0,10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{TiO}_2 \text{ P25} = 0,50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$

Fig. 3. The effect of pH and on the initial photodegradation rate (r_0) of BP-4 (◆) PBSA (■) solutions; $C_0 = 0.10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{TiO}_2 \text{ P25} = 0.50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$



Rys. 4. Wpływ stężenia TiO_2 P25 na początkową szybkość fotodegradacji (r_0) roztworów BP-4 (◆) i PBSA (■), przy pH 8,0; $C_0 = 0,10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Fig. 4. The effect of TiO_2 P25 loading on the initial photodegradation rate (r_0) of BP-4 (◆) and PBSA (■) solutions, at pH 8.0; $C_0 = 0.10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Podziękowania

Niniejsza praca została sfinansowana przez Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach w ramach umowy statutowej nr KNW-1-043/P/2/0.

Literatura

- [1] Gandini S, Autier P, Boniol M. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*. 2011;107:362-366. DOI:10.1016/j.pbiomolbio.2011.09.011.
- [2] Kunz PY, Fent K. *Aquatic Toxicol*. 1006;79: 305-324. DOI: 10.1016/j.aquattox.2006.06.016.
- [3] Schlenk D, Sapozhnikova Y, Irwin MA, Xie L, Hwang W, Reddy S i in. *Environ Toxicol and Chem*. 2005;24:2820-2826. DOI:10.1897/05-116R.1.
- [4] Holbech H, Norum U, Korsgaard B, Bjerregaard P. *Pharmacol and Toxicol*. 2002;91:204-208. DOI: 10.1034/j.1600-0773.2002.t01-3-910403.x.
- [5] Kunz PY, Galicia HF, Fent K. *Toxicol Sci*. 2006;90:349-361. DOI: 10.1093/toxsci/kkf082.
- [6] Poiger T, Buser HR, Balmer M, Bergqvist PA, Müller MD. *Chemosphere*. 2004;55:951-963. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.01.012.
- [7] Balmer M, Buser HR, Müller MD, Poiger T. *Environ Sci & Technol*. 2005;39:953-962. DOI: 10.1021/es040055r.
- [8] Zhang Z, Ren N, Li Y-F, Kunisue T, Gao D, Kannan K. *Environ Sci & Technol*. 2011;45:3909-3916. DOI: 10.1021/es2004057.
- [9] Buser HR, Balmer ME, Schmid P, Kohler M. *Environ Sci and Technol*. 2006;40:1427-1431. DOI: 10.1021/es052088s.
- [10] Schlumpf M, Cotton B, Conscience M, Haller V, Steinmann B, Lichtensteiger W. *Environ Health Perspect*. 2001;109:239-244.
- [11] Schlecht C, Klammer H, Jarry H, Wuttke W. *Toxicology*. 2004;205:123-130. DOI: 10.1016/j.tox.2004.06.044.
- [12] Felix T, Hall BJ, Brodbelt JS. *Anal Chim Acta*. 1998;371:195-203. DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00293-1.
- [13] Poyatos JM, Muñoz MM, Almecija MC, Torres JC, Hontoria E, Osorio F. *Water Air and Soil Pollut*. 2010;205:187-204. DOI: 10.1007/s11270-009-0065-1.
- [14] Jia Ch, Wang Y, Zhang C, Qin Q. *Water Air and Soil Pollut*. 2012;217:375-385. DOI: 10.1007/s11270-010-0594-7.
- [15] Baran W, Adamek E, Makowski A. *Chem Eng J*. 2008;145:242-248. DOI: 10.1016/j.cej.2008.04.021.

OPTIMIZATION OF THE PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF SUNSCREENS IN THE PRESENCE OF TiO₂

Medical University of Silesia, Sosnowiec

Abstract: The aim of this study was to determine the effect of pH and photocatalyst concentration on the photocatalytic oxidation rate of the two sunscreens filters (so-called UV filters), namely, 2-hydroxy-4-methoxy benzophenone-5-sulphonic acid (benzophenone 4, BP-4) and 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid (PBSA). The above-mentioned process was initiated by UVA radiation ($\lambda_{max} = 366$ nm) and was carried out in the aqueous suspension of TiO₂ P25 (a mixture of anatase and rutile, 70:30, Evonik Degussa). The samples were continuously mixed with magnetic stirrers and had free contact with air. During irradiation, 2 cm³ aliquots of samples were taken and the degree of conversion of analyzed compounds was determined using RP-HPLC method. It was found that the investigated sunscreens did not undergo direct UV photolysis under acidic, neutral or alkaline conditions. However, the photocatalytic degradation occurred after UVA irradiation of the compounds in the presence of TiO₂ P25. The effectiveness of this process was different, depending on the pH and the photocatalyst concentration. The greatest photodegradation rate of both compounds was under alkaline conditions (pH > 8) and at a concentration equal to 0.50 g TiO₂ P25/dm³.

Keywords: UV filters, photocatalysis, TiO₂ P25, degradation

Joanna DŁUGOSZ¹ i Jarosław GAWDZIK¹

OCENA SKUTECZNOŚCI FUNKCJONOWANIA OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW W BARCZY (WOJEWÓDZTWO ŚWIĘTOKRZYSKIE)

EVALUATION OF FUNCTIONING OF SEWAGE TREATMENT PLANT NEAR BARCZA (ŚWIĘTOKRZYSKIE PROVINCE)

Abstrakt: W pracy oceniono funkcjonowanie jednej z oczyszczalni ścieków w województwie świętokrzyskim - oczyszczalni ścieków komunalnych w Barczy. Przedstawiono charakterystykę procesów jednostkowych oraz dokonano oceny efektywności systemu oczyszczania ścieków w oczyszczalni. Obiekt uzyskuje bardzo dobre wyniki w oczyszczaniu ścieków, które są zgodne z dopuszczalnymi wartościami zawartymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 oraz z pozwoleniem wodnoprawnym. Zawartości wskaźników zanieczyszczeń w oczyszczonych ściekach są zwykle trzy razy niższe od dopuszczalnych. Podobnie, analizując wartości średniodobowego niskiego przepływu rzeki oraz średniej dobowej ilości ścieków odprowadzanej do odbiornika, można stwierdzić, iż rzeka Lubrzanka jest odpowiednim odbiornikiem dla oczyszczonych ścieków.

Słowa kluczowe: ścieki, oczyszczalnia ścieków, skuteczność zmniejszania zanieczyszczeń, BCR

Wstęp

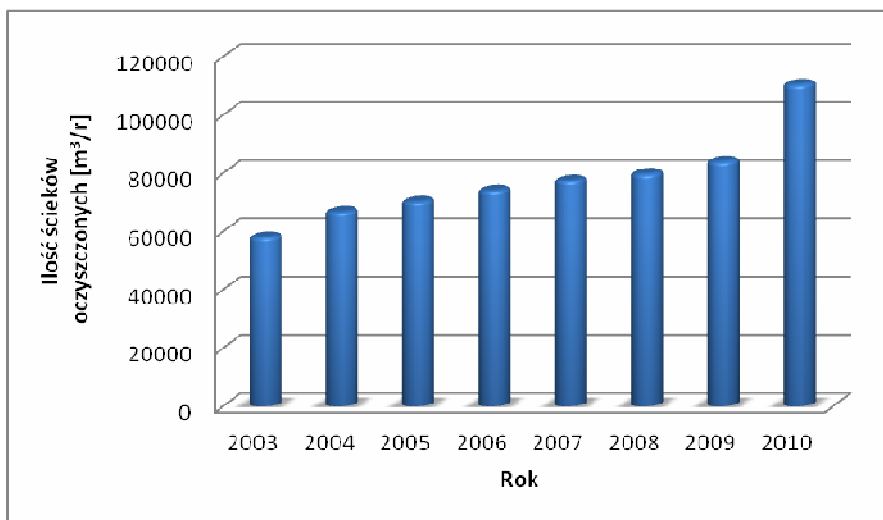
Oczyszczalnia ścieków ma za zadanie zarówno ochronę zdrowia oraz życia środowiska przyrodniczego, jak również ochronę zasobów czystej wody. Jednym z decydujących czynników wpływających na stan środowiska wodnego oraz mających wpływ na poziom życia ludności jest sprawność systemów oczyszczania ścieków, a także przeróbki osadów ściekowych. Niezawodność oczyszczalni ścieków to zdolność do unieszkodliwiania przewidywanej ilości ścieków w stopniu wymaganym przez odbiornik ścieków przy określonych warunkach istnienia i eksploatacji oczyszczalni, w ciągu założonego czasu eksploatacji oraz przy losowych zmianach charakterystyk funkcjonalnych elementów oczyszczalni [1]. Niesprawności w pracy oczyszczalni ścieków powodują zazwyczaj wprowadzenie do środowiska niedozwolonych ładunków zanieczyszczeń. Nieprawidłowa praca oczyszczalni może przyczyniać się również do powstawania zagrożenia bezpieczeństwa ludności mieszkającej w sąsiedztwie oczyszczalni, jak również ludności korzystającej w celach rekreacyjnych z odbiorników ścieków - jezior i rzek [2]. Wybudowanie oczyszczalni nie zwalnia eksploatatora z obowiązku utrzymania ścieków oczyszczonych na odpowiednim poziomie. Konieczne są na bieżąco wykonywane pobrania próbek ścieków surowych i oczyszczonych, a następnie określenie wartości wskaźników zanieczyszczeń. Na podstawie takich danych można wyznaczyć efektywność usuwania zanieczyszczeń, a także określić współczynniki niezawodności dla poszczególnych wskaźników zanieczyszczenia ścieków [3]. Kontrola pracy oczyszczalni ścieków pozwala na realizowanie aktualnej analizy, a także na potencjalne korekty zarówno parametrów technologicznych, jak i hydraulicznych w poszczególnych etapach procesu oczyszczania ścieków [4].

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Politechnika Świętokrzyska, al. 1000-lecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 342 45 71, email: jgawdzik@tu.kielce.pl

Ogólna charakterystyka oczyszczalni ścieków

Omawiana oczyszczalnia ścieków jest zlokalizowana w południowo-wschodniej części gminy Zagnańsk na gruntach wsi Gruszka. Przeznaczona jest ona do oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych pochodzących z miejscowości: Barcza, Gruszka, Jaworze, Kajetanów, Lekomin, Zabłocie [5]. Ze względu na płytki poziom wód gruntowych oraz wykluczenie negatywnego wpływu rzeki Lubrzanki na oczyszczalnię w okresach zalewowych teren oczyszczalni wyniesiono w stosunku do istniejącego o średnio 1,0 m.

Na oczyszczalnię ścieków kanałem grawitacyjnym Ø250PCV dopływają ścieki bytowo-gospodarcze z miejscowości Barcza, poza tym ścieki dowożone są również taborem asenizacyjnym z terenów nieskanalizowanych. Ścieki dowożone stanowią około 10% wszystkich oczyszczanych ścieków. Ilość ścieków oczyszczonych (rys. 1) ulega ciągłemu wzrostowi w kolejnych latach 2003-2010. Spowodowane jest to między innymi zwiększeniem obszaru, z którego są one przyjmowane.



Rys. 1. Ilość ścieków oczyszczonych w latach 2003-2010

Fig. 1. Number of treated wastewater in 2003-2010

Oczyszczalnia ścieków w Barczy została włączona do eksploatacji w 2003 roku. Z uwagi na stopień skanalizowania zlewni przewidziano dwuetapową pracę oczyszczalni. W etapie I uwzględniono pracę urządzeń ciągu technologicznego obiektu na przepustowość $Q_{dsr} = 250 \text{ m}^3/\text{d}$. Natomiast w II etapie przepustowość nominalna ma wynieść $Q_{dsr} = 520 \text{ m}^3/\text{d}$. Obecnie oczyszczalnia ścieków eksploatowana jest w ramach etapu I. Omawiana oczyszczalnia to oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna przystosowana do zintegrowanego usuwania związków węgla, azotu oraz fosforu. Korzysta ona z technologii EvU, stanowiącej połączenie metody trójfazowego osadu czynnego z wydzielonymi strefami: beztlenową, niedotlenioną, a także tlenową, oraz metody zawirowanego złoża biologicznego. Złoże biologiczne wypełniające reaktor biologiczny stanowią kształtki EvU - o powierzchni właściwej $800 \text{ m}^2/\text{m}^3$ objętości nasypowej

[5-7]. Proces biologicznego usuwania fosforu może być wspomagany procesem chemicznego strącania koagulantem PIX. Ścieki oczyszczone odprowadzane są do odbiornika, którym jest rzeka Lubrzanka. Oczyszczalnia wyposażona jest w ciąg przeróbki osadowej, na którym ustabilizowany tlenowo osad poddawany jest grawitacyjnemu zagęszczaniu i mechanicznemu odwadnianiu.

Bilans ilościowy ścieków

Ścieki dopływające do oczyszczalni mają charakter ścieków bytowych, mieszanych ze ściekami opadowymi lub roztopowymi. Obciążenie oczyszczalni wyrażone równoważną liczbą mieszkańców wynosi obecnie RLM = 2250 M. Wartość prognozowana RLM dla danych projektowych ma wynieść 3833 M.

Obecnie, czyli w I etapie eksploatacyjnym oczyszczalni ścieków, charakterystyczne przepływy ścieków wynoszą: przepływ średni $Q_{dśr} = 250 \text{ m}^3/\text{d}$, przepływ maksymalny $Q_{max} = 300 \text{ m}^3/\text{d}$, przepływ maksymalny godzinowy $Q_{maxh} = 25 \text{ m}^3/\text{h}$. Docelowo oczyszczalnia ma przyjmować ścieki w następujących ilościach: przepływ średni $Q_{dśr} = 520 \text{ m}^3/\text{d}$, przepływ maksymalny $Q_{dmax} = 615 \text{ m}^3/\text{d}$, przepływ maksymalny godzinowy $Q_{hmax} = 50 \text{ m}^3/\text{h}$.

Zmienność dopływu ścieków określa współczynnik nierównomierności. Współczynnik ten stanowi iloraz maksymalnego dobowego przepływu ścieków do średniego dobowego przepływu $N_{dmax} = Q_{dmax}/Q_{dśr}$. Dla I etapu wynosi $N_{dmax} = 1,20$, natomiast dla II etapu jest niewiele niższy i ma wartość $N_{dmax} = 1,18$. Obie uzyskane wartości są stosunkowo niskie jak dla tak małej jednostki osadniczej (około 2340 mieszkańców) - wg [8], dla jednostki osadniczej, w której jest od 2000 do 5000 mieszkańców, współczynnik nierównomierności N_{dmax} powinien wynieść 2,0.

Bilans jakościowy ścieków

Wymagany skład ścieków zależy od obciążenia oczyszczalni ścieków wyrażonego wartością RLM oraz od rodzaju odbiornika ścieków oczyszczonych [9]. W celu oceny efektywności oczyszczania ścieków minimum raz w miesiącu wykonywane są analizy stężenia BZT₅, ChZT, zawiesiny ogólnej, N_{og} oraz P_{og}. Osiągnięcie założonego poziomu oczyszczania ścieków jest uwarunkowane przede wszystkim prawidłowo zaprojektowanym procesem technologicznym i realizacją obiektu zgodnie z projektem technologicznym [2].

Badania analityczne wykonywane są zarówno dla ścieków surowych pobranych z kanalizacji przed pompownią główną, jak i dla ścieków oczyszczonych pobranych z wylotu kanału ścieków oczyszczonych. W tabeli 1 przedstawiono wyniki analiz ścieków surowych i oczyszczonych w 2010 r. oraz prognozowane wartości zanieczyszczeń ścieków surowych dla II etapu eksploatacji. Poza tym poniższe zestawienie tabelaryczne zawiera najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników według obowiązującego Rozporządzenia Ministra Środowiska [9].

Na podstawie powyższych wyników zawartości stężeń zanieczyszczeń dla 2010 roku w ściekach oczyszczonych widać, że oczyszczalnia pracuje w sposób zadowalający. Za kryterium oceny sprawności oczyszczalni przyjęto stopień obniżenia wartości poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń η . Dane kryterium - stopień redukcji dla poszczególnych zanieczyszczeń wynosi odpowiednio: $\eta_{BZT5} = 95,9\%$, $\eta_{ChZT} = 89,8\%$, $\eta_{Zaw.og.} = 96,9\%$, $\eta_{Nog} = 72,3\%$, $\eta_{Pog} = 76,2\%$. Na podstawie wyników stopnia redukcji można jednoznacznie stwierdzić, iż omawiany obiekt osiąga bardzo wysokie stopnie oczyszczania ścieków. Niestety mimo wysokiego stopnia redukcji wartość wskaźnika ChZT na odpływie jest wyższa niż ta zalecana przez Rozporządzenie Ministra Środowiska [9]. Również wartość N_{og} przekracza zalecaną dopuszczalną

najwyższą wartość - z tą różnicą, iż to kryterium w przypadku grupy oczyszczalni o RLM w zakresie 2000÷9999 dotyczy jedynie obiektów odprowadzających ścieki do jezior i ich dopływów oraz bezpośrednio do sztucznych zbiorników wodnych usytuowanych na wodach płynących.

Tabela 1

Stężenia i ładunki zanieczyszczeń ścieków surowych

Table 1

Pollutant concentrations and loads of raw sewage

Wskaźnik	Wartości na dopływie dla I etapu - 2010 r. ($Q_{dop} = 250 \text{ m}^3/\text{d}$)	Wartości na odpływie - 2010 r.	Wartości na dopływie dla II etapu ($Q_{dop} = 520 \text{ m}^3/\text{d}$)	Wartości dopuszczalne na podstawie Rozporządzenia [9]
	Stężenia [mg/dm^3]			
BZT ₅	542	22	447	25
ChZT	1257	128	1021	125
Zawiesina ogólna	747	23	606	35
Azot ogólny	101	28	82	15 ¹⁾
Fosfor ogólny	21	5	17	2 ¹⁾

- 1) Wartości wymagane wyłącznie w ściekach wprowadzanych do jezior i ich dopływów oraz bezpośrednio do sztucznych zbiorników wodnych usytuowanych na wodach płynących [9]

Dla sprawdzenia jakości analiz surowych i oczyszczonych ścieków określa się korelacje pomiędzy wskaźnikami zanieczyszczeń, tj.: ChZT i BZT₅. Dla ścieków surowych rozpatrujemy dwa przypadki: $\text{ChZT}/\text{BZT}_5 < 2$ (ścieki łatwo biodegradowalne) oraz $\text{ChZT}/\text{BZT}_5 > 2$ (ścieki trudno biodegradowalne) [10]. Dla ścieków oczyszczonych $\text{ChZT}/\text{BZT}_5 = 5 \div 6$. W przypadku omawianej oczyszczalni warunki te przedstawiają się następująco: ścieki surowe $\text{ChZT}/\text{BZT}_5 = 2,3$ - trudno biodegradowalne, ścieki oczyszczone $\text{ChZT}/\text{BZT}_5 = 5,8$.

Bilans ilościowy i jakościowy odpadów powstających w procesie oczyszczania ścieków

W wyniku procesu oczyszczania ścieków komunalnych w oczyszczalni powstają odpady, którym, zgodnie z Ustawą o odpadach [11], przypisane są odpowiednie kody:

- skratki - kod 19 08 01

W omawianym przypadku do skratek należą części stałe zatrzymywane na kracie płaskiej punktu zlewnego ścieków dowożonych, kracie koszowej w pompowni głównej i krato-sicie HUBERA umieszczonej w budynku technologicznym. Skratki gromadzone są w pojemnikach przeznaczonych do tego celu, następnie są wapnowane i wywożone na składowisko odpadów. Obecnie ilość skratek kształtuje się na poziomie 22,5 m³/r, co w przeliczeniu na dobę wynosi 61,6 dm³.

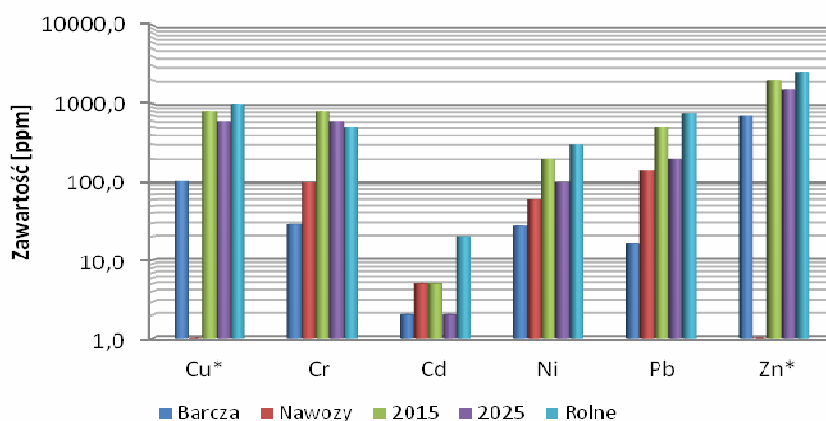
- piasek - kod 19 08 02

Piasek to zawiesina mineralna wleczona w kanałach i separowana w piaskowniku umieszczonym w budynku technologicznym. W danym etapie eksploatacji oczyszczalni ścieków w ciągu jednego roku na składowisko po uprzednim wapnowaniu kierowane jest 2,7 m³ piasku.

- osad odwodniony - kod 19 08 05

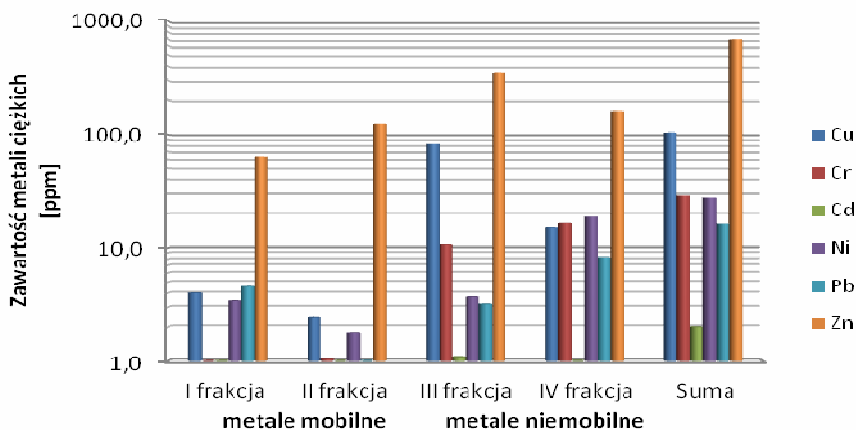
W ciągu doby powstaje 0,5 m³ osadu odwodnionego, który wywożony jest na składowisko odpadów. Ilość i parametry osadów ściekowych zależą w dużym stopniu od ładunku zanieczyszczeń w ściekach oraz stosowanej technologii oczyszczania ścieków oraz stopnia

rozkładu substancji organicznych w procesie tzw. stabilizacji. W Laboratorium Analiz Środowiskowych Politechniki Świętokrzyskiej przeprowadzono badania mobilności metali ciężkich w osadach ściekowych, pochodzących z oczyszczalni w Barczy, pobranych bezpośrednio po prasie filtracyjnej (rys. 2 i 3). Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych w aspekcie ich zastosowania przyrodniczego reguluje Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych [12]. Metale ciężkie w ilościach śladowych są niezbędne do życia roślin i zwierząt, jednak w większych ilościach są toksyczne oraz rakotwórcze, a także akumulują się w organizmach istot żywych [13, 14]. Zawartość jonów metali ciężkich w badanym osadzie nie przekroczyła wartości dopuszczalnych obowiązujących w Polsce w przypadku osadów przeznaczonych do wykorzystania przyrodniczego (rys. 2).



Rys. 2. Ilość metali ciężkich w osadach wg różnych wytycznych [12, 15, 16]

Fig. 2. Number of heavy metals in sludge by different guidelines [12, 15, 16]



Rys. 3. Zawartość metali ciężkich w poszczególnych frakcjach uzyskanych metodą analizy specjacyjnej

Fig. 3. The content of heavy metals in different fractions obtained by speciation analysis

Badania wykonane w Laboratorium Analiz Środowiskowych Politechniki Świętokrzyskiej wykazały również, iż sumaryczna zawartość jonów danego metalu w osadzie ściekowym nie jest równoznaczna z możliwością jego uwolnienia do środowiska gruntowo-wodnego, zaś istotna jest forma jego występowania (rys. 3).

Najwięcej w badanym osadzie znajdowało się cynku 697,0 mg/kg s.m.o., zaś najniższą wartość zanotowano dla kadmu 2,0 mg/kg s.m.o. Zawartość pozostałych metali ciężkich przedstawia się następująco: miedź 104,5 mg/kg s.m.o., chrom 29,0 mg/kg s.m.o., nikiel 27,8 mg/kg s.m.o., ołów 16,2 mg/kg s.m.o.

Docelowo skratki, zawartości piaskowników i osady ściekowe z oczyszczalni w Barczy będą poddawane termicznej utylizacji w projektowanej spalarni dla oczyszczalni ścieków w Sitkówece.

Podsumowanie

Oceny poprawności funkcjonowania oczyszczalni ścieków w Barczy dokonano na podstawie informacji uzyskanych od eksploatatora obiektu, na podstawie analizy literatury fachowej oraz korzystając z wyników badań wykonanych na Politechnice Świętokrzyskiej.

Technologia oczyszczalni ścieków w Barczy stanowi połączenie metody trójfazowego osadu czynnego z wydzielonymi strefami: beztlenową, niedotlenioną, a także tlenową, oraz metody zawirowanego złoża biologicznego - jest to technologia EvU. Do oczyszczalni ścieków trafiają ścieki bytowo-gospodarcze doprowadzane siecią kanalizacyjną oraz dowożone taborem asenizacyjnym. Ilość ścieków docierających na oczyszczalnię wykazuje z roku na rok tendencję wzrostową, co ma bezpośredni związek ze zwiększaniem obszaru obsługiwanego przez oceniany obiekt. Mimo zmian struktury zużycia wody oraz ciągłego wzrostu ilości oczyszczanych ścieków w czasie eksploatacji oczyszczalni nie zaobserwowano istotnych nieprawidłowości pracy poszczególnych stopni oczyszczania. Efektywność oczyszczania utrzymywana jest na zadowalającym poziomie. Odbiornikiem ścieków oczyszczonych jest rzeka Lubrzanka, której stan wód nie ulega pogorszeniu w związku z działalnością oczyszczalni.

Wszelkiego rodzaju odpady powstające w trakcie procesu oczyszczania ścieków są higienizowane oraz usuwane z terenu oczyszczalni zgodnie z Ustawą o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001 r.

Oczyszczalnia spełnia wytyczne Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. oraz pozwolenia wodnoprawnego i charakteryzuje się zadowalającym stopniem redukcji zanieczyszczeń. Brak oczyszczalni ścieków oraz kanalizacji byłby istotną barierą w rozwoju gminy, przyczyniłaby się do obniżenia jej atrakcyjności dla potencjalnych mieszkańców czy inwestorów. W związku z powstaniem oczyszczalni ścieków w dużym stopniu likwidacji uległy niekontrolowane zrzuty ścieków do wód i do gruntu. Należy stwierdzić, że pozytywne oddziaływanie oczyszczalni równoważy w całości jej niekorzystny wpływ na środowisko.

Literatura

- [1] Kwietniewski M, Roman M, Kloss-Trębaczkiwicz H. Niezawodność wodociągów i kanalizacji. Warszawa: Arkady; 1993:147-155.
- [2] Szczepocka A. Analiza poprawności funkcjonowania oczyszczalni ścieków komunalnych w Sochaczewie w aspekcie możliwości zagrożeń ekologicznych. Warszawa: Zesz Nauk SGSP; 2006;34:103-115.
- [3] Chmielowski K, Satora S, Wałęga A. Ocena niezawodności działania oczyszczalni ścieków dla gminy Tuchów. Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich. PAN Oddział w Krakowie. 2009;9:63-72.
- [4] Brzezicka S. Kontrola analityczna osadów ściekowych, Laboratorium Przegł. Ogólnopol. 2008;11:46.
- [5] <http://wod-kiel.com.pl/oczyszczalnia-ściekow-w-barczy-,125.html>.

- [6] Operat wodnoprawny na odprowadzanie ścieków oczyszczonych z oczyszczalni ścieków Barcza do rzeki Lubrzanka w km 32+950. Kielce, 2003.
- [7] <http://www.ev.u.pl/perl.html>.
- [8] Myszograj S, Panek E. Bilansowanie ilości ścieków. *GWiTS*; 2007;5: 9-12
- [9] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. *DzU*, Nr 137, poz. 984 z późn. zm.
- [10] Sadecka Z. Podstawy biologicznego oczyszczania ścieków. Wydanie pierwsze. Warszawa: Seidel-Przywecki Sp. z o.o.; 2010; 24-25
- [11] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach. *DzU*, Nr 62, poz. 628 z późn. zm.
- [12] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych. *DzU*, Nr 137, poz. 924.
- [13] Gawdzik J. Mobilność metali ciężkich w osadzie ściekowym na przykładzie wybranej oczyszczalni. *GWiTS*; 2009;5:29-31.
- [14] Gawdzik J. Specjacja metali ciężkich w osadzie ściekowym na przykładzie wybranej oczyszczalni komunalnej. *Ochr Środow.* 2010;32(4):15-19.
- [15] Council Directive of 12 June 1986, on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture, 86/278/EEC.
- [16] Working document on sludge. 2000. 3rd Draft - EC DG XI, ENV/E.3/LM.

EVALUATION OF FUNCTIONING OF SEWAGE TREATMENT PLANT NEAR BARCZA (ŚWIĘTOKRZYSKIE PROVINCE)

Faculty of Environmental Engineering, Geomatics and Power Engineering, Kielce University of Technology

Abstract: The paper presents an evaluation of functioning of one sewage treatment plant in Świętokrzyskie Province - wastewater treatment plant near Barcza. The characteristics of unit processes and assessment of the effectiveness of the sewage treatment systems was done in this work. A very good result of wastewater treatment, which complies with the limit values laid down in the Regulation of the Minister of Environment of 24 July 2006 and in the water-legal permission was achieved. Content indicators of pollution in treated wastewater are typically three times lower than the limit. Similarly, by analyzing the average daily low flow of the Lubrzanka. The river and the average daily volume of wastewater discharged into the receiver can be concluded, that Lubrzanka river is a suitable receiver for the treated wastewater.

Keywords: sewage, sewage treatment plant, efficiency of the pollutants decrease, BCR

Małgorzata RAJFUR¹, Wioletta RAMBAU¹, Dominik JERZ¹ i Andrzej KŁOS¹

BIOMONITORING JEZIORA OTMUCHOWSKIEGO (POŁUDNIOWO-ZACHODNIA POLSKA) Z WYKORZYSTANIEM SINIC

BIOMONITORING OF THE OTMUCHOWSKIE LAKE (SOUTH-WESTERN POLAND) USING *Cyanobacteria*

Abstrakt: Celem przeprowadzonych badań była ocena możliwości wykorzystania sinic w biomonitoringu wód. Do badań wykorzystano *cyanobacterie* zebrane w strefie litoralnej Jeziora Otmuchowskiego (południowo-zachodnia Polska). W biocie metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) oznaczono stężenia: Mn, Fe, Cu, Zn, Cd i Pb. Na podstawie przeprowadzonych badań dokonano wstępnej oceny zanieczyszczenia wód jeziora. Wartości stężeń metali ciężkich w sinicach porównano ze stężeniami tych metali w próbkach wody. Wyznaczone współczynniki biokoncentracji (*BCF*) wskazują na dobre właściwości akumulacyjne badanych *cyanobacterii*.

Słowa kluczowe: *cyanobacterie*, metale ciężkie, biomonitoring, współczynnik biokoncentracji *BCF*

Wstęp

Sinice, *cyanobacterie* (klasa: *cyanophyceae*) należą do najstarszych organizmów, zasiedlających wybrane ekosystemy już 3 mld lat temu. Są to fotosyntezujące prokarioty, jednokomórkowe lub tworzące różnego kształtu wielokomórkowe zespolenia - cenobia. Sinice bytują w wodach słodkich i morskich, na wilgotnej glebie, skałach, korze drzew oraz na lodowcach. Spośród około 2000 gatunków sinic tylko kilka tworzy zakwity w ekosystemach wodnych [1].

Zakwit wód występuje m.in. w ekosystemach jeziornych zasobnych w sole mineralne. Przyczyną masowego występowania sinic może być ich zdolność do wiązania azotu atmosferycznego i zużywania go do budowy własnych białek oraz do wykorzystywania rozpuszczonej materii organicznej. Zakwit wody powoduje wyczerpanie soli mineralnych w toni wodnej, a rozkład obumarłych sinic i glonów zużywa tlen i wprowadza duże ilości toksycznych produktów rozkładu, co może być przyczyną masowego śnięcia ryb i innych organizmów, oraz nadaje wodzie nieprzyjemny smak i zapach [2]. Niektóre sinice wydzielają do wody związki trujące (toksyny) dla innych organizmów żywych [3].

Ściana komórkowa sinic w porównaniu z innymi gramujemnymi bakteriami zawiera znacznie grubszą warstwę peptydoglikanu i wykazuje wyższy stopień wzajemnego powiązania między łańcuchami polisacharydowymi. Ponadto wiele sinic charakteryzuje obecność pozakomórkowej warstwy polisacharydowej (EPS) [4]. EPS sinic dzięki dużej ilości ujemnych ładunków może absorbować duże ilości metali ciężkich [5].

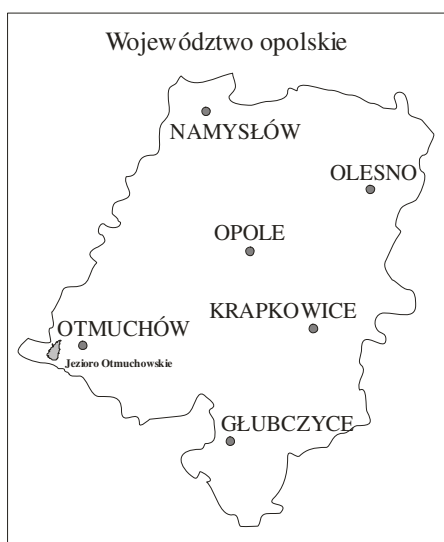
Opisane w literaturze badania prowadzone z wykorzystaniem sinic wskazują na ich praktyczne zastosowania, np. w badaniach ich właściwości sorpcyjnych [6-9], do biomonitoringu zanieczyszczenia wód powierzchniowych [10, 11], a także w fitoremediacji [12].

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

Celem badań, których wyniki zaprezentowano w tym artykule, była ocena właściwości sorpcyjnych *cyanobacterii*. W próbkach sinic oznaczono stężenia: Mn, Fe, Cu, Zn, Cd i Pb. Wyznaczono także współczynnik biokoncentracji *BCF* (*Bioconcentration factor*), określając w ten sposób zdolność *cyanobacterii* do akumulowania metali ciężkich.

Sposoby pobierania i preparowania próbek bioty i wody

Próbki sinic (próbki zintegrowane [13]) oraz wody pobrano z jeziora w Otmuchowie (południowo-zachodnia Polska) w sierpniu 2012 r. Zbiornik, z którego pobierano próbki, jest zbiornikiem zaporowym, retencyjnym i rekreacyjnym o powierzchni około 21 km², zasilanym wodami Nisy Kłodzkiej. Miejsce lokalizacji zbiornika zaznaczono na mapie (rys. 1).



Rys. 1. Miejsce lokalizacji Jeziora Otmuchowskiego

Fig. 1. Locations of the Otmuchowskie Lake

Próbki pobierano w odległości do 2,0 m od linii brzegowej jeziora w strefie litoralnej zbiornika. Badaniom poddano próbki pobrane z 15 miejsc. Próbki bioty przeznaczone do analiz oczyszczano z zanieczyszczeń mechanicznych, suszono w temperaturze 373 K i homogenizowano w młynku agatowym. Zhomogenizowane próbki o masie 0,1 g były mineralizowane w mieszaninie kwasu solnego i kwasu azotowego(V) w stosunku objętościowym 3:1, w mineralizatorze mikrofalowym MARS-X firmy CEM [25].

Z miejsc, z których pobierano próbki sinic, pobrano także próbki wody. Pobierano je z warstwy epilimnionu, tj. warstwy powierzchniowej wody, dobrze wymieszanej, natlenionej i stosunkowo ciepłej: 291 K. Próbki po przewiezieniu do laboratorium były przenoszone na układ filtracyjny w celu odseparowania zanieczyszczeń stałych. W tak przygotowanych próbkach po zakwaszeniu kwasem azotowym(V) oznaczono metale ciężkie.

Do oznaczania metali ciężkich wykorzystano absorpcyjny spektrometr atomowy (AAS) SOLAAR 969 firmy UNICAM, produkcji Thermo Electron Corporation, USA.

Zapewnienie i kontrola jakości

W tabeli 1 podano granice wykrywalności oraz granice oznaczalności metali ciężkich, charakteryzujące spektrometr SOLAR 969 [14]. Do kalibrowania aparatu wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ).

Tabela 1
Granice wykrywalności (*IDL*) oraz granice oznaczalności (*IQL*) charakteryzujące spektrometr SOLAAR 969

Table 1
The instrumental detection limits (*IDL*) and instrumental quantification limits (*IQL*) for the spectrometer SOLAAR 969

Metal	<i>IDL</i> [mg/dm ³]	<i>IQL</i> [mg/dm ³]
Mn	0,0016	0,029
Fe	0,0043	0,06
Cu	0,0045	0,041
Zn	0,0033	0,013
Cd	0,0028	0,032
Pb	0,013	0,10

W tabeli 2 przedstawiono stężenia metali ciężkich oznaczone w certyfikowanych materiałach referencyjnych BCR-414 *plankton* i BCR-482 *lichen*, wytwarzanych przez *Institute for Reference Materials and Measurements, Belgium*.

Tabela 2
Porównanie zmierzonych i certyfikowanych wartości stężeń analitów w BCR-414 *plankton* i BCR-482 *lichen*

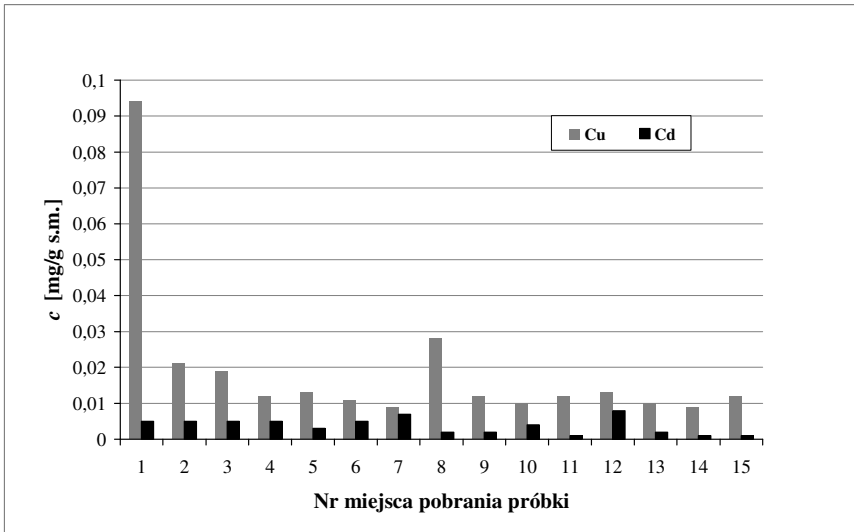
Table 2
Comparison of measured and certified concentrations in BCR-414 *plankton* and in BCR-482 *lichen*

Metal	BCR-414 <i>plankton</i>		AAS		<i>Dev.*</i> [%]
	Stężenie	±Niepewność	Średnia	±SD	
	[mg/kg s.m.]				
Mn	299	12	276	15	-7,7
Fe	1,85	0,19	1,74	0,21	-5,9
Cu	29,5	1,3	27,8	1,9	-5,8
Zn	112	3	103	4	-8,0
Cd	0,383	0,014	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	3,97	0,19	3,7	0,3	-6,8
Metal	BCR-482 <i>lichen</i>		AAS		<i>Dev.*</i> [%]
	Stężenie	±Niepewność	Średnia	±SD	
	[mg/kg s.m.]				
Mn	33,0	0,5	31,2	0,8	-5,5
Fe	804	160	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	7,03	0,19	6,54	0,18	-7,0
Zn	100,6	2,2	93,9	2,5	-6,7
Cd	0,56	0,02	0,52	0,04	-7,1
Pb	40,9	1,4	37,6	0,9	-7,6

*Względna różnica pomiędzy stężeniem zmierzonym i certyfikowanym $100\% \cdot (c_z - c_c) / c_c$, n.d. - nie oznaczano

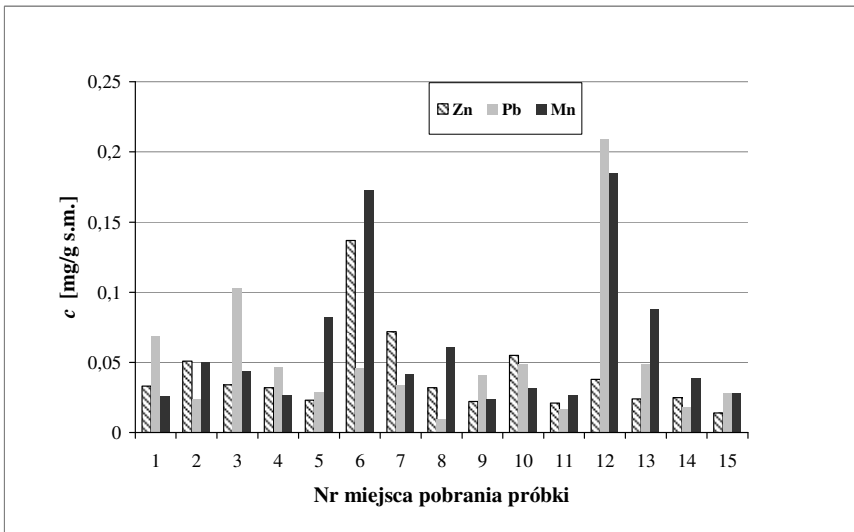
Wyniki i ich interpretacja

Na rysunkach 2-5 przedstawiono stężenia metali ciężkich zakumulowanych w *cyanobacteriach* pobranych z wód jeziora w Otmuchowie.



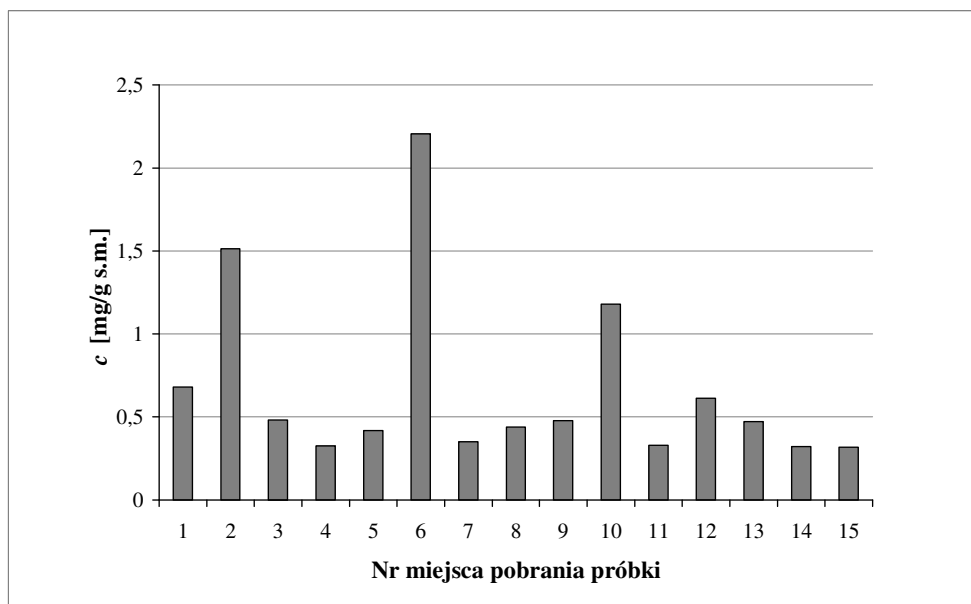
Rys. 2. Stężenie miedzi i kadmu w próbkach *cyanobacterii*

Fig. 2. The content of copper and cadmium in the *cyanobacteria* samples



Rys. 3. Stężenie cynku, ołowiu i manganu w próbkach *cyanobacterii*

Fig. 3. The content of zinc, lead and manganese in the *cyanobacteria* samples



Rys. 4. Stężenie żelaza w próbkach cyanobacterii

Fig. 4. The content of iron in the cyanobacteria samples

W tabeli 3 zestawiono średnie stężenia metali ciężkich oznaczone metodą AAS w próbkach wody, pobranych z miejsc, w których pobierano próbki sinic.

Średnie stężenie metali ciężkich w próbkach wody [mg/dm³]

Tabela 3

Mean concentrations of heavy metals [mg/dm³] in water samples

Table 3

Mn	Fe	Cu	Zn	Cd	Pb
0,067	0,071	< 0,041	0,053	< 0,032	< 0,10

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono zróżnicowane zanieczyszczenie sinic metalami ciężkimi pobranymi z wód jeziora w Otmuchowie. Próbkę cyanobacterii pobierane były wzdłuż linii brzegowej jeziora, które jest użytkowane przez wędkarzy i turystów. Nad jeziorem usytuowane są ośrodki wypoczynkowe. Porównanie uzyskanych wyników zanieczyszczenia wód jeziora metalami ciężkimi z wartościami granicznymi chemicznych wskaźników jakości według kategorii jednolitych części wód powierzchniowych [15] wskazuje, że stężenia miedzi i cynku nie przekraczają wartości granicznych. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska, wartości graniczne dla kadmu i ołowiu (oraz ich związków) wynoszą odpowiednio 0,00045÷0,0015 mg/dm³ (w zależności od twardości wody) i 0,0072 mg/dm³. Wartości te są znacznie mniejsze niż granice oznaczalności zastosowanej metody analitycznej, które wynoszą odpowiednio

0,032 i 0,10 mg/dm³. Rozporządzenie MŚ nie klasyfikuje wód powierzchniowych pod względem zawartości żelaza i manganu.

W celu oceny właściwości bioakumulacyjnych badanych *cyanobacterii* wyznaczono współczynnik biokoncentracji *BCF* [16].

$$BCF = c_{x,s}/c_{x,w}$$

gdzie: x - Mn, Fe, Cu, Zn, Cd i Pb, $c_{x,s}$ - stężenie metalu w sinicach [mg/kg s.m.], $c_{x,w}$ - stężenie metalu w wodzie [mg/dm³].

Wartości współczynnika $BCF > 1000$ dm³/kg s.m. wskazują na bardzo dobre właściwości akumulacyjne metali ciężkich w danych elementach bioty (np. w roślinach wodnych: *Hydrocotyle umbellata* [17] i *Eichhornia crassipes* [18], zooplanktonie [16] oraz w glonach [19]), a także na możliwość ich zastosowania w biomonitoringu oraz w efektywnej fitoremediacji.

W tabeli 4 zestawiono obliczone wartości współczynnika BCF , wskazujące na właściwości akumulacyjne sinic. Współczynniki BCF wyznaczono dla średnich stężeń metali ciężkich zakumulowanych w *cyanobacteriach* oraz w wodzie.

Wartości BCF [dm³/kg s.m.] obliczone dla średnich stężeń analitów zakumulowanych w *cyanobacteriach* i w wodzie

Tabela 4

The BCF values [dm³/kg d.m.] calculated from the mean concentrations of analytes accumulated in *cyanobacteria* and in water

Table 4

Mn	Fe	Cu	Zn	Cd	Pb	$BCF_{\text{śr.}}$
923	9508	> 463	771	> 117	> 515	> 2050

Wyznaczone średnie wartości współczynników biokoncentracji: $BCF_{\text{śr.}} = (\sum BCF_x) / 6$, gdzie x : Mn, Fe, Cu, Zn, Cd i Pb, wskazują na dobre właściwości sorpcyjne badanych *cyanobacterii*. Na uwagę zasługuje fakt, że sinice występują w badanym zbiorniku tylko okresowo, co z kolei wskazuje, że mogą być one dobrym próbnikiem do bieżącej oceny zanieczyszczenia wód metalami ciężkimi.

Podsumowanie i wnioski

Biomonitoring jest coraz popularniejszą metodą służącą do oceny stanu ekosystemów wodnych. Biomonitoring wykazuje różnicowaną wrażliwość i charakterystyczną reakcję na działanie czynników środowiska: są to z reguły gatunki o wąskim zakresie tolerancji lub w specyficzny sposób reagujące na działanie substancji zanieczyszczających.

W przypadku metali ciężkich dobrymi wskaźnikami stopnia zanieczyszczenia środowiska wodnego są sinice. Organizmy te mają zdolność do akumulowania znacznej ilości związków toksycznych pomimo ich małego stężenia w środowisku.

Analizując wyniki badań biomonitoringowych z wykorzystaniem *cyanobacterii*, stwierdzono zróżnicowane zanieczyszczenie metalami ciężkimi jeziora w Otmuchowie. Wykorzystane sinice charakteryzują się dobrymi właściwościami akumulacyjnymi, co umożliwia ich wykorzystanie w biomonitoringu pasywnym oraz w efektywnej fitoremediacji.

Literatura

- [1] Podbielkowski Z. Glony. Warszawa: WSiP; 1978.
- [2] Czubaj A. Encyklopedia Szkolna. Biologia. Warszawa: WSiP; 2005.
- [3] Gałczyński Ł, Ociepa A. Charakterystyka toksyn produkowanych przez sinice. Proc ECOpole. 2008;2(1):177-179.
- [4] Pereira S, Micheletti E, Zille A, Santos A, Moradas-Ferreira P, Tamagnini P. Using extracellular polymeric substances (EPS)-producing cyanobacteria for the bioremediation of heavy metals: do cations compete for the EPS functional groups and also accumulate inside the cell? Microbiology. 2011;157:451-458. DOI: 10.1099/mic.0.041038-0.
- [5] De Philippis R, Colica G, Micheletti E. Exopolysaccharide-producing cyanobacteria in heavy metal removal from water: molecular basis and practical applicability of the biosorption process. Appl Microbiol Biotechnol. 2011;92:697-708. DOI: 10.1007/s00253-011-3601-z.
- [6] Kumar D, Gaur JP. Metal biosorption by two cyanobacterial mats in relation to pH, biomass concentration, pretreatment and reuse. Bioresour Technol. 2011;102:2529-2535. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.11.061.
- [7] Wua F, Suna F, Wua S, Yanb Y, Xing B. Removal of antimony(III) from aqueous solution by freshwater cyanobacteria *Microcystis* biomass. Chem Eng J. 2012;183:172-179. DOI: 10.1016/j.cej.2011.12.050.
- [8] El-Enany AE, Issa AA. Cyanobacteria as a biosorbent of heavy metals in sewage water. Environ Toxicol Pharmacol. 2000;8:95-101. PII: S1382-6689(99)00037-X.
- [9] Shukla1 MK, Tripathi RD, Sharma N, Dwivedi S, Mishra S, Singh Ret al. Responses of cyanobacterium *Anabaena doliolum* during nickel stress. J Environ Biol. 2009;30(5):871-876.
- [10] Schreiter PPY, Gillor O, Post A, Belkin S, Schmid RD, Bachmann TT. Monitoring of phosphorus bioavailability in water by an immobilized luminescent cyanobacterial reporter strain. Biosens Bioelectron. 2001;16:811-818. PII: S0956-5663(01)00224-X.
- [11] Marcon AE, de Moraes Ferreira D, de Fátima Vitória de Moura M, Ferreira da Costa Campos T, Souza do Amaral V, Fassarella Agnez-Lima L, et al. Genotoxic analysis in aquatic environment under influence of cyanobacteria, metal and radioactivity. Chemosphere. 2010;81:773-780.
- [12] Abed RMM. Interaction between cyanobacteria and aerobic heterotrophic bacteria in the degradation of hydrocarbons. Inter Biodeteriorat Biodegradat. 2010;64:58-64. DOI: 10.1016/j.ibiod.2009.10.008.
- [13] Namieśnik J, Jamróiewicz Z. Fyzykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska. Warszawa: WNT; 1998.
- [14] Instrukcja obsługi aparatu AAS SOLAR 969 firmy UNICAM. Warszawa: Spectro-Lab; 1997.
- [15] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia 2008 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych. DzU 2008, Nr 162, poz. 1008.
- [16] Nguyen LH, Leermakers M, Elskens M, Ridder DF, Doan HT, Baeyens W. Correlations, partitioning and bioaccumulation of heavy metals between different compartments of Lake Balaton. Sci Total Environ. 2005;341:211-226.
- [17] Panyakhan S, Kruatrachue M, Pokethitiyook P, Soonthornsarathoon V, Upatham S. Toxicity and accumulation of cadmium and zinc in *Hydrocotyle umbellata*. Sci Asia. 2006;32:323-328.
- [18] Zhu YL, Zayed AM, Qian JH, De Souza M, Terry N. Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants: II. *Water hyacinth*. J Environ Qual. 1999;28(1):339-344.
- [19] Jara-Marini ME, Soto-Jiménez MF, Páez-Osuna F. Trace metals accumulation patterns in a mangrove lagoon ecosystem, Mazatlan Harbor, southeast Gulf of California. J Environ Sci Health Part A. 2008;43(9):995-1005.

BIOMONITORING OF THE OTMUCHOWSKIE LAKE (SOUTH-WESTERN POLAND) USING *Cyanobacteria*

Independent Chair of Biotechnology and Molecular Biology, Opole University

Abstract: The objective of our studies was to evaluate the applicability of selected *cyanobacteria* in water biomonitoring. The *cyanobacteria* collected in the littoral zone of the Otmuchowskie Lake (south-western Poland) were used in the studies. The concentrations of Mn, Fe, Cu, Zn, Cd and Pb were determined in the biota by means of the Atomic Absorption Spectrometry (AAS). Pollution of the lake water was preliminary assessed. Concentrations of the heavy metals in *cyanobacteria* were compared with these in water samples. The value of bioconcentration factor (*BCF*) shows good accumulation of metals in *cyanobacteria*.

Keywords: *cyanobacteria*, heavy metals, biomonitoring, bioconcentration factor *BCF*

Agnieszka STEC¹ i Daniel SŁYŚ¹

WPLYW ROZWOJU TERENÓW MIEJSKICH NA FUNKCJONOWANIE SYSTEMU KANALIZACYJNEGO MIASTA PRZEMYŚLA

INFLUENCE OF THE URBAN AREA DEVELOPMENT ON FUNCTIONING OF THE SEWERAGE SYSTEM IN THE CITY OF PRZEMYŚL

Abstrakt: Przedstawiono wyniki analizy funkcjonowania systemu kanalizacyjnego miasta Przemyśla. Wykonano ją w celu zbadania wpływu rozwoju terenów miejskich na przepływy ścieków istniejącą siecią kanalizacyjną. Na podstawie projektu tej sieci i planu zagospodarowania przestrzennego w programie SWMM został zbudowany model hydrodynamiczny rozpatrywanej zlewni dzielnicy Zasanie. W symulacjach zostały wykorzystane rzeczywiste dane opadowe pochodzące z deszczomierzy zlokalizowanych w tej dzielnicy.

Słowa kluczowe: systemy kanalizacyjne, rozwój miast, model hydrodynamiczny, SWMM

Wstęp

Europa jest jednym z najbardziej zurbanizowanych kontynentów na świecie. Obecnie ponad dwie trzecie ludności Europy mieszka na obszarach miejskich i odsetek ten stale wzrasta [1]. Według United Nations Population Division, do 2030 roku przybędzie na świecie prawie 1 750 000 000 mieszkańców miast [2], a nowe tereny przeznaczone pod ich rozbudowę mogłyby pokryć swym obszarem stan Kalifornia [3]. Rozwój miast ukierunkowany jest przede wszystkim na zwiększanie zasięgu terytorialnego poprzez przyłączanie nowych obszarów z sąsiednich gmin lub jest wynikiem zagęszczenia zabudowy terenów już zurbanizowanych.

Temu rozwojowi towarzyszy rozbudowa infrastruktury technicznej i związany z tym wzrost powierzchni szczelnych. Wody deszczowe z terenów, z których uprzednio wsiąkały do gruntu, odprowadzane są zazwyczaj kanałami do odbiorników. Większość polskich miast posiada systemy kanalizacyjne, z których wody opadowe kierowane są do rzek, potoków, kanałów melioracyjnych, a nawet do jezior.

Zwiększenie ilości spływów deszczowych, spowodowane uszczelnieniem powierzchni lub przyłączaniem nowych obszarów do systemów kanalizacyjnych już istniejących, wpływa niekorzystnie na funkcjonowanie sieci odwodnieniowej i oczyszczalni ścieków oraz na odbiornik. W czasie intensywnych opadów, w wyniku dopływu do sieci kanalizacyjnej nadmiernej ilości ścieków deszczowych, mogą występować przeciążenia hydrauliczne, których skutkiem są często podtopienia ulic, terenów i budynków oraz utrudnienia w komunikacji miejskiej. Te niekorzystne zjawiska zostały opisane w licznych publikacjach [4-10].

W pracy dokonano analizy funkcjonowania systemu kanalizacyjnego miasta Przemyśla, w której założono wzrost ilości ścieków deszczowych odprowadzanych do

¹ Katedra Infrastruktury i Ekorozwoju, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Rzeszowska, al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów, tel. 17 865 17 84, email: stec_aga@prz.edu.pl, daniels@prz.edu.pl

istniejącej sieci kanalizacji ogólnospławnej, będący wynikiem przyłączenie do miasta nowych obszarów. Tereny te zostały ustalone zgodnie z obowiązującym „*Studium Uwarunkowań i Kierunków Zagospodarowania Przestrzennego Miasta Przemysła*” [11].

Na podstawie danych uzyskanych od eksploatatora systemu kanalizacyjnego stworzono model hydrodynamiczny zlewni dzielnicy Zasanie. Model ten został zbudowany w programie *Storm Water Management Model* [12] na podstawie projektu istniejącej sieci kanalizacyjnej miasta i planów zagospodarowania przestrzennego. Do symulacji wykorzystano rzeczywiste dane opadowe, zarejestrowane na deszczomierzach w Przemysłu.

Celem przeprowadzonej analizy było określenie wpływu rozwoju terenów miejskich na przepływy ścieków systemem kanalizacyjnym. Uzyskane wyniki takiej analizy powinny być brane pod uwagę przez władze miast przy planowanym dołączaniu kolejnych terenów, gdyż istniejące systemy kanalizacyjne często nie są w stanie przyjąć i odprowadzić nadmiernych ilości wód deszczowych. Rozwiązaniem tego problemu może być jednak zastosowanie na sieciach retencji zbiornikowej [13, 14] lub uwzględnienie już na etapie tworzenia miejscowych planów zagospodarowania przestrzennego urządzeń i obiektów stosowanych w zrównoważonym zarządzaniu wodami opadowymi.

Opis modelu symulacyjnego

Analiza została przeprowadzona na modelu rzeczywistej zlewni dzielnicy Zasanie miasta Przemysła, położonego nad rzeką San w południowo-wschodniej Polsce. Na analizowanym obszarze, który obejmuje łącznie prawie 633 ha, przeważa zabudowa jedno- i wielorodzinną oraz usługową.

Model hydrodynamiczny wykonano w programie SWMM (*Storm Water Management Model*), który został opracowany przez amerykańską Agencję Ochrony Środowiska - USEPA [12]. Narzędzie to pozwala na analizowanie zmian parametrów charakteryzujących zlewnię, takich jak: opad, odpływ i straty hydrologiczne, oraz na szczegółową analizę zmienności przepływu i położenia zwierciadła ścieków w czasie i na długości przewodu z wykorzystaniem równań de Saint-Venanta. Umożliwia również badanie spiętrzeń i przepływów wstecznych w kanałach, dzięki czemu otrzymuje się kompletny opis zjawisk, które występują w czasie przepływu ścieków deszczowych systemem kanalizacyjnym.

Na podstawie projektu systemu kanalizacyjnego tej dzielnicy, charakteru zabudowy oraz ukształtowania terenu rozpatrywana zlewnia została podzielona na 40 podzlewni o odpowiednim współczynniku spływu, którego wartość waha się od 0,1 do 0,6.

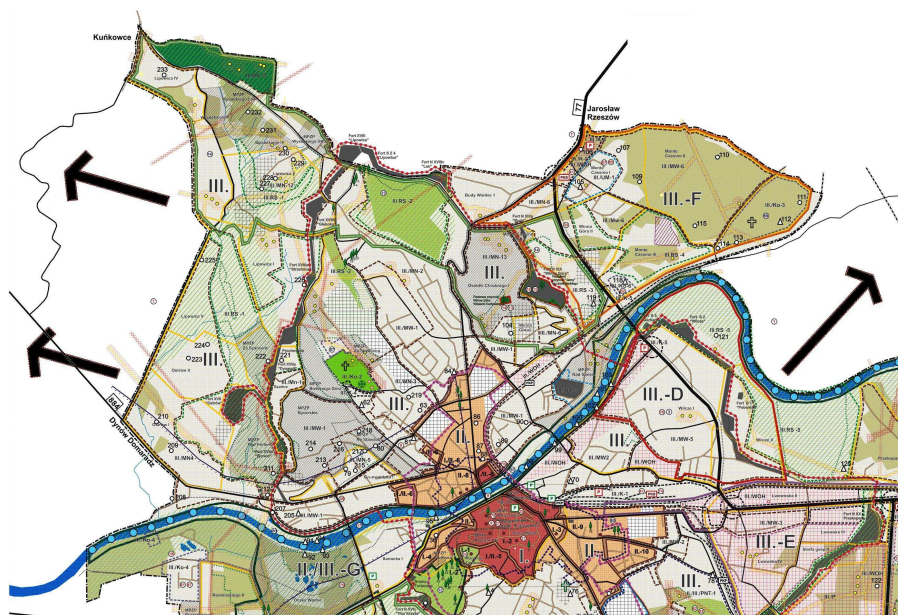
Przemysł posiada głównie system kanalizacji ogólnospławnej. Z dzielnicy Zasanie, która stanowi lewobrzeżną zlewnię rzeki San, ścieki za pomocą pompowni o wydajności 900 dm³/s transportowane są ciśnieniowo na drugą stronę, a następnie po połączeniu z prawobrzeżnym kolektorem odprowadzane są do oczyszczalni ścieków. Przed przepompownią zlokalizowany jest przelew burzowy, z którego ścieki zrzucane są do rzeki San.

Model hydrodynamiczny sieci kanalizacyjnej dzielnicy Zasanie zbudowany jest z 81 głównych odcinków o przekroju kołowym i jajowym. W obliczeniach przyjęto współczynnik szorstkości Manninga dla tych kanałów w granicach 0,013÷0,018.

Symulacje zostały przeprowadzone z wykorzystaniem rzeczywistych danych opadowych z lat 2007-2008, które uzyskano z 3 deszczomierzy zlokalizowanych w dzielnicy Zasanie.

Opis analizowanego wariantu rozbudowy miasta Przemysła

Zgodnie ze Studium Uwarunkowań i Kierunków Zagospodarowania Przestrzennego Miasta Przemysła [11], założono, iż jego lewobrzeżna część zostanie rozbudowana w wyniku przyłączenia nowych terenów. Kierunki rozwoju zostały zaznaczone strzałkami na rysunku 1.



Rys. 1. Kierunki rozwoju lewobrzeżnej dzielnicy Zasanie zgodnie ze Studium Uwarunkowań i Kierunków Zagospodarowania Przestrzennego miasta Przemysła [11]

Fig. 1. Directions of the development of the left bank quarter - Zasanie in compliance with development plan of the city of Przemysł [11]

Obecnie obszary, które zostaną przyłączone do miasta, są to tereny pokryte roślinnością i nawierzchniami nieutwardzonymi, z których wody opadowe w zdecydowanej ilości wsiąkają do gruntu, a tylko niewielka ich część tworzy spływ powierzchniowy. W przypadku poszerzenia granic miasta o te tereny założono, iż powstaną na nich nowe osiedla mieszkaniowe wraz z ulicami, parkingami, chodnikami i ścieżkami rowerowymi oraz wielkopowierzchniowe obiekty handlowe. W wyniku procesu urbanizacji nastąpi wzrost stopnia uszczelnienia zlewni, powodujący intensyfikację odpływu wód opadowych do istniejącego systemu kanalizacyjnego.

Model hydrodynamiczny został rozbudowany o 4 podzlewnie: SR1, SR2, SR3 i SR4, o powierzchni 15 ha każda, których lokalizację przedstawiono na rysunku 2. Współczynnik

splywu wyznaczono na poziomie średniej wartości współczynnika charakteryzującego istniejące zlewnie i wynosi on 0,4.

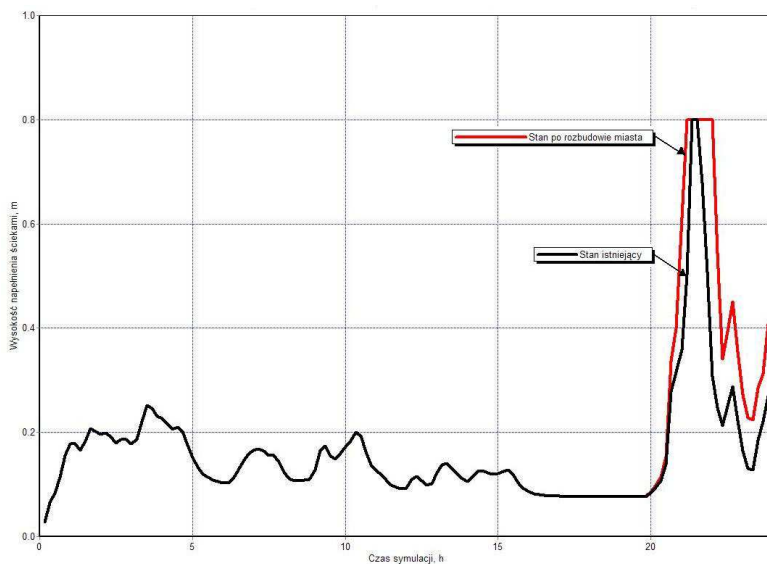


Rys. 2. Schemat analizowanej zlewni dzielnicy Zasanie miasta Przemysła po planowanym przyłączeniu nowych terenów

Fig. 2. Scheme of the analyzed Zasanie quarter in Przemysł after planned joining of the new areas to the city

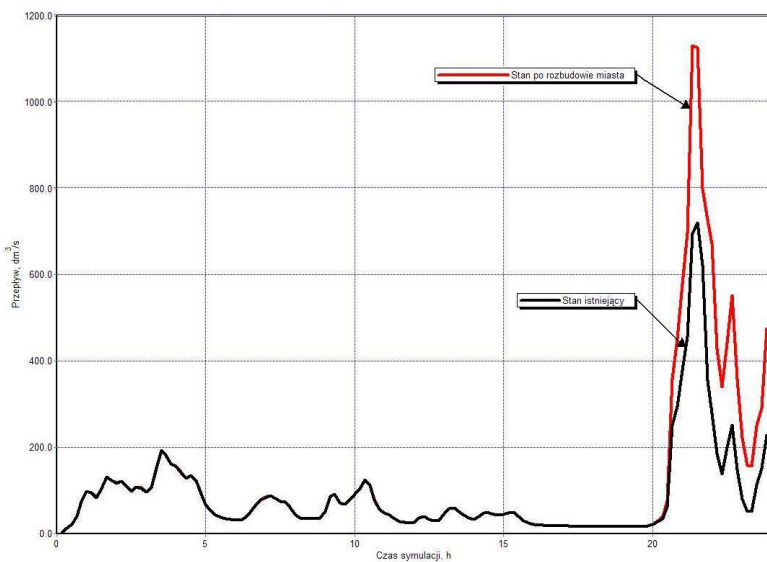
Analiza wyników symulacji

Symulację funkcjonowania systemu kanalizacyjnego przeprowadzono dla wybranych opadów dla stanu istniejącego oraz dla założonego wariantu rozwoju dzielnicy Zasanie. Przyłączenie nowych terenów do miasta spowodowało wzrost ilości ścieków odprowadzanych do istniejącej sieci kanalizacyjnej, co wpłynęło m.in. na wydłużenie czasu ciśnieniowych przepływów kanałami. Przebadano cały system kanalizacyjny dla opadów o największym natężeniu, co pozwoliło wybrać odcinki sieci najbardziej narażone na wystąpienie ciśnieniowych przepływów i mogące powodować straty materialne w wyniku wylewu ścieków na tereny zabudowane. Wyniki symulacji obrazujące taką sytuację przedstawiono na rysunku 3. Przewód o średnicy 0,8 m, do którego spływają ścieki z dwóch nowo przyłączonych podzlewni w stanie istniejącym chwilowo, działał już pod ciśnieniem. Dodatkowe obciążenie go ściekami z analizowanych terenów spowodowało znaczne wydłużenie czasu, w którym ścieki płyną pod ciśnieniem. Natomiast na rysunku 4 pokazano przepływy ścieków tym kanałem dla stanu istniejącego i stanu po rozbudowie miasta.



Rys. 3. Wysokość napęnienia ściekami w kanale, do którego spływają ścieki deszczowe z nowo przyłączonych podzlewni SR2 i SR3 dla opadu z dnia 9 maja 2007 r.

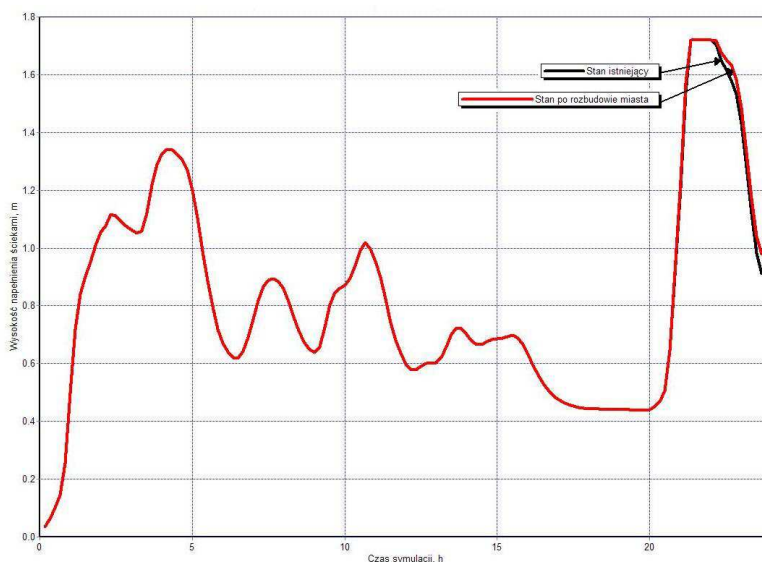
Fig. 3. Level of sewage in canal in newly joined subcatchment SR2 and SR3 estimated for the precipitation from 09/05/2007



Rys. 4. Przepływ ścieków w kanale, do którego spływają ścieki deszczowe z nowo przyłączonej podzlewni SR2 i SR3 dla opadu z dnia 9 maja 2007 r.

Fig. 4. Flow of the sewage in canal in newly joined subcatchment SR2 and SR3 estimated for the precipitation from 09/05/2007

Przeanalizowano również wpływ zwiększenia ilości ścieków na kolektor główny zlokalizowany przed przelewem burzowym. Wykonane badania wykazują nieznaczne różnice w przepływach i napełnieniu ściekami w tym kanale. W stanie istniejącym dla analizowanych deszczy przewód ten także działał pod ciśnieniem i dopływ dodatkowych objętości ścieków prawie w ogóle nie miał wpływu na jego funkcjonowanie. Wynikać to może z tego, iż sieć powyżej tego kolektora posiada pewną rezerwę retencyjną, która opóźniła w czasie dopływ ścieków do przeciążonego hydraulicznie kanału. Wyniki tych symulacji przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Wysokość napełnienia ściekami w kanale głównym zlokalizowanym przed przelewem burzowym dla opadu z dnia 9 maja 2007 r.

Fig. 5. Level of sewage in main canal, situated before storm overflow, estimated for the precipitation from 09/05/2007

Podsumowanie i wnioski

Zagospodarowanie wód opadowych, zwłaszcza na terenach zurbanizowanych, staje się coraz większym problemem, gdyż rozwój miast i związany z tym wzrost powierzchni szczelnych wpływa na zwiększenie ilości wód deszczowych odprowadzanych do sieci kanalizacyjnych. W przypadku gdy system nie posiada rezerwy retencyjnej, mogą wystąpić niekorzystne zjawiska przeciążenia hydraulicznego kanałów oraz przepływów wstecznych.

Analiza funkcjonowania systemów kanalizacyjnych wykonana na podstawie ich modeli hydrodynamicznych jest niezwykle przydatna przy dołączaniu nowych zlewni do istniejącej sieci. Umożliwia nie tylko zlokalizowanie kanałów, w których dochodzi do dławienia przepływu, ale także pozwala na wybór najkorzystniejszego wariantu modernizacyjnego, uwzględniającego zastosowanie m.in. urządzeń i obiektów retencyjnych oraz infiltracyjno-retencyjnych.

W publikacji przeprowadzono badania symulacyjne pozwalające na określenie wpływu rozbudowy miasta Przemysła na działanie sieci kanalizacyjnej. Uzyskane wyniki pokazały, iż w przypadku przyłączenia nowych zlewni o parametrach, które założono do obliczeń, nie będzie mieć to zbyt dużego znaczenia na przepływy ścieków kanałami. W sytuacji obecnej niektóre odcinki sieci działają już pod ciśnieniem i dopływ dodatkowych objętości ścieków wydłużył jedynie czas, w którym występuje dławienie przepływu w tych kanałach.

Aby ograniczyć niekorzystne zjawiska ciśnieniowych przepływów, należałoby się zastanowić nad możliwością zastosowania zarówno w zlewni istniejącej, jak i nowo projektowanej urzędzeń i obiektów ekologicznej gospodarki wodami opadowymi, pozwalających na redukcję wpływu wód deszczowych.

Literatura

- [1] Cities of tomorrow. Challenges, visions, ways forward. European Commission, Regional Policy; 2011. DOI:10.2776/41803.
- [2] World Urbanization Prospects: The 2005 Revision. New York: United Nations Population Division; 2005.
- [3] McDonald RI. Global urbanization: Can ecologists identify a sustainable way forward? *Front Ecol Environ*. 2008;6(2):99-104.
- [4] Booth DB, Hartley D, Jackson R. Forest cover, impervious-surface area, and the mitigation of stormwater impacts. *J Amer Water Resour Assoc*. 2002;38(3):835-845.
- [5] Burton GA, Pitt RE. *Stormwater Effects Handbook: A Toolbox for Watershed Managers Scientists, and Engineers*. Florida: CRC Press; 2002. <http://www.epa.gov/ednrmrl/publish/book/handbook/index.htm>.
- [6] Konrad CP, Booth DB. Hydrologic Trends Associated with Urban Development for Selected Streams in the Puget Sound Basin, Western Washington. U. S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 02-4040. U.S. Geological Survey, U.S. Tacoma, Washington: Department of the Interior; 2002. <http://water.usgs.gov/pubs/wri/wri024040/pdf/WRIR02-4040.pdf>
- [7] May CW, Horner RR, Karr JR, Mar BW, Welch EB. Effects of Urbanization on Small Streams in the Puget Sound Ecoregion. In: *The Practice of Watershed Protection*. Schueler TR, Holland HK, editors. Maryland: Center for Watershed Protection; 2000:87-98.
- [8] Pitt R. Receiving Water and Other Impacts. In: *Innovative Urban Wet-Weather Flow Management Systems*. Heaney JP, Pitt R, Field R, editors. Publication No. EPA/600/R-99/029. Cincinnati, Ohio: National Risk Management Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency; 2000. <http://www.epa.gov/ednrmrl/publish/book/epa-600-r-99-029/>
- [9] Schueler TR. Impacts of Impervious Cover on Aquatic Systems. *Watershed Protection Research Monograph No. 1*. Center for Watershed Protection. Maryland: Ellicott City; 2003;142 pp.
- [10] Gómez M, Macchione F, Russo B. Inlet systems and risk criteria associated to street runoff. Application to urban drainage catchments. 27 Corso di Aggiornamento in "Tecniche per la difesa dall'inquinamento". Guardia Piemontese Terme (CS) 21-24 giugno 2006.
- [11] Studium Uwarunkowań i Kierunków Zagospodarowania Przestrzennego Miasta Przemysła. http://www.przemysl.pl/65/gospodarka_przestrzenna/studium_uwarunkowan_i_kier_zagospodar/
- [12] US Environmental Protection Agency, SWMM v.5.018. <http://www.epa.gov/ednrmrl/models/swmm/>
- [13] Słyś D, Dziopak J. Development of mathematical model for sewage pumping-station In the modernized combined sewage system for the Town of Przemysł. *Polish J Environ Stud*. 2011;3:743-753.
- [14] Słyś D, Dziopak J, Hypiak J. Hydrodynamic simulation of sewage inflow control to the Przemysł town's left-bank pumping station. In: *Underground infrastructure of urban areas 2*. Madryas C, Nienartowicz B, Szot A, editors. London: Taylor & Francis Group; 2012:233-242.

INFLUENCE OF THE URBAN AREA DEVELOPMENT ON FUNCTIONING OF THE SEWERAGE SYSTEM IN THE CITY OF PRZEMYŚL

Faculty of Civil and Environmental Engineering, Department of Infrastructure and Sustainable Development
Rzeszow University of Technology

Abstract: The paper presents the results of the analysis of the sewage system functioning in the city of Przemyśl. It was assumed that, as a result of joining to the city new areas, the volume of stormwater discharged to existing combined sewer system would increase continuously. The information about the areas that are planned to be joined was drawn from current development plan of the city of Przemyśl. On the basis of data received from the sewage system exploiter hydrodynamic model of the drainage basin of Zasanie quarter was created. The model is based on the existing sewerage network design and development plan of the city. Simulations with the use of real-life precipitation data collected by the pluviometer in Przemyśl were carried out with the use of *Storm Water Management Model* program. The aim of the carried out analysis is determination of influence that development of the urban area has on sewage flows in the sewerage systems. Obtained result should be taken under consideration by the local governments whenever joining of the new areas to the city is being planned, since existing sewerage systems are frequently unable to take in and discharge excessive volume of stormwater. The solution to this problem can be, however, the use of retention reservoirs within the networks or taking into account, while preparing local development plans, devices and objects designed for sustainable rainwater management.

Keywords: sewerage systems, development of the cities, hydrodynamic model, SWMM

Barbara TOMASZEWSKA¹ i Tomasz OLSZOWSKI¹

IŁOŚCIOWA I JAKOŚCIOWA OCENA DEPOZYCJI PYŁU NA OBSZARZE WSI

QUANTITATIVE AND QUALITATIVE ASSESSMENT OF THE DUST DEPOSITION ON THE RURAL AREA

Abstrakt: W procesach detekcji zanieczyszczeń powietrza istotną rolę odgrywa określenie skali opadu i składu chemicznego cząstek deponujących z atmosfery. W ramach prowadzonego projektu badawczego (2010-2011) określono wielkość depozycji cząstek stałych z uwzględnieniem ich składu chemicznego (Zn, Pb, Ni, Cd, Cu, Cr). Pomiary realizowano w okresach chłodnego i ciepłego półrocza na obszarze zabudowy wiejskiej oraz na terenie pól uprawnych przylegających do wsi. W badaniach zastosowano metodę pomiaru opadu pyłu przy użyciu płytek mierniczych powleczonych substancją lepłą. W celu określenia składu chemicznego pyłu wykorzystano atomową spektrometrię absorpcyjną. Stwierdzono, że jakość powietrza na obszarze wiejskim determinowana jest oddziaływaniem źródeł lokalnych (niezorganizowana emisja z gospodarstw domowych i rolnicza), a ilość toksykantów wzbogacających środowisko zależy od cyklicznych okresów stanów pogodowych, charakterystycznych dla klimatu umiarkowanego. Wykazano, że wielkość depozycji i obecność metali ciężkich w pyłe powodują wyraźną degradację środowiska, a jakość powietrza pozostaje na poziomie niezadowalającym. Podkreślono potrzebę rozwinięcia sieci monitoringu powietrza na tereny wiejskie.

Słowa kluczowe: opad pyłu, metale ciężkie, płytki miernicze, AAS, tereny wiejskie

Wstęp

Publikacje podejmujące problematykę zanieczyszczeń powietrza skupiają się głównie na przedstawieniu danych dotyczących jakości powietrza na terenach zurbanizowanych i uprzemysłowionych [1] oraz narażonych na silny wpływ oddziaływania transportu drogowego [2]. W porównaniu artykuły omawiające wyniki badań nad jakością powietrza na terenach wiejskich stanowią odsetek i zazwyczaj dotyczą obszarów wiejskich zlokalizowanych w sąsiedztwie stref przemysłowych lub dużych aglomeracji miejskich [3]. W literaturze światowej badacze przedstawiają m.in. informacje dotyczące wpływu konkretnych wiejskich źródeł emisji na jakość powietrza [4]. Często pomiary na terenach wiejskich realizowane są głównie po to, aby stanowiły podstawę do porównania z intensywnością degradacji powietrza w obszarach miejskich [5]. Przy czym toksyczne oddziaływanie związków wzbogacających atmosferę ziemską obejmuje również ludzi, florę, faunę i dobra materialne w obrębie wsi [6].

W przeciwieństwie do wielu krajów UE, Azji i Ameryki w Polsce jakość powietrza na obszarach wiejskich praktycznie nie jest badana. Jak wykazano w pracy pod kierownictwem Hławiczki [7], udział pozamiejskich (jednak niekoniecznie typowo wiejskich) stacji pomiarowych w skali całego kraju wynosi 8% (21/253). Niepokojącym wskaźnikiem jest liczba stacji pomiarowych usytuowanych na terenach wiejskich względem liczby mieszkańców przypadających na km². Przykładowo, w regionach podobnych urbanistycznie i przemysłowo, w Polsce na Mazowszu przy zagęszczeniu

¹ Katedra Techniki Ciepłej i Aparatury Przemysłowej, Politechnika Opolska. ul. S. Mikołajczyka 5, 45-271 Opole, tel. 77 400 63 91, fax 77 400 61 39, email: basia_tomaszewska@o2.pl; t.olszowski@po.opole.pl

100 osób/km² przypada na ten obszar 0,69 stacji wiejskich, we włoskiej Lombardii 2,47, a w niemieckiej Brandenburgii 4,59 [8].

Ze względu na udowodniony negatywny wpływ pyłów najbardziej popularnym zagadnieniem poruszonym przez Autorów jest określanie stężenia i chemizmu mikro- i nanocząstek w powietrzu atmosferycznym w obrębie siedlisk ludzkich. Najczęściej wykorzystywaną techniką jest wyłapywanie drobin przy użyciu pyłomierzy automatycznych z możliwością wydzielenia udziałów poszczególnych frakcji. Alternatywną metodą oznaczenia stopnia degradacji troposfery przyziemnej jest określenie masy i składu chemicznego cząstek deponujących z atmosfery. Jak wykazano w pracy [9], ma miejsce znacząca korelacja wielkości opadu pyłu ze stężeniem pyłu zawieszonego oraz obecności metali ciężkich w cząstkach zawieszonych w powietrzu względem ich zawartości w pyłe opadowym.

Głównym celem pracy było ukazanie wielkości depozycji cząstek stałych i ich składu chemicznego. Hipoteza badawcza zakładała, że rozkład zanieczyszczeń pyłowych na administracyjnym obszarze wsi nie zależy od lokalizacji typowych wiejskich źródeł emisji (zwartej zabudowy i związanych z działalnością rolniczą - pól uprawnych).

Niniejszy artykuł prezentuje wyniki oraz wnioski z długookresowych pomiarów zanieczyszczeń stałych w fazie osiadania, realizowanych na obszarze typowej polskiej wsi. Pomiar przeprowadzono na dwóch stanowiskach, tj. w obrębie zabudowy i emitora liniowego oraz na obszarze upraw rolnych. W półroczu chłodnym i ciepłym mierzono masę i parametry chemiczne suchej depozycji pyłu.

Metodyka i obszar badań

Badania nad jakościową i ilościową oceną opadu pyłu prowadzono w miejscowości Dylaki. Wieś zlokalizowana jest w południowo-zachodniej Polsce na Nizinie Śląskiej (województwo opolskie, powiat opolski, 50°43'57"N, 18°11'12"E). Najbliższe miasto (Ozimek 9,7 tys. mieszkańców) usytuowane jest 10 km na południowy wschód, zaś stolica regionu - Opole (128 tys. mieszkańców) leży ok. 30 km w kierunku zachodnim. Dylaki reprezentują typ miejscowości o zabudowie zwartej. W obrębie wsi posadowionych jest 140 budynków eksploatowanych przez ok. 1,5 tys. mieszkańców. Obecnie wieś jest typową miejscowością siedliskowo-rolniczą.

Pomiary wielkości depozycji prowadzone były w dwóch miejscach: - oddalonym od najbliższych zabudowań o 10 m i od drogi gminnej o 4 m centrum wsi (C), - na oddalonym w linii prostej od C o 600 m na północ - terenie upraw rolnych (R). Sprzęt pomiarowy, w celu zminimalizowania wtórnej emisji z gruntu, zamontowano w obu stanowiskach na wysokości 2 m. Płytki miernicze ekspozowano w okresach półroczu zimnego (listopad 2010 - marzec 2011) i ciepłego (maj - wrzesień 2011). Jednorazowa seria pomiarowa odbywała się przez okres 7 dni - czterokrotnie w każdym miesiącu.

W badaniach zastosowano metodę pomiaru opadu pyłu przy użyciu płytek mierniczych powleczonych substancją lepłą. Podobne techniki wykorzystali w swych badaniach inni Autorzy [10, 11]. Zastosowana technika charakteryzuje się możliwością pomiaru wielkości depozycji pyłu, możliwością dalszej analizy składu cząstek oraz niskim kosztem realizacji pomiarów. Jest ona powszechnie wykorzystywana m.in. w Belgii i Nowej Zelandii [12]. Zastosowano płytki miernicze, które wykonano ze szkła o średnicy 80 mm i grubości

8 mm. Szklane tafle obciążono folią aluminiową o grubości 70 μm , w sposób zapewniający uzyskanie gładkiej powierzchni, a następnie równomiernie naniesiono warstwę substancji lepiącej (biała wazelina apteczna). Przed użyciem, w celu pozbycia się nadmiaru wilgoci, substancję lepiącą umieszczono w szklanym naczyniu i wysuszono w temperaturze 100°C w czasie 24 h. Po nałożeniu wazeliny płytki suszono w czasie 8 minut w suszarce w temperaturze 42°C w celu doprowadzenia do rozplięcia się substancji lepiącej i uzyskania jednolitej gładkiej powierzchni. Tak przygotowane płytki opisywano, ważono z dokładnością 0,01 mg, deponowano w szczelnym pojemniku, przewożono na miejsce pomiaru i wykładano na drewnianym stojaku w metalowych koszach. Po ekspozycji płytki demontowano i składowano w szczelnych pojemnikach. Następnie, w warunkach laboratoryjnych, przy użyciu pincety pozbywano się grubszych zanieczyszczeń, niezwiązanych ze stopniem zapylenia. Potem płytki suszono w czasie 2 h w temperaturze 42°C i ważono z dokładnością podaną powyżej. Złożona niepewność standardowa z pośrednich pomiarów masy nie przekroczyła 3,1%. W drugim etapie oznaczano skład chemiczny pyłów opadowych. Po zważeniu, w celu ekstrakcji cząstek pyłu, płytki umieszczono w naczyniu teflonowym i wykąpano w heksanie. Następnie roztwór przesączono przez bezpopiołowy filtr celulozowy Whatman. W celu uniknięcia strat w postaci pozostałości roztworu naczynie kilkakrotnie przepłukano heksanem. Filtr osuszono i spalono w tyglu. Pozostałości po spaleniu umieszczano w naczyniu z polietylenu i dodawano po 7 cm^3 stężonego (65%) kwasu azotowego HNO_3 i 2 cm^3 H_2O_2 . Następnie przy użyciu zamkniętego systemu mikrofalowego (z kontrolą temperatury - 180°C) w czasie 20 minut próbki mineralizowano. Naczynia z roztworzonym materiałem ochłodzono do temperatury otoczenia, przesączono przez sącdek do kolb o pojemności 50 cm^3 (objętość uzupełniono wodą destylowaną). Oznaczenie metali ciężkich wykonano metodą AAS przy użyciu spektrometru SOLAR M6. W tabeli 1 przedstawiono dokładność pomiaru koncentracji metali ciężkich w materiale referencyjnym. Granica oznaczalności [mg/kg] wynosiła: 0,4 (Cd, Cu), 0,5 (Zn), 0,6 (Cr, Ni, Pb).

Tabela 1

Wyniki z AAS dla materiału referencyjnego

Table 1

AAS data for reference material

Pierwiastek	AAS		SRM1649a - pył miejski		D*
	Średnia	SD	Wartość SRM	Niepewność	
	[mg/kg]				
Pb	1,13	0,07	1,24	0,004	-9,7
Ni	153,0	3,9	166,7	7	-9,0
Cu	210,3	8,2	223,7	7	-6,4
Cr	200,0	7,1	211	6	-5,5
Zn	0,162	0,021	0,168	0,004	-3,7
Cd	539,0	11,6	569	21	-5,6

*Odchylenie: różnica pomiędzy wynikami z AAS odniesionymi do wartości SRM wyrażona w %

Program badawczy obejmował jednoczesne wyłożenie trzech płytek w każdym miejscu pomiarowym na okres 7 dni. Po tygodniu płytki były podmieniane na nowe.

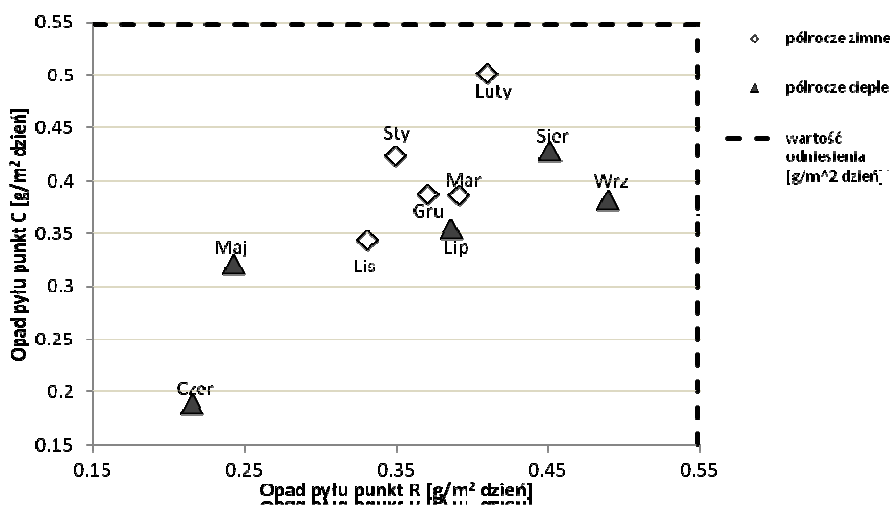
Badania prowadzono przez 40 tygodni. Sumaryczna powierzchnia czynna jednorazowo wyłożonych płytek wynosiła 150,72 cm². W procesie badawczym wyłożono 240 płytek.

W trakcie trwania procesu badawczego, na stanowisku C, na bieżąco mierzono kierunek i prędkość wiatru. Dodatkowo, w celu ustalenia relacji pomiędzy okresami suchymi i deszczowymi, monitorowano występowanie opadów atmosferycznych. Kierunek i prędkość wiatru mierzono anemometrem na wysokości 14 m nad gruntem.

Napływ mas powietrza z zachodu i północy miał miejsce głównie w miesiącach jesiennych i zimowych. Wiatry południowe występowały późną zimą i na wiosnę, zaś wschodnie w okresie lata. Nasilone opady atmosferyczne występowały przede wszystkim w okresie letnim. W pozostałych miesiącach nie odbiegały od średniej 30-letniej.

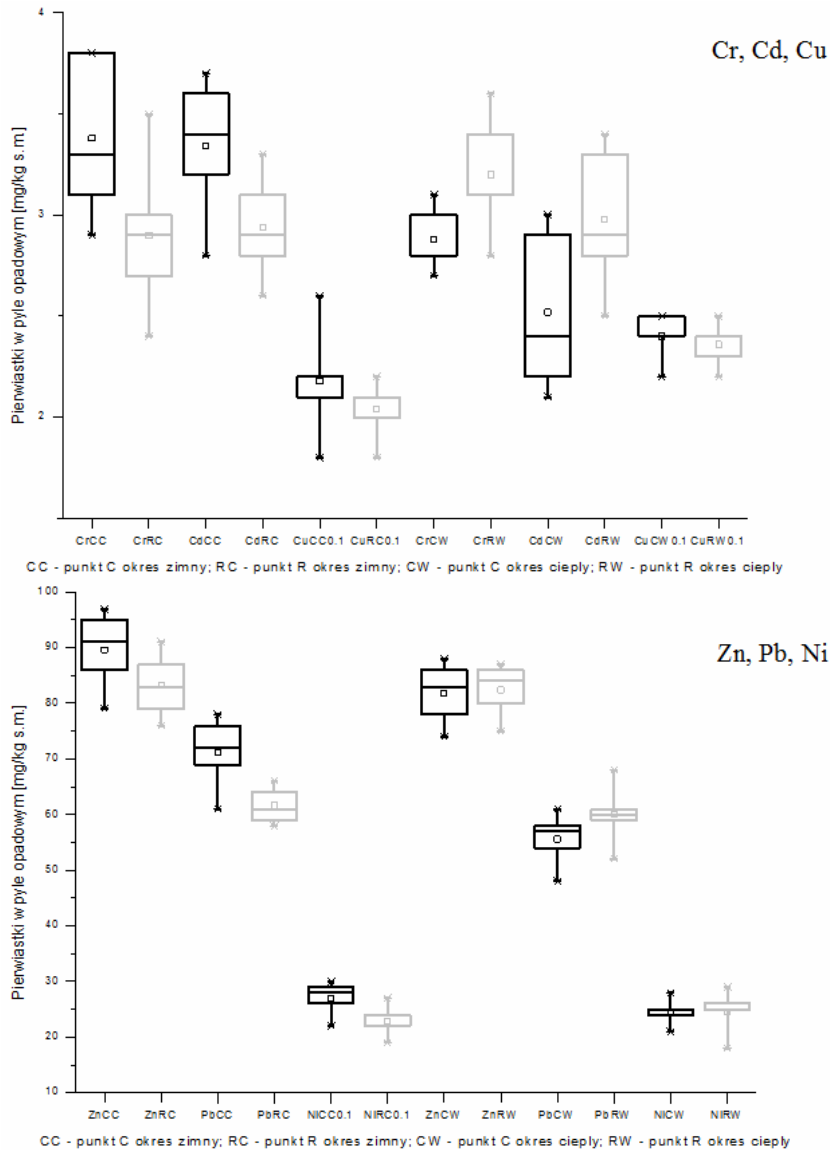
Rezultaty badań

Wyniki pomiarów suchej depozycji pyłu z zastosowaniem powierzchni zastępczej przedstawiono na rysunku 1. Normatywny poziom rocznego opadu pyłu w Polsce wynosi 200 g/m² (co odpowiada 0,547 g/m² dzień). Wartości średnie wskazują, że na stanowiskach pomiarowych nie zaobserwowano przekroczeń, aczkolwiek wystąpiły okresowe przekroczenia w pierwszej i czwartej kwadrze lutego na stanowisku C i na przełomie sierpnia i września na stanowisku R. Podwyższony poziom opadu pyłu miał miejsce głównie w miesiącach chłodnych (odpowiednio: 74% poziomu odniesienia w centrum wsi i 67% na terenie wykorzystywanym rolniczo). Uwidacznia się wyraźna przewaga ilości opadu pyłu na stanowisku C w okresie intensywnego sezonu grzewczego, natomiast w okresach wzmożonych prac polowych większy opad zaobserwowano na stanowisku R. Poziom średniorocznego opadu pyłu w obu punktach pomiarowych C i R był zbliżony i wynosił odpowiednio 135,6 i 132,1 g/m². Podobne, choć o około 12% niższe, wartości otrzymano w charakteryzującej się zabudową liniową wsi Szybowice [13].



Rys. 1. Średnie wartości opadu pyłu w punktach C i R w półroczu chłodnym i ciepłym

Fig. 1. Average values of dust deposition at points C and R in the cold and warm periods of the year



Rys. 2. Zawartość metali ciężkich w pyłe opadowym. Prostokąty pokazują rangę pomiędzy pierwszym i trzecim kwartyłem. „Wąsy” wychodzące z krawędzi prostokątów oddają wartość 5 i 95 percentyla wyników. Pozioma linia wewnątrz prostokątów wyznacza wartość mediany. Kwadraty wewnątrz prostokątów podają wartość średnią. Gwiazdki oznaczają punkty oddalone od wartości mediany o więcej niż 1,5 IQR

Fig. 2. Heavy metals in deposition dust. Boxes show the range between the 25th and 75th percentiles. The whiskers extend from the edge of the box to the 5th and 95th percentiles of the data. The horizontal line inside indicates the median value. Squares indicates the average value. Stars indicates the points, which are away from the median of more than 1.5 IQR

Pomimo że średnioroczny zmierzony opad pyłu nie przekraczał wartości normatywnej, to i tak można uznać, że 68% (C) i 66% (R) wartości dopuszczalnej jest wysokim wskaźnikiem. Powyższe stwierdzenie znajduje potwierdzenie przy porównaniu otrzymanych rezultatów z danymi z innych regionów kraju. Przykładowo w Małopolsce było to 49%, w Wielkopolsce 57%, a na Mazowszu 60%. Jedynie w silnie zurbanizowanym i uprzemysłowionym rejonie Górnego Śląska odnotowano wyższe, niejednokrotnie przekraczające roczną normę, wartości opadu pyłu [14].

Oznaczano obecność Cr, Zn, Pb, Ni, Cd i Cu w pyłe opadowym. Zestawienie wyników analizy AAS zaprezentowano na rysunku 2. Koncentracja metali ciężkich w pyłe na obu stanowiskach kształtowała się na podobnym poziomie. Uwidacznia się zależność większych udziałów pierwiastków w pyłe na stanowisku wewnątrz zwartej zabudowy w miesiącach chłodnych i na stanowisku reprezentującym teren upraw rolnych w miesiącach ciepłych. Średnioroczne wartości Ni, Cu, Pb i Zn były wyższe w centrum miejscowości. Chrom i kadm charakteryzowały się podobnymi, najniższymi z rozpatrywanych pierwiastków, poziomami w obu punktach kontrolnych. Pomimo nieznacznego natężenia ruchu drogowego, za stężenie rozpatrywanych analitów w obrębie C może odpowiadać źródło liniowe. Istotnym źródłem Zn, Cu, Cr i Cd jest proces zdzierania opon samochodowych, okładzin i tarcz hamulcowych. Głównym źródłem Pb jest spalanie paliw stałych i ciekłych [15]. Na stanowisku R głównym źródłem Zn były nawozy sztuczne i naturalne. Kadm nie wykazywał znacznych fluktuacji w rozpatrywanych okresach badawczych. Głównym źródłem tego pierwiastka są nawozy i spalanie paliw pędnych (R) oraz spalanie paliw stałych i odpadów (C). Procesem powodującym wzbogacanie atmosfery nikiem jest nawożenie gleb, przy czym ilość Ni w środkach uzdatniających nie jest znaczna, stąd też koncentracja w pyłe również nie była dominująca. Największe stężenia Cu zaobserwowano w okresie jesiennym, przy czym nie stwierdzono znacznych wahań występowania. Miedź do środowiska trafia wraz z nawozami sztucznymi (szczególnie fosforowymi) oraz jako składnik ścieków bytowych, zrzucanych (również w Dylakach) przez niektóre gospodarstwa do przydrożnych rowów i na okoliczne pola.

Ogólnie, koncentracja metali ciężkich w pyłe deponującym jest wyższa niż na obszarach wiejskich w większości państw europejskich [13]. Decydują o tym takie czynniki, jak: gorsza jakość paliw, przestarzała i materiałochłonna technologia indywidualnej produkcji energii użytkowej, niska świadomość ekologiczna społeczeństwa. Z drugiej strony wartości odniesienia [16] dla Cd $0,01 \text{ g/m}^2 \cdot \text{rok}$ oraz Pb $0,1 \text{ g/m}^2 \cdot \text{rok}$ nie zostały przekroczone.

Rozkład zanieczyszczeń pyłowych na administracyjnym obszarze wsi nie zależy od lokalizacji typowych wiejskich źródeł emisji. Hipotezę badawczą potwierdzają wyniki uzyskane przy użyciu nieparametrycznego testu statystycznego Wilcoxa. Krytyczna wartość p -value ($p \geq 0,05$) została osiągnięta dla wszystkich rozpatrywanych metali ciężkich.

Podsumowanie i wnioski

Wyniki badań pokazują, że jakość powietrza na obszarze wiejskim determinowana jest przede wszystkim oddziaływaniem źródeł lokalnych (emisja rolnicza i niezorganizowana). Na wielkość depozycji pyłów znaczny wpływ ma sezonowa zmienność warunków

pogodowych (szczególnie temperatury). Zwarta zabudowa wiejska charakteryzuje się stosunkowo wysoką uciążliwością przy wprowadzaniu ładunków zanieczyszczających aerozol atmosferyczny i deponujących. Lokalizacja przestrzenna wsi i warunki meteorologiczne nie sprzyjają rozprzestrzenianiu się i rozcieńczeniu zanieczyszczeń. Depozycję cząstek stałych warunkuje parytet w kreowaniu emisji pomiędzy źródłami emisji niezorganizowanej i rolniczej. Porównanie otrzymanych rezultatów z danymi z głównych miast Polski potwierdza konieczność rozwinięcia sieci monitoringu na terenach wiejskich.

Literatura

- [1] Mijic Z, Stojic A, Perisic M, Rajsic S, Tasic M, i inni. Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. *Atmos Environ.* 2010;44:3630-3637. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.06.045.
- [2] Ho BQ, Clappier A. Road traffic emission inventory for air quality modeling and to evaluate the abatement strategies: a case of Ho Chi Minh City, Vietnam. *Atmos Environ.* 2011;45:3584-3593. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.03.073.
- [3] Ragosta M, Caggiano R, D'Emilio M, Sabia S, Trippetta S, Macchiato M. PM10 and heavy metal measurements in an industrial area of southern Italy. *Atmos Research.* 2006;81:304-319. DOI: 10.1016/j.atmosres.2006.01.006.
- [4] Caseiro A, Bauer H, Schmid C, Puxbaum H. Wood burning impact on PM10 in three Austrian regions. *Atmos Environ.* 2009;43:2186-2195. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.01.012.
- [5] Gomiscek B, Frank A, Puxbaum H, Stopper S, Preining O, Hauck H. Case study analysis of PM burden at an urban and a rural site during the AUPHEP project. *Atmos Environ.* 2004;38:3935-3948. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.03.033.
- [6] Nam KM, Selin NE, Reilly JM, Paltsev S. Measuring welfare loss caused by air pollution in Europe: ACGE analysis. *Energy Policy.* 2010;38:5059-5071. DOI: 10.1016/j.enpol.2010.04.034.
- [7] Hławiczka S. Analysis of air pollution and PM2.5 PM10 dust address the chemical composition of dust, including heavy metals and PAHs. Chief Inspectorate of Environ Protect. 2008. Źródło internetowe: http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/analiza_stanu_zanieczyszczenia_PM10_2_5.pdf.
- [8] Bodnar O, Cameletti M, Fasso A, Schmid W. Comparing air quality in Italy, Germany and Poland using BC indexes. *Atmos Environ.* 2008;42:8412-8421. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.08.005.
- [9] Qi J, Li P, Li X, Feng L, Zhang M. Estimation of dry deposition fluxes of particulate species to the water surface in the Qingdao area, using a model and surrogate surfaces. *Atmos Environ.* 2005;39:2081-2088. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.12.017.
- [10] Kim E, Kalman D, Larson T. Dry deposition of large, airborne particles onto a surrogate surface. *Atmos Environ.* 2000;34:2387-2397. PII: S 1352-2310 (99) 00444-6.
- [11] Chu CC, Fang GC, Chen JC, Yang IL. Dry deposition study by using dry deposition plate and water surface sampler in Shalu, central Taiwan. *Environ Monit Assess.* 2008;146:441-451. DOI: 10.1007/s10661-007-0090-8.
- [12] Claeys N. Evaluation of Active and Passive Dust Deposition Techniques. Measuring Air Pollutants by Diffusive Sampling and Other Low Cost Monitoring Techniques Conference presentation. 15-17 September 2009 at the Krakow City House, Krakow, Poland. <http://www.rsc-aamg.org/Documents/Papers/Krakow/NClaeys.pdf>.
- [13] Olszowski T, Tomaszewska B, Góralna-Włodarczyk K. Air quality in non-industrialised area in the typical Polish countryside based on measurements of selected pollutants in immission and deposition phase. *Atmos Environ.* 2012;50:139-147. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.12.049.
- [14] Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska. Katowice. Dane z monitoringu powietrza. Źródło internetowe: <http://stacje.katowice.pios.gov.pl/monitoring/>
- [15] Gunawardana Ch, Goonetilleke A, Egodawatta P, Dawes L, Kokot S. Source characterisation of road dust based on chemical and mineralogical composition. *Chemosphere.* 2012;87:163-170. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.12.012.

- [16] Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska. Opole. Wyniki pomiarów jakości powietrza w roku 2010 otrzymane ze stacji pomiarowych województwa opolskiego. Raport roczny 2011. Źródło internetowe: http://www.opole.pios.gov.pl/wms/Pliki/2011/wyniki_2010_powietrze.pdf.

QUANTITATIVE AND QUALITATIVE ASSESSMENT OF THE DUST DEPOSITION ON THE RURAL AREA

Chair of Thermal Engineering and Industrial Facilities, Opole University of Technology

Abstract: Determining the scale of the dust deposition and the chemical composition of particles depositing from the atmosphere is crucial importance to the process of air pollution detection. In the course of research project (2010-2011), the level of solid particles deposition with the consideration of their chemical composition (Zn, Pb, Ni, Cd, Cu, Cr) were determined. Measurements were conducted in periods of the cool and warm half year in the area of rural settlements and at the site of plantation fields adjacent to the village. In the research the method of measuring dust deposition with the help of measuring plates coated with adhesive: vaseline plates was applied. In order to determine the chemical composition of dust, Atomic Absorption Spectrometry was used. Air quality in rural areas is determined mostly by the influence of the local sources (agricultural and uncontrolled emission) and that the quantity of toxicants enriching the environment depends on cyclical weather states periods characteristic for the temperate climate. Size of the deposition and the presence of heavy metals in dust caused the distinct environmental decay, and the quality of air is not at a satisfactory level. A need of developing the net of the monitoring of air for the countryside was emphasized.

Keywords: dust deposition, heavy metals, vaseline plates, AAS, rural area

Barbara BREZA-BORUTA¹

EMISJA DROBNOUSTROJÓW PRZEZ SKŁADOWISKO ODPADÓW KOMUNALNYCH JAKO CZYNNIK ZAGROŻENIA ZDROWOTNEGO

EMISSION OF MICROORGANISMS BY MUNICIPAL LANDFILL AS A HEALTH RISK FACTOR

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki występowania wybranych drobnoustrojów w bioaerozolu na terenie sortowni i w sektorze czynnym składowiska odpadów komunalnych oraz w punkcie położonym 200 m poza obiektem. Głównym narażeniem zdrowotnym dla pracowników składowiska odpadów, a także okolicznych mieszkańców były bakterie z rodzaju *Staphylococcus*. Wysoki poziom koncentracji gronkowców mannitolododatnich i mannitoloujemnych przyczynił się do silnego lub średniego zanieczyszczenia powietrza. Na terenie zakładu liczba bakterii *Pseudomonas fluorescens* również wielokrotnie przekroczyła wartości zalecane przez Polskie Normy. Poza obiektem w okolicy osiedla mieszkaniowego liczba bakterii, a także grzybów zdecydowanie spadła. Wartości liczbowe uzyskane w tym punkcie pomiarowym świadczyły, że najczęściej występowało średnie zanieczyszczenie lub brak skażenia powietrza, z wyjątkiem gronkowców mannitolododatnich, których silną emisję odnotowano w czterech miesiącach. Na podstawie oznaczonej ilości aerozolu grzybowego badane powietrze określono jako przeciętnie czyste, jedynie na terenie sortowni w okresie jesiennym wystąpiło silne skażenie. Natomiast skład gatunkowy wyizolowanych z powietrza grzybów wskazywał na zagrożenie zdrowia ludzi i ryzyko skażenia środowiska. Z przeprowadzonych badań wynika, że pracownicy Zakładu Unieszkodliwiania Odpadów Komunalnych są narażeni na potencjalnie chorobotwórcze czynniki biologiczne.

Słowa kluczowe: bioaerozol, składowisko odpadów komunalnych, zagrożenie zdrowia

Wstęp

Poważnym zagrożeniem zdrowia pracowników w gospodarce komunalnej są czynniki biologiczne. Należą do nich bakterie, grzyby, wirusy, pierwotniaki oraz związki wytwarzane przez mikroorganizmy, jak: endotoksyny, egzotoksyny, glukany, metabolity grzybów, mykotoksyny, alergeny. Czynniki biologiczne bardzo różnią się pod względem stopnia ryzyka zakażenia. Stanowią one bardzo ważny i coraz częściej doceniany problem zarówno medycyny pracy, jak i zdrowia publicznego [1, 2]. Szacuje się, że w skali całego świata co najmniej kilkaset milionów ludzi jest narażonych na działanie tych czynników [3]. Większość cząstek biologicznych nie stanowi zagrożenia zdrowotnego w normalnych warunkach środowiskowych, jednak część z nich wykazuje właściwości chorobotwórcze, alergizujące lub toksyczne. Ze względu na skład gatunkowy mikroorganizmów zawartych w aerozolu biologicznym dzielimy go na: saprofityczny, zakaźny oraz mieszany, przy czym żaden z nich nie pozostaje obojętny dla środowiska. Żywe komórki aerozolu biologicznego często wywołują infekcje chorobotwórcze, niekiedy bardzo groźne, ale również martwe komórki mogą powodować niekorzystne zmiany zdrowotne [4].

Dla zdrowia ludzkiego ważna jest zarówno znajomość składu bakteryjnego i grzybowego, jak również poziom stężenia cząstek bioaerozolu w powietrzu

¹ Katedra Mikrobiologii, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, ul. Bernardyńska 6/8, 85-029 Bydgoszcz, tel. 52 374 95 35, email: breza@utp.edu.pl

atmosferycznym. Ponadto istotnym elementem jest rozkład frakcyjny bioaerozolu, ponieważ infekcje organizmu wywołuje zarówno stosunkowo wysoka dawka dużych cząstek, jak też znacznie mniejsza dawka cząstek drobnych, submikronowych. Frakcja respirabilna o wielkości cząstek do 5 μm ma szczególne znaczenie w epidemiologii chorób zakaźnych ze względu na łatwość rozprzestrzeniania się i głębokiego wnikania do układu oddechowego aż do pęcherzyków płucnych [1, 5]. Skażone powietrze może być przyczyną wielu schorzeń. W zależności od składu bioaerozolu może on być przyczyną wystąpienia prostych podrażnień i dolegliwości, reakcji alergicznych, infekcji, a także groźnych chorób zakaźnych i reakcji toksycznych. Największe zagrożenie stwarzają składniki bioaerozolu, przenoszone drogą powietrzno-pyłową lub powietrzno-kropelkową, które wnikają do organizmu przez skórę, błony śluzowe oraz drogą pokarmową [2].

Koncentracja drobnoustrojów w środowisku składowisk odpadów komunalnych może kształtować się na bardzo wysokim poziomie. Wszystkie prace związane z opróżnianiem samochodów dowożących odpady, zgarnianie, ubijanie, zamykanie kwater oraz sortowanie śmieci powodują unoszenie się bakterii i zarodników grzybów w powietrzu. Wśród oznaczonych bakterii Gram-dodatnich dominują rodzaje *Micrococcus*, *Streptococcus*, *Staphylococcus*, *Bacillus*, *Mycobacterium*, natomiast do najczęściej spotykanych Gram-ujemnych należą bakterie z rodzaju: *Pseudomonas*, *Escherichia*, *Enterobacter* i in. [2, 6]. W przypadku bakterii Gram-ujemnych zarówno produkowane enterotoksyny, jak i występujące w ich ścianie komórkowej endotoksyny mogą powodować różne stany chorobowe (zapalenie dróg oddechowych, toksyczne i alergiczne zapalenie płuc). Obecność endotoksyn w powietrzu stwierdzono na różnych stanowiskach pracy w zakładach gospodarki komunalnej [1, 7]. Ponadto aerozol biologiczny pochodzący z tych obiektów może być przyczyną skażenia przyległych terenów, wód podziemnych i powierzchniowych [8].

Celem pracy było oznaczenie drobnoustrojów potencjalnie chorobotwórczych w bioaerozolu występującym na terenie składowiska odpadów komunalnych i w okolicy oraz określenie poziomu mikrobiologicznego zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego, co pozwoliło ocenić zagrożenie ze strony biologicznych czynników dla pracowników tego zakładu i okolicznych mieszkańców.

Materiał i metody

Badania składu bioaerozolu przeprowadzono na terenie Kompleksu Unieszkodliwiania Odpadów Komunalnych Sp. z o.o. usytuowanego w Wypaleniskach koło Bydgoszczy. Próbkę powietrza pobierano w trzech punktach, tj. na terenie sortowni (pkt 1), w sektorze czynnym składowiska odpadów (pkt 2) oraz w punkcie oddalonym około 200 m w kierunku wschodnim od obiektu w pobliżu osiedla mieszkaniowego (pkt 3). Analizy mikrobiologicznego zanieczyszczenia powietrza wykonano w okresie od kwietnia do grudnia 2008 roku, uwzględniając warunki meteorologiczne panujące w różnych porach roku.

Próbki powietrza pobierano metodą zderzeniową za pomocą mikrobiologicznego próbnika powietrza typu MAS - 100 EcoTM firmy Merck, zasysając każdorazowo ściśle określoną objętość powietrza na podłoże agarowe w płytce Petriego. W ramach badań oznaczono następujące grupy mikroorganizmów, wykorzystując do tego odpowiednie

podłoża selektywne: ogólną liczbę grzybów na agarze brzezkowym (inkubacja 28°C, 48-96 godz.), bakterie *Pseudomonas fluorescens* na podłożu Kinga B (inkubacja 26°C przez 48 godz.) oraz bakterie z rodzaju *Staphylococcus* na podłożu Chapmana (37°C, 24 godz.). W przypadku gronkowców wyodrębniono szczepy mannitolododatnie (rozkładające mannitol) i mannitoloujemne (brak reakcji rozkładu mannitolu). U wszystkich wyizolowanych gronkowców sprawdzano zdolności do wytwarzania koagulazy na podstawie testu ze zliofilizowaną plazmą króliczą. Dodatni wynik reakcji odczytywano po wystąpieniu aglutinacji (powstania skrzepu plazmy). Identyfikację i oznaczenie składu gatunkowego grzybów dokonano zgodnie z kluczem mikologicznym według Gilmana [9].

Stężenie drobnoustrojów wykrytych w badanym powietrzu wyrażono jako liczbę jednostek tworzących kolonie - jtk, w przeliczeniu na 1 m³ powietrza atmosferycznego (jtk · m⁻³). Do opracowania wyników wykorzystano statystyczną tablicę przeliczeniową wg Feller'a dla systemu monitorowania powietrza MAS - 100. Ocenę stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego dokonano na podstawie zaleceń zawartych w Polskich Normach: PN-89/Z-04111/02 i PN-89/Z-04111/02 [10, 11].

Wyniki i ich omówienie

Wyniki badań dotyczące występowania wybranych grup drobnoustrojów i stopnia skażenia powietrza atmosferycznego na terenie składowiska odpadów komunalnych w okresie od kwietnia do grudnia 2008 roku przedstawiono w tabelach 1-3 i na rysunku 1. Z uzyskanych danych wynika, że największe zagrożenie dla przebywających osób na składowisku odpadów i w sortowni oraz okolicznych mieszkańców stanowiły gronkowce, a następnie *Pseudomonas fluorescens*. Wysoki poziom koncentracji bakterii wskaźnikowych *P. fluorescens* oznaczono w powietrzu na terenie sortowni. W okresie od kwietnia do października stwierdzono tam silne zanieczyszczenie, a w okresie późnojesiennym średnie skażenie powietrza przez tę grupę bakterii. Najwyższą wartość *P. fluorescens* odnotowano w sektorze czynnym składowiska odpadów w sierpniu (670 jtk · m⁻³). W tym punkcie przez cały okres badawczy również dochodziło do silnego lub średniego zanieczyszczenia powietrza. Zdecydowanie mniej bakterii *P. fluorescens* izolowano z powietrza pobieranego 200 m poza granicą składowiska, bowiem w tym punkcie maksymalnie wykryto 18 jtk · m⁻³. Na podstawie uzyskanych wyników dla *P. fluorescens* można stwierdzić, że bakterie te nie były przenoszone z punktów, gdzie określono bardzo wysoką ich koncentrację, na sąsiadujące tereny poza granicami badanego zakładu.

Głównym narażeniem zdrowotnym dla pracowników składowiska odpadów, a także okolicznych mieszkańców okazała się wysoka liczba gronkowców w badanym powietrzu. Największe skażenie powietrza stwierdzono w sortowni śmieci i w sektorze czynnym składowiska, gdzie zostały przekroczone wartości zalecane przez Polskie Normy dla gronkowców mannitolododatnich odpowiednio o 485 i 948 razy. Silne zanieczyszczenie powietrza w sortowni utrzymywało się przez cały okres badawczy (tab. 2). Najwyższą wartość gronkowców mannitolododatnich uzyskano w maju na czaszy składowiska, gdzie odnotowano 23700 jtk · m⁻³. W przypadku występowania gronkowców mannitoloujemnych najlepiej wyizolowano ich w sierpniu również w sektorze czynnym składowiska

(1460 jtk·m⁻³, tab. 3). Poza terenem Kompleksu Unieszkodliwiania Odpadów Komunalnych liczba gronkowców spadła, jednakże uzyskane wartości świadczą o silnym lub średnim skażeniu powietrza. Tak wysokie stężenie gronkowców wpływa na pogorszenie się stanu sanitarnego powietrza i może stanowić potencjalne zagrożenie dla środowiska. Jedynie w sierpniu, październiku i listopadzie nie stwierdzono obecności gronkowców mannitoloujemnych w punkcie odległym o 200 m od składowiska.

Tabela 1

Liczba *Pseudomonas fluorescens* i stopień zanieczyszczenia powietrza na terenie oraz w okolicy składowiska odpadów komunalnych

Table 1

The number of *Pseudomonas fluorescens* and the level of atmospheric air pollution on the premises and in the vicinity of the municipal landfill

Punkty pomiarowe	Koncentracja [jtk · m ⁻³]								
	kwiecień	maj	czerwiec	lipiec	sierpień	wrzesień	październik	listopad	grudzień
1 ^a	62 ^{**}	180 ^{**}	430 ^{**}	174 ^{**}	110 ^{**}	73 ^{**}	105 ^{**}	25 [*]	34 [*]
2	204 ^{**}	87 ^{**}	70 ^{**}	134 ^{**}	670 ^{**}	15 [*]	10 [*]	2 [*]	10 [*]
3	7 [*]	10 [*]	12 [*]	18 [*]	0	17 [*]	2 [*]	0	2 [*]

Objaśnienia ^a: 1 - sortownia odpadów, 2 - sektor czynny składowiska, 3 - 200 m poza granicami składowiska; *średnie zanieczyszczenie powietrza, **silne zanieczyszczenie powietrza

Tabela 2

Występowanie i stopień zanieczyszczenia powietrza przez gronkowce mannitolododatnie na terenie i w okolicy składowiska odpadów komunalnych

Table 2

The occurrence and the level of atmospheric air pollution by mannitol-positive staphylococci on the premises and in the vicinity of the municipal landfill

Punkty pomiarowe	Koncentracja [jtk · m ⁻³]								
	kwiecień	maj	czerwiec	lipiec	sierpień	wrzesień	październik	listopad	grudzień
1	840 ^{**}	12130 ^{**}	2240 ^{**}	2230 ^{**}	1037 ^{**}	2810 ^{**}	800 ^{**}	76 ^{**}	464 ^{**}
2	1949 ^{**}	23700 ^{**}	337 ^{**}	1970 ^{**}	3720 ^{**}	360 ^{**}	114 ^{**}	2,5 [*]	21 [*]
3	66 ^{**}	42 ^{**}	28 ^{**}	27 ^{**}	6 [*]	16 [*]	18 [*]	4 [*]	8 [*]

Tabela 3

Występowanie i stopień zanieczyszczenia powietrza przez gronkowce mannitoloujemne na terenie i w okolicy składowiska odpadów komunalnych

Table 3

The occurrence and the level of atmospheric air pollution by mannitol-negative staphylococci on the premises and in the vicinity of the municipal landfill

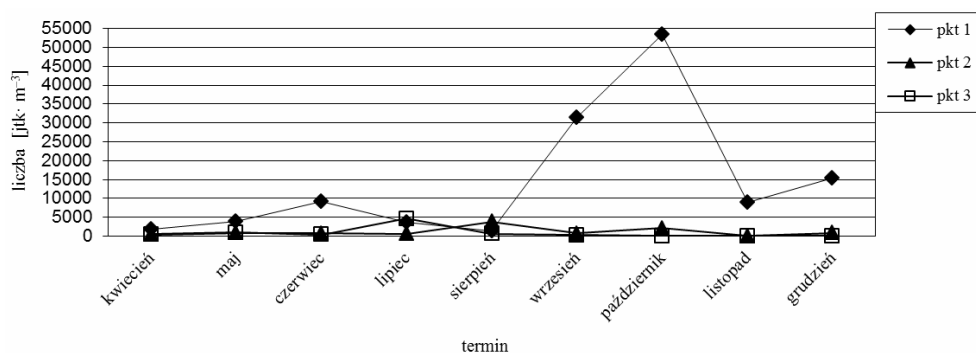
Punkty pomiarowe	Koncentracja [jtk · m ⁻³]								
	kwiecień	maj	czerwiec	lipiec	sierpień	wrzesień	październik	listopad	grudzień
1	130 ^{**}	367 ^{**}	393 ^{**}	280 ^{**}	267 ^{**}	615 ^{**}	10 [*]	21 [*]	13 [*]
2	515 ^{**}	774 ^{**}	173 ^{**}	183 ^{**}	1460 ^{**}	220 ^{**}	2 [*]	2 [*]	11 [*]
3	22 [*]	13 [*]	11 [*]	6 [*]	0	5 [*]	0	0	2 [*]

Wyniki badań autorów krajowych oraz zagranicznych [7, 12] potwierdzają, że środowisko atmosferyczne w okolicach zakładów gospodarki komunalnej charakteryzuje się występowaniem wysokich stężeń aerozolu bakteryjnego. Przeprowadzone przez Butarewicz i Kowaluk-Krupę [13] badania na terenie składowiska odpadów komunalnych

w Augustowie wykazały, że obiekt mimo prawidłowo prowadzonej eksploatacji jest źródłem emisji mikroorganizmów do otaczającego środowiska. Dotyczyło to przede wszystkim zanieczyszczenia chorobotwórczymi gronkowcami, których liczebność kształtowała się w przypadku gronkowców mannitolododatnich od 0 do $350 \text{ jtk}\cdot\text{m}^{-3}$, zaś gronkowców manitoloujemnych od 21 do $127 \text{ jtk}\cdot\text{m}^{-3}$. Kocwa-Haluch [14] na podstawie badań przeprowadzonych na terenie składowiska odpadów w Żębocinie stwierdziła wysoką liczbę bakterii hemolizujących (max $550 \text{ jtk}/\text{m}^3$), wśród których dominowały gronkowce hemolizujące β .

Gronkowce wywołują różne postaci zakażeń, wykorzystując różne patomechanizmy, począwszy od inwazji i tworzenia ropni po działania egzotoksyn. Do rodzaju *Staphylococcus* należy kilkadziesiąt gatunków, ale z punktu widzenia najistotniejszych czynników etiologicznych zakażeń człowieka trzy gatunki są najważniejsze: *S. aureus*, *S. epidermidis* i *S. saprophyticus*. Rozprzestrzenianiu *S. aureus* sprzyja bezobjawowe nosicielstwo. Szacuje się, że co najmniej 10% ludzi zdrowych to stali nosiciele gronkowca złocistego, zaś 70-90% należy do tzw. nosicieli przejściowych. Bakteria zasiedla głównie błony śluzowe nosa oraz gardło [15, 16].

Ważną frakcję bioaerozolu stanowią zarodniki grzybów. Badane powietrze najbardziej zanieczyszczone bioaerozolem grzybowym było również na terenie sortowni, a liczba zarodników dochodziła do $53433 \text{ jtk}\cdot\text{m}^{-3}$, natomiast poza terenem obiektu ich ilość zdecydowanie spadała i nie przekroczyła dopuszczalnego poziomu dla powietrza niezanieczyszczonego (rys. 1). Oznaczona koncentracja grzybów na terenie czasy składowiska wskazywała na powietrze przeciętnie czyste, a uzyskane wartości nie przekroczyły $4000 \text{ jtk}\cdot\text{m}^{-3}$. Bardzo ważny jest także skład gatunkowy grzybów przenoszonych drogą aerogenną. Wśród oznaczonych grzybów dominowały rodzaje *Aspergillus* i *Penicillium* oraz *Sclerotinia*. Obecność w badanym powietrzu gatunków *Aspergillus fumigatus*, *Cladosporium herbarium*, *Alternaria alternata* może stanowić zagrożenie dla zdrowia pracowników zakładu i mieszkańców przyległych terenów, bowiem grzyby te wydzielają mykotosyny oraz wywołują reakcje alergiczne.



Rys. 1. Liczba grzybów w powietrzu atmosferycznym w badanych punktach pomiarowych w okresie od kwietnia do grudnia 2008 r.

Fig. 1. The number of fungi in atmospheric air at the tested measurement points from April to December 2008

Grzyby są dominującą grupą w powietrzu i stanowią około 70% wszystkich mikroorganizmów. Powszechność ich występowania jest uwarunkowana produkcją bardzo licznych zarodników i skromnymi wymaganiami odżywczymi i środowiskowymi [17, 18]. Zanieczyszczenie środowiska i zagrożenie z obecności grzybów w powietrzu wynika z tego, że zarodniki są główną przyczyną alergii, natomiast toksynotwórcze gatunki z rodzaju *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium* i in. mogą wywoływać działanie cytotoksyczne, neuro- i nefrotoksyczne, teratogenne i rakotwórcze w stosunku do innych organizmów [1, 19].

Znaczący wpływ na liczbę mikroorganizmów w powietrzu atmosferycznym mają warunki mikroklimatyczne, co potwierdzają badania innych autorów [20, 21]. Pora roku, warunki klimatyczne i zróżnicowane warunki meteorologiczne mają decydujący wpływ na rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń w atmosferze oraz zasięg ich oddziaływania na środowisko przyrodnicze i ludzi [6, 20, 21]. Zależności te widoczne były w badaniach własnych prowadzonych zarówno na terenie obiektu, jak i poza jego obrębem obiektu. Liczebność mikroorganizmów w powietrzu zależy przede wszystkim od temperatury. Wyniki analiz mikrobiologicznych dowodzą, że największe zanieczyszczenie bakteriami wystąpiło w okresie wiosenno-letnim, natomiast grzybami w miesiącach jesiennych. Powietrze atmosferyczne ma ograniczone możliwości samooczyszczania, zatem konieczna jest kontrola jego czystości mikrobiologicznej, a także chemicznej w celu ograniczenia procesów nadmiernego jego zanieczyszczenia.

Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań wynika, że pracownicy Kompleksu Unieszkodliwiania Odpadów Komunalnych są narażeni na potencjalnie chorobotwórcze czynniki biologiczne. Wysoka koncentracja gronkowców i bakterii wskaźnikowych *Pseudomonas fluorescens* oraz obecność chorobotwórczych grzybów w powietrzu na terenie składowiska odpadów świadczy o potencjalnym zagrożeniu zdrowia u osób pracujących w tym zakładzie, jak również przebywających tymczasowo. Należy zatem stworzyć odpowiednią ochronę dla pracowników narażonych na działanie szkodliwych czynników biologicznych przenoszonych drogą aerogenną. W Polsce zostały wydane rozporządzenia w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy dla grup zawodowych pracujących w sektorze gospodarki komunalnej, jednakże nie ma wystarczających regulacji prawnych dotyczących dopuszczalnych stężeń drobnoustrojów w powietrzu na stanowiskach pracy.

Literatura

- [1] Cyprowski M, Krajewski JA. Inż Pr. 2003;54(1):73-80.
- [2] Dutkiewicz J, Górny RL. Med Pr. 2002;53:29-39.
- [3] Nikaeen M, Hatamzadeh M, Hasanzadeh A, Sahami E, Joodan I. Aerobiologia. 2009;25:1-6. DOI: 10.1007/s10453-008-9102-6.
- [4] Wiener R, Rhodes CE. Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications. Willeke K, Baron P, editors. New York: Van Nostrand Reinhold; 1993:659-689.
- [5] Pastuszka JS. Pr Nauk Inż Ochr Środow Politech Wrocławskiej. 2001;73(40):9-61.
- [6] Traczewska M, Karpińska-Smulikowska J. Ochr Środow. 2000;2(77):35-38.
- [7] Deacon L, Pankhurst L, Liu J, Drew GH, Hayes ET, Jackson S, i in. Environ Health. 2009;8(Suppl 1):S9. DOI: 10.1186/1476-069X-8-S1-S9.
- [8] Gaj K. Chem Inż Ekol. 1999;6(4):337-340.

- [9] Gilman JC. A Manual of Soil Fungi. Ames: The Iowa State College Press; 1980.
- [10] Polska Norma PN-89 Z-04111/02, 1989.
- [11] Polska Norma PN-89 Z-04111/03, 1989.
- [12] Lis D, Pastuszka JS, Ulfig K. Ochr Powietrza i Probl Odpadów. 1999;33(5):199-202.
- [13] Butarewicz A, Kowaluk-Krupe A. Ochr Powietrza i Probl Odpadów. 2004;38:167-173.
- [14] Kocwa-Haluch R, Czachor M, Lemek M, Woźniakiewicz T. Acta Agraria et Silvestria ser Agraria. 2004;42:217-228.
- [15] Foster TJ. Nat Rev Microbiol. 2005;3:948-958. DOI: 10.1038/nrmicro1289.
- [16] Sadowska B, Różalska B. Post Mikrobiol. 2010;49(3):173-178.
- [17] Adhikari A, Sen M, Gupta-Bhattacharya S, Chanda S. Environ Int. 2004;29:1071-1078. DOI: DOI.org/10.1016/S0160-4120(03)00103-X.
- [18] Tolvanen OK, Hänninen KI. Waste Manage. 2005;25:519-529. DOI: DOI.org/10.1016/j.wasman.2005.01.010
- [19] Fischer G, Schwable R, Möller M, Ostrowski R, Dott W. Chemosphere. 1999;39:796-810.
- [20] Barabasz W, Albińska D, Voژیšek K, Růžek L. Zesz Probl Post Nauk Roln. 2005;505:25-39.
- [21] Katial RK, Zhang Y, Jones RH, Dyer PD. Int J Biometeorol. 1997;41(1):17-22.

EMISSION OF MICROORGANISMS BY MUNICIPAL LANDFILL AS A HEALTH RISK FACTOR

Department of Microbiology, University of Technology and Life Sciences, Bydgoszcz

Abstract: This study presents the results of determining the occurrence of selected microorganisms in bioaerosol at the sorting station and in the active sector of a municipal landfill as well as at the point located 200 m beyond the facility. Bacteria of the genus *Staphylococcus* posed the main health threat for the workers of the landfill, as well as for the local residents. High concentration level of mannitol-positive and mannitol-negative *staphylococci* contributed to heavy or moderate air pollution. On the landfill premises the number of bacteria *Pseudomonas fluorescens* also many times exceeded the values recommended by the Polish Standards. Outside the facility, in the vicinity of the housing estate, the number of the bacteria and fungi was considerably lower. The values obtained at that measuring point indicated that moderate pollution or the lack of air pollution occurred most frequently, except for mannitol-positive *staphylococci*, with strong emission recorded during four months. In the case of fungal aerosol, its determined amount did not pose a threat, since for most times the tested air was regarded as moderately clean, only on the premises of the sorting station it was polluted several times. The species composition of the fungi isolated from the air showed the health threat to the people and the risk of the environmental contamination. From the study it can be concluded that the employees of the Complex of Municipal Waste Disposal are exposed to potentially pathogenic biological factors.

Keywords: bioaerosol, municipal landfill, health risk

Bożena DEBSKA¹, Magdalena BANACH-SZOTT¹ i Małgorzata DRĄG¹

WPŁYW ZANIECZYSZCZENIA GLEB PŁOWYCH WWA NA WYBRANE PARAMETRY JAKOŚCIOWE KWASÓW HUMINOWYCH

INFLUENCE OF PAHs POLLUTION OF LUVISOLS ON THE SELECTED PROPERTIES OF HUMIC ACIDS

Abstrakt: Celem pracy było określenie wpływu zanieczyszczeń gleb wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA) na wybrane właściwości kwasów huminowych. Badania zrealizowano, korzystając z próbek gleb płowych reprezentatywnych dla Regionu Kujawsko-Pomorskiego, pobranych z terenów narażonych i nienarażonych na bezpośrednie zanieczyszczenia WWA. Próbkę gleb zanieczyszczono wybranymi WWA - fluoren, antracen, piren i chryzen - w ilości odpowiadającej 10 mg WWA/kg. Zanieczyszczone WWA próbki gleb inkubowano 10, 30, 60, 120, 180 i 360 dni w temperaturze 20±25°C i w stałej wilgotności - 50% PPW. Z próbek gleb przed oraz po 180 i 360 dniach inkubacji wyekstrahowano kwasy huminowe. Dla wyseparowanych kwasów huminowych przeprowadzono analizy: składu pierwiastkowego, spektrometryczne w zakresie UV-VIS i podatności na utlenianie. Wykazano, że wprowadzenie WWA do gleb skutkowało zmianą niektórych parametrów jakościowych kwasów huminowych. Stwierdzono m.in. spadek wartości stopnia utlenienia wewnętrznego oraz wzrost podatności na utlenianie. Zanieczyszczenie gleb WWA jest więc jednym z wielu czynników, które mogą modyfikować właściwości kwasów huminowych.

Słowa kluczowe: WWA, gleby płowe, kwasy huminowe, skład pierwiastkowy, parametry UV-VIS

Wstęp

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) zaliczane są, ze względu na silne działanie rakotwórcze i właściwości mutagenne, do grupy zanieczyszczeń najbardziej szkodliwych dla zdrowia ludzkiego. WWA stanowią grupę związków organicznych zawierających od dwóch do kilku, a nawet kilkunastu pierścieni aromatycznych. Struktury poszczególnych WWA różnią się ułożeniem pierścieni benzenowych w molekuły [1-4].

WWA występują powszechnie w całym środowisku przyrodniczym, jednak szacuje się, że ponad 90% całkowitej ilości tych związków znajduje się w glebie [1]. WWA są zatrzymywane głównie w warstwie próchnicznej gleby [5]. Jak wynika z doniesień literaturowych [6-13], ważnym parametrem decydującym o unieruchamianiu WWA przez glebę jest ilość i jakość materii organicznej. Huminy odznaczają się większą zdolnością sorpcyjną WWA niż kwasy huminowe, natomiast kwasy huminowe silniej wiążą WWA niż kwasy fulwowe [14, 15]. Jednak Pan i in. [16] podkreślają, że WWA sorbowane są zdecydowanie szybciej przez kwasy huminowe i fulwowe niż huminy. Barancikova i Gergelova [6] oraz Plaza i in. [17] wykazali wpływ budowy (właściwości) molekuł kwasów huminowych na ilość zaadsorbowanych WWA.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu zanieczyszczenia gleb WWA na skład pierwiastkowy i parametry spektrometryczne kwasów huminowych. Badania zrealizowano, wykorzystując próbki gleb płowych zanieczyszczone sztucznie wybranymi WWA (antracen, piren, fluoren i chryzen).

¹ Katedra Chemii Środowiska, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, ul. Bernardyńska 6, 85-029 Bydgoszcz tel. 52 374 95 11, fax 52 374 95 05, email: debska@utp.edu.pl, magdybe@poczta.fm, mdrag@utp.edu.pl

Materiał i metody badań

Badania zrealizowano, korzystając z próbek gleb płowych reprezentatywnych dla Regionu Kujawsko-Pomorskiego, pobranych z terenów narażonych i nienarażonych na bezpośrednie zanieczyszczenia WWA. Próbkę gleb pobierano w miejscowościach:

- Bielawy - próbki oznaczone symbolami P13, P14 (P13 - gleba narażona na bezpośrednie działanie WWA, P14 - gleba nienarażona na bezpośrednie działanie WWA);
- Orlinek - P15 (gleba nienarażona na zanieczyszczenia WWA);
- Ślesin k. Bydgoszczy - P17 (gleba narażona na działanie WWA).

Podstawowe właściwości gleb wykorzystanych w doświadczeniu przedstawiono w tabeli 1.

Podstawowe właściwości gleb

Tabela 1

Basic chemical properties of soils

Table 1

Symbol próbki Sample	C _{org} [g/kg]	N _t [g/kg]	C _{org} /N _t	2÷0,05 nm [%]	0,05÷0,002 nm [%]	< 0,002 nm [%]
P13	12,80	0,66	19,39	82	18	0
P14	6,63	0,50	13,26	84	11	5
P15	11,74	1,03	11,40	75	19	6
P17	13,77	1,26	10,93	64	26	10

Próbki gleb zanieczyszczono wybranymi WWA - fluoren, antracen, piren i chryzen - w ilości odpowiadającej 10 mg WWA/kg gleby. Zanieczyszczone WWA próbki gleb inkubowano 10, 30, 60, 120, 180 i 360 dni w temperaturze 20÷25°C. W czasie inkubacji utrzymywano stałą wilgotność - 50% PPW (*polowa pojemność wodna*). Po zakończeniu inkubacji próbki wysuszono w temperaturze pokojowej, utarto i przesiano. Z próbek gleb wyjściowych (niezanieczyszczonych dodatkowo WWA) oraz próbek gleb (zanieczyszczonych dodatkowo WWA) po 180 i 360 dniach inkubacji wyekstrahowano kwasy huminowe (KH). Ekstrakcję kwasów huminowych wykonano 0,5 M roztworem NaOH po uprzedniej dekalcytacji 0,01 M HCl. Kwasy huminowe wytrącono z roztworu poprzez zakwaszenie roztworem HCl do pH 2. Wytrącone kwasy huminowe oczyszczono mieszaniną HCl + HF, zliofilizowano i utarto w moździerzu agatowym [18]. Zawartość popiołu w kwasach huminowych nie przekroczyła 2%. Dla wyseparowanych kwasów huminowych wykonano analizy:

- składu pierwiastkowego analizatorem 2400 CHN firmy Perkin Elmer oraz obliczono wartości stosunków atomowych H/C, O/C, O/H, N/C i stopień utlenienia wewnętrznego (ω):

$$\omega = (2O + 3N - H)/C$$

gdzie: O, N, H, C - zawartość pierwiastków [% atom.];

- widm w zakresie UV-VIS spektrometrem UV-VIS Lambda 20 firmy Perkin-Elmer. Widma w zakresie światła widzialnego wykonano dla 0,02% roztworów kwasów huminowych w 0,1 M roztworze NaOH. Pomiar widm w zakresie UV wykonano po rozcieńczeniu próbek wyjściowych 0,1 M NaOH w stosunku 1 : 5. Na podstawie

wyznaczonych wartości absorbancji przy długościach fal 280 (A_{280}), 400 (A_{400}), 465 (A_{465}), 600 (A_{600}) oraz 665 nm (A_{665}) obliczono wartości współczynników:

$A_{2/4}$ - stosunek wartości absorbancji przy długościach fal 280 i 465 nm,

$A_{2/6}$ - stosunek wartości absorbancji przy długościach fal 280 i 665 nm,

$A_{4/6}$ - stosunek wartości absorbancji przy długościach fal 465 i 665 nm,

$$\Delta \log K = \log A_{400} - \log A_{600} \text{ [19]}$$

- podatności na utlenianie 3,0% H_2O_2 , poprzez pomiar spadku absorbancji roztworów kwasów huminowych przy długościach fal $\lambda = 465$ i 665 nm. Spadek wartości absorbancji wyrażony w procentach wyjściowej wartości absorbancji obliczono wg wzoru [20]:

$$\Delta A_u = [(A_0 - A_u)/A_0] \cdot 100\%$$

gdzie: A_0 - absorbancja roztworu przed utlenieniem, A_u - absorbancja roztworu po utlenieniu.

Omówienie wyników i dyskusja

Podstawowe właściwości gleb przedstawiono w tabeli 1. Analizowane gleby charakteryzowały się zróżnicowaną zawartością węgla i azotu. Najwyższą zawartością tych składników charakteryzowała się gleba w miejscowości Ślesin (P17), a najniższą próbki gleby pobrane w miejscowości Bielawy w punkcie oddalonym od szlaku komunikacyjnego - P14. Próbkę gleby pobrane w miejscowości Bielawy blisko szlaku komunikacyjnego (P13) cechowały się najwyższą wartością stosunku C_{org}/N_t . Gleba położona w miejscowości Bielawy (P13 i P14) charakteryzowała się mniejszą zawartością frakcji o rozmiarach poniżej 0,05 mm w porównaniu z pozostałymi glebami.

Z próbek gleb pólowych niezanieczyszczonych dodatkowo WWA i zanieczyszczonych antracenenem, pirenem, fluorenem i chryzenem po 180 i 360 dniach od zanieczyszczenia wyizolowano kwasy huminowe, których właściwości przedstawiono w tabelach 2 i 3.

Jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących budowę kwasów huminowych (KH) jest ich skład pierwiastkowy [20, 21]. Skład pierwiastkowy analizowanych kwasów huminowych przedstawiono w % atomowych (tab. 2). Zawartość węgla w molekułach kwasów huminowych mieściła się w zakresie od 34,36 do 35,93%, wodoru od 40,93 do 44,16%, azotu od 2,46 do 2,97%, a tlen stanowił od 18,51 do 20,70%. Podstawowym czynnikiem różnicującym zawartość poszczególnych pierwiastków było miejsce pobrania próbek. Wprowadzenie do próbek gleb wybranych WWA (chryzen, piren, antracenen, fluoren) tylko w nieznacznym stopniu modyfikowało zawartość wodoru.

Konsekwencją zmian zawartości wodoru w molekułach kwasów huminowych były zmiany wartości parametru określającego stopień utlenienia wewnętrznego (tab. 2). Stwierdzono spadek wartości tego parametru w molekułach kwasów huminowych wyizolowanych z próbek zanieczyszczonych dodatkowo WWA. Najniższe wartości stopnia utlenienia wewnętrznego otrzymano dla KH gleb wyizolowanych z próbek po 360 dniach inkubacji. Należy podkreślić, że intensywność zmian stopnia utlenienia wewnętrznego dla badanych gleb była różna. Najmniejsze zmiany wartości tego parametru zanotowano dla KH gleby pobranej w miejscowości Orlinek (P15). Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 2, przyczyną wzrostu parametru ω jest najprawdopodobniej wzrost stopnia

uwodornienia molekuł kwasów huminowych następujący w wyniku przemian WWA wprowadzonych do gleb.

Tabela 2
Skład pierwiastkowy kwasów huminowych (w % atomowych) gleb niezanieczyszczonych i zanieczyszczonych dodatkowo WWA

Table 2
Elemental composition of humic acids (in atomic %) of soils not polluted and polluted additionally with PAHs

Symbol próbki Sample	C	H	N	O	H/C	N/C	O/C	ω
PI3	34,74	43,67	2,64	18,95	1,26	0,076	0,546	0,061
PI3V*	34,55	44,16	2,78	18,51	1,28	0,080	0,536	0,035
PI3VI	34,76	44,08	2,57	18,59	1,27	0,074	0,535	0,023
PI4	35,13	42,56	2,97	19,34	1,21	0,085	0,550	0,143
PI4V	34,52	42,94	2,67	19,87	1,24	0,077	0,576	0,139
PI4VI	34,81	43,50	2,66	19,03	1,25	0,077	0,547	0,073
PI5	35,93	40,93	2,56	20,59	1,14	0,071	0,573	0,220
PI5V	35,47	41,35	2,48	20,70	1,17	0,070	0,584	0,212
PI5VI	35,72	41,48	2,46	20,34	1,16	0,069	0,569	0,183
PI7	34,36	43,06	2,74	19,84	1,25	0,080	0,577	0,141
PI7V	35,08	42,67	2,82	19,44	1,22	0,080	0,554	0,132
PI7VI	34,95	43,16	2,78	19,11	1,23	0,079	0,547	0,097

*V - oznacza KH wyizolowane po 180 dniach inkubacji próbek gleb, VI - KH wyizolowane po 360 dniach inkubacji

*V - HAs isolated after 180 days of incubation of soil samples, VI - HAs isolated after 360 days of incubation

Tabela 3
Parametry spektrometryczne kwasów huminowych gleb niezanieczyszczonych i zanieczyszczonych dodatkowo WWA

Table 3
Spectral properties of humic acids of soils not polluted and polluted additionally with PAHs

Symbol próbki Sample	A_{280}	A_{400}	A_{665}	$A_{2/4}$	$A_{2/6}$	$A_{4/6}$	$\Delta \log K$	ΔA_{465u}	ΔA_{665u}
PI3	3,43	1,08	0,106	6,04	32,27	5,34	0,750	69,75%	73,40%
PI3V*	3,43	0,976	0,100	7,29	34,21	4,69	0,793	72,28%	84,21%
PI3VI	3,20	0,977	0,093	6,41	34,43	5,37	0,794	68,85%	77,10%
PI4	3,50	1,10	0,097	6,43	36,25	5,64	0,806	69,59%	74,30%
PI4V	3,53	1,29	0,153	4,91	23,07	4,70	0,767	67,98%	78,76%
PI4VI	3,76	1,29	0,153	5,23	24,57	4,70	0,694	71,54%	77,75%
PI5	5,00	1,69	0,236	4,73	21,16	4,47	0,607	63,73%	67,52%
PI5V	4,66	1,65	0,248	4,49	18,77	4,18	0,596	63,10%	71,23%
PI5VI	4,67	1,60	0,241	4,58	19,40	4,24	0,582	64,75%	68,61%
PI7	4,17	1,14	0,125	6,47	33,52	5,18	0,696	68,11%	74,42%
PI7V	3,72	1,24	0,121	6,06	30,72	5,07	0,794	69,41%	80,80%
PI7VI	3,16	0,999	0,095	6,16	33,33	5,41	0,775	63,72%	67,11%

*V - KH wyizolowane po 180 dniach inkubacji próbek gleb, VI - KH wyizolowane po 360 dniach inkubacji

*V - HAs isolated after 180 days of incubation of soil samples, VI - HAs isolated after 360 days of incubation

Ważnymi parametrami wykorzystywanymi w celu określenia właściwości kwasów huminowych i do oceny przemian materii organicznej w glebach są parametry spektrometryczne w zakresie UV-VIS. Wprawdzie przebieg widm kwasów huminowych w zakresie UV-VIS ma kształt linii monotonicznie malejącej, jednak na podstawie wieloletnich badań wykazano pewne zależności między wartościami absorbancji przy długościach fal $\lambda = 280, 465$ i 665 nm a budową kwasów huminowych [19-21]. Powszechnie przyjmuje się, że wartość absorbancji przy 280 nm określa zawartość związków typu lignin, wartość A_{465} - zawartość substancji w początkowym stadium rozkładu, natomiast A_{665} odzwierciedla zawartość substancji charakteryzujących się wysokim stopniem humifikacji. Wartości absorbancji przy długościach fal $280, 400, 465, 600$ i 665 nm wykorzystywane są do obliczenia stosunków absorbancji $A_{2/4}, A_{2/6}, A_{4/6}$ i współczynnika $\Delta \log K$. Współczynniki $A_{2/4}, A_{2/6}, A_{4/6}$ i $\Delta \log K$ są ważnymi wskaźnikami stopnia zaawansowania procesu humifikacji materiałów organicznych oraz charakterystyki powstałych substancji humusowych [19-21]. Wśród kwasów huminowych gleb wyjściowych (niezanieczyszczonych dodatkowo WWA) najwyższymi wartościami $A_{2/4}, A_{2/6}, A_{4/6}$ i $\Delta \log K$ charakteryzowały się KH wyizolowane z próbek gleby pólowej pobranych w miejscowości Bielawy w miejscu oddalonym od szlaku komunikacyjnego. Najniższe wartości współczynników absorbancji otrzymano dla KH gleby pólowej pobranej w miejscowości Orlinek. Dodatkowe zanieczyszczenie próbek gleby pólowej pobranych w miejscowości Bielawy - narażonej na bezpośrednie działanie WWA (próbka P13, tab. 3) - spowodowało wzrost wartości współczynników $A_{2/4}, A_{2/6}$ i $\Delta \log K$ oraz spadek wartości $A_{4/6}$ w molekułach KH wyizolowanych z próbek gleb po 180 dniach inkubacji. Po 360 dniach inkubacji wartości współczynnika $A_{2/6}$ były wyższe w porównaniu z KH gleby wyjściowej - P13. Kwasy huminowe wyizolowane z próbek gleby pólowej również pobranych w miejscowości Bielawy, jednak w miejscu oddalonym od szlaku komunikacyjnego, zanieczyszczonych dodatkowo WWA, charakteryzowały się niższymi wartościami współczynników $A_{2/4}, A_{2/6}, A_{4/6}$ i $\Delta \log K$ w porównaniu z KH gleby wyjściowej - niezanieczyszczonej dodatkowo WWA. Wartości współczynników $A_{2/4}, A_{2/6}, A_{4/6}$ i $\Delta \log K$ KH wariantów P15V i P15VI (gleba pólowa, Orlinek, zanieczyszczona dodatkowo WWA) były niższe niż KH gleby wyjściowej - P15. Dla KH gleby pólowej pobranej w miejscowości Ślesin (P17) po dodaniu WWA stwierdzono jedynie wzrost wartości parametru $\Delta \log K$ oraz spadek wartości $A_{2/6}$ po 180 dniach inkubacji.

O strukturze kwasów huminowych można w sposób pośredni również wnioskować na podstawie zmian wartości absorbancji zachodzących w wyniku reakcji utleniania nadtlakiem wodoru kwasów huminowych [19]. Zmiany wartości absorbancji kwasów huminowych zachodzące pod wpływem utleniania za pomocą H_2O_2 przedstawiono w tabeli 3. Jako miarę podatności na utlenianie przyjęto spadek absorbancji przy długościach fal $\lambda = 465$ i 665 nm roztworów humianów sodu w wyniku reakcji z H_2O_2 , wyrażony w procentach absorbancji roztworu wyjściowego. Według dotychczasowych badań [19], bardziej podatną na utlenianie okazała się alifatyczna część molekuł kwasów huminowych, część aromatyczna zaś jest bardziej odporna. Wartości parametru ΔA_{465u} (podatność na utlenianie oznaczona przy długości fali 465 nm) otrzymane dla kwasów huminowych gleb wyjściowych (bez dodatku WWA) mieściły się w zakresie od $63,73$ (próbka P15) do $69,75\%$ - próbka P13. Wprowadzenie WWA do gleb generalnie nie spowodowało istotnych zmian wartości tego parametru. Wartości parametru określającego

podatność na utlenianie oznaczone przy długości fali 665 nm były wyższe w porównaniu z wartościami parametru ΔA_{465u} . Najwyższe wartości ΔA_{665u} otrzymano dla kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb zanieczyszczonych dodatkowo WWA po 180 dniach inkubacji. Tak więc wprowadzenie chryzenu, pirenu, fluorenu i antracenu do gleb wpłynęło na zmiany w strukturze kwasów huminowych, powodując najprawdopodobniej wzrost udziału nienasyconych struktur alifatycznych, czego konsekwencją jest spadek odporności na utlenienia molekuł kwasów huminowych. Jak wynika z przeprowadzonych dotychczas badań [6-13, 17], zawartość WWA w glebach determinowana jest w znacznym stopniu właściwościami materii organicznej oraz jej zawartością. Otrzymane wyniki składu pierwiastkowego i właściwości spektrometryczne kwasów huminowych wskazują, że obecność WWA w glebach wpływa na parametry jakościowe KH, czyli WWA mogą modyfikować właściwości materii organicznej gleb.

Wnioski

W kwasach huminowych wyizolowanych z próbek gleb zanieczyszczonych dodatkowo WWA, w porównaniu z KH gleb wyjściowych, obserwowano m.in.:

- spadek parametru ω (stopień utlenienia wewnętrznego);
- wzrost podatności na utlenianie otrzymany dla kwasów huminowych wyizolowanych po 180 dniach inkubacji.

Zanieczyszczenie gleb WWA jest więc jednym z wielu czynników, które mogą modyfikować właściwości kwasów huminowych.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego N N310 3123 34, finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

- [1] Maliszewska-Kordybach B. Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie. Rozprawy. Puławy: IUNG; 1993.
- [2] Maliszewska-Kordybach B, Smreczak B. Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach użytkowanych rolniczo na terenie woj. lubelskiego. Roczn Glebozn. 1997;48(1-2):95-110.
- [3] Maliszewska-Kordybach B. Zależność między właściwościami gleb i zawartością w nich WWA; na przykładzie gleb z terenu użytków rolnych w województwie lubelskim. Arch Ochr Środow. 1998;24(3):79-91.
- [4] Bojakowska I. Charakterystyka wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ich występowanie w środowisku. Biuletyn PIG. 2003;405:5-28.
- [5] Kluska M. Dynamika sorpcji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych przez glebę w pobliżu dróg o dużym natężeniu ruchu komunikacyjnego. Arch Ochr Środow. 2004;2:83-93.
- [6] Barančíková C, Gergelova Z. Soil parameters influencing of PCBs sorption. W: den Brink WJ, Bosman R, Arendt F, redaktorzy. Contaminated Soil'95. Dordrecht/Boston/London: Kluwer Academic Publishers; 1995:357-358.
- [7] Lanyi K. Assessment of the relations between the spectroscopic characteristics of soils and their ability to adsorb organic pollutants. Microchemical Journal 2004;79:249-256. DOI:10.1016/j.microc.2004.08.008.
- [8] Maliszewska-Kordybach B. The persistence of carcinogenic micropollutant - pyrene - in soils of different organic matter content. Arch Ochr Środow. 1995;2:183-190.
- [9] Weissenfels WD, Klewer HJ, Langhoff J. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence on biodegradability and biotoxicity. Appl Microb Biotechn. 1992;36(5):689-696.

- [10] Smreczak B, Maliszewska-Kordybach B, Klimkowicz-Pawlas A. Influence of phenanthrene on tomato seedlings in soils with different physico-chemical properties. *Ecol Chem Eng A*. 2007;14(5-6):541-548.
- [11] Kim SJ, Kwon JH. Determination of partition coefficients for selected PAHs between water and dissolved organic matter. *Clean-Soil Air Water*. 2010;38(9):797-802.
- [12] Zaccone C, Gallipoli A, Coccozza C, Trevisan M, Miano TM. Distribution patterns of selected PAHs in bulk peat and corresponding humic acids from Swiss ombrotrophic bog profile. *Plant Soil*. 2009;315:35-45. DOI: 10.1007/s11104-008-9775-1.
- [13] Yang Y, Zhang N, Xue M, Tao S. Impact of soil organic matter on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils. *Environ Pollut*. 2010;158:2170-2174. DOI: 10.1016/j.envpol.2010.02.019.
- [14] Maliszewska-Kordybach B. Wpływ nawożenia organicznego na trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach. *Arch Ochr Środow*. 1992;2:153-162.
- [15] Maliszewska-Kordybach B. The persistence of pollutants in soil related - among other factors - to their sorption. Hydrophobic Xenobiotics, e.g. highly carcinogenic and mutagenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), are sorbed mainly on the organic fraction of soil. *Arch Ochr Środow*. 1995;2:183-190.
- [16] Pan B, Xing BS, Liu WX, Tao S, Lin XM, Zhang XM, i in. Distribution of sorbet phenanthrene and pyrene in different humic fractions of soils and importance of humin. *Environ Pollut*. 2006;143:24-33. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.11.009.
- [17] Plaza C, Xing B, Fernandez JM, Senesi N, Polo A. Binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by humic acids formed during composting. *Environ. Pollut*. 2009;157:257-263. DOI: 10.1016/j.envpol.2008.07.016.
- [18] Dziadowiec H, Gonet SS. Przewodnik metodyczny do badań materii organicznej gleb. Warszawa: PTG; 1999.
- [19] Kumada K. Chemistry of soil organic matter. *Developments in Soil Science*. Amsterdam: Japan Sc. Soc. Press Tokyo, Elsevier; 1987.
- [20] Gonet SS. Właściwości kwasów huminowych gleb o zróżnicowanym nawożeniu. Rozprawa nr 33. Bydgoszcz: ATR; 1989.
- [21] Dębska B. Właściwości kwasów huminowych gleby nawożonej gnojowicą. Rozprawy 110. Bydgoszcz: ATR; 2004.

INFLUENCE OF PAHs POLLUTION OF LUVISOLS ON THE SELECTED PROPERTIES OF HUMIC ACIDS

Department of Environmental Chemistry, University of Technology and Life Sciences, Bydgoszcz

Abstract: The aim of the present paper was to determine the effect of soil pollution with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on the selected properties of humic acids. The study was carried out based on *Luvissols* samples representative of the Kujawy-Pomerania province, collected from areas exposed to and protected from direct contamination with PAHs. Soil samples were polluted with selected PAHs (fluorene, anthracene, pyrene and chrysene), at the amount corresponding to 10 mg PAHs/kg. The PAHs polluted soil samples were incubated for 10, 30, 60, 120, 180 and 360 days at the temperature of 20±25°C and fixed moisture (50% of field water capacity). From the soil samples, before and after 180 and 360 days incubation, there were isolated humic acids (HAs). For isolated HAs the following analyses were made: elemental composition, UV-VIS spectra and susceptibility to oxidation. It was demonstrated that introducing PAHs into soils resulted in a change in some quality parameters of humic acids. There were found a decrease in the value in the degree of internal oxidation, an increase in the susceptibility to oxidation. The soil pollution with PAHs is, therefore, one of the many factors which can modify the humic acids properties.

Keywords: PAHs, *Luvissols*, humic acids, elemental composition, UV-VIS parameter

Teresa KRZYŚKO-ŁUPICKA¹, Łukasz KRĘCIDŁO¹ i Magdalena KOSZAŁKOWSKA¹

OCENA STOPNIA BIODEGRADACJI SUBSTANCJI TŁUSZCZOWEJ W OBECNOŚCI AUTOCHTONICZNEGO SZCZEPU *Penicillium citrinum* O AKTYWNOŚCI LIPOLITYCZNEJ

ESTIMATION OF FATTY SUBSTANCE BIODEGRADATION IN PRESENCE OF AUTOCHTHONOUS LIPOLYTIC *Penicillium citrinum* STRAIN

Abstrakt: Substancje tłuszczowe w środowisku przysparzają wiele problemów ekologicznych. Skuteczną metodą ich utylizacji jest wykorzystanie mikroflory autochtonicznej o aktywności lipolitycznej. Celem badań była ocena rozwoju i aktywności lipolitycznej szczepu *Penicillium citrinum* w procesie biodegradacji substancji tłuszczowej z zaolejonej ziemi bielącej (ZZB) w hodowlach płynnych. Aktywność lipolityczną badanego szczepu oceniono na podstawie stopnia biodegradacji substancji tłuszczowej, korzystając ze zmian mas ekstraktów tłuszczowych i wyniki analizy instrumentalnej (IR, ¹H, ¹³C NMR). Stopień biodegradacji osiągnął wartość bliską 100% po 28 dniach, co pozwala na wykorzystanie *Penicillium citrinum* w postaci szczepionki w usuwaniu substancji tłuszczowej bezpośrednio ze środowiska.

Słowa kluczowe: zaolejona ziemia bieląca, *Penicillium citrinum*, aktywność lipolityczna, biodegradacja

Wstęp

Źródłem substancji tłuszczowych w środowisku jest *zaolejona ziemia bieląca (ZZB)*, będąca odpadem powstającym podczas rafinacji tłuszczu w zakładach tłuszczowych. Odpad ten przysparza wiele problemów ekologicznych. Fizykochemiczne metody utylizacji tego odpadu nie przynoszą zadowalających efektów i są kosztowne [1-3], dlatego dąży się do opracowania alternatywnej bezpośredniej metody unieszkodliwiania przy zastosowaniu autochtonicznej mikroflory o aktywności lipolitycznej [4, 5], przy czym korzysta się głównie z biodegradacyjnych właściwości bakterii. Poznanie dróg mikrobiologicznego rozkładu substancji tłuszczowych przez grzyby pozwoli na skuteczne wykorzystanie ich aktywności w procesach technologicznych.

Szybkość i skuteczność biodegradacji zależy zarówno od liczebności, jak i zdolności adaptacyjnych mikroorganizmów oraz formy użytkowej szczepionki [6], a w kontroli efektywności tego procesu należy stosować szybkie metody instrumentalne.

Celem badań była ocena rozwoju i aktywności lipolitycznej szczepu *Penicillium citrinum* w procesie biodegradacji substancji tłuszczowej z ZZB w hodowlach płynnych. Efektywność rozkładu substancji tłuszczowej oznaczano metodami instrumentalnymi (IR i ¹H, ¹³C NMR).

Materiał i metody badań

Materiał badawczy stanowił:

- Ekstrakt tłuszczowy z ZZB o składzie 27,14% kwasu oktadecenowego C18:1 i 1,13% kwasu cyklopentaundekanowego,

¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, kard. B. Kominka 6a, 45-035 Opole, tel. 77 401 60 57, email: teresak@uni.opole.pl

- Szczepionka *Penicillium citrinum* - autochtoniczny szczep wyselekcjonowany z ZZB, którego aktywność została wstępnie oznaczona w teście probówkowym w podłożu z tributyriną [4].

Proces biodegradacji substancji tłuszczowej prowadzono w mineralnych podłożach płynnych [7], w których jedynym źródłem węgla były ekstrakty tłuszczowe z ZZB w stężeniach masowych 0,2 i 0,3%. Kontrolę bezwzględną stanowił rozwój mikroorganizmów w podłożu syntetycznym z glukozą, jako jedynym źródłem węgla, a względną - podłoże mineralne, zawierające 0,2% ekstraktu tłuszczowego (bez szczepionki). Szczep *Penicillium citrinum* namnażano na skosach z Tributyrin Agar firmy Fluka, zmywu dokonywano wodą z Tweenem (0,05%). Szczepionkę o gęstości $2 \cdot 10^6$ jtk \cdot cm⁻³ wprowadzono w ilości 10%.

Prowadzono hodowle wstrząsane w temperaturze 22°C przez 4 tygodnie. Obserwacje morfologii i fizjologii szczepionki oraz oznaczenia chemiczne (masy ekstraktów i analizę instrumentalną) wykonywano po 7, 14, 21 i 28 dniach.

Metody mikrobiologiczne

Kinetykę wzrostu badanego szczepu oznaczono na podstawie przyrostu suchej masy [$\text{g} \cdot 100 \text{ cm}^{-3}$] w czasie. Równolegle prowadzono ocenę morfologiczną i fizjologiczną testowanej szczepionki w pełnym i modyfikowanym podłożu mineralnym.

Metody chemicznej analizy instrumentalnej

1. Przygotowanie ekstraktów tłuszczowych

Odważkę ZZB (5 g) ekstrahowano *n*-heksanem w aparacie Soxhleta. Otrzymany roztwór zatężano w wyparce próżniowej do otrzymania substancji olejistej i oznaczono jej masę.

2. Analiza instrumentalna ekstraktów tłuszczowych

Analiza spektrofotometryczna w podczerwieni (IR) przy zastosowaniu aparatu firmy Analytical Philips model PU 9800 FT-IR Spektrometr o rozdzielczości 2 cm⁻¹. Próbkę w postaci filmu naniesionego na kryształ chorku sodu badano w zakresie liczb falowych 4000÷750 cm⁻¹. Analizę ¹H, ¹³C NMR przeprowadzono przy użyciu aparatu firmy Tesla model BS567A z zastosowaniem częstotliwości 100 MHz dla ¹H i 25,142 MHz dla ¹³C. Jako wzorzec zastosowano *tetrametylosilan* (TMS).

Wyniki i ich omówienie

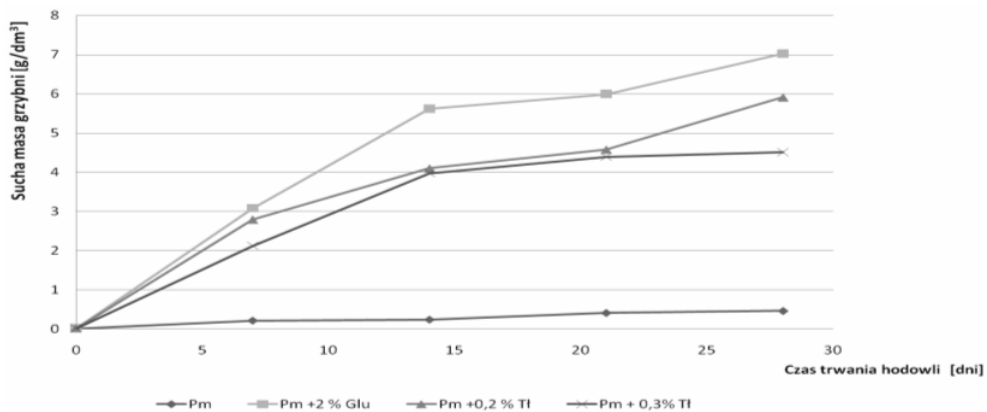
Kinetyka wzrostu szczepu *Penicillium citrinum* w podłożach mineralnych z dodatkiem ekstraktów tłuszczowych (rys. 1) wykazała, że szczep ten wykorzystuje tłuszcz odpadowy jako źródło składników pokarmowych, ale w mniejszym stopniu niż glukozę. Większe przyrosty biomasy odnotowano, gdy zawartość tłuszczu w podłożu wynosiła 0,2%. Najwyższe różnice w przyrostach biomasy obserwowano w pierwszym i czwartym tygodniu hodowli.

Równolegle obserwowano zmiany makroskopowe i mikroskopowe rozwoju badanego szczepu (tab. 1). Niezależnie od stężenia tłuszczu w podłożu w 3 tygodniu trwania procesu pojawiały się pojedyncze komórki przypominające chlamidospory. Z kolei większe stężenie tłuszczu (0,3%) opóźniało zarodnikowanie grzyba.

Tabela 1
Zmiany makro- i mikroskopowe szczepu *Penicillium citrinum* w trakcie procesu biodegradacji tłuszczu

Table 1
The macro- and microscopic changes of *Penicillium citrinum* during of fatty biodegradation process

Rodzaj podłoża	Wiek hodowli [dni]	Obserwacje	
		Makroskopowe	Mikroskopowe
1. P _m	7	Zbite kremowe flokulanty	Konidia elipsoidalne, cienkościenne Konidiofory cienkościenne
2. P _m + 0,2% glukozy		Grzybnia żółtozielona, śluzowata	Zarodniki elipsoidalne lekko kolczaste, grubościenne Konidiofory niesymetryczne grubościenne
3. P _m + 0,2% tłuszczu		Grzybnia kremowozielona, śluzowata	Zarodniki elipsoidalne, grubościenne Konidiofory niesymetryczne grubościenne
4. P _m + 0,3% tłuszczu		Grzybnia kremowa, śluzowata	Zarodniki brak Konidiofory niesymetryczne grubościenne
1. P _m	14	Bz	Bz
2. P _m + 0,2% glukozy		Bz	Bz
3. P _m + 0,2% tłuszczu		Grzybnia śluzowata, szara	Zarodniki elipsoidalne, grubościenne Konidiofory grubościenne, napęczniałe, mocno septowane, Pojawiają się chlamidospory
4. P _m + 0,3% tłuszczu		Flokulanty szarozielone	Zarodniki elipsoidalne, grubościenne Konidiofory grubościenne, napęczniałe, mocno septowane, Pojawiają się chlamidospory
1. P _m	21	Bz	Bz
2. P _m + 0,2% glukozy		Grzybnia śluzowata obfita żółtozielonoszara	Zarodniki elipsoidalne lekko kolczaste, grubościenne Konidiofory niesymetryczne grubościenne
3. P _m + 0,2% tłuszczu		Flokulanty szarozielone	Zarodniki elipsoidalne, grubościenne Konidiofory grubościenne, napęczniałe, mocno septowane, Obecne chlamidospory
4. P _m + 0,3% tłuszczu		Flokulanty szarozielone	Zarodniki elipsoidalne, grubościenne Konidiofory grubościenne, napęczniałe, mocno septowane, Obecne chlamidospory
1. P _m	28	Bz	Bz
2. P _m + 0,2% glukozy		Grzybnia śluzowata obfita	Zarodniki elipsoidalne lekko kolczaste, grubościenne Konidiofory niesymetryczne grubościenne
3. P _m + 0,2% tłuszczu		Flokulanty szarozielone	Zarodniki elipsoidalne, grubościenne, nabrzmiałe Konidiofory grubościenne, napęczniałe, mocno septowane, Obecne chlamidospory
4. P _m + 0,3% tłuszczu		Flokulanty szarozielone	Zarodniki elipsoidalne, grubościenne, nabrzmiałe Konidiofory grubościenne, napęczniałe, mocno septowane, Obecne chlamidospory



Rys. 1. Kinetyka wzrostu szczepu *Penicillium citrinum* w obecności 0,2 i 0,3% tłuszczu jako jedynego źródła węgla [g · dm⁻³]

Fig. 1. The kinetic of *Penicillium citrinum* growth in the presence of 0.2 and 0.3% of fatty extracts as a sole source of carbon [g · dm⁻³]

Efektom rozwoju grzyba w czasie trwania hodowli w podłożu mineralnym z tłuszczem jako alternatywnym źródłem węgla było obniżenie zawartości tłuszczu w podłożu, wskazujące na proces biodegradacji. Już po 7 dniach stopień biodegradacji wynosił ok. 60% i wzrastał w kolejnych tygodniach do prawie 100%. Intensywniej proces ten przebiegał w obecności 0,2% tłuszczu. Wyższe stężenie tłuszczu (0,3%), skutkujące niższym przyrostem biomasy, mogło być wynikiem hamowania transportu składników podłoża i tlenu do komórek grzyba (tab. 2).

Tabela 2

Efekt biodegradacji tłuszczu w hodowlach szczepu *Penicillium citrinum* w czasie trwania procesu [%]

Table 2

The fatty biodegradation effects in presence of *Penicillium citrinum* in time [%]

Czas trwania biodegradacji [dni]	Efekt biodegradacji [%]	
	Hodowle zawierające 0,2% tłuszczu	Hodowle zawierające 0,3% tłuszczu
0 (próbka wyjściowa)	-	-
7	61,54	50,00
14	78,85	80,47
21	98,44	86,54
28	99,80	94,53

Efekt działania szczepionki *P. citrinum* w przemianach substancji tłuszczowej z ZZB określono na podstawie zmian jakościowo-ilościowych oznaczonych metodami instrumentalnymi (IR i ¹H, ¹³C NMR).

Korzystając z widm IR, stwierdzono, że zasadniczymi składnikami badanych próbek były związki zawierające ugrupowania alifatyczne (parafiny, olefiny) oraz niewielka ilość związków aromatycznych i związków z grupą karboksylową (tab. 3). Obecność związków parafinowych, olefinowych i znikomych ilości związków aromatycznych potwierdziły

również widma ^1H , ^{13}C NMR badanych próbek (tab. 4 i 5). W wyjściowej mieszaninie przeważały związki alifatyczne, stanowiące ok. 70%, a pozostałą część stanowiły głównie podstawione atomy węgla: olefinowe oraz w znacznie mniejszych ilościach aromatyczne i karboksylowe.

Tabela 3

Pasma absorpcyjne w widmach IR oraz przypisane im elementy strukturalne dla wyjściowych próbek tłuszczu odpadowego

The absorption bands in the IR spectra and structural elements assigned to them for the output of waste fat samples

Liczba falowa [cm^{-1}]	Rodzaj pasma	Elementy strukturalne
2925, 2854	Rozc. C-H	Ar-CH ₃ , -CH ₂ - w cykloalkanach
1741, 1711	Rozc. C = O	Aldehydy, kwasy karboksylowe, estry
1465	Def. asym. C-H Nożycowe C-H	-CH ₃ , -CH ₂ - -CH ₂ -O- estry
1414	Def. C-H	CH ₃ , CH ₂ , C=C-H
1378	Def. sym. C-H	CH ₃
1243	Rozc. C-O	Estry
966	Def. C-H	C=C-H
722	Def. C-H	Zw. aromatyczne, R ₁ CH=CHR ₂ (cis), (CH ₂) _n n>4

Tabela 4

Zakresy przesunięć chemicznych atomów wodoru oraz ich dystrybucja [%] wyznaczona metodą ^1H NMR w próbkach zawierających 0,2% tłuszczu

The chemical shift ranges of the hydrogen atoms as well as their distribution [%] determined by ^1H NMR in the samples containing 0.2% fat

Table 4

Zakres przesunięć chemicznych δ [ppm]	Udział procentowy w próbce wyjściowej [%]
H γ (-CH ₃) <1,1	9,61
H β (-CH ₂ -, -CH-) 1,1÷1,8	68,49
H α (Ar-CH ₃) 1,8÷3,2	14,32
Hol (C=CH) 4,3÷5,8	5,28
Har (Ar-H) >6,7	2,30

Tabela 5

Zakresy przesunięć chemicznych atomów węgla oraz odpowiadające im względne intensywności [%] wyznaczone za pomocą widma ^{13}C NMR w wyjściowych próbkach zawierających 0,2% tłuszczu

The chemical shift ranges of the carbon atoms as well as their real intensities [%] determined by ^{13}C NMR in the samples containing 0.2% fat

Table 5

Zakres przesunięć chemicznych δ [ppm]	Względna intensywność [%]
C-alifatyczne 0÷50	69,91
C-podstawione 50÷110	20,06
C-aromatyczne 110÷145	8,41
C-karboksylowe 165÷185	1,82

Zmiany względnych intensywności [%] pasm absorpcji widm IR w czasie świadczą o przebiegu procesu biodegradacji substancji tłuszczowej w obecności szczepu *Penicillium citrinum* (tab. 6). Po 28 dniach stopień biodegradacji osiągnął wartość bliską 100%, co odpowiada minimalnym intensywnościom występujących pików.

Tabela 6
Pasma absorpcyjne w widmach IR oraz odpowiadające im względne intensywności [%] substancji tłuszczowej w czasie trwania biodegradacji w obecności szczepu *Penicillium citrinum*

The absorption bands in the IR spectra as well as their real intensities [%] for the fat samples after biodegradation in presence of *Penicillium citrinum*

Intensywność [%]				
Czas biodegradacji [dni]				
Liczba falowa [cm ⁻¹]	7	14	21	28
2925, 2854	1,23; 0,77	1,20; 0,76	0,13; 0,70	1,37; 0,85
1741, 1711	0,70; 1,29	0,66; 1,19	0,57; 1,14	0,78; 1,36
1465	0,39	0,37	0,35	0,43
1414	0,35	0,33	0,30	0,38
1378	0,39	0,38	0,25	0,32
1243	0,70	0,68	0,64	0,74
966	0,53	0,52	0,50	0,55
722	0,00	0,00	0,00	1,61

Wnioski

1. Wskaźnikiem biodegradacji substancji tłuszczowej w obecności szczepu *Penicillium citrinum* są zmiany względnych intensywności pasm absorpcji widm IR w czasie trwania procesu; stopień biodegradacji osiągnął wartość bliską 100% po 28 dniach.
2. Aktywność przebadanego szczepu pozwala na wykorzystanie go w postaci szczepionki w usuwaniu substancji tłuszczowej bezpośrednio ze środowiska.
3. Wykorzystane w badaniach metody analizy instrumentalnej są wystarczające do szybkiego określenia stopnia biodegradacji substancji tłuszczowej z udziałem szczepionek mikrobiologicznych.

Literatura

- [1] Tsai WT, Chen HP, Hsien MF, Sun HF, Chien SF. J Anal Appl Pyrolysis. 2002; 63(1):157-170. DOI: 10.1016/S0165-2370(01)00150-4.
- [2] Tsai WT, Chen HP, Hsien MF, Lai CW, Lee MS. Resour Conservd Recycl. 2003;39(1):165-77. DOI: 10.1016/S0921-3449(02)00121-0.
- [3] Kheang LS, Foon CS, May HY, Ngan MA. Amer J Appl Sci. 2006;3(10):2063-2067. DOI: 10.3844/ajassp.2006.2063.2067.
- [4] Krzyško-Łupicka T. Dynamika zmian mikrobiologicznych i przemian tłuszczu w zaolejonej ziemi bielącej w zależności od jej modyfikacji. Seria Studia i Monografie nr 417. Opole: Wydawnictwo Uniwersytetu Opolskiego; 2009.
- [5] Krzyško-Łupicka T. Zesz Post Nauk Roln. 2011;567:127-138.
- [6] Krzyško-Łupicka T, Robak M. Acta Sci Polon Biotechnol. 2011;10(4):29-38.
- [7] Difco manual. Dehydrated culture media and reagents for microbiology. Difco Laboratories, Detroit, Michigan, 48232 USA, tenth ed., 1984.

ESTIMATION OF FATTY SUBSTANCE BIODEGRADATION IN PRESENCE OF AUTOCHTHONOUS LIPOLYTIC *Penicillium citrinum* STRAIN

Department of Biotechnology and Molecular Biology, Opole University

Abstract: Fatty substances in the environment are cause to many ecological problems. The using of lipolytic autochthonous microflora is an effective method of utilization of this waste. Aim of this study was to evaluate the growth and lipolytic activity of *Penicillium citrinum* strain in the biodegradation process the fat from spent bleaching earth (SBE) in liquid cultures. Lipolytic activity of the tested strain evaluated based on the degree of degradation of fatty substances based on changes in fatty extract mass and of instrumental analysis. The biodegradation reached almost 100% after 28 days, which allows the use of *Penicillium citrinum* as an inoculum in the removal fatty substances directly from the environment.

Keywords: spent bleaching earth, *Penicillium citrinum*, lipolytic activity, biodegradation

Krzysztof PAKUŁA¹, Dawid JAREMKO¹ i Marcin BECHER¹

Zn, Cu i Ni WE FRAKCJACH WYDZIELONYCH METODĄ BCR W OSADACH DENNYCH

Zn, Cu AND Ni IN FRACTIONS EXTRACTED BY BCR METHOD IN BOTTOM SEDIMENTS

Abstrakt: Badano zawartość ogólną cynku, miedzi i niklu oraz ich udział we frakcji wymiennej (F1), redukowalnej (F2), utleniającej (F3) oraz rezydualnej (F4), wydzielonych według sekwencyjnej procedury rekomendowanej przez The European Union's Standards, Measurements, and Testing Programme (dawniej BCR), w osadach dennych kanału „Rów Strzała”, odprowadzającego wody pościekowe z oczyszczalni ścieków komunalnych w Siedlcach i kanalizacji burzowej do rzeki Liwiec, a także w tej rzece, przed i za ujściem kanału, w miejscowościach Strzała i Chodów, na Wysoczyźnie Siedleckiej, we wschodniej części województwa mazowieckiego. Zawartość ogólna Zn, Cu i Ni była większa w osadach dennych kanału niż rzeki. Średni procentowy udział analizowanych metali w wydzielonych frakcjach, w stosunku do ich zawartości ogólnej, układał się w następujących szeregach malejących wartości: dla Zn: F2 > F3 > F4 > F1; dla Cu F3 > F4 > F2 > F1; dla Ni F4 > F3 > F2 > F1. Obliczenia statystyczne wykazały, że zawartość cynku, miedzi i niklu w wydzielonych frakcjach na ogół korelowała wysoko istotnie i istotnie z wybranymi właściwościami badanych osadów dennych (pH, C_{org}, KPW, frakcja ilowa - Ø < 0,002 mm).

Słowa kluczowe: osady dennie, ekstrakcja sekwencyjna, metale ciężkie, kanał „Rów Strzała”, rzeka Liwiec

Wstęp

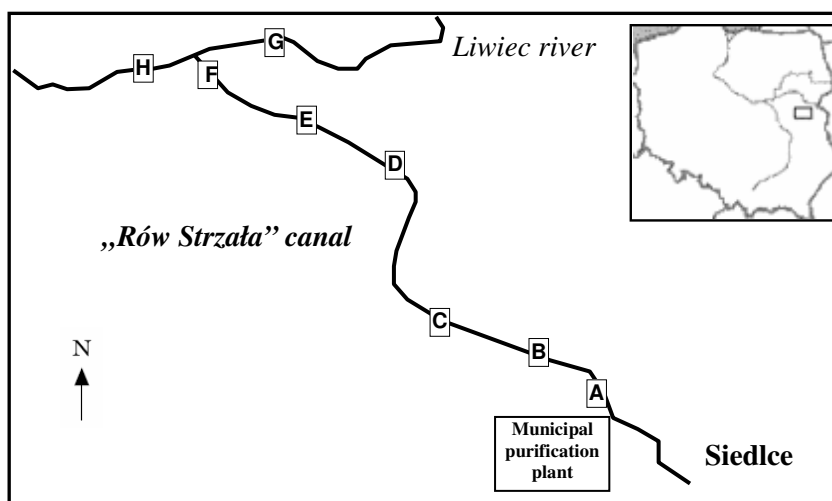
Metale ciężkie wprowadzane do wód powierzchniowych ulegają przeważnie strącaniu, sedymentacji i akumulacji w osadach dennych, w których można zaobserwować znacznie większą ich zawartość niż w toni wodnej. Skład chemiczny osadów dennych cieków wodnych uwarunkowany jest budową geologiczną danej zlewni, charakterem zagospodarowania i użytkowania terenu wokół niego, a także rodzajem i ilością zanieczyszczeń docierających do wód powierzchniowych. Zawartość metali w osadach dennych jest ważnym wskaźnikiem jakości geochemicznej ekosystemu wodnego oraz dostarcza informacji o stopniu antropopresji na środowisko wodne [1-6]. Mobilność metali ciężkich zgromadzonych w osadach i ich toksyczność dla organizmów żywych jest uwarunkowana zawartością tych pierwiastków w potencjalnie biodostępnych formach, których jakościowe i ilościowe wydzielenie umożliwia analiza specjacyjna. Metody ekstrakcji sekwencyjnej to ważne źródło informacji o zagrożeniu ekosystemu ze strony zdeponowanych metali ciężkich, które pod wpływem procesów chemicznych i biochemicznych mogą stanowić źródło wtórnego zanieczyszczenia środowiska w układzie: osad denny - woda - organizmy żywe - otoczenie cieków wodnych [6-11].

Celem pracy była ocena zawartości cynku, miedzi i niklu oraz ich udziału w wydzielonych frakcjach za pomocą metody BCR w osadach dennych kanału „Rów Strzała”, odprowadzającego wody pościekowe z oczyszczalni ścieków komunalnych w Siedlcach do rzeki Liwiec, a także w tej rzece przed i za ujściem kanału.

¹ Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, ul. B. Prusa 14, 08-110 Siedlce, tel. 25 643 12 91, 25 643 12 88, email: pakulak@uph.edu.pl, kalembasa@uph.edu.pl

Material i metody badań

Obiektem badań były osady denne dwóch cieków wodnych („Rów Strzała” i rzeka Liwiec) położonych w granicach administracyjnych miejscowości Strzała i Chodów, koło Siedlec, we wschodniej części województwa mazowieckiego (rys. 1). „Rów Strzała” to kanał odprowadzający wody pościekowe z oczyszczalni ścieków komunalnych miasta Siedlce i kanalizacji burzowej do rzeki Liwiec. Liwiec to lewobrzeżny dopływ Bugu i jedna z większych rzek na terenie Niziny Południowopodlaskiej, która w górnym biegu przepływa przez Wysoczyznę Siedlecką.



Rys. 1. Lokalizacja punktów poboru próbek osadów dennych z kanału „Rów Strzała” (A-F) i rzeki Liwiec (G-H)
 Fig. 1. The location of bottom sediments sampling sites in canal of „Row Strzała” (A-F) and Liwiec river (G-H)

Z powierzchniowej warstwy osadów (0÷10 cm) pobrano średnie próbki w 8 reprezentatywnych punktach badawczych: sześć - w korycie „Rowu Strzała” (punkt A, B, C, D, E, F), na odcinku od oczyszczalni ścieków do rzeki Liwiec (na długości około 2 km) oraz dwa - w korycie rzeki Liwiec, około 200 m przed (punkt G) i około 150 m za ujściem (punkt H) kanału do tej rzeki. W powietrznie suchych próbkach osadów dennych zbadano: skład granulometryczny według Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego [12] - metodą areometryczną, pH w 1 mol KCl · dm⁻³ - potencjometrycznie, węgiel związków organicznych (C_{org}) - metodą oksydacyjno-miareczkową [13]. Obliczono wartość kationowej pojemności sorpcyjnej (KPW) na podstawie kwasowości hydrolytycznej i sumy kationów o charakterze zasadowym, oznaczonych metodą Kappena. W próbkach osadu rozdrobnionych w młynku agatowym oznaczono zawartość ogólną cynku (Zn_t), miedzi (Cu_t) i niklu (Ni_t) metodą ICP-AES, po mineralizacji próbek w mieszaninie stężonego HCl i HNO₃ (3 : 1), w mineralizatorze mikrofalowym.

Fracjonowanie sekwencyjne Zn, Cu i Ni przeprowadzono za pomocą metody rekomendowanej przez The European Union's Standards, Measurements and Testing Programme (SM&T, dawniej BCR) [7], która umożliwia wydzielenie frakcji: F1 -

wymiennej, łatwo rozpuszczalnej w środowisku kwaśnym za pomocą $0,11 \text{ mol CH}_3\text{COOH} \cdot \text{dm}^{-3}$ o $\text{pH} = 3$; F2 - redukowalnej (tlenkowej), związanej z tlenkami Fe i Mn, w $0,5 \text{ mol NH}_2\text{OH-HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$ o $\text{pH} = 2$; F3 - utleniającej (organicznej), związanej z substancją organiczną i siarczkami, w $8,8 \text{ mol H}_2\text{O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ oraz $1 \text{ mol CH}_3\text{COONH}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$ o $\text{pH} = 2$. Frakcję rezydualną (F4) obliczono z różnicy pomiędzy zawartością ogólną badanych metali a sumą frakcji F1, F2 i F3. Zawartość Zn, Cu i Ni w poszczególnych frakcjach oznaczono metodą ICP-AES, a analizy przeprowadzono w trzech powtórzeniach. Udział [%] tych pierwiastków w poszczególnych frakcjach obliczono w stosunku do zawartości ogólnej danego metalu. Poprawność oznaczenia analitycznego sprawdzono, stosując metodę dodatku wzorca do każdej analizowanej próbki.

Wyniki i ich omówienie

Badane osady denne to piaski słabo gliniaste i piaski luźne, o zróżnicowanym pH_{KCl} ($6,5 \div 7,7$), kationowej pojemności sorpcyjnej KPW ($57,6 \div 272,0 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$), zawartości C_{org} ($0,68 \div 19,6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) i frakcji iłowej o $\text{Ø} < 0,002 \text{ mm}$ ($2 \div 4\%$). Zawartość ogólna cynku, miedzi i niklu (tab. 1) była większa w osadach dennych kanału „Rów Strzała” (średnio: $76,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Zn, $6,50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cu i $4,33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Ni) niż w rzece Liwiec (odpowiednio $46,3$; $3,74$ i $2,82 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Najwięcej badanych metali stwierdzono w materiale pobranym z kanału w pobliżu oczyszczalni ścieków (punkty A i B), a najmniej - w miejscu położonym powyżej jego ujścia do rzeki Liwiec (punkt G) ($27,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Zn; $3,10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cu i $2,26 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Ni). Większe ilości cynku ($65,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), miedzi ($4,38 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) i niklu ($3,38 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) w osadzie dennym rzeki Liwiec, pobranym w punkcie H za ujściem kanału, były wynikiem większej ich zawartości w osadzie „Rowu Strzała” (tab. 1). Według klasyfikacji osadów wodnych zaproponowanej przez Bojakowską [2], badane osady zaliczono do klasy I - osady niezanieczyszczone.

Skorbiłowicz [3], Licznar i in. [4], Skorbiłowicz i Wiater [14, 15] oraz Ziola i in. [16] stwierdzili w osadach dennych rzek i kanałów, przepływających przez tereny użytkowane rolniczo, zróżnicowaną zawartość ogólną cynku ($9,30 \div 75,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), miedzi ($0,90 \div 38,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) i niklu ($0,30 \div 16,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Znacznie więcej tych metali akumulowane jest w osadach dennych obszarów o wysokim stopniu antropopresji (ścieki przemysłowe i komunalne, przemysł wydobywczy, chemiczny, metalurgiczny, składowiska odpadów) [9, 11, 17-19]. Osady denne rzek Polski, badane w latach 2003-2005 w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska, zawierały zróżnicowaną zawartość Zn, Cu i Ni, przy czym około 50% osadów zawierało poniżej $125 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ cynku oraz około 40% - poniżej $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ miedzi i niklu [5].

Średni udział [%] cynku, miedzi i niklu w wydzielonych sekwencyjnie frakcjach, w ich zawartości ogólnej, przedstawiono w następujących szeregach malejących wartości: dla Zn F2 (53,6) > F3 (21,0) > F4 (15,3) > F1 (10,2); dla Cu F3 (50,4) > F4 (25,7) > F2 (15,0) > F1 (8,90); dla Ni F4 (39,6) > F3 (26,6) > F2 (20,2) > F1 (13,6) (tab. 1). W osadach kanału „Rów Strzała” udział Zn, Cu i Ni we frakcji wymiennej (F1), redukowalnej (F2) i rezydualnej (F4) zwiększał się, a we frakcji utleniającej (F3) - zmniejszał się wraz z odległością od oczyszczalni ścieków, osiągając odpowiednio maksymalne i minimalne wartości w punkcie F. W osadzie pobranym w rzece Liwiec poniżej ujścia kanału (punkt H)

stwierdzono większy udział Zn, Cu i Ni we frakcjach F1, F2 i F4 oraz mniejszy - we frakcji F3 w porównaniu z punktem przed ujściem kanału (G) (tab. 1). Większa zawartość metali ciężkich we frakcji wymiennej (F1) i redukowalnej (F2), wywołana obniżeniem wartości pH i zmianami warunków oksydacyjno-redukcyjnych, stwarza rzeczywiste i potencjalne zagrożenie dla ekosystemu wodnego [11, 17]. W warunkach odczynu zbliżonego do zasadowego następuje zwiększenie rozpuszczalności i przemieszczanie organicznych połączeń metali ciężkich, a ich duży udział we frakcji F1, w środowisku wodnym, może być toksyczny dla organizmów roślinnych i zwierzęcych [1, 6]. Duże ilości metali w trwałych połączeniach mineralnych frakcji rezydualnej (F4), a małe - w mobilnej frakcji wymiennej (F1) są charakterystyczne dla osadów niezanieczyszczonych [11, 17, 18].

Tabela 1

Zawartość ogólna [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] Zn, Cu, Ni i ich procentowy udział we frakcjach wydzielonych z osadów dennych osadów dennych kanału „Rów Strzała” (A-F) i rzeki Liwiec (G-H)

Table 1

The total content [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] of Zn, Cu, Ni and their percentage contribution in separated fractions in bottom sediments of „Row Strzała” canal (A-F) and Liwiec river (G-H)

Frakcja Fractions [%]	Miejsce pobrania próbek/Sampling sites								Średnia Mean
	A	B	C	D	E	F	G	H	
Zn									
F1	5,28	5,64	10,9	11,3	12,7	13,0	8,74	13,7	10,2
F2	51,5	50,1	55,1	54,7	54,5	56,7	52,0	53,9	53,6
F3	32,5	32,0	18,1	17,6	16,2	13,4	23,5	14,7	21,0
F4	10,7	12,3	15,9	16,3	16,7	16,9	15,8	17,7	15,3
Zn _t [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]	115,3	124,1	36,0	55,1	57,4	72,1	27,1	65,4	69,1
Cu									
F1	5,60	5,13	7,57	8,55	11,1	12,4	8,06	12,8	8,90
F2	9,11	10,3	12,6	16,9	20,1	22,0	13,5	15,5	15,0
F3	68,9	73,0	49,1	43,3	37,2	33,0	60,6	37,9	50,4
F4	16,4	11,6	30,7	31,2	31,6	32,6	17,7	33,8	25,7
Cu _t [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]	9,11	11,3	5,15	4,91	4,32	4,19	3,10	4,38	5,81
Ni									
F1	13,2	10,5	13,0	14,5	15,7	15,9	10,3	15,6	13,6
F2	19,0	16,0	21,3	21,7	21,9	22,2	19,6	20,2	20,2
F3	29,9	34,5	27,1	24,1	22,4	21,5	30,7	22,5	26,6
F4	37,9	38,9	38,5	39,8	40,0	40,4	39,4	41,7	39,6
Ni _t [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]	5,22	6,08	4,02	3,49	3,30	3,18	2,26	3,38	3,87

Frakcja: F1 - wymienna, F2 - redukcyjna (związana z tlenkami Fe i Mn), F3 - utleniająca (związana z materią organiczną), F4 - rezydualna; Zn_t, Cu_t, Ni_t - zawartość ogólna Zn, Cu, Ni

Fraction: F1 - exchangeable, F2 - reducible (bound to Fe-Mn oxide), F3 - oxidizable (bound to organic matter), F4 - residual; Zn_t, Cu_t, Ni_t - total content of Zn, Cu, Ni

Obliczenia statystyczne wykazały istotny ujemny wpływ zawartości ogólnej cynku (Zn_t), miedzi (Cu_t) i niklu (Ni_t), zawartości węgla związków organicznych (C_{org}), kationowej pojemności sorpcyjnej (KPW) na udział tych metali we frakcji wymiennej (F1), przy czym najsilniejsze zależności stwierdzono dla niklu (od $r = -0,753$ do $r = -0,830$; przy $\alpha = 0,05$). Zawartość analizowanych metali we frakcji redukowalnej (F2) korelowała z kationową pojemnością sorpcyjną ($r = 0,936$ dla Zn; $r = 0,853$ dla Cu; $r = 0,927$ dla Ni; przy $\alpha = 0,01$). Stwierdzono także wysoko istotny dodatni wpływ zawartości C_{org} na ilość

Zn, Cu i Ni we frakcji utleniającej (F3), przy czym najsilniejsze zależności były dla miedzi ($r = 0,966$). W analizowanych osadach dennych zanotowano korelację pomiędzy wartością KPW i udziałem badanych metali we frakcji F4 (do $r = 0,876$ do $r = 0,966$; przy $\alpha = 0,01$). Odczyn badanych osadów wodnych istotnie korelował z udziałem badanych metali we frakcji F3 ($r = 0,831$ dla Zn; $r = 0,798$ dla Cu; $r = 0,776$ dla Ni).

Wnioski

1. W osadach dennych kanału „Rów Strzała” oraz w rzece Liwiec, przed i za ujściem tego kanału, stwierdzono zróżnicowaną zawartość cynku, miedzi i niklu; większą w osadach kanału niż rzeki. Osady badanych cieków zaliczono pod względem zawartości tych metali do klasy I - osadów niezanieczyszczonych.
2. Średni procentowy udział frakcji analizowanych metali można przedstawić w następujących szeregach malejących wartości: dla Zn $F2 > F3 > F4 > F1$; dla Cu $F3 > F4 > F2 > F1$; dla Ni $F4 > F3 > F2 > F1$.
3. W osadach dennych kanału „Rów Strzała”, w miarę oddalania się od oczyszczalni ścieków, zawartość badanych metali zwiększała się we frakcji wymiennej (F1), redukowalnej (F2) oraz rezydualnej (F4), a zmniejszała - we frakcji utleniającej (F3).
4. W osadzie rzeki Liwiec poniżej ujścia kanału stwierdzono większy udział badanych pierwiastków we frakcji F1, F2 i F4, a mniejszy - we frakcji F3.
5. Obliczenia statystyczne wykazały istotny wpływ wybranych właściwości badanych osadów dennych (pH, C_{org} , kationowa pojemność sorpcyjna, frakcja ilowa) na specjację cynku, miedzi i niklu.

Literatura

- [1] Kabata-Pendias A, Pendias H. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Warszawa; Wyd Nauk PWN: 1999.
- [2] Bojakowska I. Przegl Geolog. 2001;49(3):213-218.
- [3] Skorbiłowicz E. Ecol Chem Eng A. 2004;11(10):1121-1127.
- [4] Licznar M, Licznar S, Licznar P, Żmuda R. Acta Agrophys. 2005;5(2):345-355.
- [5] Bojakowska I, Gliwicz T, Małecka K. Wyniki geochemicznych badań osadów wodnych Polski w latach 2003-2005. Warszawa: Biblioteka Monit Środow.; 2006.
- [6] Rabajczyk A. Cent Eur J Chem. 2011;9(2):326-336. DOI: 10.2478/s11532-011-0009-7.
- [7] Rauret G, López-Sánchez JF, Sahuquillo A, Rügge R, Davidson C, Ure A, Quevauviller Ph. J Environ Monit. 1999;1:57-61.
- [8] Mossop KF, Davidson CM. Anal Chim Acta. 2003;478:111-118. DOI: 10.1016/S0003-2670(02)01485-X.
- [9] Głosińska G, Sobczyński T, Boszke L, Bierła K, Siepak J. Polish J Environ Stud. 2005;14(3):305-317.
- [10] Kalemekiewicz J, Socho E. Wiad Chem. 2005;59(7-8):697-715.
- [11] Morillo J, José Usero J, Rojas R. Environ Monit Assess. 2008;139:329-337. DOI: 10.1007/s10661-007-9839-3.
- [12] Polskie Towarzystwo Gleboznawcze: Klasyfikacja uziarnienia gleb i utworów mineralnych - PTG 2008. Roczn Glebozn. 2009;60(2):5-16.
- [13] Kalemek S, Kalemek D. Polish J Soil Sci. 1992;25(1):41-46. DOI: 10.1007/s10661-006-9550-9.
- [14] Skorbiłowicz E, Wiater J. Acta Agrophys. 2003;1(1):183-190.
- [15] Skorbiłowicz M, Wiater J. Acta Agrophys. 2003;1(2):321-328.
- [16] Ziola A, Sobczyński T, Kowalski A, Kurzyca I. Ecol Techn. 2003;1(4):8-13.
- [17] Purushothaman P, Chakrapani GJ. Environ Monit Assess. 2007;132:475-489.
- [18] Jain CK, Gupta H, Chakrapani GJ. Environ Monit Assess. 2008;141:35-47. DOI: 10.1007/s10661-007-9876-y.

- [19] Aleksander-Kwaterczak U, Helios-Rybicka E. J Soils Sediments. 2009;9:13-22. DOI: 10.1007/s11368-008-0051-z.

Zn, Cu AND Ni IN FRACTIONS EXTRACTED BY BCR METHOD IN BOTTOM SEDIMENTS

Department of Soil Science and Plant Nutrition, Siedlce University of Natural Science and Humanities

Abstract: The total content of Zn, Cu, Ni, and their contribution in exchangeable (F1), reducible (F2), oxidizable (F3), and residual (F4) fractions separated by the sequential extraction procedure proposed by The European Union's Standards, Measurements, and Testing Programme (formerly BCR), in bottom sediments of "Row Strzala" canal that disposes reclaimed wastewaters from municipal sewage treatment plant in Siedlce and storm sewage system, to Liwiec river, as well as in that river below and above estuary of the canal, located on the Siedlce Upland, in the eastern part of Mazowieckie Province. Higher total contents Zn, Cu, and Ni were recorded in bottom sediments from canal rather than river. The mean contents of Zn, Cu, and Ni in separated fractions, in relation to their total contents, can be arranged in the following decreasing series for Zn: $F2 > F3 > F4 > F1$; for Cu: $F3 > F4 > F2 > F1$; for Ni: $F4 > F3 > F2 > F1$. Statistical processing revealed significant influence of selected properties of studied bottom sediments (pH, C_{org} , CEC, clay fraction - $\emptyset < 0.002$ mm) on zinc, copper and nickel speciation.

Keywords: bottom sediments, sequential extraction, heavy metals, "Row Strzala" canal, Liwiec river

Aleksandra PEREK¹, Adam SOCHA¹, Lidia OSIEWAŁA¹ i Jacek RYNKOWSKI¹

OPTIMALIZACJA REAKCJI FOTOELEKTROCHEMICZNEGO UNIESZKODLIWIANIA BENZYLIDENOACETONU

OPTIMIZATION OF THE PHOTOELECTROCHEMICAL TREATMENT OF BENZYLIDENEACETONE

Abstrakt: W przemyśle galwanizerskim wykorzystuje się różnego rodzaju substancje organiczne. Ich obecność w kąpielach umożliwia otrzymywanie powłok metalicznych o pożądanym właściwościach. Jedną z tych substancji jest benzylidenoaceton (BDA), należący do grupy α,β -nienasyconych ketonów. Ponieważ związki te należą do trudno degradowalnych, konieczne jest zastosowanie odpowiedniej metody ich mineralizacji. Metody fotoelektrochemiczne ze względu na swoją efektywność unieszkodliwiania są obiektem coraz większego zainteresowania. Celem pracy było wykorzystanie planu całkowitego eksperymentu czynnikowego do procesu fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania benzylidenoacetonu. Badano zależność stopnia mineralizacji od trzech czynników: czasu trwania reakcji, natężenia prądu oraz wyjściowego stężenia substratu. Stopień mineralizacji, będący miarą destrukcji rozpatrywanego substratu, obliczono na podstawie zawartości całkowitego węgla organicznego (TOC). Na podstawie uzyskanych równań stwierdzono, że najistotniejszy wpływ na wzrost stopnia przemiany TOC ma czas trwania reakcji, nieznacznie mniejszy - natężenie prądu, a wzrost wyjściowego stężenia substratu zmniejsza efektywność reakcji. Największy stopień mineralizacji (99%) uzyskano w przypadku 106,5 minut reakcji fotoelektrochemicznej z zastosowaniem natężenia prądu 0,37 A oraz roztworu BDA o stężeniu 0,4 mmol/dm³. W celu sprawdzenia poprawności uzyskanego równania porównano obliczone wartości stopnia mineralizacji z wartościami uzyskanymi na drodze eksperymentu.

Słowa kluczowe: unieszkodliwianie fotoelektrochemiczne, benzylidenoaceton, optymalizacja

Wstęp

Wraz z postępowaniem gospodarczym wzrasta zapotrzebowanie na wodę zarówno dla celów sanitarnych, jak i przemysłowych, a co za tym idzie - rośnie ilość powstających ścieków. Odprowadzanie zużytych wód do zbiorników naturalnych powoduje ich zanieczyszczenie, które niekorzystnie wpływa na równowagę środowiska naturalnego i zdrowie ludzi. Dlatego oczyszczanie wód stanowi ważny temat ochrony środowiska. Wyróżnia się wiele kierunków ochrony wód, od oszczędnego gospodarowania nimi do oczyszczania już zużytych wód odpadowych. Stopień zanieczyszczenia ścieków jest bardzo zróżnicowany i dlatego każda gałąź przemysłu musi stosować specyficzne metody ich neutralizacji [1]. Powstające podczas procesów galwanicznych zużyte kąpiele i wody popłuczne można podzielić na odpowiednie grupy, np. chromowe, cynkowe, cyjankowe. Ponadto odprowadzane wody zawierają wiele związków organicznych mogących mieć działanie alergiczne, rakotwórcze czy trujące [2]. Jednym z takich zanieczyszczeń jest *benzylidenoaceton* (BDA), mający szerokie zastosowanie nie tylko w przemyśle galwanizerskim, ale także w produkcji kosmetyków, perfum czy leków [3]. Benzylidenoaceton należy do α,β -nienasyconych ketonów i jest związkiem o potwierdzonej toksyczności, a zatem konieczne jest jego unieszkodliwienie [4]. Istnieje wiele metod oczyszczania ścieków z substancji organicznych. Wśród nich wyróżnia się procesy

¹ Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, ul. S. Żeromskiego 116, 90-942 Łódź, tel. 42 631 31 30, email: aleksandra.perek@edu.p.lodz.pl

chemiczne (chlorowanie, ozonowanie, wymiana jonowa), biologiczne (beztlenowe, tlenowe) oraz elektrochemiczne [5]. Dużym zainteresowaniem cieszą się procesy fotokatalitycznego utleniania, które pozwalają na rozkład wielu substancji organicznych bez stosowania dodatkowych chemikaliów. Najczęściej stosowanym związkami (półprzewodnikami) o właściwościach fotokatalitycznych jest ditlenek tytanu [6]. Proponowana metoda fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania benzylidenoacetonu jest połączeniem dwóch systemów: elektrochemicznego i fotokatalitycznego, gdzie TiO_2 jest jednocześnie anodą i katalizatorem reakcji [7]. Wydajność reakcji jest uzależniona od wielu parametrów, których optymalne wartości można wyznaczyć przez zastosowanie metod chemometrycznych. Metody te pozwalają na opisanie danego procesu przy wykonaniu minimalnej liczby eksperymentów, a zatem koszt i czas poświęcony badaniom ulega zmniejszeniu [8, 9]. Celem tej pracy była optymalizacja parametrów fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania benzylidenoacetonu z zastosowaniem planu całkowitego eksperymentu czynnikowego.

Metodyka

Procesy fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania BDA wykonano, wykorzystując reaktor Heraeus Noblelight o pojemności 160 cm^3 , wyposażony w lampę emitującą promieniowanie UV o długości fali $\lambda = 254 \text{ nm}$. W układzie tym katodę stanowiła blaszka platynowa, natomiast anodę blaszka tytanowa pokryta $70\% \text{ TiO}_2/30\% \text{ RuO}_2$. Powierzchnia geometryczna każdej z elektrod wynosiła 40 cm^2 . Elektrolitem podstawowym, w którym rozpuszczano badany związek, był roztwór KCl ($0,5 \text{ mol/dm}^3$) i H_3BO_3 ($0,1 \text{ mol/dm}^3$). Procesy prowadzono z odpowiednią zmianą parametrów: czasu trwania procesu ($21,5 \div 106,5$ minut), natężenia prądu ($0,11 \div 0,37 \text{ A}$) oraz wyjściowego stężenia substratu ($0,15 \div 2,0 \text{ mmol/dm}^3$). W celu określenia stopnia destrukcji badanego związku każdorazowo po reakcji próbkę poddawano oznaczeniu na zawartość *ogólnego węgla organicznego* (TOC). Analiza ta została przeprowadzona za pomocą analizatora TOC - 5050A firmy Shimadzu. Stopień mineralizacji benzylidenoacetonu ($\alpha_{\text{TOC}} [\%]$) określono na podstawie zmiany TOC. Badania woltamperometrycznej redukcji wykonano dla 1 mmol/dm^3 roztworu BDA (w elektrolicie podstawowym) w trójelektrodowym układzie, gdzie elektrodą pomiarową była stacjonarna *kropłowa elektroda rtęciowa* (WER), pomocniczą - elektroda grafitowa, natomiast odniesienia - kalomelowa. Woltamperometryczne utlenianie prowadzono z zastosowaniem elektrody platynowej jako pomiarowej, siatki platynowej jako elektrody pomocniczej oraz ferrocenowej jako elektrody odniesienia. Pomiar woltamperometrycznego utleniania wykonano dla 1 mmol/dm^3 BDA w roztworze nadchloranu tetrabutylamonowego ($0,1 \text{ mmol/dm}^3$) w acetonitrylu. W celu minimalizacji liczby doświadczeń dla trzech zmiennych zastosowano dwupoziomowy całkowity eksperyment czynnikowy. Zatem całkowita ilość doświadczeń wyniosła:

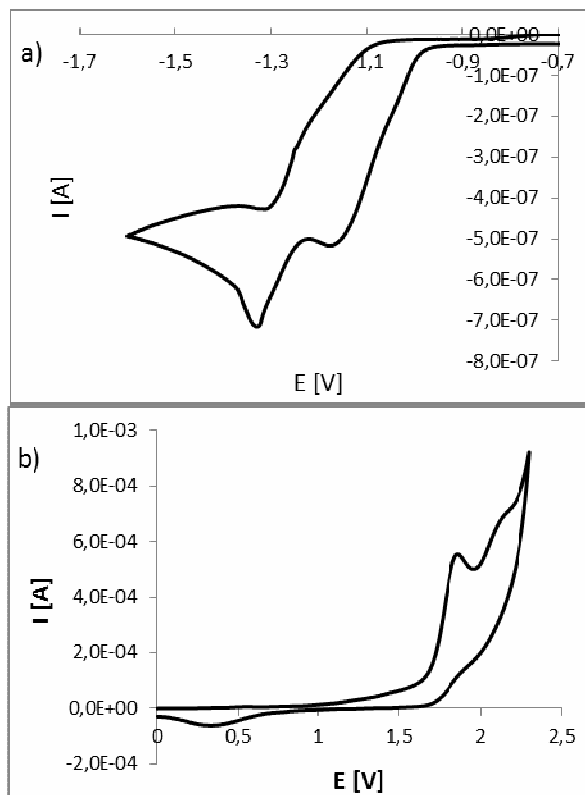
$$N = n^k = 2^3 = 8$$

gdzie: n - liczba poziomów, k - liczba czynników (zmiennych).

Dodatkowo wykonano eksperyment dla punktu centralnego. W celu statystycznej oceny uzyskanych efektów wykonano dwie serie pomiarowe.

Wyniki i ich interpretacja

Wykonano pomiary voltamperometrycznej redukcji i utlenienia BDA. Badany substrat ulega redukcji w środowisku wodnym na stacjonarnej kroplowej elektrodzie rtęciowej. Jego redukcja przebiega w dwóch etapach przy potencjałach $-1,15$ i $-1,32$ V (rys. 1a).



Rys. 1. Cykliczne voltamperogramy ($v = 0,1$ V/s): a) redukcji BDA; b) utleniania BDA

Fig. 1. Cyclic voltammograms ($v = 0.1$ V/s): a) BDA reduction; b) BDA oxidation

W przypadku utleniania BDA w środowisku wodnym nie zaobserwowano żadnych pików utleniania. Dlatego też voltamperometryczne utlenianie prowadzono w acetonitrylu. Stwierdzono, że badany substrat ulega utlenieniu w dwóch etapach przy potencjałach $1,78$ i $2,06$ V (rys. 1b).

Preparatywne utlenianie prowadzono z zastosowaniem planu całkowitego eksperymentu czynnikowego, wykonując go na trzech poziomach i dla trzech zmiennych. Każdy eksperyment był jednokrotnie powtórzony. Wielkością badaną był stopień mineralizacji (α_{TOC} [%]). Rozważano wpływ trzech parametrów: czasu trwania procesu (t [min]), natężenia prądu (I [A]) oraz początkowego stężenia substratu (c [mmol/dm³]). Zakres wartości parametrów określono na podstawie niezależnych doświadczeń.

W bezwymiarowym układzie współrzędnych poziom górny określany jest jako +1, dolny -1, a poziom centralny 0. Plan w postaci zmiennych w skali nieunormowanej i w bezwymiarowym układzie współrzędnych jest przedstawiony w tabeli 1.

Tabela 1

Całkowity eksperyment czynnikowy 2³

Table 1

Full-factorial experiment 2³

Układ	Plan 2 ³				Układ	Plan 2 ³			
	UkładCentr	x1-t	x2-I	x3-c		t [min]	I [A]	c [mmol/dm ³]	α _{roc} [%]
1	1	-1,000	-1,000	-1,000	1	21,500	0,110	0,400	40,010
2	1	1,000	-1,000	-1,000	2	106,500	0,110	0,400	87,520
3	1	-1,000	1,000	-1,000	3	21,500	0,370	0,400	63,180
4	1	1,000	1,000	-1,000	4	106,500	0,370	0,400	97,980
5	1	-1,000	-1,000	1,000	5	21,500	0,110	1,800	7,980
6	1	1,000	-1,000	1,000	6	106,500	0,110	1,800	59,300
7	1	-1,000	1,000	1,000	7	21,500	0,370	1,800	29,970
8	1	1,000	1,000	1,000	8	106,500	0,370	1,800	86,280
9C	0	0,000	0,000	0,000	9C	64,000	0,240	1,100	60,850
10	1	-1,000	-1,000	-1,000	10	21,500	0,110	0,400	39,240
11	1	1,000	-1,000	-1,000	11	106,500	0,110	0,400	91,520
12	1	-1,000	1,000	-1,000	12	21,500	0,370	0,400	64,180
13	1	1,000	1,000	-1,000	13	106,500	0,370	0,400	98,980
14	1	-1,000	-1,000	1,000	14	21,500	0,110	1,800	6,980
15	1	1,000	-1,000	1,000	15	106,500	0,110	1,800	58,300
16	1	-1,000	1,000	1,000	16	21,500	0,370	1,800	28,970
17	1	1,000	1,000	1,000	17	106,500	0,370	1,800	81,280
18C	0	0,000	0,000	0,000	18C	64,000	0,240	1,100	59,850

Na podstawie uzyskanych wyników umieszczonych w tabeli 1 wyznaczono współczynniki równania regresji dla poszczególnych zmiennych. Obliczenia wykonano przy użyciu programu Statistica. Tabela 2 pokazuje ocenę efektów dla poszczególnych parametrów. Błąd standardowy dla większości czynników i ich wzajemnych interakcji wynosi 0,833 przy R² równym 0,9980.

Tabela 2

Ocena efektów ANOVA

Table 2

Estimation of effects ANOVA

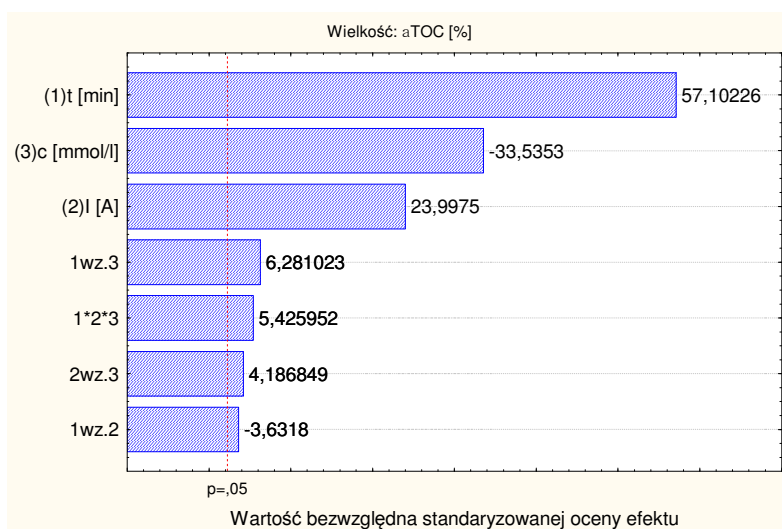
	Efekt	Błąd std	t(11)	p	Wsp.	Błąd std
Średn./Stala	59,0206	0,392804	150,2543	0,000000	59,0206	0,392804
(1) t [min]	47,5813	0,833264	57,1023	0,000000	23,7906	0,416632
(2) I [A]	19,9963	0,833264	23,9975	0,000000	9,9981	0,416632
(3) c [mmol/dm ³]	-27,9438	0,833264	-33,5353	0,000000	-13,9719	0,416632
1 wz.2	-3,0262	0,833264	-3,6318	0,004599	-1,5131	0,416632
1 wz.3	5,2338	0,833264	6,2810	0,000091	2,6169	0,416632
2 wz.3	3,4887	0,833264	4,1868	0,001867	1,7444	0,416632
1*2*3	4,5213	0,833264	5,4260	0,000291	2,2606	0,416632

Równanie regresji przedstawiające zależność stopnia mineralizacji BDA od badanych parametrów ma postać:

$$y = 59,02 + 23,79t + 10,00I - 13,97c - 1,51tI + 2,61tc + 1,74Ic + 2,26tIc$$

Analiza Pareto jest techniką pomagającą w wizualnym przedstawieniu i uszeregowaniu poszczególnych czynników. Pozwala ona na rozstrzygnięcie, który z parametrów reakcji wywiera najistotniejszy wpływ na jej przebieg [10].

Istotność współczynników danego równania regresji analizowano dla $p = 0,05$ (dla poziomu ufności równego 95%). Jak wynika z rysunku 2, wszystkie z rozpatrywanych parametrów: czas reakcji, natężenie prądu oraz początkowe stężenie substratu istotnie wpływają na proces. Stopień mineralizacji BDA również zależy od wzajemnych interakcji poszczególnych czynników.

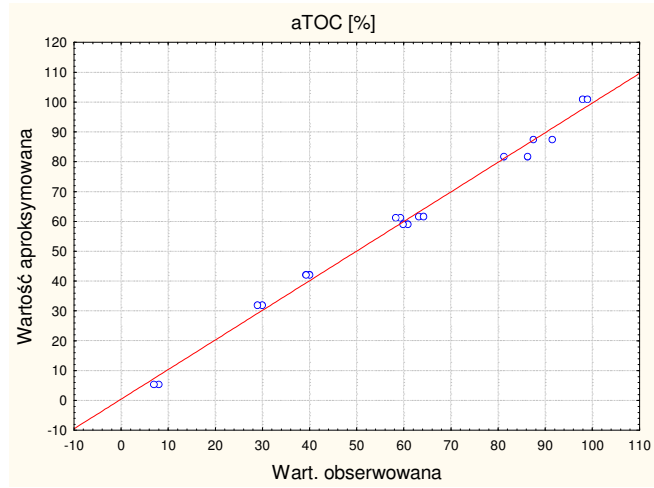
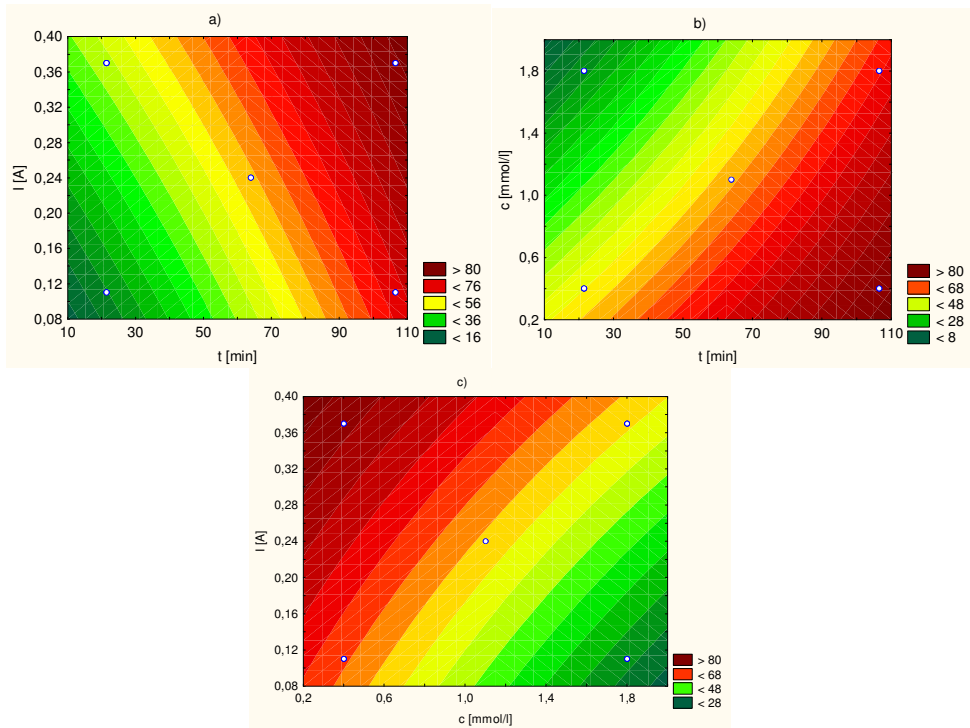


Rys. 2. Wykres Pareto efektów standaryzowanych czynników i ich interakcji dla procesu fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania BDA

Fig. 2. Pareto chart: standarized effects of factors and interactions on the photoelectrochemical decomposition of BDA

Do wyznaczenia eksperymentalnych wartości stopnia mineralizacji BDA wykorzystano pomiary TOC, a następnie porównano je z wartościami obliczonymi na podstawie uzyskanego równania. Zależność eksperymentalnych wartości α_{TOC} względem wartości aproksymowanych przedstawiono na rysunku 3.

Jak wynika z obliczeń, wszystkie rozpatrywane parametry istotnie wpływają na proces. Zależność zmian zawartości TOC od wpływu poszczególnych parametrów przedstawia rysunek 4. Na podstawie poszczególnych wykresów można stwierdzić, że stopień mineralizacji BDA rośnie wraz ze wzrostem czasu trwania procesu oraz natężenia prądu, natomiast wzrost początkowego stężenia substratu zmniejsza efektywność procesu.

Rys. 3. Wartości α_{TOC} [%]: obserwowane względem aproksymowanychFig. 3. α_{TOC} [%] values: observed vs. approximatedRys. 4. Zależność α_{TOC} [%] w funkcji: a) t i I ; b) t i c ; c) I i c Fig. 4. The α_{TOC} [%] dependence on: a) t and I ; b) t and c ; c) I and c

Wnioski

Substrat w dwóch etapach ulega redukcji na stacjonarnej kroplowej elektrodzie rtęciowej oraz utlenieniu na elektrodzie platynowej. W zakresie stosowanych parametrów roztwórow BDA łatwo ulega mineralizacji do H_2O i CO_2 . Optymalnymi parametrami pozwalającymi uzyskać stopień mineralizacji na poziomie 99% jest czas trwania procesu, wynoszący 106,5 min, natężenie prądu 0,37 A oraz początkowe stężenie substratu równe $0,4 \text{ mmol/dm}^3$. Współczynnik R^2 wynoszący 0,9980 i wartości błędów standardowych wskazują na to, że analizowany proces jest dobrze opisywany za pomocą otrzymanego równania.

Literatura

- [1] VanLoon G, Duffy S. *Chemia środowiska*. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2007.
- [2] Kowal A, Świdrska-Bróż M. *Oczyszczanie wody: podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*. Warszawa: Wyd. Nauk. PWN; 2007.
- [3] Malasiewicz A, Szydłowska I, Gembicki R, Beldowicz M, Brud W, Pilecki M. Patent PL nr 153267, C07C 49/213 (1991).
- [4] Schlede E, Aberer W, Fuchs T, Gerner I, Lessmann H, Maurer T, i in. *Toxicology*. 2003;193:219-259. DOI: 10.1016/S0300-483X(03)00266-X.
- [5] Nawrocki J. *Uzdatnianie wody: procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne*. Warszawa-Poznań: Wyd Nauk PWN i Wyd UAM; 2010.
- [6] Lin Y, Ferronato C, Deng N, Wu F, Chovelon J. *Appl Catal B: Environ*. 2009;88:32-41. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.09.026.
- [7] Luo J, Hepel M. *Electrochim Acta*. 2001;46:2913-2922. DOI: 10.1016/S0013-4686(01)00753-8.
- [8] Liu S, Kokot S, Will G. *J Photoch Photobiol C*. 2009;10:159-17. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2010.01.001.
- [9] Sakkas V, Islam M, Stalikas C, Albanis T. *J Hazard Mater*. 2010;175:33-44. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.050.
- [10] <http://www.statsoft.pl/textbook/stathome.html>.

OPTIMIZATION OF THE PHOTOELECTROCHEMICAL TREATMENT OF BENZYLIDENEACETONE

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz

Abstract: A variety of organic substances are used in galvanic industry. Application of those compounds in galvanic baths enables the formation of anticorrosive coatings which have desired properties. Benzylideneacetone (BDA) is one of those substances, which belongs to a group of α,β -unsaturated ketones. These compounds are hardly degradable, thus it is necessary to find an appropriate method for their neutralization. Photoelectrochemical methods are more and more interesting, because of their effectiveness of neutralizing. The aim of this work was to use a full factorial experiment in order to plan the photoelectrochemical decomposition of benzylideneacetone. The influence of three parameters: duration, current and initial concentration of BDA on mineralization was investigated. The mineralization was calculated as a change of total organic carbon (TOC) and it was a measure of BDA destruction. Basing on the calculated regression equation the duration influences the most significantly, current - less, while high initial concentration of BDA decreases the efficiency. The highest mineralization was achieved in the case of 106.5 minutes of photoelectrochemical reaction using current 0.3 A and with initial BDA concentration of 0.4 mmol/dm^3 . Calculated and experimental values of mineralization were compared in order to check the adequacy of the obtained equation.

Keywords: photoelectrochemical treatment, benzylideneacetone, optimization

Anna PIOTROWSKA¹ i Przemysław CHARZYŃSKI²

ZMIENNOŚĆ CZASOWO-PRZESTRZENNA ZAWARTOŚCI I AKTYWNOŚCI GLEBOWEJ BIOMASY MIKROBIOLOGICZNEJ

SPATIO-TEMPORAL VARIABILITY OF SOIL MICROBIAL BIOMASS CONTENT AND ACTIVITY

Abstrakt: W poziomie powierzchniowym (0±20 cm) czarnej ziemi badano zmienność czasowo-przestrzenną zawartości glebowej biomasy mikrobiologicznej (C i N biomasy - MBC i MBN) oraz jej aktywności (aktywność dehydrogenaz - DH, poziom hydrolizy diocjanu fluoresceiny - FDAH, oddychanie gleby - RESP 3) oraz ich powiązanie z wybranymi właściwościami chemicznymi gleby (C_{ORG} , N_{OG} , pH-H₂O). W kwietniu i w sierpniu 2007 roku pobrano po 50 próbek glebowych z punktów zlokalizowanych w sztywnej siatce kwadratów (10 x 10 m). Wyniki opracowano metodami statystycznymi i geostatystycznymi. Tylko wartości C i N biomasy oraz poziomu hydrolizy FDA były istotnie większe ($p < 0,05$) w próbkach gleby pobranej w kwietniu niż w sierpniu. Największą zmienność wartości badanych cech mierzona za pomocą współczynnika zmienności (CV) uzyskano dla wyników oddychania glebowego ($CV > 36\%$), zaś pozostałe badane cechy wykazywały zmienność małą i umiarkowaną ($CV = 11,9\pm 25,6\%$). Wartości skośności dla większości cech były dodatnie, wskazując na prawostronną asymetrię rozkładu wyników. Kurtოza mieściła się w zakresie od 1,18 do 3,54 i dla większość badanych cech była ona ujemna, co świadczy o mniejszej koncentracji wyników wokół średniej w porównaniu do rozkładu normalnego. Najwyższe współczynniki korelacji prostej uzyskano pomiędzy zawartością MBN i MBC oraz C_{ORG} i N_{OG} . Mapy rastrowe wykazały, że wartości badanych zmiennych były nieregularnie rozmieszczone na badanym obszarze. Ponadto dla wszystkich badanych cech uzyskano odmienne rozmieszczenie przestrzenne wyników w obu terminach analiz.

Słowa kluczowe: glebowa biomasa mikrobiologiczna, dehydrogenazy, poziom hydrolizy FDA, oddychanie gleby, zmienność czasowo-przestrzenna

Wstęp

Liczebność i aktywność mikroorganizmów glebowych może być mierzona za pomocą takich parametrów, jak ich liczebność ogólna lub liczebność specyficznych grup, a także biomasa mikroorganizmów, oddychanie gleby lub aktywność enzymatyczna [1-3]. Większość parametrów charakteryzujących populacje mikroorganizmów glebowych jest ze sobą ściśle powiązana i uzależniona od poziomu właściwości fizykochemicznych gleby [4]. Najsilniej wskaźniki mikrobiologiczne związane są z zawartością węgla organicznego, azotu ogółem, minerałów ilastych oraz z odczynem gleby [5].

W literaturze krajowej dużo miejsca poświęca się badaniom liczebności i aktywności biomasy mikroorganizmów glebowych jako wskaźnika stanu środowiska glebowego wywołanego działaniem różnorodnych czynników naturalnych i antropogennych. Badania te jednak prowadzi się zwykle w warunkach kontrolowanych (wazony lub mikropoletka) bez uwzględnienia zmienności przestrzennej tych parametrów, jaka może wystąpić w większej skali, np. pola uprawnego. Parametry mikrobiologiczne należą bowiem do cech gleby charakteryzujących się bardzo dużą zmiennością czasowo-przestrzenną

¹ Katedra Biochemii, Wydział Rolnictwa i Biotechnologii, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, ul. Bernardyńska 6, 85-029 Bydgoszcz, email: apiotr@utp.edu.pl

² Zakład Geografii Krajobrazu, Wydział Biologii i Nauk o Ziemi, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, 87-100 Toruń, email: pecha@umk.pl

w porównaniu do innych właściwości gleby [6]. Z tego względu badania ich zróżnicowania mogą mieć duże znaczenie zarówno poznawcze, jak i praktyczne i mogą być pomocne we właściwym zrozumieniu procesów zachodzących w glebie.

W odniesieniu do powyższego celem pracy było rozpoznanie i charakterystyka zmienności czasowo-przestrzennej parametrów charakteryzujących liczebność i aktywność glebowej biomasy mikrobiologicznej w skali pola uprawnego.

Materiał i metody

Próbki czarnej ziemi właściwej, służącej jako materiał badawczy, pobrano z 80-hektarowego pola uprawnego położonego w miejscowości Orlinek k. Mroczy w województwie kujawsko-pomorskim. Na wybranym do badań polu uprawiana była pszenica ozima, której przedplonem był rzepak ozimy. Próbki glebowe do analiz pobrano z poziomu ornopróchnicznego profilu glebowego dwukrotnie: wiosną w fazie strzelania w źdźbło pszenicy ozimej oraz bezpośrednio po jej zbiorze. Razem pobrano 100 próbek z punktów zlokalizowanych w sztywnej siatce kwadratów o boku 10 m, przy czym każda próba stanowiła średnią z 10 indywidualnych pobrań.

Aktywność dehydrogenaz oznaczona została według metody Thalmanna [7] z zastosowaniem chlorku 2,3,5-trójfenyloctetrazolu (TTC) jako akceptora. Oznaczenie poziomu hydrolizy diocyanu fluoresceiny (FDAH) polegało na kolorymetrycznym pomiarze fluoresceiny uwolnionej po inkubacji gleby z diocyanem fluoresceiny w 37°C [8]. Zawartości węgla (MBC) i azotu (MBN) biomasy mikrobiologicznej oznaczono metodą chloroformowej fumigacji-ekstrakcji [9]. „Oddychanie glebowe” (RESP 3) mierzono ilością CO₂ wydzielonego po 3 dniach inkubacji gleby w temperaturze 25°C [10]. Analizy podstawowych właściwości chemicznych gleby, takie jak pH w H₂O metodą potencjometryczną, węgiel organiczny i azot ogółem analizatorem Vario Max CN firmy Elementar, przeprowadzono na próbkach powietrznie suchych i przesianych przez sito o średnicy oczek 2 mm.

Otrzymane wyniki opracowano statystycznie przy zastosowaniu programu STATISTICA v. 8.0 firmy StatSoft Polska. Dla populacji uzyskanych wyników obliczono miary położenia (średnią arytmetyczną i geometryczną oraz medianę), miary zmienności (odchylenie standardowe - *SD*, współczynnik zmienności - *CV%*) oraz miary asymetrii i koncentracji (skośność i kurtozę). Dla zobrazowania zmienności przestrzennej badanych cech wykreślono mapy rastrowe oraz wyrysowano korelogramy, przedstawiające korelacje wyników danej zmiennej na badanym obszarze. Analizy geostatystyczne wykonano przy użyciu programu ISATIS firmy Geovariance.

Wyniki i ich omówienie

Wyniki podstawowych parametrów statystycznych badanych zmiennych zamieszczono w tabeli 1. Wszystkie zmienne określające zawartość i aktywność biomasy mikroorganizmów miały większe wartości w próbkach pobranych w kwietniu niż w sierpniu, choć analiza wariancji wykazała, że jedynie w przypadku zawartości C i N biomasy oraz poziomu FDAH różnice te były istotne statystycznie ($p < 0.05$).

Dla zawartości N_{OG}, C i N biomasy oraz poziomu hydrolizy FDA większy zakres (minimum i maksimum) oraz większe wartości *SD* uzyskano dla wyników próbek

glebowych badanych w kwietniu niż w sierpniu. Dla pozostałych zmiennych parametry te były zbliżone w obu terminach analiz. Współczynnik zmienności obliczony dla zawartości C_{ORG} mieścił się w zakresie niskiej zmienności (CV między 0÷15%), zaś dla zawartości MBC i MBN zakres zmienności znajdował się w klasie średniej ($CV = 16÷35\%$) (tab. 1). Dużą zmiennością ($CV = 37,1$ i $41,3\%$) cechowały się jedynie wartości oddychania gleby (RESP 3). Wyniki aktywności dehydrogenaz oraz poziom FDAH, a także zawartość N_{OG} mieściły się pomiędzy niską a średnią klasą zmienności, zgodnie z klasyfikacją podaną przez Wildinga [11].

Tabela 1

Parametry statystyczne badanych zmiennych ($n = 50$)

Table 1

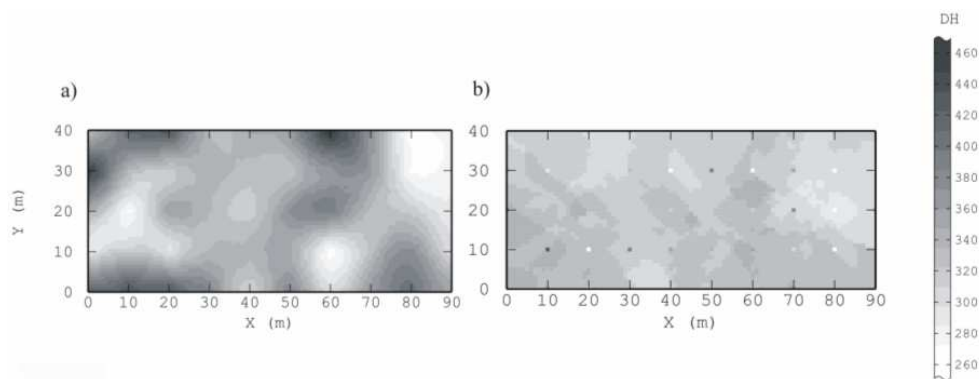
Statistical parameters of variables studied ($n = 50$)

Zmienna Variable	Miesiąc Month	Minimum Minimum	Maksimum Maximum	Średnia arytm. mean	Średnia geomet. Geomet. mean	Mediana Median	SD	Skośność Skewness	Kurtoza Kurtosis	CV [%]
DH	IV	265,4	459,8	345,4	341,9	337,2	50,0	0,393	-0,411	14,5
	VIII	198,9	441,4	320,3	315,5	319,2	55,1	0,002	-0,453	17,2
FDA	IV	30,1	70,4	49,8	48,7	49,7	10,4	0,015	-0,974	20,8
	VIII	29,0	52,0	37,3	37,1	36,4	4,44	0,965	1,78	11,9
MBC	IV	379,5	967,3	715,2	693,5	727,5	171,1	-0,224	-1,180	23,9
	VIII	249,9	696,9	392,7	376,1	374,7	123,2	1,035	0,221	31,4
MBN	IV	54,7	136,1	95,5	93,1	98,0	21,2	-0,044	-0,939	22,2
	VIII	41,1	109,3	70,1	67,9	64,4	18,0	0,465	-0,811	25,6
RESP 3	IV	1,13	5,32	2,87	2,67	2,90	1,06	0,417	-0,496	37,1
	VIII	0,88	4,73	2,66	2,42	2,54	1,10	0,240	-0,919	41,3
C_{ORG}	IV	13,1	25,1	18,7	18,5	18,4	2,83	0,175	-0,170	15,1
	VIII	15,2	26,5	19,8	19,7	19,4	2,65	0,336	-0,219	13,4
N_{OG}	IV	1,41	3,02	1,80	1,87	1,85	0,294	-1,359	3,540	16,3
	VIII	1,52	2,68	1,99	1,98	1,95	0,241	0,696	0,409	12,1
pH-H ₂ O	IV	6,73	7,36	-	7,02	7,01	0,16*	0,071	-0,932	2,14
	VIII	6,48	7,19	-	6,85	6,88	0,18*	-0,262	-0,951	2,62

DH - aktywność dehydrogenaz; dehydrogenase activity [$mg\ TPF \cdot kg^{-1} \cdot 24\ h^{-1}$], FDA - poziom hydrolizy diocetanu fluoresceiny; fluorescein diacetate hydrolysis [$mg\ F \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$], MBC - zawartość węgla biomasy mikrobiologicznej; microbial biomass carbon content [$mg \cdot kg^{-1}$], MBN - zawartość azotu biomasy mikrobiologicznej; microbial biomass nitrogen content [$mg \cdot kg^{-1}$], RESP 3 - średnia wartość oddychania gleby mierzona po 72 godzinach inkubacji; mean value of soil respiration after 72 hours of incubation [$mg\ CO_2 \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$], C_{ORG} - zawartość węgla organicznego; organic carbon content [$g \cdot kg^{-1}$], N_{OG} - zawartość azotu ogółem; total nitrogen content [$g \cdot kg^{-1}$], IV - kwiecień; April, VIII - sierpień; August, SD - odchylenie standardowe; standard deviation, CV [%] - współczynnik zmienności; coefficient of variation

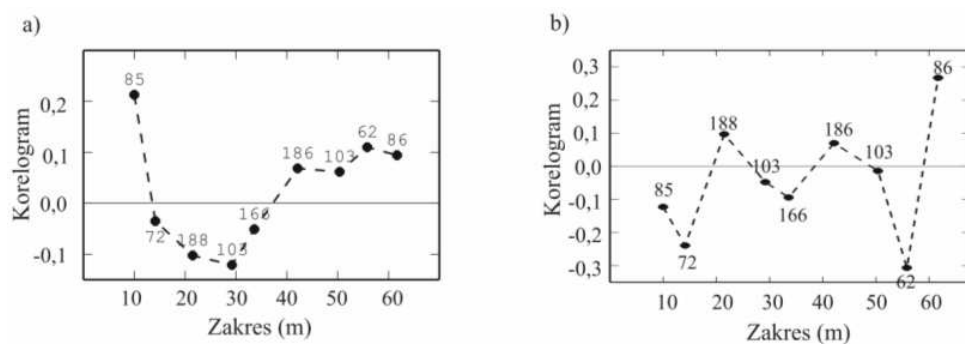
W celu określenia asymetrii i koncentracji uzyskanych wyników w porównaniu do rozkładu normalnego obliczono skośność oraz kurtozę. Z wyjątkiem wyników MBC (sierpień) i N_{OG} (kwiecień) wartości skośności mieściły w najczęściej uzyskiwanym przedziale wynoszącym od -1 do 1 [12]. Większość wartości skośności obliczona dla badanych zmiennych była dodatnia, wskazując na niewielką prawostronną asymetrię rozkładu wyników, tj. większość wyników była mniejsza od średniej arytmetycznej. Jedynie zawartość C i N biomasy oraz zawartość N_{OG} mierzona w próbkach glebowych pobranych w kwietniu oraz wyniki pH-H₂O oznaczone w materiale glebowym pobranym

w sierpniu wykazywały asymetrię lewostronną (skośność ujemna). Porównanie wartości średnich arytmetycznych i median badanych zmiennych potwierdziło wyniki uzyskane przez obliczenie współczynnika asymetrii (skośności). Kurtoza, która charakteryzuje względną płaskość lub wysmukłość rozkładu w porównaniu z rozkładem normalnym, czyli jest miarą koncentracji cechy wokół średniej, obliczona dla badanych zmiennych, mieściła się w zakresie od $-1,18$ do $3,54$. Większość badanych cech miała kurtozę ujemną, co świadczy o mniejszej koncentracji wyników wokół średniej niż w przypadku rozkładu normalnego. Największą i dodatnią wartość kurtozy ($3,54$) uzyskano dla wyników N_{OG} analizowanego w próbkach pobranych w kwietniu, co świadczy o większej koncentracji wyników wokół średniej w porównaniu do rozkładu normalnego.



Rys. 1. Przestrzenne rozmieszczenie wyników aktywności dehydrogenaz (DH): a) w kwietniu i b) w sierpniu

Fig. 1. Spatial distribution of dehydrogenase activity (DH): a) in April and b) in August



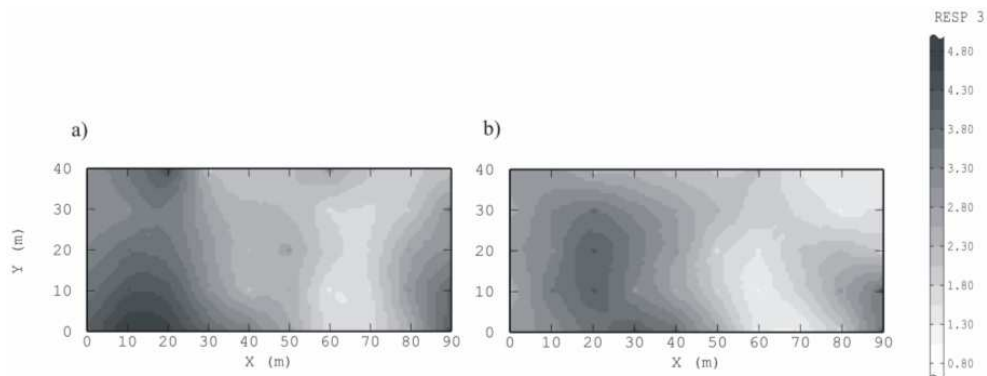
Rys. 2. Przestrzenna korelacja wyników aktywności dehydrogenaz (DH): a) w kwietniu i b) w sierpniu

Fig. 2. Spatial correlation of dehydrogenase activity (DH): a) in April and b) in August

Dla określenia zależności pomiędzy badanymi zmiennymi wykonano analizę korelacji prostej. Ponieważ większość współczynników korelacji pomiędzy badanymi zmiennymi była nieistotna lub bardzo niska, nie przedstawiono ich w formie tabeli. Najwyższe współczynniki korelacji uzyskano pomiędzy zawartością MBN i MBC ($r = 0,851$;

$p < 0,001$ - w kwietniu oraz $r = 0,826$; $p < 0,001$ - w sierpniu) oraz C_{ORG} i N_{OG} ($r = 0,913$; $p < 0,001$ - w kwietniu i $r = 0,932$; $p < 0,001$ - w sierpniu). Ponadto, wyniki RESP 3 w obu terminach badań były dodatnio skorelowane z wartościami pH-H₂O ($r = 0,564$ i $r = 0,599$; $p < 0,01$).

Mapy rastrowe wykazały, że wartości analizowanych parametrów były nieregularnie rozmieszczone na badanym obszarze, przy czym niektóre ze zmiennych miały zupełnie inne rozmieszczenie wyników w obu terminach analiz. Przykładowo na mapie obrazującej zmienność aktywności dehydrogenaz w kwietniu występuje kilka nieregularnych skupisk wysokich wartości na tle niższych i znacznie mniej zróżnicowanych (rys. 1a). Rozmieszczenie aktywności DH na obszarze badanym w sierpniu było jeszcze bardziej nieregularne i mozaikowate (rys. 1b). Nieregularne rozmieszczenie wyników aktywności DH potwierdzone zostało przez małe wartości korelacji przestrzennej tej zmiennej (rys. 2 a i b). Największa intensywność respiracji początkowej (RESP 3) mierzona w obu terminach analiz wystąpiła na badanym obszarze w pasie na długości 10÷30 m i na całej szerokości badanego obszaru (rys. 3a i b).



Rys. 3. Przestrzenne rozmieszczenie wyników oddychania glebowego (RESP 3): a) w kwietniu i b) w sierpniu
Fig. 3. Spatial distribution of soil respiration (RESP 3): a) in April and b) in August

Podsumowanie

Uzyskane wyniki wskazują, że badane cechy określające zawartość i aktywność biomasy mikrobiologicznej wykazywały dużą zmienność zarówno w czasie, jak i na przestrzeni badanego obszaru. Statystycznie większą zawartość (C i N biomasy) i aktywność mierzoną szybkością hydrolizy FDA miała biomasa mikroorganizmów w glebie badanej w kwietniu w porównaniu do gleby analizowanej w sierpniu. Aktywność DH i poziom oddychania gleby nie wykazywały istotnego zróżnicowania pomiędzy badanymi terminami. Z większymi wartościami badanych parametrów uzyskanymi w kwietniu wiązało się także większe zróżnicowanie populacji ich wyników mierzone zakresem (minimum i maksimum) oraz odchyleniem standardowym. Współczynnik zmienności dla badanych cech (oprócz FDAH) był natomiast większy w próbkach gleb pobranych sierpniu niż w kwietniu. Mapy rastrowe wykazały, że wartości badanych zmiennych były nieregularnie rozmieszczone na badanym obszarze. Ponadto, dla

wszystkich badanych cech uzyskano odmienne rozmieszczenie przestrzenne wyników w obu terminach badań.

Uzyskane wyniki wskazują na konieczność prowadzenia badań zmienności przestrzennej parametrów glebowych w celu określenia ich rzeczywistej wartości w różnych częściach badanego obszaru. Zmienność właściwości gleby występująca w obrębie pola uprawnego jest bowiem często pomijana, a gleba na danym polu traktowana jako jednorodna. Pozwala to na ograniczenie ilości analiz parametrów glebowych do jednego lub kilku punktów pomiarowych, co nie zawsze można odnieść do warunków rzeczywistości występujących w danej skali. Wizualizacja rozmieszczenia wartości zmiennych glebowych na danym obszarze może wskazać miejsca, w których należy zwiększyć (lub zmniejszyć) liczbę próbkowań w następnych pomiarach, tak aby uzyskany obraz badanej cechy był dokładniejszy [13].

Podziękowania

Badania finansowane przez MNiSzW w ramach projektu badawczego N 310 030 32/1588.

Literatura

- [1] Alef K, Nannipieri P. *Methods in soil microbiology and biochemistry*. New York: Academic Press; 1995.
- [2] Scinner F, Öhlinger R, Kandeler E, Margesin R. *Methods in soil biology*. New York: Berlin: Springer Verlag; 1995.
- [3] Bloem J, Hopkins D, Benedetti A. *Microbiological methods for assessing soil quality*. Cambridge: CABI Publishing; 2006.
- [4] Martyniuk S, Stachyra A, Wróblewska B, Zięba S. Związki pomiędzy mikrobiologicznymi i enzymatycznymi właściwościami gleby a plonami ziemniaków. W: *Drobnoustroje w środowisku. Występowanie, aktywność i znaczenie*. Barabasz W, redaktor. Kraków: Akademia Rolnicza w Krakowie; 1997;439-447.
- [5] Gianfreda L, Ruggiero P. Enzyme activities in soil. W: *Nucleic Acids and Proteins in Soil*. Nannipieri P, Smalla K, redaktorzy. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag; 2006;20-25.
- [6] Parkin TB. *J Environ Qual*. 1993;22:409-417.
- [7] Thalmann A. *Landwirtsch Forsch*. 1968;21:249-258.
- [8] Adam G, Duncan H. *Soil Biol Biochem*. 2001;33:943-951.
- [9] Vance ED, Brookes PC, Jenkinson DS. *Soil Biol Biochem*. 1987;19:703-707.
- [10] Stotzky G. Microbial respiration. W: *Methods of Soil Analysis*. Black CA, redaktor. Madison: American Society of Agronomy; 1965;1550-1570.
- [11] Wilding LP. Spatial variability: its documentation, accommodation, and implication to soil surveys. W: *Soil spatial variability*. Nielsen DR, Bouma J, redaktorzy. Wageningen: Pudoc Wageningen; 1985:166-194.
- [12] Iqbal J, Thomasson JA, Jenkins JN, Owens PR, Whisler FD. *Soil Sci Soc Am J*. 2005;69:1338-1350.
- [13] Usowicz B, Hajnos M, Sokołowska Z, Józefaciuk G, Bowanko G, Kossowski J. *Acta Agrophys., Rozprawy i Monografie*. 2004;3:5-90.

SPATIO-TEMPORAL VARIABILITY OF SOIL MICROBIAL BIOMASS CONTENT AND ACTIVITY

¹ Faculty of Agriculture and Biotechnology, Department of Biochemistry
University of Technology and Life Sciences, Bydgoszcz

² Faculty of Biology and Earth Sciences, Department of Landscape Geography
Nicolaus Copernicus University, Toruń

Abstract: Spatio-temporal variability of soil microbial biomass content (microbial biomass carbon - MBC and nitrogen - MBN) and activity (dehydrogenase - DH, and fluorescein diacetate hydrolysis - FDAH, soil basal respiration after 3 days - RESP 3) and their relationship to the variability of some chemical properties (C_{ORG} - organic carbon content, N_{TOT} - total nitrogen content, soil pH H_2O) in the surface horizon (0÷20 cm) of Phaeozems (Pomorze and Kujawy region) was studied. Fifty soil samples were collected in April and August 2007 in a square sampling grid (10 x 10 m). The results were evaluated with the use of classic statistical and geostatistical methods. Only MBC and MBN as well as FAD hydrolysis data was significantly higher in the soil samples taken in April than in August ($p < 0.05$). The highest variability of the studied properties values as measured with coefficient of variation (CV [%]) was shown for soil respiration ($CV > 36\%$), while the other properties displayed small and moderate variability ($CV = 11.9\div 25.6\%$). Most of the properties studied displayed the positive skewness, showing left-sided asymmetry. The kurtosis ranged from -1.18 to 3.54 and most of variables studied shown the negative values of this parameter, suggesting lower concentration of the data around the average value compared to the normal distribution. The raster maps showed that microbial properties studied were distributed irregularly in the topsoil. The highest positive correlation coefficients were found between MBN and MBC, and between organic carbon and total nitrogen contents.

Keywords: soil microbial biomass, dehydrogenase, FDA hydrolysis, soil respiration, spatio-temporal variability

Elwira TOMCZAK¹ i Władysław KAMIŃSKI¹

ZASTOSOWANIE SSN W MODELOWANIU RÓWNOWAGI SORPCYJNEJ JONÓW METALI CIĘŻKICH NA KLINOPTYLOLITCIE

APPLICATION OF ANN TO THE SORPTION EQUILIBRIUM MODELLING OF HEAVY METAL IONS ON CLINOPTILOLITE

Abstrakt: Zainteresowanie sztucznymi sieciami neuronowymi potwierdza wzrost publikacji z dziedziny inżynierii chemicznej, procesowej i ochrony środowiska. Po doborze odpowiedniej architektury sieci i metody uczenia można przystąpić do trenowania sieci na podstawie przeprowadzonych eksperymentów. W takim podejściu nie jest wymagana znajomość matematycznego opisu procesu/obiektu. W pracy przedstawiono możliwość przewidywania izoterm sorpcji za pomocą perceptronu wielowarstwowego (MLP) w układach jedno-, dwu- i wieloskładnikowych. Obliczenia neuronowe oparto na badaniach eksperymentalnych przeprowadzonych dla układu klinoptylolit - mieszanina jonów metali ciężkich: Cu(II), Zn(II), i Ni(II). Jakość obliczeń sprawdzono za pomocą kwadratu współczynnika determinacji i średniego błędu kwadratowego, uzyskując wysoce zadowalające wyniki. Stwierdzono przydatność klinoptylolitu do usuwania jonów metali ciężkich z roztworu. Określono selektywność tego zeolitu zgodnie z szeregiem: Cu(II) > Zn(II) > Ni(II).

Słowa kluczowe: sztuczne sieci neuronowe, równowaga adsorpcyjna, jony metali ciężkich, klinoptylolit

Wstęp

Problem oczyszczania wody dotyczy bardzo wielu związków chemicznych. Jedną z rozpatrywanych grup są jony metali ciężkich o wyjątkowo negatywnym wpływie na organizmy żywe. Z roztworów rozcieńczonych zaleca się usuwać je na drodze adsorpcji. Nie jest to jednak zagadnienie łatwe do realizacji. Musi być traktowane kompleksowo zarówno w sferze eksperymentalnej, jak i obliczeniowej. Często w celu pochłaniania zanieczyszczeń z roztworów ciekłych stosuje się proces adsorpcji z wykorzystaniem adsorbentów stałych o silnie rozwiniętej powierzchni. Najbardziej popularnymi, odnotowanymi w literaturze adsorbentami są zeolity, silikażele i aktywowane węgle. Zeolity wykazują doskonałe właściwości adsorpcyjne i odróżniają się zdecydowanie od innych adsorbentów. Do tej grupy zalicza się klinoptylolit, modernit, chabazyt, erionit i filipsyt. Klinoptylolity mogą występować w skałach osadowych, wulkanicznych oraz utworach metamorficznych. W Polsce pokłady tego minerału znajdują się głównie w skałach osadowych w okolicach Rzeszowa, a zawartość czystego klinoptylolitu w iłowcu wynosi tylko 4÷30%. Zawartość czystego klinoptylolitu w tufach jest znaczna i waha się w granicach 60÷90%. Bogate złoża tufów znajdują się na Słowacji i Ukrainie.

Zeolity już dość wcześnie zastosowano do usuwania zanieczyszczeń i jonów metali ciężkich z roztworów wodnych [1]. Badania nad wykorzystaniem klinoptylolitu cieszą się jednak ciągłym zainteresowaniem [2, 3] i to często u polskich naukowców [4]. Prowadząc badania nad możliwością usuwania jonów na zeolicie, zauważono, że usuwanie następuje

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

na skutek zachodzących jednocześnie procesów wymiany jonowej i adsorpcji. Szczególnie selektywna względem metali ciężkich okazała się forma sodowa klinoptylolitu.

Zakres prowadzonych eksperymentów

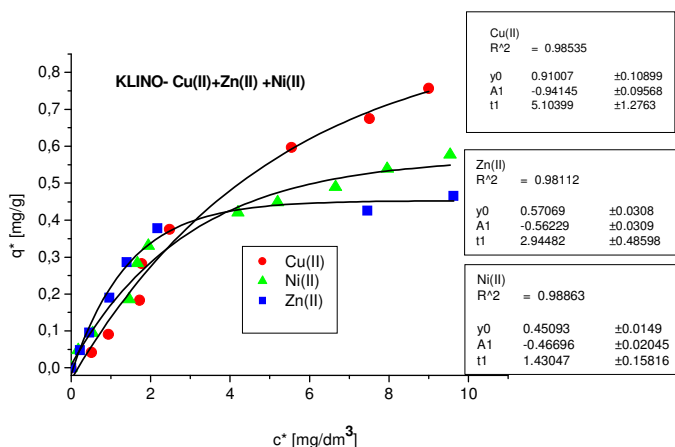
W badaniach wykorzystano produkt przygotowany z naturalnego zeolitu firmy Inwest Holding Polska Sp. z o.o. o nazwie ZEOklin o wymiarach 1÷3 mm i gęstości 2160 kg/m³. Modyfikacja klinoptylolitu polegała na moczeniu przez 24 godziny w 3% roztworze NaCl, przemywaniu wodą destylowaną do zaniku jonów chlorkowych i suszeniu w temperaturze 105°C. Uzyskuje się w ten sposób formę sodową klinoptylolitu, która jest szczególnie selektywna względem jonów metali ciężkich. Wybrane wyniki równowagi i kinetyki na tak preparowanym materiale przedstawiono w pracy [5].

Do sporządzenia roztworu adsorbentu używano soli: CuSO₄ · 5H₂O, NiSO₄ · 6H₂O, ZnSO₄ · 7H₂O („Chempur” - Polska). Badania równowagi procesu adsorpcji prowadzono w temperaturze 30°C przy ustalonym pH = 5÷6. W kolbach stożkowych umieszczano sorbent (*m* = 10 g) i dodawano 200 cm³ mieszaniny roztworów badanych soli w zakresie stężeń 10÷200 mg/dm³. Proces prowadzono do uzyskania stanu równowagi. Do oznaczeń próbek wykorzystano chromatograf jonowy Dionex ICS-1000.

Znając wartość początkowego *c*₀ i równowagowego *c*^{*} stężenia w roztworze, obliczano pojemność sorpcyjną *q*^{*} z zależności:

$$q^* = \frac{V}{m} \cdot (c_0 - c^*) \quad (1)$$

gdzie: *c*₀ i *c*^{*} - początkowe i równowagowe stężenie jonów metalu w roztworze [mg/dm³], *q*^{*} - równowagowe stężenie jonów w adsorbencie, sorpcja [mg/g], *V* - objętość roztworu [dm³], *m* - masa adsorbentu [g].



Rys. 1. Krzywe równowagi klinoptylolit - jon metalu w mieszaninie trójskładnikowej

Fig. 1. Equilibrium curves of clinoptilolite- heavy metal ion in ternary mixture

Równowagę adsorpcyjną zaleca się opisywać klasycznymi równaniami, np. Freundlicha, Langmuira czy Dubinina-Raduszkiewicza. Okazało się, że lepszą aproksymację wyników, podobnie jak w pracy [6], przedstawioną na rysunku 1, można było otrzymać, wykorzystując równanie eksponencjalne o postaci:

$$q^* = A_1 \exp\left(\frac{c^*}{t}\right) + y_0 \quad (2)$$

gdzie: A_1 , t , y_0 - stałe.

Komplikacja opisu oddziaływań w układach wieloskładnikowych będzie rosła ze wzrostem ilości składników i złożoności chemiczno-strukturalnej adsorbentu. Sorpcja jonów metali w takich układach należy do zagadnień problematycznych. Istnieje w literaturze tematu kilka proponowanych podejść do tego zagadnienia dla naturalnych sorbentów [7-10].

Opis działania sztucznych sieci neuronowych

Rzeczony teorii *sztucznych sieci neuronowych* (SSN) oraz możliwości ich praktycznej realizacji stworzyły w ostatnich latach nowe, efektywne i uniwersalne narzędzie, za pomocą którego rozwiązywany jest szereg zadań i problemów z wielu dziedzin. Szerokie zastosowanie SSN wynika m.in. z następujących cech: możliwości aproksymacji dowolnych odwzorowań nieliniowych, równoległości przetwarzania informacji, możliwości uczenia i adaptacji, przetwarzania sygnałów z wielu wejść i generowanie wielu wyjść (układy wielowymiarowe).

Przez sztuczną sieć neuronową należy rozumieć konstrukcję imitującą działanie biologicznej sieci neuronowej. Tworzy ją zbiór wzajemnie ze sobą połączonych podstawowych elementów (sztucznych neuronów) przetwarzających dochodzący sygnał.

Obecnie znanych jest wiele typów sieci realizujących zróżnicowane zadania. Szczególnie popularne jest wykorzystanie sieci o jednokierunkowym podawaniu sygnałów (*feed forward*) w układzie warstwowym. Sygnały podawane są od warstwy wejściowej, rozprawdane do warstw ukrytych i dalej wyprowadzane na wyjście. Najczęściej występują wszystkie możliwe połączenia między neuronami. Sieci takie nazywane są perceptronem wielowarstwowym MLP (*multilayer perceptron*) [11]. Zwykle dla warstwy wejściowej i wyjściowej przyjmuje się liniowe funkcje przejścia. Natomiast dla neuronów w warstwach ukrytych wybiera się jedną z nieliniowych funkcji przejścia, np. sigmoidalną lub tangensoidalną. Funkcja przejścia wejście-wyjście opisująca działanie MLP ma postać:

$$y = F(x) = f\left(\sum_j w_{oj} f\left(\sum_k w_{jk} f\left(\dots f\left(\sum_m w_{nm} x_m\right)\dots\right)\right)\right) \quad (3)$$

gdzie: $f(\cdot)$ - funkcja przejścia neuronu (np. sigmoidalna), w - waga.

Wprawdzie wyszukane techniki modelowania komputerowego (np. metoda elementów skończonych) umożliwiły wprowadzenie bardziej skomplikowanych modeli, które mogą bardzo dokładnie symulować rzeczywisty układ, tym niemniej techniki te wymagają dobrej znajomości kluczowych parametrów procesów, ich wzajemnych powiązań i oddziaływań,

które decydują o ogólnej realizacji procesu. Zastosowanie SSN nie wymaga *a priori* wiedzy o zależnościach między zmiennymi procesowymi. Jednak aby polegać na modelach neuronowych, nie należy ich traktować jako modeli typu „black box”, natomiast należy dążyć, przy konstruowaniu topologii sieci, do odzwierciedlenia mechanizmu procesu. Generalnie, w celu opisanego działania SSN należy znać co najmniej trzy podstawowe właściwości: model neuronu (znajomość funkcji przejścia), topologię sieci (określenie połączeń między neuronami) oraz metodę uczenia [12, 13].

Zastosowanie SSN do opisu równowagi sorpcji

Celem modelowania z wykorzystaniem SSN jest poszukiwanie takiej struktury sieci i odpowiadających jej wag, aby ograniczyć do niezbędnego minimum liczbę wag oraz uzyskać zadowalające wyniki w sensie przybliżenia danych doświadczalnych, ocenianego zwykle testem statystycznym. Dane obliczone, generowane z sieci, porównano z eksperymentalnymi. W każdym przypadku prowadzono ocenę błędu aproksymacji na podstawie kwadratu współczynnika determinacji (R^2) i średniego błędu kwadratowego (δ_m).

Jak już wspomniano, sorpcja jonów metali w układach wieloskładnikowych należy do zagadnień o dużej złożoności. W przypadku gdy w roztworze występują dwa/trzy lub więcej jonów jednocześnie, modelowanie równowagi jest już bardziej skomplikowane i powinno uwzględniać oddziaływania między jonami oraz ich wzajemny wpływ na efektywność sorpcyjną. Tego rodzaju wiedza nie jest konieczna przy zastosowaniu SSN.

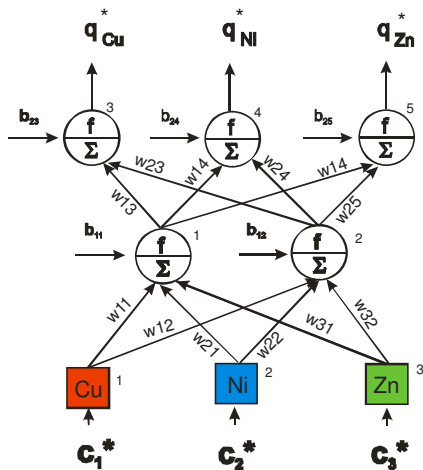
Stwierdzono, że izotermę sorpcji dla pojedynczego jonu oraz mieszanin jonów w różnych konfiguracjach można opisać przez zastosowanie sztucznych sieci neuronowych [14]. Danymi do trenowania sieci powinny być wyniki doświadczeń dla układów jedno- i wieloskładnikowych w temperaturze prowadzenia sorpcji. Jeżeli w roztworze występuje jeden składnik, np. (c_1^*), to stężenia pozostałych dwóch składników na wejściu do sieci wprowadzane są jako wartości zerowe ($c_2^* = 0$, $c_3^* = 0$). W zależności od liczby składników w mieszaninie trójskładnikowej generuje to 7 możliwości. Udziały składników w mieszaninie w warunkach równowagi zależą od wielkości sorpcji danego składnika. Po wytrenowaniu sieci i obliczeniach wg prostej zależności (4) można uzyskać wyniki sorpcji dla układu jedno-, dwu- i/lub trójskładnikowego dla $T = \text{const}$:

$$q = q^*/q_{\max} = f_{MLP}(c_1, c_2, c_3) \quad (4)$$

Podobne rozważania przeprowadzono dla układu klinoptylolit - jony metali. Obliczenia prowadzono na podstawie danych równowagi sorpcyjnej, uzyskanych dla temp. 30°C. Po wstępnej analizie topologii sieci (dopasowanie ilości neuronów ukrytych, określenie logistycznej funkcji przejścia) skonfigurowano sieć pokazano na rysunku 2.

Na schemacie działania sieci MLP przedstawiono odpowiednio: wagi (w_{11} , w_{12} , ... , w_{25}) i biasy (b_{11} , ... , b_{25}), które odpowiadają symbolom w tzw. funkcji przejścia wejście-wyjście. Funkcję tę obrazuje równanie (5) przedstawione dla jonów miedzi. Dla pozostałych jonów postać jest analogiczna, zmieniają się wartości wag i biasów odpowiednio do połączeń pomiędzy elementami w strukturze sieci:

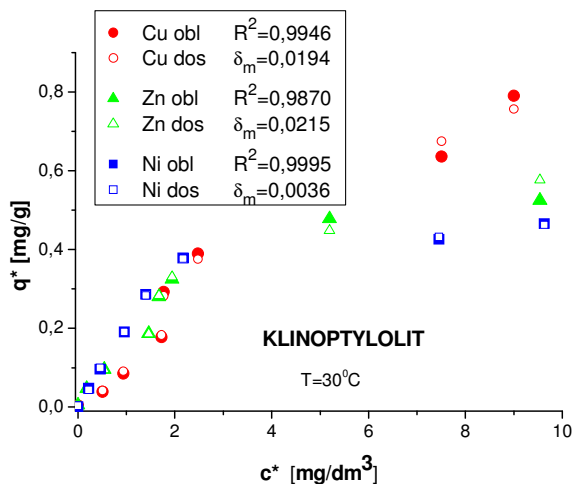
$$q_{Cu} = q^*/q_{\max} = f[w_{13}f(c_1w_{11} + c_2w_{21} + c_3w_{31} + b_{11}) + w_{23}f(c_1w_{12} + c_2w_{22} + c_3w_{32} + b_{12}) + b_{23}] \quad (5)$$



Rys. 2. Architektura sieci typu MLP do obliczeń równowagi sorpcji dla układu klinoptylolit - Cu(II)+Ni(II)+Zn(II)

Fig. 2. MLP-type network for the calculation of the equilibrium sorption for clinoptilolite - Cu(II)+Ni(II)+Zn(II)

W wyniku przeprowadzonych obliczeń za pomocą SSN, korzystając z danych eksperymentalnych, uzyskano wartości równowagowe ilości substancji zaadsorbowanej od stężenia równowagowego. Porównanie tych wartości z punktami eksperymentalnymi zawarto na rysunku 3.



Rys. 3. Izotermy sorpcji obliczone za pomocą MLP dla układu klinoptylolit - Cu(II)+Ni(II)+Zn(II)

Fig. 3. Sorption isotherms calculated using the MLP for the system clinoptilolite - Cu(II)+Ni(II)+Zn(II)

W przypadku modelowania neuronowego istnieje możliwość obliczenia wszystkich wartości q^* w całym zakresie prowadzonych eksperymentów nie tylko dla punktów doświadczalnych. Istnieje zatem możliwość uzupełniania danych pomiarowych w przypadku ich braku, odrzucenia ze względu na błąd pomiaru czy nawet ekstrapolacji poza zakres pomiarowy. Obliczenia neuronowe przedstawione w tej pracy mają wskazać kolejną możliwość uzyskania danych równowagowych w procesie sorpcji. Zwykle wykonuje się odpowiedni eksperyment i tak uzyskane dane opisuje jedną ze znanych izoterm sorpcji. Bywa, że dopasowanie danych wybraną izotermą sorpcji jest niezadowolające, wówczas uzyskane dane można opisać odpowiednio dobranym równaniem (co miało miejsce w przypadku tej pracy) lub zastosować obliczenia z wykorzystaniem SSN, które przy odpowiednio opracowanej architekturze dają bardzo dobre dopasowanie i przebiegają prawie natychmiastowo.

Podsumowanie

W badaniach wykazano przydatność naturalnego klinoptylolitu zeolitu do adsorpcji jonów metali ciężkich z rozcieńczonych roztworów wodnych. Potwierdzono selektywność tego sorbentu w następującej kolejności: Cu(II) > Zn(II) > Ni(II).

Określenie równowagi sorpcyjnej jest punktem wyjścia do dalszych badań i obliczeń związanych z kinetyką i dynamiką adsorpcji. Zwykle równowagę opisuje się jednym z klasycznych równań, np. Langmuira czy Freundlicha. W przypadku skomplikowanych, wieloskładnikowych układów i nowatorskich sorbentów pochodzenia naturalnego opis taki może być niejednoznaczny. Ma to również miejsce w przypadku, kiedy adsorpcja może być mieszana, tzn. oparta na adsorpcji fizycznej/chemicznej i wymianie jonowej. Wówczas należy przetestować szeroką gamę znanych z literatury modeli opisujących równowagę sorpcji i dopasować ten, dla którego ocena statystyczna jest najlepsza. Można też wyniki eksperymentów opisać najlepiej dopasowaną krzywą, co miało miejsce w omawianej pracy.

Możliwe jest inne podejście. W artykule pokazano możliwość zastosowania SSN do modelowania matematycznego izoterm sorpcji. W tym przypadku nie jest konieczna znajomość matematycznego opisu równowagi sorpcji. Po wybraniu optymalnej architektury sieci i jej przetestowaniu na zbiorze treningowym można przystąpić do obliczeń. Oczywiście jakość obliczeń również poddana jest ocenie statystycznej. Jak wykazano, osiągnięto wysoce zadowolające wyniki. Na tej podstawie można stwierdzić, iż SSN są użytecznym narzędziem matematycznym do obliczeń izoterm sorpcji w przypadku układów wieloskładnikowych. Istnieje również możliwość ich obliczania w różnych temperaturach.

Literatura

- [1] Gomonaj VI, Golub NP, Szekeresh KY, Leboda R, Skubiszewska-Zięba J. Badania nad przydatnością zakarpackiego klinoptylolitu do sorpcji jonów Hg(II), Cr(III) i Ni(II) z roztworów wodnych. *Ochr Środow.* 1998;4(71):3-6.
- [2] Erdem E, Karapinar N, Donat R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *J Colloid Interface Sci.* 2004;280:309-314. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.08.028.
- [3] Sprynsky M, Lebedynets M, Zbytniewski R, Namieśnik J, Buszewski B. Ammonium removal from aqueous solution by natural zeolite. Transcarpathian modernite: kinetics, equilibrium and column test. *Sep Purif Technol.* 2005;46:155-160. DOI: 10.1016/j.seppur.2005.05.004.
- [4] Kosobucki P, Kruk M, Buszewski B. Immobilization of selected heavy metals in sewage sludge by natural zeolites. *Bioresour Technol.* 2008;99:5972-5976. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.10.023.

- [5] Tomczak E, Sulikowski R. Opis równowagi i kinetyki sorpcji jonów metali ciężkich na klinoptylolicie. *Inż Apar Chem.* 2010;1:113-15.
- [6] Tomczak E. Sorption equilibrium of heavy metal ions on modified chitosan beads, *Ecol Chem Eng A.* 2008;15(7):694-702.
- [7] Petrus R, Warchoń J. Heavy metal removal by clinoptilolite. An equilibrium study in multi-component system. *Water Res.* 2005;39:819-830. DOI: 10.1016/j.watres.2004.12.003.
- [8] Charlet L, Tournassat Ch. Fe(II)-Na(II)-Ca(II) cations exchange on montmorillonite in chloride medium: evidence for preferential clay adsorption of chloride - metal ion pairs in seawater. *Aquatic Geochem.* 2005;11:115-137. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2010.05.012.
- [9] Krishna BS, Murty DS, Prakash BSJ. Thermodynamics of chromium(VI) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite clay. *J Coll Interf Sci.* 2000;229:230-236. DOI: 10.1016/j.jcis.2000.7015.
- [10] Tarasevich YI, Krysenko DA, Polyakov VE. Equilibria and heats of ion exchange in the system of mordenite-alkali and alkaline earth cations. *Theor Experim Chem.* 2006;42(5):320-326. DOI: 10.1007/s11237-006-0060-1.
- [11] Tomczak E, Kaminski W. Drying kinetics simulation by means of artificial neural networks. *Handbook of Powder Technology*, vol. 10: *Handbook of Conveying and Handling of Particulate Solids*, Levy A, Kalman H, editors. Amsterdam: Elsevier; 2001:569-580.
- [12] Bulsari AB. *Neural Networks for Chemical Engineers*, Computer-Aided Chemical Engineering, 6, Bulsari AB, redaktor. Amsterdam: Elsevier Sci.; 1995.
- [13] Rutkowski L. *Metody i techniki sztucznej inteligencji. Inteligencja obliczeniowa.* Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2005.
- [14] Tomczak E. Application of ANN and EA for description of metal ions on chitosan foamed structure - Equilibrium and dynamics of packed column. *Comp Chem Eng.* 2011;35:226-235. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2010.05.012.

APPLICATION OF ANN TO THE SORPTION EQUILIBRIUM MODELLING OF HEAVY METAL IONS ON CLINOPTILOLITE

Department of Process Thermodynamics, Faculty of Process and Environmental Engineering
Lodz University of Technology

Abstract: The latest achievements in the field of mathematical modelling include the application of artificial neural networks (ANN). A recent dynamic development of ANN provided an efficient and universal tool that is used to solve many tasks, including modelling, approximation and identification of objects. The initial step of applying the network to a given process consists in the determination of weights of the proposed neural network structure. This is performed on the basis of training data. A network that is properly trained allows correct information to be obtained on the basis of other data which have not been used in the network training. In most cases the network training is performed on the basis of a known mathematical model. However, the training of a network can be also performed using experimental data. In the last decade a growing interest is observed in inexpensive and very cheap adsorbents to remove heavy metal ions. Clinoptilolite is the mineral sorbent extracted in Poland used to remove heavy metal ions from diluted solutions. Equilibrium experiments were carried out to estimate sorptivity of a clinoptilolite and its selectivity towards Cu(II), Zn(II) and Ni(II) ions in multicomponent solution. Calculations with the use of MLP enabled description of sorption isotherms for when one, two and three ions were present at the same time in the solution. The network also enabled an analysis of sorption of the selected ion, taking into account the effect of its concentration.

Keywords: artificial neural network, adsorption equilibrium, heavy metals ions, clinoptilolite

Agnieszka BARAN¹ i Marek TARNAWSKI²

ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W WYCIĄGACH WODNYCH SPORZĄDZONYCH Z OSADÓW DENNYCH ZBIORNIKA RZESZOWSKIEGO

CONTENT OF HEAVY METALS IN WATER EXTRACTS PREPARED FROM BOTTOM SEDIMENT COLLECTED FROM RZESZOW RESERVOIR

Abstrakt: Celem badań była ocena zawartość metali ciężkich w wyciągach wodnych sporządzonych z osadów dennych, które potencjalnie mogą być składowane w środowisku lądowym. Do badań pobrano osady ze zbiornika zlokalizowanego na terenie miasta Rzeszów w woj. podkarpackim. W niniejszych badaniach wykazano, że ryzyko zawiązane z wymywalnością metali ciężkich podczas składowania niezanieczyszczonych osadów dennych może stanowić zagrożenie dla środowiska. Zatem wydobyte osady z dna zbiornika rzeszowskiego powinny być składowane w warunkach kontrolowanych.

Słowa kluczowe: osady dennie, składowanie, wyciągi wodne, metale ciężkie

Pogłębianie zbiorników wodnych jest powszechnie stosowanym zabiegiem pozwalającym utrzymać je we właściwym stanie tak, aby spełniały swoje funkcje gospodarcze i ekonomiczne [1]. W polskim ustawodawstwie jest kilka norm prawnych dotyczących postępowania z osadami dennymi po ich wydobyciu (bagrowaniu). Aby określić jakość osadów dennych, stosuje się Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony [2]. Gdy urobek jest niezanieczyszczony, wówczas jego jakość można określić, wykorzystując Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów gleby i standardów jakości ziemi [3]. W przypadku zanieczyszczenia urobek stanowi, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie katalogów odpadów, odpad o kodzie 17 05 05, który wymaga odpowiedniego zagospodarowania [4]. Zdeponowanie osadów na lądzie w warunkach atmosferycznych stwarza wiele zagrożeń związanych z ochroną środowiska. Szczególnie niebezpieczne jest wymywanie z osadów zdeponowanych na lądzie szkodliwych substancji, czego konsekwencją może być zanieczyszczenie wód powierzchniowych lub podziemnych. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu, chcąc dokonać oceny uciążliwości różnych odpadów, przeprowadza się badania składu chemicznego wyciągów wodnych [5].

Prezentowane wyniki mają na celu ocenę zawartość metali ciężkich w wyciągach wodnych sporządzonych z osadów dennych, które potencjalnie mogą być składowane w środowisku lądowym.

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

² Katedra Inżynierii Wodnej i Geotechniki, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, al. A. Mickiewicza 24/28, 30-059 Kraków, tel./fax 12 662 41 05, email: rmtarnaw@cyf-kr.edu.pl

Materiał i metodyka

Do badań pobrano osady z dna zbiornika zlokalizowanego na terenie miasta Rzeszów w woj. podkarpackim. Zbiornik wodny Rzeszów na rzece Wisłok został zbudowany w 1973 roku. Początkowa pojemność zbiornika to 1,8 mln m³, powierzchnia zalewu wynosi 68,2 ha. Zbiornik ma kształt podłużny o długość ok. 6,7 km, o zmiennych szerokościach od 35 w cofce do 600 m w części środkowej. Wykonane pomiary po 14 latach eksploatacji zbiornika wykazały zmniejszenie pojemności o ok. 66% oraz utratę powierzchni zalewu o 18,5 ha stanowiące porośnięte trwale lub okresowo wyspy i płycizny [6, 7]. Zbiornik pogłębiano i modernizowano bezskutecznie w latach 80. i 90. Obecnie szacuje się, że samoistnie tworzące się wyspy i płycizny zajmują ponad 30 ha powierzchni zbiornika. Od lutego 2010 roku, z przerwami w okresach lęgowych, prowadzone są prace refulacyjne, a pozyskany materiał po odwodnieniu ma zostać zagospodarowany na cele techniczne i przyrodnicze.

Próbki osadów dennych pobrano z wyznaczonych stref zbiornika: wlotowej, środkowej i przyczaporowej. W celu uśrednienia pobranego materiału próbki pobrane były z 6 miejsc w promieniu 5÷8 metrów od wyznaczonej lokalizacji. Pobranie osadu wykonano za pomocą próbnika Ekmana.

W laboratorium wymieszano pobrany osad z trzech stref, a uśrednioną próbkę osadu poddano testowi wymywalności. Wymywalność metali ciężkich z badanych osadów dennych prowadzono zgodnie normą PN-Z-15009 [8]. Wymywanie prowadzono przy stosunku suchej masy osadów do masy wody 1:10. Analizę prowadzono w 6 powtórzeniach. Zawartość całkowitą pierwiastków w osadach oznaczono po mineralizacji na gorąco w mieszaninie kwasów HNO₃ i HClO₃ (3 : 2). W uzyskanych wyciągach i roztworach stężenia metali oznaczono za pomocą aparatu ICP-OES (Perkin Elmer Optima 7300 DV).

Wyniki i ich omówienie

Zgodnie z Rozporządzeniem [2], badane osady denne ze zbiornika rzeszowskiego, traktowane jako urobek, nie są zanieczyszczone metalami ciężkimi (Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr) (tab. 1). Jednak zawartość metali: Zn i Cd w osadach powoduje, że nie mogą one być wykorzystane jako gleba i ziemia na terenach, których grunty zaliczone są do grupy A wg Rozporządzenia dot. standardów gleby i standardów jakości ziemi [3]. Osady te spełniają natomiast wymogi stawiane glebie i ziemi należących do grupy B, tj. użytków rolnych, gruntów leśnych, nieużytków, terenów zadrzewionych i zakrzaczonych oraz terenów zabudowanych i zurbanizowanych.

Ilość łatwo rozpuszczalnych w wodzie składników chemicznych oznaczonych w badanych osadach informuje o potencjalnym oddziaływaniu składowanych osadów na otaczające środowisko. Do oceny zawartość metali ciężkich w wyciągach wodnych sporządzonych z badanych osadów dennych wykorzystano Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu (tab. 1) [5]. W Rozporządzeniu tym określone są kryteria dopuszczenia różnych odpadów (niebezpiecznych, obojętnych, innych niż niebezpiecznych i obojętnych oraz odpadów powstałych po przetworzeniu odpadów niebezpiecznych) do składowania. Zawartości metali ciężkich w badanych wyciągach

wodnych wskazują na niemożność składowania badanych osadów na składowiskach odpadów obojętnych ze względu na ponadnormatywną zawartość cynku, niklu, chromu, kadmu i ołowiu. Osady spełniają kryteria dla odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne, które nie stanowią odpadów komunalnych i mogą być składowane na składowiskach odpadów innych niż niebezpieczne.

Tabela 1

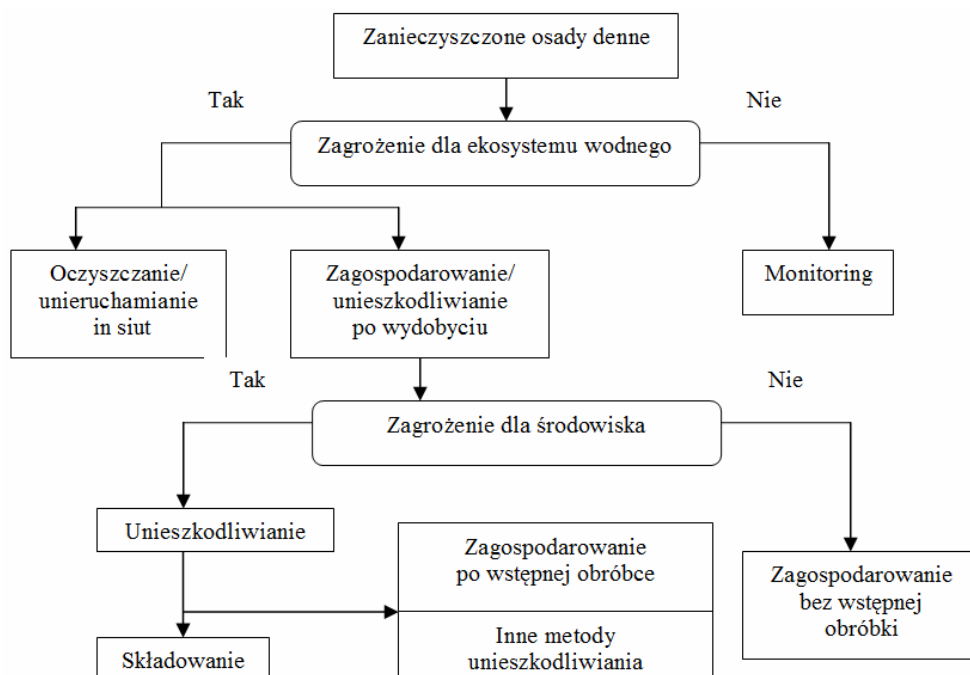
Zawartość metali ciężkich w osadach dennych [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]

Table 1

Content of heavy metals in bottom sediment [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]

Zawartość Content	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd	Cr
Całkowita / Total	105,43 ($\pm 22,39$)*	18,67 ($\pm 3,45$)	26,89 ($\pm 4,26$)	13,77 ($\pm 2,18$)	2,48 ($\pm 1,43$)	31,56 ($\pm 5,16$)
Wyciąg wodny / water extracts	2,59 ($\pm 2,48$)	1,87 ($\pm 1,20$)	1,98 ($\pm 1,54$)	1,91 ($\pm 1,87$)	0,22 ($\pm 0,15$)	1,28 ($\pm 0,63$)
Norma [2]	1000	150	75	200	7,5	200
Norma [3] gr B	300	150	100	100	4,0	150
Norma [5]	50,0	50,0	10,0	10,0	1,0	10,0

*Odchylenie standardowe, standard deviation



Rys. 1. Projekt gospodarowania osadami dennymi [9]

Fig. 1. Project management of bottom sediments [9]

W przypadku gdy deponowanie osadów nie stanowi zagrożenia dla środowiska [2], wówczas osady mogą podlegać zagospodarowaniu przez przyrodnicze ich wykorzystanie jako materiał strukturo- i glebotwórczy na gruntach bezglebowych czy na nieużytkach lub jako materiał wykorzystywany do budowy dróg, wałów przeciwpowodziowych i zapór wstecznych [10-12]. Osady denne mogą być składowane nieselektywnie jako odpad, jednak przed jego składowaniem w środowisku należy określić, czy nie zawiera on substancji niebezpiecznych [13]. Wydobyte osady denne, gdy są zanieczyszczone, stanowią materiał odpadowy i powinny podlegać unieszkodliwianiu/oczyszczeniu oraz zagospodarowaniu. Projekt zagospodarowania zanieczyszczonych osadów dennych zaproponowali Popenda i in. (rys. 1) [9].

Podsumowanie

Przy podejmowaniu decyzji o ostatecznym przeznaczeniu osadów dennych należy ustalić podatność zawartych w nich metali ciężkich na wymywanie [9, 14, 15]. Wymywane metale ciężkie z osadów dennych mogą stanowić zagrożenie dla środowiska gruntowo-wodnego, wtedy należy rozważyć ich unieszkodliwienie przez składowanie w warunkach kontrolowanych. Należy jednak pamiętać, że podczas składowania zachodzą różne procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne prowadzące do zmian właściwości osadów dennych. Wówczas takie osady mogą stanowić zagrożenie dla środowiska ze względu na uwalnianie zanieczyszczeń wśród nich metali ciężkich. W niniejszych badaniach wykazano, że ryzyko związane z wymywalnością metali ciężkich, podczas składowania niezanieczyszczonych osadów dennych, może stanowić zagrożenie dla środowiska. Zatem wydobyte osady z dna zbiornika rzeszowskiego powinny być składowane w warunkach kontrolowanych.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2009-2012. Grant badawczy nr N N305 295037 - G1735/KIWiG/09-12 - „Ocena możliwości rolniczego wykorzystania zbiornikowych osadów dennych”.

Literatura

- [1] Dzidowska K, Noga L. *Ochr Środow i Zasob Natural*. 2007;32:259-263.
- [2] Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzaju oraz stężeń substancji, które powodują że urobek jest zanieczyszczony. DzU, Nr 55, poz. 498.
- [3] Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. DzU, Nr 165, poz. 1359.
- [4] Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów. DzU, Nr 112, poz. 1206.
- [5] Rozporządzeniem Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu. DzU, Nr 186, poz. 1553.
- [6] Bednarczyk T, Michalec B. *Zesz Nauk AR w Poznaniu*. 1996;289:32-38.
- [7] www.klimat.imgw.pl.
- [8] PN-Z-15009 (Odpady stałe. Przygotowanie wyciągu wodnego).
- [9] Popenda A, Malina G, Siedlicka E. *Ochr Środow Zasob Natural*. 2007;32:246-252.
- [10] Baran A, Jasiewicz C, Tarnawski M. *Ecol Chem Eng A*. 2010;17(12):1553-1561.
- [11] Jasiewicz C, Baran A, Tarnawski M. *J Elemtalogy*. 2010;15(2):281-291.
- [12] Gwóźdź R, Grodecki M. *Czasopismo Techniczne*. 2009;2-Ś:3-12.

- [13] Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 18 listopada 2002 r. w sprawie rodzaju odpadów, które mogą być składowane w sposób nieselektywny. DzU, Nr 191, poz. 1595.
- [14] Rabajczyk A. Cent Eur J Chem. 2011;9(2):357-366.
- [15] Prokop Z, Nangheluwe ML, Van Sprang PA, Janssen CR, Holoubek I. Ecotoxicol Environ Saf. 2003;54:65-73.

CONTENT OF HEAVY METALS IN WATER EXTRACTS PREPARED FROM BOTTOM SEDIMENT COLLECTED FROM RZESZÓW RESERVOIR

¹Department of Agricultural and Environmental Chemistry, University of Agriculture in Krakow

²Department of Water Engineering and Geotechnics, University of Agriculture in Krakow

Abstract: The aim of study was to assess the content of heavy metals in water extracts prepared from the bottom sediment, which potentially can be stored in the terrestrial environment. Sediments were collected from reservoir located in the city of Rzeszow in the province Podkarpackie. In this study was shown that the risk tied with to leaching of heavy metals during storage of uncontaminated sediments can be a threat to the environment. In the present study demonstrated that the risk tied to leaching of heavy metals during storage of uncontaminated sediments may pose a threat to the environment. It is also bottom sediment extract from the Rzeszów reservoir should be stored in controlled conditions.

Keywords: bottom sediment, storage, water extracts, heavy metals

Agata BARTKOWIAK¹

OCENA ZAWARTOŚCI NIKLU W ALUWIALNYCH GLEBACH UPRAWNYCH WYTWORZONYCH NA GYTIACH RÓWNINY BIOGENNEJ

ASSESSMENT OF NICKEL CONTENT IN AGRICULTURAL ALLUVIAL SOILS FORMED FROM THE GYTIA OF BIOGENIC PLAIN

Abstrakt: Położone w dolinach rzecznych aluwia stanowią zróżnicowaną pokrywę glebową, na którą składają się zarówno gleby mineralne, mineralno-organiczne, jak i organiczne o bardzo zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych. Przedmiotem badań było określenie zawartości niklu w glebach aluwialnych wytworzonych na gytiach równiny biogenicznej Basenu Unisławskiego. Próbkę glebowe pobrano z 7 profili glebowych, w których oznaczono wybrane właściwości fizykochemiczne metodami powszechnie stosowanymi w laboratoriach gleboznawczych. W analizowanych próbkach dokonano pomiaru całkowitej zawartości niklu po mineralizacji w mieszaninie kwasów HF + HClO₄ metodą Crocka i Seversona oraz jego form łatwo przyswajalnych, ekstrahowanych DTPA, wg Lindsaya i Norvella. Zawartość całkowitą oraz formy mobilne oznaczono przy zastosowaniu metody atomowej spektroskopii absorpcyjnej na spektrometrze PU 9100X (Philips). Całkowita zawartość niklu mieściła się w zakresie od 0,6 do 18,04 mg · kg⁻¹. Najwyższe zawartości tego pierwiastka odnotowano w poziomach powierzchniowych i podpowierzchniowych oraz w poziomach wzbogaconych w materię organiczną. W badanych próbkach glebowych stwierdzone całkowite zawartości niklu były zbliżone do zawartości tła geochemicznego. Natomiast zawartości form mobilnych była niższa od wartości uznanych za toksyczne. W badanych glebach zawartości form ekstrahowanych DTPA kształtowały się w zakresie 0,14÷2,09 mg · kg⁻¹.

Słowa kluczowe: nikiel w glebie, gleby aluwialne, formy całkowite i ekstrahowane DTPA

Gleby wytworzone z utworów aluwialnych z racji dużej żyzności stanowią poważne ogniwo w gospodarce rolnej kraju. Tworzenie się i ewolucja typologiczna aluwiiw zależy od wzajemnie powiązanych czynników glebotwórczych, spośród których za najważniejsze można uznać: ukształtowanie powierzchni doliny rzecznej, warunki hydrologiczne, skład granulometryczny osadów oraz szatę roślinną i klimat [1]. Położone w dolinach rzecznych aluwia stanowią zróżnicowaną pokrywę glebową, na którą składają się zarówno gleby mineralne, mineralno-organiczne, jak i organiczne o bardzo zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych. Równiny biogenne są specyficznym obszarem dolin rzecznych, których pokrywę stanowią torfy (osady organiczne), jak również gytie, kreda jeziorna czy martwica wapienna (osady mineralno-organiczne). Przykładem równiny biogenicznej jest wybrany do badań fragment obszaru Basenu Unisławskiego, gdzie osady sedymentacji jeziornej, w postaci różnego rodzaju gytii i torfu, przykryte są płytkimi mineralnymi osadami rzecznyymi.

Celem podjętych badań była ocena zawartości całkowitej oraz form przyswajalnych niklu w glebach aluwialnych wytworzonych na gytiach równiny biogenicznej Basenu Unisławskiego.

¹ Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb, Uniwersytet Techniczno-Przyrodniczy, ul. Bernardyńska 6, 85-029 Bydgoszcz, tel. 52 374 95 26, email: bartkowiak@utp.edu.pl

Materiał i metody

Materiał badań obejmuje 7 profili glebowych, zlokalizowanych na obszarze Basenu Unisławskiego. Materiał glebowy stanowiły utwory węglanowe, powstałe w zastoiskach jeziorzysk rzecznych, przykryte torfami lub aluwiami, co wpłynęło na ich skład oraz właściwości fizykochemiczne. Z wydzielonych morfologicznie warstw pobrano próbki do badań laboratoryjnych, w których oznaczono wybrane właściwości fizykochemiczne metodami powszechnie stosowanymi w laboratoriach gleboznawczych. W analizowanych próbkach dokonano pomiaru całkowitej zawartości niklu po mineralizacji w mieszaninie kwasów HF + HClO₄ metodą Crocka i Seversona [2] oraz jego formy łatwo przyswajalnych, ekstrahowanych DTPA (1 M kwasem dietylenotriaminopentaoctowym), wg Lindsaya i Norvella [3]. Zawartość całkowitą oraz formy mobilne oznaczono z zastosowaniem metody atomowej spektroskopii absorpcyjnej na spektrometrze PU 9100X (Philips). Dla sprawdzenia poprawności wyników przeprowadzono analizę materiału certyfikowanego SV-M, jak również wykonano tzw. próby zerowe, które poddano identycznej procedurze analitycznej jak próbki glebowe. Wszystkie oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach, w pracy przedstawiono średnie arytmetyczne wyników.

Wyniki i dyskusja

Badane gleby cechowały się wyraźną odmiennością od większości gleb Polski. Poza węglanem wapnia głównym ich składnikiem była materia organiczna. We wcześniejszych badaniach [4] stwierdzono nieciągłość litologiczną omawianych gleb. Wahania zawartości węglanów, substancji organicznej i niewęglanowej substancji mineralnej wskazują na występowanie wielu cykli sedymentacyjnych w ich kształtowaniu.

Tabela 1

Wybrane właściwości fizykochemiczne badanych gleb

Table 1

Selected physicochemical properties of studied soils

Poziomy Horizons	Wybrane właściwości gleb Selected properties of soils									
	pH H ₂ O		pH 1M KCl		C _{org} [g · kg ⁻¹]		CaCO ₃ [%]		Fracja < 0,002 mm [%]	
	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
Apc _a	7,23	7,84	7,03	7,41	50,2	80,3	15,9	26,5	35,6	66,5
Aaca	7,26	7,68	6,98	7,30	5,1	78,0	5,3	69,3	11,3	64,5
Gca	7,61	7,87	7,09	7,26	4,9	65,8	0,6	4,5	6,7	32,9
IICg _{yd}	7,3	7,67	7,09	7,40	65,0	342,8	21,0	48,7	n.o.	n.o.
IICg _{ydca}	7,51	7,64	6,88	7,14	112,9	195,2	36,7	56,5	n.o.	n.o.
IICg _{yi}	7,68	7,86	7,14	7,41	1,4	7,9	8,5	12,1	35,5	42,0
IICg _{yica}	7,23	7,76	7,12	7,35	2,2	90,6	20,5	46,8	16,2	81,5
IICg _{yca}	7,42	7,86	7,24	7,48	2,3	59,8	9,8	76,1	12,2	78,4
Otnica	7,03	6,99	7,14	7,25	58,3	355,0	6,8	46,8	n.o.	n.o.

n.o.- nie oznaczono; not determined

Cechą charakterystyczną omawianych profili glebowych była duża zawartość węglanu wapnia, sięgająca do 76,8%, oraz materii organicznej do 355,0 g·kg⁻¹ (tab. 1).

Występowanie znacznych ilości CaCO_3 stwierdzono już w poziomach ornopróchnicznych (A_{pca}). Analiza zawartości węglanów w poszczególnych typach gytyi wykazała duże ich zróżnicowanie. Spośród gytyi najmniejszą ilością węglanów charakteryzowała się gytia ilasta, najwyższą zaś gytia wapienna. Węglan wapnia stwierdzono również w poziomach torfu niskiego i w poziomach glejowych, w których zawartość węglanu wapnia nie przekroczyła 4,5%, przy minimalnej zawartości 0,6%. W badanych glebach zawartość węgla organicznego kształtowała się od 1,4 g · kg⁻¹ w poziomie gytyi ilastej do 355,0 g · kg⁻¹ w poziomie torfu niskiego. Zróżnicowanie zawartości węgla organicznego wiązało się z lokalizacją miejsca pobrania próbki w profilu, co jest cechą charakterystyczną dla wielowarstwowych gleb aluwialnych. W badanych glebach duże ilości CaCO_3 decydowały o obojętnym bądź słabo alkalicznym odczynie utworów w całym profilu. Zarówno kwasowość czynna, jak i wymienna nie wykazywały znacznego zróżnicowania pomiędzy profilami. Kwasowość czynna wahała się w zakresie od 7,03 do 7,87 jednostek pH, natomiast kwasowość wymienna od 6,88 do 7,41 (tab. 1). Wszystkie poziomy genetyczne analizowanych profili wykazywały duże teksturalne zróżnicowanie, przy czym analiza uziarnienia uwypukliła ilasty charakter badanych osadów.

Całkowita zawartość niklu mieściła się w zakresie od 0,6 do 18,04 mg · kg⁻¹ (tab. 2). Najwyższe jego zawartości stwierdzono w poziomach próchnicznych (A_p i A_a) oraz w poziomach wzbogaconych w materię organiczną (gytia detrytusowa, torf niski). Kabata-Pendias i Pendias [5] oraz Ruszkowska i Wojcieszka-Wyskupajty [6] potwierdzają szczególne zdolności wiązania niklu przez substancję organiczną. O występowaniu niklu w glebach decyduje w głównej mierze jego zawartość w skałach macierzystych gleb oraz ich zasobność w żelazo i minerały ilaste [7]. Występowanie niklu w glebach jest związane z zasadowymi skałami magmowymi oraz z ilastymi skałami osadowymi. Nikiel najczęściej towarzyszy skałotwórczym krzemianom magnezowo-żelazowym [8]. W analizowanych glebach całkowita zawartość Ni była zbliżona do zawartości tła geochemicznego [5] i nie przekroczyła dopuszczalnych stężeń dla gleb niezanieczyszczonych [9].

Tabela 2

Zawartości całkowite i formy niklu ekstrahowane DTPA

Table 2

Total contents and extractable forms DTPA

Poziomy Horizons	Zawartość całkowita Total content		Ekstrahowane Extractable (DTPA)	
	[mg · kg ⁻¹]			
	min	max	min	max
A _{pca}	10,14	18,04	0,56	1,72
A _{aca}	3,38	13,31	0,46	1,59
G _{ca}	5,00	7,80	0,37	0,46
IIC _{gyd}	5,03	9,26	0,69	1,96
IIC _{gydca}	6,09	10,84	1,26	2,07
IIC _{gyi}	1,61	4,98	0,40	0,40
IIC _{gyica}	0,66	8,85	0,07	1,77
IIC _{gyca}	2,66	10,14	0,35	2,86
O _{tnica}	1,23	13,91	0,18	2,09

Określenie zawartości form fitoprzyswajalnych Ni w glebach ma znaczenie ze względu na jego przyswajalność przez rośliny determinowaną przez stężenie form mobilnych w glebie. Nikiel jest pobierany na ogół w stopniu proporcjonalnym do jego stężenia w glebie [10], a jego toksyczne działanie na rośliny widoczne jest w zaburzeniach fotosyntezy, transpiracji i procesu wiązania azotu. W badanych glebach zawartości form ekstrahowanych DTPA kształtowały się w zakresie $0,14 \div 2,86 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (tab. 2). Najwyższe zawartości przyswajalnego niklu stwierdzono, podobnie jak w przypadku form całkowitych, w poziomach wzbogaconych w materię organiczną. Może to świadczyć o większej koncentracji Ni w materii organicznej, co potwierdza wyniki Kabaty-Pendias i Pendiasa [5], mówiące o dużej akumulacji niklu w biolitach, a także o występowaniu w glebach w formie związanej z materią organiczną w znacznym stopniu w postaci mobilnych chelatów. Przy niskim pH siła wiązania niklu przez glebową materię organiczną jest mała, w obojętnym zaś wiązanie jest bardzo silne i ma to znaczenie w odniesieniu do bioprzyswajalności tego metalu [11, 12]. Gębski [13] informuje, że mobilność metali ciężkich wzrasta najprawdopodobniej wskutek powstawania ruchliwych metaloorganicznych kompleksów metali ciężkich z materią organiczną. Takie połączenia są łatwo przyswajalne przez rośliny. Weng i in. [14] uważają, że czynnikiem decydującym o mobilności niklu w glebie jest jej odczyn. Zwiększona kwasowość gleby sprzyja rozpuszczaniu kompleksowych połączeń niklu w roztworze glebowym oraz powoduje zwiększenie biodostępności tego pierwiastka [15]. Stosowanie wapnowania gleb jest więc czynnikiem ograniczającym fitoprzyswajalność niklu. W badanych próbkach glebowych odnotowano niskie zawartości form mobilnych niklu, które uznaje się jako wartości nietoksyczne. Na fakt ten wpływa obojętny bądź zasadowy odczyn analizowanych gleb (tab. 2).

Wnioski

1. Na podstawie całkowitej zawartości badanego pierwiastka analizowane gleby zaliczono do gleb o naturalnej zawartości niklu i mogą być przeznaczone pod uprawy ogrodnicze i rolnicze.
2. Niskie stężenia Ni całkowitego sugerują, że są to zawartości naturalne (tło geochemiczne) i brak jest wyraźnego wpływu działalności antropogennej na analizowane gleby.
3. Zawartości form niklu ekstrahowane DTPA były w zakresie od 0,14 do $2,86 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ i są to zawartości poniżej wartości uznanych za toksyczne.

Literatura

- [1] Laskowski S, Szozda B. Niektóre właściwości chemiczne mad odrzańskich rejonu Przychowej. *Roczn Glebozn.* 1985;35(3):27-40.
- [2] Crock JG, Severson R. Four reference soil and rock samples for measuring element availability in the western energy regions. *Geochem Survey Circular.* 1980;841:1-16.
- [3] Lindsay WL, Norvell WA. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, copper. *Soil Sci Soc Amer J.* 1978;43:421-428.
- [4] Bartkowiak A. Charakterystyka uprawnych gleb aluwialnych wytworzonych na martwicy wapiennej w Basenie Unisławskim. Rozprawa doktorska. Bydgoszcz: UTP WR; 2008:1-96.
- [5] Kabata-Pendias A, Pendias H. *Biogeochemia pierwiastków śladowych.* Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1999.

- [6] Ruskowska M, Wojcieszka-Wyskupajty U. Mikroelementy - fizjologiczne i ekologiczne aspekty ich niedoborów i nadmiarów. *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 1996;434:1-11.
- [7] Czarnowska K. Wpływ skały macierzystej na zawartość metali ciężkich w glebach. *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 1984;242:21-30.
- [8] Smolińska B, Król K. Wymywalność niklu z prób glebowych aglomeracji łódzkiej. *Ochr Środow i Zasob Natur.* 2011;49:228-239.
- [9] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz jakości ziemi. *DzU* 2002, Nr 165, poz. 1359.
- [10] Panwar BS, Ahmed KS, Mittal SB. Phytoremediation of nickel-contaminated soils by Brassica Species. *Environ Develop and Sustainability.* 2002;4(1):1-6.
- [11] Badora A. Wpływ pH na mobilność pierwiastków w glebach. *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 2002;482:21-36.
- [12] Domańska J. Zawartość i pobieranie niklu przez rośliny przy zróżnicowanym pH gleb naturalnych oraz zanieczyszczonych kadm i ołowiem. *Ochr Środow i Zasob Natur.* 2009;40:236-245.
- [13] Gębski M. Czynniki glebowe oraz nawozowe wpływające na przyswajanie metali ciężkich w roślinach. *Post Nauk Roln.* 1998;5:3-16.
- [14] Weng L, Wolthoorn A, Lexmond TM, Teminghoff EJM, van Riemsdijk WH. Understanding the effects of soil characteristics on phytotoxicity and bioavailability of nickel using speciation models. *Environ Sci and Technol.* 2004;38:156-162.
- [15] Szatanik-Kloc A. Wpływ pH i stężenia wybranych metali ciężkich na ich zawartość w roślinach. *Acta Agrophys.* 2004;4(1):177-183.

ASSESSMENT OF NICKEL CONTENT IN AGRICULTURAL ALLUVIAL SOILS FORMED FROM THE GYTTIA OF BIOGENIC PLAIN

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

Abstract: Alluvial soils located in river valleys are a diverse cover, which consists the mineral as well as mineral-organic and organic soils, with different physicochemical properties. The subject of this study was to determine the nickel content in alluvial soils formed from gyttia of biogenic plain of Unislawski Basin. Soil samples were collected from seven soil profiles, the selected physicochemical properties of the methods commonly used in soil science laboratories were determined. In the analyzed samples the total nickel content was determined after mineralization in a mixture of acids HF + HClO₄ and its forms of easily available, DTPA extracted, according to Lindsay and Norvell. The content of total and mobile forms was determined using the atomic absorption spectrophotometry method on PU 9100X spectrometer (Philips). The total content of nickel ranged from 0.6 to 18.04 mg · kg⁻¹. The highest content of this element was observed in surface and subsurface horizons and the enrichment horizons of organic matter. In the studied soil samples determined total nickel content was similar to the geochemical background level. While the content of mobile forms of this element was lower than the values considered as toxic. In analyzed soils the content of DTPA extractable forms ranged from 0.14 to 2.09 mg · kg⁻¹.

Keywords: nickel, alluvial soil, total contents and DTPA extractable forms

Elżbieta BEZAK-MAZUR¹ i Dagmara ADAMCZYK¹

ADSORPCJA ZIELENI NAFTOŁOWEJ B NA WĘGLU AKTYWNYM F-300

ADSORPTION NAPHTOL GREEN B ON ACTIVATED CARBON F-300

Abstrakt: W pracy podjęto próbę oceny możliwości użycia węgla aktywnego F-300 do usuwania barwników ze ścieków farbiarskich. Do badań wybrano barwnik - zieleń naftolową B, a jako sorbent zastosowano węgiel aktywny F-300 świeży i regenerowany. Regeneracja została przeprowadzona za pomocą odczynnika Fentona, który jest doskonałym utleniaczem. Zdolności sorpcyjne węgla po regeneracji oceniano poprzez zmiany wartości liczby jodowej, która została wyznaczona zgodnie z normą PN-83 C-97555.04. Stężenie barwnika wynosiło 400 mg/dm³. Zdolności sorpcyjne węgla świeżego wyrażone wartością adsorpcji właściwej wyniosły 21 mg/g, a po regeneracji - od 22 do 33 mg/g. Na podstawie danych eksperymentalnych wykreślono izotermę sorpcji. Najwyższy stopień usunięcia zieleni naftolowej B z roztworu wodnego wyniósł 88% (po IV regeneracji), a najniższy - 74% (węgiel świeży). Dopasowano teoretyczny model adsorpcji, mianowicie model Freundlicha lub Langmuira. Wartość współczynnika korelacji wskazuje na lepsze dopasowanie modelu Langmuira. Otrzymane wyniki wskazują, iż wybrany sorbent zarówno w postaci świeżej, jak i zregenerowanej może być stosowany w procesach usuwania barwników ze ścieków farbiarskich. Jednak badania modelowe muszą zostać sprawdzone na realnych próbkach ścieków.

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

Barwniki syntetyczne są niezbędne w przemyśle tekstylnym i farbiarskim, jednakże ich obecność w ściekach stwarza dużo komplikacji [1]. Ich właściwości chemiczne i fizyczne powodują, że stają się one trudno biodegradowalne, toksyczne, cancerogenne i mutagenne [2]. Usuwanie barwników ze ścieków pochodzących z przemysłu tekstylnego jest problematyczne ze względu na stosowaną technologię, która nie zawsze jest skuteczna w obniżaniu stężenia zanieczyszczenia. Ten fakt stał się powodem poszukiwania nowych, bardziej ekonomicznych technologii, wśród których proces adsorpcji wykazuje duże możliwości. Sorpcja jest procesem elastycznym, który może być w pełni automatyczny i może łączyć się z niższymi kosztami kapitałowymi niż metody wykorzystujące ozon, membrany czy procesy biologiczne [3].

Węgłe aktywne najczęściej są stosowane do usuwania z wody związków nieorganicznych i organicznych [4, 5]. W polskich wodociągach stosuje się różnego rodzaju granulowane węgle aktywne, tj. WD-extra, WG-12, jak również ziarniste PICA, F-300 [6]. O zdolnościach sorpcyjnych węgla aktywnego decydują m.in.: rozkład objętości porów oraz ich powierzchnia, natura chemiczna powierzchni, ilość, budowa i chemiczne właściwości rozpuszczonych substancji organicznych oraz innych substancji, mogących się adsorbować na materiale węglowym [7].

Węgłe aktywne poddaje się różnorodnym procesom regeneracji, np. termicznym i chemicznym [8]. Do metod regeneracji chemicznej należy utlenianie związków organicznych odczynnikiem Fentona za pomocą rodnika hydroksylogowego OH[•] [9]. Zaletą regeneracji jest to, iż jej przeprowadzenie jest tańsze niż wymiana złoża na nowe [6].

¹ Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Świętokrzyska, al. 1000-lecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 342 43 72, email: ebezak@tu.kielce.pl, dagmara.adamczyk@o2.pl

Korzystając z poprzednich prac [10-13], podjęto próbę oceny możliwości sorpcyjnych świeżego i zregenerowanego węgla aktywnego F-300 w odniesieniu do wykorzystanego barwnika - zieleni naftolowej B.

Materiał i metody badań

Charakterystyka węgla aktywnego

Węgiel aktywny F-300 jest węglem wykorzystywanym w procesie oczyszczania odcieków pochodzących z terenu zakładów produkujących łożyska, zawierających liczne zanieczyszczenia organiczne o charakterze substancji ropopochodnych, detergenty, smary, aminy oraz oleje.

Charakterystyka barwnika

Zieleń naftolowa B (Acid green 1) należy do grupy barwników nitrozowych. Jest związkami dobrze rozpuszczalnym w wodzie, jej masa molowa wynosi 878,79 g/mol. Przemysłowa zieleń naftolowa B jest produktem zawierającym około 50% czystego barwnika, jest zaliczana do barwników kwasowych [14]. Barwnik stosowany jest do farbowania wełny, nylonu i papieru. Zieleń naftolowa B występuje w ściekach farbiarskich i poligraficznych.

Przebieg eksperymentu

Adsorpcja na świeżym węglu aktywnym

Świeży węgiel aktywny F-300 (odpowiednio 0,2 g, 0,5 g, 1 g, 1,5 g, 2 g) został umieszczony w kolbach stożkowych o pojemności 300 cm³. Następnie zadano do kolb 100 cm³ roztworu zieleni naftolowej B o stężeniu 400 mg/dm³ i całość wytrząsano przez 10 godzin. Po tym czasie rozdzielono fazy, tj. roztwór barwnika i zużyty sorbent. Następnie węgiel aktywny F-300 został przemyty wodą destylowaną i wysuszony w suszarce.

Adsorpcja na regenerowanym węglu aktywnym

Węgiel aktywny F300 po procesie adsorpcji został poddany procesowi regeneracji za pomocą odczynnika Fentona, który został przyrządzony w następujący sposób: do zlewki o pojemności 1 dm³ wiano wodę destylowaną, następnie dodano stężonego kwasu siarkowego(VI), tak aby pH było w zakresie 3. Do przygotowanego roztworu dodano 10 cm³ FeSO₄ · 7H₂O (ilość jonów żelaza 9,27 mg) i 1,5 cm³ nadtlenu wodoru. Węgiel aktywny F-300 zadano przygotowanym w powyższy sposób roztworem odczynnika Fentona (500 cm³), a następnie mieszano przez 15 min. Później węgiel aktywny został przepłukany wodą destylowaną i jeszcze raz poddany powyższemu procesowi regeneracji. Przygotowany węgiel aktywny został ponownie użyty do przeprowadzenia adsorpcji mieszaniny barwników na węglu aktywnym F-300.

Oznaczanie stężenia barwnika

Stężenie barwnika było oznaczane metodą spektrofotometryczną. W tym celu użyto spektrofotometru UV/VIS Marcel Media. W pierwszej kolejności zarejestrowano widmo

zieleni naftolowej B, którego maksimum jest przy długości fali $\lambda = 715$ nm. Następnie próbki barwnika po sorpcji pobierano pipetą z kolby stożkowej do plastikowej fiolki, następnie umieszczano je w kuwecie spektrofotometru i odczytywano na monitorze komputera stężenie barwnika, mierzone przy wcześniej wyznaczonej długości fali.

Zmiana parametrów węgla aktywnego w czasie eksperymentu

W trakcie eksperymentu sprawdzano, jak proces adsorpcji i regeneracji wpływa na ilość węgla aktywnego. Zauważono, iż w trakcie adsorpcji zieleni naftolowej B z masy początkowej 15,000 g po przeprowadzeniu sześciu regeneracji zostało 10,021 g węgla.

Zdolności sorpcyjne węgla po regeneracji oceniano poprzez zmiany wartości liczby jodowej, która została wyznaczona zgodnie z normą PN-83 C-97555.04.

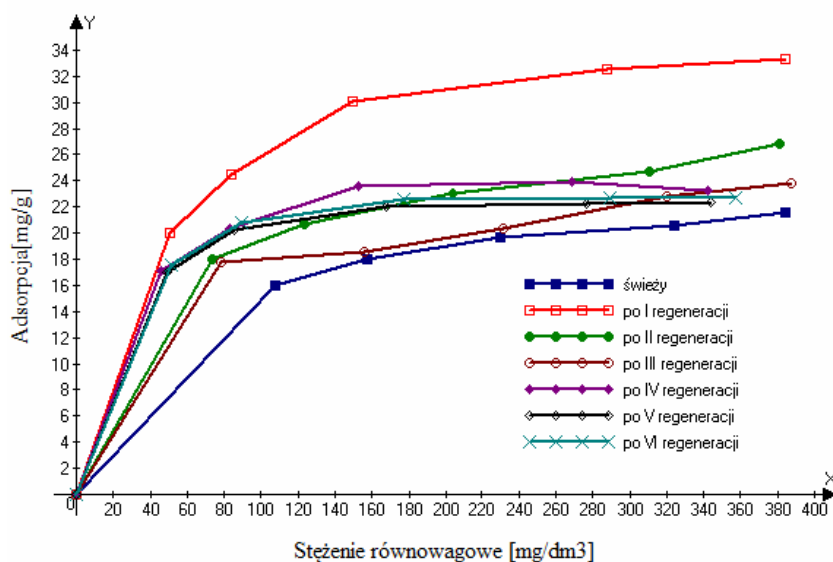
Wyniki, ich omówienie i wnioski

W pierwszym etapie badań obliczono adsorpcję właściwą, korzystając ze wzoru [15]:

$$A = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m_c} \quad (1)$$

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

Obliczone wartości adsorpcji właściwej posłużyły do sporządzenia wykresów izoterm sorpcji.



Rys. 1. Izotermę sorpcji zieleni naftolowej B na świeżym i zregenerowanym węglu aktywnym F-300

Fig. 1. The isotherms of naphthol green B on virgin and regenerated active carbon F-300

Największa adsorpcja właściwa dla świeżego węgla aktywnego F-300 wynosiła 21 mg/g, natomiast dla węgla zregenerowanego wahała się od 22 do 32 mg/g. Uzyskane wyniki badań modelowych pozwalają na stwierdzenie, iż węgiel aktywny F-300 wykazuje dobre właściwości sorpcyjne w odniesieniu do badanych układów. Proces regeneracji za pomocą odczynnika Fentona nie pogorszył właściwości sorpcyjnych węgla.

Na podstawie uzyskanych wyników określono stopień usunięcia barwnika z roztworów wodnych. W przypadku świeżego węgla aktywnego F-300 (masa próbki 1 g) wyniósł on 46%, natomiast dla węgla zregenerowanego (masa próbki 1 g) wahał się od 46 do 66%.

W kolejnym etapie badań otrzymane doświadczalnie izotermy posłużyły próbie dopasowania teoretycznego modelu. Do analizy izoterm adsorpcji zastosowano dwa modele, mianowicie równanie Freundlicha i równanie Langmuira.

Równanie Langmuira [16] jest stosowane do określania wyników adsorpcji, zakładając, że maksimum adsorpcji odpowiada nasyconej powierzchni sorbentu zaadsorbowanymi molekułami ze stałą energią i dodatkowo, nie ma żadnych migracji substancji adsorbowanej na płaszczyźnie sorbentu. Równanie Langmuira może być przedstawione w postaci:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{a_m \cdot k} + \frac{1}{a_m} \cdot C \quad (2)$$

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

Izoterma Freundlicha [17] jest najwcześniejszą znaną relacją określającą równanie sorpcji. Model Freundlicha przedstawia się wzorem:

$$A = k \cdot c^{1/n} \quad (3)$$

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

$$\log a = \log k + \frac{1}{n} \log C \quad (4)$$

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

Na podstawie obliczonych współczynników korelacji stwierdzono, że w przypadku adsorpcji zieleni naftolowej B na węglu aktywnym F-300 dane eksperymentalne lepiej opisuje model Langmuira.

Podsumowanie

Reasumując opisane wyżej badania modelowe wykorzystania węgla aktywnego F-300 do sorpcji barwników z roztworów wodnych, stwierdzono, że:

- węgiel aktywny F300 wykazał duże zdolności sorpcyjne,
- zastosowanie odczynnika Fentona do regeneracji pozwoliło na zachowanie zdolności sorpcyjnych węgla aktywnego,

- niekorzystnym zjawiskiem sorpcji na regenerowanym węglu jest ubytek masy sorbentu.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach projektu KBN NN205 1993 33 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

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

Studentka studiów III stopnia Dagmara Adamczyk w roku akademickim 2010/2011 otrzymywała stypendium naukowe współfinansowane ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego - projekt „Program Rozwojowy Potencjału Dydaktycznego Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach: kształcenie na miarę sukcesu”, Umowa UDA-POKL.04.01.01-00-175/08-02, Priorytet IV, Działanie 4.1, Podziałanie 4.1.1.

Literatura

- [1] Karagöz S, Tay T, Ucar S, Erdem M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresour Technol.* 2008;99:6214-6222.
- [2] Pereira MFR, Soares SF, Orfao JJM, Figueiredo JL. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. *Carbon.* 2003;41:811-821.
- [3] Lambert SD, Graham NJD, Sollars CJ, Fowler GD. Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides. *PII SO723-1223(97) 00385-5.*
- [4] Lach J, Ociepa E. Wykorzystanie węgla aktywnych do sorpcji miedzi z roztworów wodnych. *Proc ECOpole.* 2008;2(1):215-219.
- [5] Santhy K, Selvapathy P. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. *Bioresour Technol.* 2006;97:1329-1336.
- [6] Deryło-Marczewska A, Popiel S, Świątkowski A, Trykowski G, Biniak S. Badania wpływu ozonu i nadtlenu wodoru na właściwości sorpcyjne węgla aktywnego w stosunku do chloro fenolu. *Ochr Środow.* 2007;29(4):19-22.
- [7] Szmecching-Gauden E, Buczkowski R, Terzyk AP, Gauden PA. Wpływ eksploatacji złoża sorpcyjnego na zmianę struktury porowatej węgla aktywnego. *Ochr Środow.* 2003;25(2):9-20.
- [8] Zhang H. Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method. *Chem Eng J.* 2002;85:81-85.
- [9] Dąbek L, Ozimina E. Usuwanie zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych metodą pogłębionego utleniania. *Ochr Środow Zasob Natural.* 2009;41:369-376.
- [10] Bezak-Mazur E, Zdrodowska D. Badanie adsorpcji barwników na węglach aktywnych. W: Sadecka Z, redaktor. *Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych*, tom 4. Zielona Góra: 2010; 297-304.
- [11] Bezak-Mazur E, Adamczyk D. Badanie adsorpcji błękitu metylowego na węglu aktywnym. W: VI Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna, Postęp w inżynierii środowiska. Rzeszów-Polańczyk; 9-11 września, 2011.
- [12] Bezak-Mazur E, Adamczyk D. Adsorpcja barwników na świeżym i zregenerowanym węglu WD-extra. *Roczn Ochr Środow.* 2011;13:951-971.
- [13] Bezak-Mazur E, Adamczyk D. Adsorpcja mieszaniny dwóch barwników na węglu aktywnym. *Proc ECOpole.* 2010;4(2):307-311.
- [14] Lillie RD. *Conn's Biological Stains.* Baltimore: Williams & Wilkins; 2010.
- [15] Atkins PW. *Chemia fizyczna.* Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2001.
- [16] Paderewski ML. *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej.* Warszawa: WNT; 1999.
- [17] Wang S, Zhu HZ. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. *Dyes and Pigments.* 2007;75:306-314.

ADSORPTION NAPHTOL GREEN B ON ACTIVATED CARBON F-300

Chair of Environmental Engineering and Protection, Faculty of Civil and Environmental Engineering
Kielce University of Technology

Abstract: In the present study, the sorptive capacity of activated carbon F-300 in the removal of dyes from textile wastewaters, was estimated. Dye - naphthol green B - were chosen to study, and as adsorbent we have chosen the activated carbon F-300, virgin and regenerated. Fenton reagent, which is good oxidant, was used for activated carbon regeneration. The iodine number, which was measured according to the directive PN-83 C-97555.04, was used to evaluate sorptive capacity of regenerated activated carbon. Dye concentration was 400 mg/dm³. Sorption abilities of activated carbon were expressed by mass balance relationship in case of fresh activated carbon it was 21 mg/g, and after regeneration - from 22 mg/g to 33 mg/g. The highest removal efficiency was 88% (carbon after 4th regeneration), the lowest - 74% for virgin carbon. The experimental data adsorption isotherms were defined. Adsorption theoretical model of Freundlich and Langmuir, was selected. The value of the correlation coefficient r^2 showed better fit to Langmuir model. The experimental data show that chosen activated carbon can be used for the decontamination of dyes from textile wastewater. However, model tests need to be verified on real wastewater samples.

Keywords: dye adsorption, activated carbon, Fenton reagent, naphthol green B

Jolanta BOHDZIEWICZ¹ i Anna ŚWIERCZYŃSKA¹

OCENA EFEKTYWNOŚCI WSPÓŁCZYSZCZANIA ODCIEKÓW ZE SKŁADOWISKA ODPADÓW KOMUNALNYCH ZE ŚCIEKAMI MLECZARSKIMI W SEKWENCYJNYM BIOREAKTORZE MEMBRANOWYM

DETERMINATION OF EFFECTIVENESS OF LEACHATES FROM MUNICIPAL LANDFILL CO-TREATMENT WITH THE DAIRY WASTEWATER IN SEQUENTIAL MEMBRANE BIOREACTOR

Abstrakt: Celem pracy było określenie efektywności współczyszczania odcieków ze składowiska odpadów komunalnych ze ściekami mleczarskimi prowadzonymi w tlenowym bioreaktorze membranowym oraz wybór najkorzystniejszego obciążenia substratowego osadu czynnego. Bioreaktor pracował w systemie SBR i był wyposażony w zanurzony kapilarny moduł membranowy z zainstalowanym systemem, umożliwiającym jego mycie wsteczne. Stężenie osadu czynnego w komorze reakcyjnej utrzymywano na poziomie $3,0 \text{ g/dm}^3$, natomiast stężenie tlenu wynosiło około $4 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Układ pracował w cyklu 12-godzinnym. Kryterium oceny stopnia oczyszczenia ścieków była zmiana wartości wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących ścieki poddawane procesowi współczyszczania i odprowadzane z bioreaktora. Oznaczenia wykonano zgodnie z obowiązującymi polskimi normami. Wyznaczano: odczyn, ChZT, BZT₅, stężenia fosforu fosforanowego, azotu azotanowego oraz amonowego. Przeprowadzono również analizę mikroskopową osadu czynnego, umożliwiającą ocenę wpływu odcieków i ścieków mleczarskich na ilość i rodzaj aktywnych mikroorganizmów zasiedlających komorę napowietrzania.

Słowa kluczowe: ścieki z przemysłu mleczarskiego, odcieki składowiskowe, bioreaktor membranowy, osad czynny

Ze względu na ograniczoną podatność składników odcieków na proces biodegradacji poszukuje się układów technologicznych zapewniających odpowiednio wysoki stopień usunięcia z nich ładunku zanieczyszczeń przed odprowadzeniem do odbiornika naturalnego. Celem badań prezentowanych w artykule było określenie efektywności współczyszczania odcieków ze ściekami mleczarskimi w bioreaktorze membranowym z zainstalowanym wewnątrz kapilarnym modułem membranowym. Istotne dla proponowanego rozwiązania jest wyeliminowanie z klasycznego układu technologicznego oczyszczania odcieków metodą osadu czynnego osadnika wtórnego, a co za tym idzie - zmniejszenie kubatury oczyszczalni. Do kolejnych zalet należy zaliczyć możliwość stosowania w bioreaktorze membranowym wysokich stężeń osadu czynnego, obniżenia hydraulicznego czasu zatrzymania ścieków w komorze napowietrzania, zwiększenie przepustowości oczyszczalni, wysoką jakość ścieków oczyszczonych oraz częściową ich dezynfekcję.

Cechą charakteryzującą ścieki mleczarskie jest bardzo duża nierównomierność ich spływu oraz zróżnicowanie stężenia zanieczyszczeń w czasie, co jest podyktowane rodzajem chwilowej produkcji. Ścieki technologiczne powstające podczas mycia urządzeń

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

zawierają resztki surowca mlecznego i produktów z niego wytwarzanych [1]. Strumienie odpadowe pochodzące z mycia maszyn transportowych, takich jak cysterny dowożące mleko do zakładów produkcji, są praktycznie rozcieńczonym mlekiem zawierającym środki chemiczne stosowane do płukania i dezynfekcji cystern. Stosuje się do tego celu roztwór kwasu azotowego, który usuwa i zapobiega tworzeniu się osadów organicznych, oraz ługu sodowego wspomagającego usuwanie tłuszczów i białek. W przypadku wszystkich rodzajów mleczarni podobny charakter mają ścieki pochodzące z płukania, natomiast skład ścieków poprodukcyjnych zależy od stosowanej technologii. W największym stopniu są zanieczyszczone ścieki generowane podczas produkcji serów (BZT₅ 200 g/kg i zawiesina 30 g/kg) oraz kazeiny (BZT₅ 150 g/kg i zawiesina 25 g/kg, a w najmniejszym po produkcji mleka spożywczego (BZT₅ 1 g/kg i zawiesina 0,2 g/kg) i śmietanki (BZT₅ 10 g/kg i zawiesina 2 g/kg) [2].

Jak wykazały wyniki wcześniejszych badań przeprowadzonych przez autorki tego artykułu, dotyczące współczyszczania w tlenowym bioreaktorze membranowym odcieków ze ściekami komunalnymi, głównym problemem było usunięcie do wymaganego poziomu ilości azotu azotanowego [3]. Przyczyną tego zjawiska było zbyt niskie stężenie węgla organicznego w mieszaninie oczyszczanych ścieków. W związku z tym postanowiono zastąpić ścieki komunalne ściekami mleczarskimi zawierającymi wysokie stężenia substancji białkowych. Miało to wpłynąć na poprawę efektywności procesu współczyszczania odcieków składowiskowych.

Materiał badawczy i metodyka badań

Proces biologicznego współczyszczania odcieków ze ściekami mleczarskimi prowadzono w warunkach laboratoryjnych, stosując osad czynny z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Gliwicach.

Substratami badań była mieszanina ścieków mleczarskich pochodzących z Okręgowej Spółdzielni Mleczarskiej w Bieruniu oraz odcieki ze składowiska odpadów komunalnych w Tychach. Udział współczyszczanych odcieków składowiskowych wynosił 5% obj. W początkowej fazie procesu oczyszczania osad przez 3 tygodnie adaptowano do warunków pracy reaktora SBR. Następnie współczyszczano odcieki z syntetycznymi ściekami mleczarskimi, wzbogaconymi mlekiem w proszku oraz sklarowanymi ściekami mleczarskimi dodawanymi w celu wprowadzenia bakterii typowych dla tego rodzaju ścieków. W końcowym etapie badań przeprowadzono proces oczyszczania odcieków ze ściekami mleczarskimi rzeczywistymi.

Ponieważ zrzut ścieków mleczarskich następował dwa razy na dobę i ich charakterystyka zdecydowanie się różniła, w badaniach stosowano mieszaninę ścieków z dwóch kolejnych dni w celu uzyskania zbliżonego składu i zapewnienia stałego obciążenia substratowego osadu (0,05 i 0,1 g ChZT/g s.m. d).

Średnie wartości wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących odcieki, oczyszczane ścieki mleczarskie oraz mieszaninę ścieków mleczarskich z odciekami zostały przedstawione w tabeli 1.

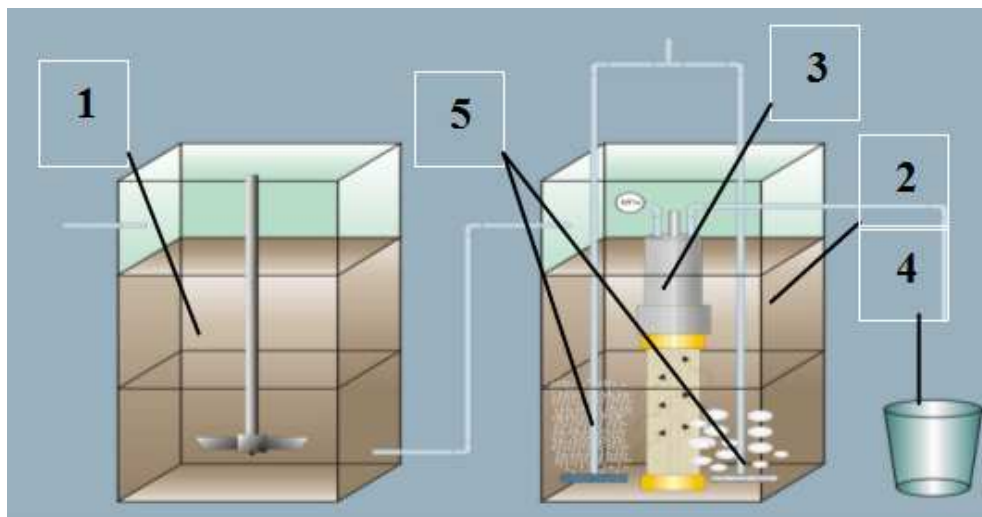
Układ badawczy składał się ze zbiornika uśredniającego oraz z bioreaktora membranowego z zainstalowanym wewnątrz mikrofiltracyjnym modulem kapilarnym. Współczyszczane odcieki pompowano ze zbiornika uśredniającego do bioreaktora

z osadem czynnym. Objętość komory reakcyjnej wynosiła 15 dm³. Schemat układu badawczego zaprezentowano na rysunku 1.

Tabela 1
Charakterystyka odcieków składowiskowych, ścieków mleczarskich oraz mieszaniny tych ścieków wprowadzanych do bioreaktora membranowego

Table 1
The characteristics of the municipal landfill leachates, dairy wastes and their mixture treated in bioreactor

Wskaźniki zanieczyszczeń	Jednostka	Ocieki	Ścieki mleczarskie	Ścieki mleczarskie + 5% odcieków
ChZT	[mg/dm ³]	3855	2480	2500
BZT ₅	[mg/dm ³]	300	600	600
Azot azotanowy	[mg/dm ³]	5	36	36
Azot amonowy	[mg/dm ³]	820	3,5	42
Fosfor ogólny	[mg/dm ³]	30	23	27
Przewodność	[mS/cm]	15,3	1,65	1,96
pH	-	8,1	7,9	7,9



Rys. 1. Schemat układu badawczego: 1 - zbiornik ścieków surowych, 2 - komora tlenowa, 3 - kapilarny moduł membranowy, 4 - zbiornik ścieków oczyszczonych, 5 - napowietrzanie drobno- i grubopęcherzykowe

Fig. 1. The Scheme of the aerobic membrane bioreactor: 1 - feed tank, 2 - aeration chamber, 3 - capillary membrane module, 4 - effluent tank, 5 - fine-bubbles aeration and coarse

Współczyszczono biologicznie ścieki wskutek wytworzonego w module membranowym podciśnienia (0,02 MPa) przepływały przez ściany kapilar do ich wnętrza i były odprowadzane z bioreaktora. Zastosowany w badaniach moduł kapilarny produkcji kanadyjskiej firmy Zenon miał powierzchnię filtracyjną 0,25 m² i charakteryzował się wysoką wytrzymałością mechaniczną i odpornością chemiczną. Membrany kapilarne wykonane z polifluorku winylidenu miały pory o średnicy 0,1 μm.

Bioreaktor membranowy pracował na zasadzie reaktora SBR w cyklu 12-godzinnym. Fazy napełniania i mieszania prowadzono 4,5 h, napowietrzania 6,5 h, sedymentacji i odprowadzenia sklarowanych ścieków 1 h. Stężenie osadu czynnego utrzymywane było na poziomie 3 g/dm³, a stężenie tlenu wynosiło 4 mg O₂/dm³.

Omówienie wyników badań i ich analiza

Celem badań była ocena wpływu obciążenia substratowego osadu, którego wartości utrzymywano na poziomie 0,05 oraz 0,1 g ChZT/g s.m. d na zmianę efektywności współczyszczania odcieków ze ściekami mleczarskimi. Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2

Porównanie efektywności oczyszczania mieszaniny ścieków mleczarskich z odciekami komunalnymi przy obciążeniach substratowych osadu $A_x = 0,05$ g ChZT/g s.m. d i $A_x = 0,1$ g ChZT/g s.m. d

Table 2

The comparison of the effectiveness of the mixture of dairy wastes and the leachates treated at active sludge load $A_x = 0.05$ g COD/g_{TSD}, and $A_x = 0.1$ g COD/g_{TSD}

A_x [g/g s.m. d]	Udział odcieków [% obj.]	Wskaźniki zanieczyszczeń									
		ChZT [mg/dm ³]	R* [%]	BZT ₅ [mg/dm ³]	R* [%]	N-NH ₄ [mg/dm ³]	R* [%]	N-NO ₃ [mg/dm ³]	R* [%]	P-PO ₄ [mg/dm ³]	R* [%]
0,05	0	105	95,8	2	99,7	2,1	40,0	4,6	87,2	6,3	72,6
	5	112	95,5	4	99,3	2,2	94,7	8,4	76,6	7,1	73,7
0,1	0	140	94,4	2	99,7	2,4	31,4	4,7	86,9	5,1	77,8
	5	150	94,0	4	99,3	2,5	94,0	10,1	71,9	6,5	75,9

*R - stopień obniżenia wartości wskaźnika zanieczyszczeń

Stopnie obniżenia wartości wskaźników ChZT i BZT₅ charakteryzujących oczyszczone ścieki były w obu przypadkach wysokie. Przy zastosowaniu obciążenia substratowego osadu równego 0,05 g ChZT/g s.m. d ChZT ścieków wypływających z bioreaktora wynosiło 112 mg O₂/dm³, natomiast dla obciążenia 0,1 g ChZT/g s.m. d było wyższe i kształtowało się na poziomie 150 mg O₂/dm³. Wzrost obciążenia substratowego osadu wpłynął niekorzystnie na efektywność procesu oczyszczania ścieków. Ich ChZT dla obciążenia 0,1 g ChZT/g s.m. d przekraczało dopuszczalne normy.

Stopień obniżenia biochemicznego zapotrzebowania tlenu dla ścieków oczyszczonych był wyższy od 99%, zarówno w przypadku oczyszczania samych ścieków mleczarskich, jak i współczyszczanych z odciekami. W konsekwencji stężenia BZT₅ odpływu z bioreaktora mieściły się w przedziale 2÷4 mg O₂/dm³.

Podobną zależność zaobserwowano w przypadku procesu usuwania azotu amonowego. Stopień obniżenia jego stężenia był wysoki zarówno dla odcieków współczyszczanych ze ściekami mleczarskimi, jak i podczas oczyszczania surowych ścieków mleczarskich i kształtował się na poziomie średnio 99%. Stężenia N-NH₄⁻ nie przekraczały wartości 2,5 mg/dm³.

Wykazano również, że stężenia azotu azotanowego w oczyszczonych ściekach zarówno dla obciążenia 0,05, jak i 0,1 g ChZT/ g s.m. d były trzykrotnie niższe w porównaniu z wartościami normowanymi i wynosiły odpowiednio 8,4 i 10,1 mg/dm³. W przypadku oczyszczania ścieków komunalnych stężenie tego biogenu charakteryzujące

ścieki oczyszczone przekraczało prawie dwukrotnie wartości dopuszczalne, umożliwiające ich odprowadzenie do odbiornika naturalnego. Pojawił się jednak problem z usunięciem fosforu ogólnego, którego stężenie na odpływie z bioreaktora było za wysokie. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. zmieniającego Rozporządzenie w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, wartość fosforu ogólnego powinna nie przekraczać 2 mg/dm^3 . W badaniach oznaczano fosfor fosforanowy, który stanowi około 70% fosforu ogólnego [4]. Jego stężenie w ściekach oczyszczonych dla obciążenia osadu $0,05 \text{ g ChZT/g s.m. d}$ wynosiło $7,1 \text{ mg/dm}^3$, a przy obciążeniu $0,1 \text{ g ChZT/g s.m. d}$ wynosiło $6,5 \text{ mg/dm}^3$. Prawdopodobnie w celu zwiększenia efektywności usuwania fosforanów należałoby zmodyfikować cykl pracy reaktora MSBR, wprowadzając zmiany czasu trwania faz tlenowo-beztlenowych.

Podczas badań prowadzono również analizę mikroskopową osadu czynnego i określono wpływ ścieków mleczarskich na kształt i rozmiary kłaczków osadu oraz rodzaj rozwijających się mikroorganizmów. Zaobserwowano szybki przyrost orzęsków występujących w różnych formach, tj.: wolno pływających, pełzających po kłaczkach i osiadłych. Również nastąpił przyrost wrotków, których obecność licznie świadczyła o uzyskaniu wysokiego stopnia oczyszczenia ścieków. W osadzie występowały w optymalnych ilościach ameba, nicienie oraz bakterie nitkowate. Osad był zbudowany ze średniej wielkości kłaczków o regularnych kształtach i luźnej strukturze. Jego wygląd świadczył o pracy przy średnim obciążeniu substratowym [5].

Podsumowanie

1. Korzystniejsza z przebadanych obciążeń osadu okazała się wartość $0,05 \text{ g ChZT/g s.m. d}$, w przypadku której stopień obniżenia wskaźników zanieczyszczeń organicznych był wysoki. ChZT kształtowało się na poziomie $112 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, natomiast BZT_5 $4 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$. Wartość wskaźnika ChZT przy zastosowaniu obciążenia osadu ładunkiem zanieczyszczeń $0,1 \text{ g ChZT/g s.m. d}$ wynosiła $150 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ i przekraczała dopuszczalne normy wg RMŚ.
2. Stopień usunięcia azotu amonowego był bardzo wysoki ($>99\%$), w związku z czym jego stężenie w ściekach oczyszczonych kształtowało się w zakresie $2,1\div 2,5 \text{ mg/dm}^3$ (dla obu obciążeń substratowych osadu).
3. Stężenie azotu azotanowego w oczyszczonych ściekach zarówno dla obciążenia $0,5 \text{ g ChZT/g s.m. d}$, jak i $0,1 \text{ g ChZT/g s.m. d}$ było trzykrotnie niższe od dopuszczalnego i wynosiło odpowiednio $8,4$ i $10,1 \text{ mg/dm}^3$.
4. Wyznaczone stężenie P-PO_4 w ściekach oczyszczonych dla obu przebadanych obciążeń osadu przekraczało wartość dopuszczalną. Przy obciążeniu osadu $0,05 \text{ g ChZT/g s.m. d}$ kształtowało się na poziomie $7,1 \text{ mg/dm}^3$, natomiast przy obciążeniu $0,1 \text{ g ChZT/g s.m. d}$ wynosiło $6,5 \text{ mg/dm}^3$.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2011-2013 jako projekt badawczy promotorski nr N N523 738740.

Literatura

- [1] Danków R, Cais-Sokolińska D, Pikul J. Wykorzystanie popłuczyn mleczarskich w celu odzyskania masy białkowej. *Nauka Przyroda Technol.* 2009;3(4):#116.
- [2] Grała A, Zieliński M, Dudek M, Dębowski M. Efektywność oczyszczania ścieków mleczarskich w reaktorze beztlenowym o przepływie pionowym. *Inż Ekol.* 2010;22:97-105.
- [3] Bohdziewicz J, Świerczyńska A, Amalio-Kosel M. Ocena efektywności współocyszczania w bioreaktorze SBR odcieków ze składowiska komunalnego oraz ich wpływu na mikroorganizmy osadu czynnego, *Proc ECOpole.* 2010;4(2):319-324.
- [4] Przywara L. Warunki i możliwości usuwania fosforanów i fosforu ogólnego ze ścieków przemysłowych. Rozprawa doktorska. Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii Środowiska, Bielsko-Biała; 2006 .
- [5] Eikelboom DH. Podręcznik mikroskopowego badania osadu czynnego. Szczecin: Wyd Seidel-Przywecki Sp. z o.o.; 1999.

DETERMINATION OF EFFECTIVENESS OF LEACHATES FROM MUNICIPAL LANDFILL CO-TREATMENT WITH THE DAIRY WASTEWATER IN SEQUENTIAL MEMBRANE BIOREACTOR

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

Abstract: The aim of the study was to determine the effectiveness of the municipal landfill leachates co-treatment with the dairy sewage in the membrane bioreactor. The bioreactor was operated in the SBR system and was equipped with immersed capillary membrane module, which enabled the performance of washing via backflushing. The concentration of the activated sludge in the membrane bioreactor was equal to 3.5 g/dm^3 , and the oxygen concentration in the aeration chamber was at the level of $4.0 \text{ g O}_2/\text{m}^3$. The system operated in 12 h cycle. The main criterion for the estimation of the effectiveness of the treatment process was the change of parameters indicating impurities content in crude and treated wastewaters. All analysis were made according to the Polish standards. Following parameters were analysed: COD, BOD₅, and concentrations of total phosphorus, total nitrogen, nitrate nitrogen and ammonium nitrogen. The optimal load of activated sludge with contaminants was determined. Additionally, the microscopic analysis of activated sludge was performed, what allowed to determine the influence of the leachates and dairy wastewater on the amount and diversity of microorganisms present in the aeration chamber.

Keywords: dairy wastewater, landfill leachate, membrane bioreactor, activated sludge

Joanna CEBULSKA¹, Magdalena GEMBAL¹, Beata FURGA¹, Paweł MAŁAGOCKI¹
i Jadwiga PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA¹

ZAWARTOŚĆ DIOKSYN I ZWIĄZKÓW POKREWNYCH W MLEKU I PRODUKTACH MLECZNYCH OZNACZONA BIOLOGICZNĄ METODĄ PRZESIEWOWĄ

CONTENT OF DIOXINS AND RELATED COMPOUNDS IN MILK AND DAIRY PRODUCTS DETERMINED BY BIOLOGICAL SCREENING METHOD

Abstrakt: Spośród wielu związków chemicznych obecnych w naturalnym środowisku duża część jest uwalniana z przemysłu oraz gospodarstw domowych. Tylko niewielka liczba zanieczyszczeń chemicznych jest regularnie badana i monitorowana. Do tej grupy zaliczają się związki chloroorganiczne określane terminem dioksyny. Związki te ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne podlegają kumulacji w bogatych w tłuszcz tkankach zwierząt hodowlanych, a w okresie laktacji przenikają do mleka. Mleko i jego przetwory, jako żywność pochodzenia zwierzęcego, uznawane są za jedno z głównych źródeł ekspozycji ludzi na dioksyny. W celu obniżenia narażenia populacji tą drogą ustalono dopuszczalne limity dioksyn dla mleka i produktów mlecznych. Żywność ta podlega systematycznym badaniom kontrolnym. W latach 2009-2010 wykonano 218 analiz mleka i przetworów mlecznych, poszukując dioksyn i związków pokrewnych, bazując na biologicznej metodzie przesiewowej. Próbkę zostały pobrane przez lokalnych próbkobiorców na terenach zakładów mleczarskich. Konieczność badania wynika z ustawy o bezpieczeństwie żywności oraz z indywidualnych wymagań krajów, do których te produkty są eksportowane. Wśród badanych materiałów znalazły się: mleko surowe (46 próbek), mleko w proszku pełne (20) i odtuszczone (78), sery (39) oraz masło (35). Stwierdzono, że dioksyny, furany i dl-PCB występowały w stężeniach niskich, nieprzekraczających dopuszczalnych limitów określonych w Rozporządzeniu Komisji Europejskiej (WE) 1881/2006 (limit dla sumy PCDD i PCDF wynosi 3 pg WHO-TEQ/g tł., limit dla sumy PCDD, PCDF i dl-PCB - 6 pg WHO-TEQ/g tł.). Spośród 218 próbek 198 zawierało dioksyny poniżej 50% dopuszczalnego limitu. Najwyższe oznaczone stężenie PCDD/PCDF wynosiło 2,22 pg WHO-TEQ/g tłuszczu w próbce pełnego mleka w proszku. Najwyższą zawartość badanych związków (suma PCDD, PCDF i dl-PCB) stwierdzono w próbce masła i wyniosła ona 3,73 pg WHO-TEQ/g tłuszczu. Dioksyny i związki pokrewne występowały na niskich poziomach stężeń w badanych próbkach mleka i produktów mlecznych, dlatego nie mogły stanowić zagrożenia dla konsumentów. Jednakże biorąc pod uwagę właściwości toksyczne badanych związków i ich tendencję do bioakumulacji w tkankach ludzi, mleko i jego produkty powinny podlegać stałej kontroli.

Słowa kluczowe: dioksyny, furany, PCB, mleko, przetwory mleczne

Spośród wielu związków chemicznych obecnych w środowisku naturalnym duża część jest uwalniana z przemysłu oraz gospodarstw domowych. Tylko niewielka liczba zanieczyszczeń chemicznych jest regularnie badana i monitorowana. Do tej grupy zaliczają się związki chloroorganiczne określane terminem dioksyny. Powstają w procesach spalania oraz jako produkty uboczne wielu procesów chemicznych. Większość z nich przedostaje się do środowiska wraz ze skażonym powietrzem, dlatego ich depozycja może być zarówno bliska, jak i odległa od miejsca emisji.

Powszechnie nazwą „dioksyny” określa się 29 związków chemicznych z grupy 419 chlorowanych węglowodorów aromatycznych. Są to dibenzo-*p*-dioksyny (PCDD),

¹ Zakład Radiobiologii, Państwowy Instytut Weterynaryjny - Państwowy Instytut Badawczy, al. Partyzantów 57, 24-100 Puławy, tel. 81 889 31 56, email: asia.cebulska@piwet.pulawy.pl, magdalena.gemba1@piwet.pulawy.pl, beata.furga@piwet.pulawy.pl, pawel.malagocki@piwet.pulawy.pl, jagoda@piwet.pulawy.pl

dibenzo-*p*-furany (PCDF), dioksynopodobne polichlorowane bifenylole (dl-PCB) o wspólnym mechanizmie działania toksycznego. Najbardziej toksycznym związkiem jest 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioksyna (2,3,7,8-TCDD). Spośród całej dużej grupy kongenerów polichlorowanych dioksyn, furanów i PCB tylko 29 ma znaczenie toksykologiczne i stanowi zagrożenie zdrowia. Działanie toksyczne dioksyn i związków pokrewnych odbywa się za pośrednictwem wewnątrzkomórkowego receptora (*receptora Ah*) i prowadzi ostatecznie do modyfikacji ekspresji genów w komórce [1]. Wszystkie związki tej grupy działają w taki sam sposób, a ponieważ zarówno w środowisku, jak i w żywności występują jako mieszaniny izomerów i kongenerów, jako klasa podlegają wspólnemu szacowaniu i wspólnym regulacjom prawnym [2, 3]. Związki te ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne podlegają kumulacji w bogatych w tłuszcz tkankach zwierząt hodowlanych, a w okresie laktacji przenikają do mleka. Mleko i jego przetwory, jako żywność pochodzenia zwierzęcego, uznawane są za jedno z głównych źródeł ekspozycji ludzi na dioksyny. W celu obniżenia narażenia populacji tą drogą ustalono dopuszczalne limity dioksyn dla mleka i produktów mlecznych [2]. Żywność ta podlega systematycznym badaniom kontrolnym.

Oznaczanie dioksyn w żywności z powodu bardzo niskich stężeń (10^{-12} g/g) należy do trudnych metod analitycznych. „Złoty standard”, jakim jest w oznaczaniu tych związków metoda HRGC-HRMS, jest kosztowny i czasochłonny, dlatego stale poszukuje się prostszych i tańszych metod oznaczania dioksyn, które znacząco obniżają koszty badań. Do takich należy korzystający ze zmodyfikowanych genetycznie komórek hepatomy mysiej biotest, dostępny w handlu pod nazwą CALUX. W związku z potrzebą prowadzenia badań monitoringowych różnych rodzajów żywności i pasz zaadaptowano wymieniony biotest, służący początkowo do badań środowiskowych, do przesiewowego badania żywności. Użycie biotestu pozwala na preselekcję próbek, w których stężenie dioksyn znajduje się poniżej dopuszczalnych limitów [2]. Po odpowiednich modyfikacjach etapów ekstrakcji i oczyszczania uzależnionych od rodzaju badanej matrycy metoda ta jest z powodzeniem stosowana jako metoda przesiewowa w badaniu mleka i jego przetworów. Pozwala ona oddzielnie oznaczyć zawartość PCDD/PCDF oraz dl-PCB, spełniając tym samym wymogi ustawodawcy [2, 3]. Próbkę mleka i jego przetworów, w których stwierdzono dioksyny w stężeniach powyżej 75% dopuszczalnego limitu, są badane ponownie z zastosowaniem chemicznej metody potwierdzającej HRGC-HRMS [4].

Material i metody

Material. Material badawczy stanowiły próbki mleka krowiego i przetworów mlecznych, pobranych w zakładach mleczarskich w celu sprawdzenia ich zgodności z prawem żywnościowym [5, 6]. Wśród badanych materialów znalazły się: mleko surowe (46 próbek), mleko w proszku pełne (20) i odtłuszczone (78), sery (39) oraz masło (35).

Metoda. Analizę w kierunku obecności dioksyn i związków pokrewnych wykonano zwalidowaną metodą [3] w laboratorium akredytowanym na zgodność z normą ISO 17025:2005 [7]. Oznaczano zawartość PCDD/PCDF i dl-PCB. Ekstrakcję dioksyn z badanego materialu oraz oczyszczanie ekstraktów prowadzono na kolumnach z żelem krzemionkowym modyfikowanym kwasem siarkowym, zaś separację PCDD/PCDF od dl-PCB wykonywano na kolumnie węglowej (XCARB). Oczyszczone ekstrakty

poddawano biotestowi XDS-CALUX, którego działanie polega na aktywacji ekspresji transgenu lucyferazy w komórkach mysiej hepatomy. Aktywacja jest wprost proporcjonalna do ilości dioksyn, furanów oraz dl-PCB obecnych w oczyszczonych ekstraktach próbek. Wykorzystując te właściwości, można mierzyć zawartość dioksyn zarówno w próbkach środowiskowych, jak i w żywności w WHO-TEQ na poziomie ppt. Odczyty luminescencji wykonywano w lumenometrze BDS Orion. Minimalna detekcja TCDD w komórkach wynosi 16 fg (femtogramów), zaś odzyski metody są na poziomie 80÷120%. W każdej próbce oznaczano grawimetrycznie zawartość tłuszczu, a wyniki oznaczania PCDD/PCDF oraz dl-PCB podawano w pg WHO-TEQ/g tłuszczu wraz z niepewnością rozszerzoną. Zapewnienie jakości badań (QA/QC) uzyskiwano, stosując wzorce wewnętrzne, ślepe próbki odczynnikowe, materiał referencyjny i krzywą kalibracyjną TCDD.

Wyniki i ich omówienie

Generalnie dioksyny, furany i dl-PCB występowały w niskich stężeniach, nieprzekraczających dopuszczalnych limitów określonych w Rozporządzeniu Komisji Europejskiej (WE) 1881/2006 (limit dla sumy PCDD i PCDF w mleku wynosi 3 pg WHO-TEQ/g tłuszczu, zaś limit dla sumy PCDD, PCDF i dl-PCB - 6 pg WHO-TEQ/g tl.).

Średnie stężenia oraz zakresy dla poszczególnych grup badanych materiałów w pg WHO-TEQ/g tłuszczu przedstawiono w tabeli 1. Całkowita zawartość PCDD oraz PCDF w mleku wynosiła w pg WHO-TEQ od 0,06 do 1,99 pg/g tl., zaś stężenie dl-PCB od 0,10 do 1,92 pg/g. W produktach mleczarskich stężenia badanych związków były także niskie, znacznie poniżej dopuszczalnych limitów. Średnie stężenia badanych analitów nie różniły się między poszczególnymi grupami materiałów, zawartość zaś dioksyn w sproszkowanym mleku odtłuszczonym była 2-3 razy niższa niż w pozostałych grupach.

Tabela 1

Zestawienie wyników uzyskanych biologiczną metodą przesiewową

Table 1

Summary of results obtained using biological screening method

Rodzaj materiału		Mleko pełne w proszku	Masło	Sery	Mleko surowe	Mleko odtłuszczone w proszku
Związki badane		pg WHO-TEQ/g tłuszczu				pg WHO-TEQ/g produktu
PCDD+PCDF	zakres	0,07÷2,22	0,05÷2,15	0,07÷1,83	0,01÷2,15	0,06÷1,99
	średnia ± SD	0,85 ± 0,61	0,86 ± 0,58	0,90 ± 0,50	0,18 ± 0,33	0,80 ± 0,57
dl-PCB	zakres	0,10÷1,62	0,06÷2,05	0,06÷1,01	0,03÷2,28	0,10÷1,92
	średnia ± SD	0,56 ± 0,37	0,45 ± 0,39	0,47 ± 0,24	0,21 ± 0,31	0,63 ± 0,47
Σ	zakres	0,31÷2,85	0,35÷3,73	0,24÷2,49	0,05÷3,20	0,40÷3,55
PCDD+PCDF +dl-PCB	średnia ± SD	1,41 ± 2,85	1,31 ± 0,83	1,38 ± 0,57	0,39 ± 0,54	1,43 ± 0,77

Najwyższe stężenie PCDD/PCDF oznaczono w próbce pełnego mleka proszku i wynosiło ono 2,22 pg WHO-TEQ/g tłuszczu, natomiast dioksynopodobnych PCB w mleku sproszkowanym odtłuszczonym (2,28 pg WHO-TEQ/g produktu). Najwyższą

zawartość sumy badanych związków (PCDD, PCDF i dl-PCB) stwierdzono w próbce masła i wyniosła ona 3,73 pg WHO-TEQ/g tłuszczu.

Oznaczone poziomy dioksyn i dl-PCB były podobne do poziomów tzw. tła występującego w innych krajach europejskich [1, 8, 9]. Dla przykładu, w monitoringu mleka krowiego w 2006 roku pochodzącego z 93 mleczarni we Francji poziomy były również podobne do oznaczonych w tej pracy i stwierdzono znaczne ich obniżenie w stosunku do badań przeprowadzonych we Francji z roku 1998 [8]. Zgodnie z raportem naukowym EFSA, opracowanym na podstawie badań w krajach unijnych i oceną poziomów skażenia żywności dioksynami, mleko w Europie zawiera około 1,05 pg WHO-PCDD/PCDF-TEQ/g tłuszczu oraz 2,42 pg WHO-PCDD/PCDF/PCB-TEQ/g tłuszczu [1].

Dyskusja

Na podstawie badań wykonanych w tej pracy można stwierdzić, że dioksyny i związki pokrewne obecne w niskich stężeniach w krajowych próbkach mleka i jego produktów nie stanowiły zagrożenia dla zdrowia konsumentów. Jednakże biorąc pod uwagę właściwości toksyczne dioksyn i tendencję do bioakumulacji w tkankach ludzi, mleko i jego produkty powinny podlegać stałej kontroli. Kontrola mleka dostarcza informacji dotyczącej nie tylko jego zanieczyszczenia, ale również zanieczyszczeń przetworów mlecznych.

Stać kontrola łańcucha żywnościowego w Unii Europejskiej wymaga stosowania wiarygodnych i tanich metod przesiewowych. Przesiewowe metody wstępne, biologiczne i chemiczne są wykorzystywane w celu wydzielenia próbek o dopuszczalnej zawartości dioksyn. Do jednej z najszerzej stosowanych na świecie należą biotesty, bazujące na genetycznie modyfikowanych komórkach hepatomy mysiej lub szczurzej, dostępne komercyjnie od kilku lat. Jedną z takich metod jest opisany biotest CALUX, coraz częściej stosowany do przesiewowego badania próbek w laboratoriach na świecie. Pomimo wielu niewątpliwych wad jest on dobrym narzędziem analitycznym w badaniach monitoringowych dużej liczby próbek [10]. Do potwierdzania zaś skażenia próbek służy chemiczna metoda potwierdzająca HRGC/HRMS, która pozwala na identyfikację i ilościowe oznaczanie poszczególnych kongenerów. Zastosowanie obydwu technik wydaje się zadowalającym rozwiązaniem w monitorowaniu dużej liczby próbek w celu wyszukiwania skażeń dioksynami i ich źródeł.

Literatura

- [1] Scientific Report of EFSA - Results of the monitoring of dioxin levels in food and feed. EFSA J. 2010;8(3):1385
- [2] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. DzU L.364/5.
- [3] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1883/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. DzU L 364/32.
- [4] Lizak R, Maszewski S, Piskorska-Pliszczyńska J. Occurrence and profile of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in Polish farm milk. B Vet J Puławy. 2009;53:833-838.
- [5] Rozporządzenie (WE) nr 178/2002 z dnia 28 stycznia 2002 r. DzU L 31/1.
- [6] Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia. DzU 2006, Nr 171, poz. 1225.
- [7] PN-EN ISO/IEC 17025:2005. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.

- [8] Durand B, Dufour B, Fraisse D, Defour S, Duhem K, Le-Barillec K. Levels of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in raw cow's milk collected in France in 2006. *Chemosphere*. 2008;70:689-693, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.06.057.
- [9] Windal I, Vandevijvere S, Maleki M, Gosciny S, Vinx C, Focant JF, i in. Dietary intake of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs of the Belgian population. *Chemosphere*. 2010;79:334-340, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.01.031.
- [10] Małagocki P, Piskorska-Pliszczyńska J. Zalety i wady skryningowej metody oznaczania dioksyn, Konferencja Szkoleniowo-Naukowa PTTox „Toksykologia w służbie zdrowia publicznego”. Jurata, 19-22.09.2011. 20-27.

CONTENT OF DIOXINS AND RELATED COMPOUNDS IN MILK AND DAIRY PRODUCTS DETERMINED BY BIOLOGICAL SCREENING METHOD

Department of Radiobiology, National Veterinary Research Institute, Puławy

Abstract: Of the many chemicals occurring in the natural environment a large part is released from the industry and households. Only a small number of chemical contaminants is regularly examined and monitored. This group includes chloroorganic compounds called dioxins. Due to their physico-chemical properties, these compounds may cumulate in animal tissues rich in fat and may pass to the milk during lactation. Milk and its products, similarly to the food of animal origin, are considered a major source of human exposure to dioxins. To reduce the exposure of the population, the maximum acceptable limits for dioxins in milk and dairy products were established. Food is subject to systematic control. In 2009 and 2010, 218 milk and milk products samples were analyzed for the presence of dioxins and related compounds using a biological screening method. Samples were collected from local dairies. The necessity of food control results from the law on food safety and the individual requirements of the countries to which the product is exported. Tested materials included: raw milk (46 samples), milk powder, full (20) and skimmed (78), cheese (39) and butter (35). It was found that dioxins, furans and dl-PCBS levels were low, and did not exceed the limits laid down in Commission Regulation (EC) 1881/2006 (the limit for the sum of PCDDs and PCDFs is 3 pg WHO-TEQ/g fat, and that for the sum of PCDDs, PCDFs and dl-PCBs is 6 pg WHO-TEQ/g fat). Of 218 samples examined, 198 contained dioxins below 50% of the permitted limit. The highest measured concentration of PCDD/PCDFs was 2.22 pg WHO-TEQ/g fat in a sample of whole milk powder. The highest content of the tested compounds (sum of PCDDs, PCDFs and dl-PCBs) was found in one butter sample (3.73 pg WHO-TEQ/g fat). Dioxins and related compounds found in samples of milk and dairy products were not a hazard to consumers because their concentrations are low. However, taking into account the toxicity of the tested compounds and their tendency to bioaccumulation in the tissues of humans, milk and dairy products should be subject to permanent monitoring.

Keywords: dioxins, furans, PCBs, milk, dairy products

Anna CHRZAN¹ i Grzegorz FORMICKI²

ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W GLEBACH W RÓŻNYCH PORACH ROKU

CONTENT OF HEAVY METALS IN SOILS IN DIFFERENT SEASONS

Abstrakt: Badano zawartość Cd, Pb, Zn, Cu i Ni w glebach łąkowych w powiecie bocheńskim w sezonie jesiennym i zimowym 2010/2011. Łąki usytuowane były w różnej odległości od drogi: 2, 100 i 200 m. Gleby na badanych stanowiskach wykazywały odczyn od średnio kwaśnego do prawie obojętnego i wilgotność jesienią $17,17 \pm 29,53\%$, natomiast w zimie $24,68 \pm 37,59\%$. Wykazano statystycznie istotne różnice w zawartości Zn, Cu, Ni, Pb na poszczególnych stanowiskach w badanych sezonach. W stosunku do kadmu nie wykazano takich zależności. Pierwiastek ten w podobnym stężeniu ($0,6 \pm 0,88$ ppm) występował na wszystkich stanowiskach bez względu na porę roku. Analizowano również liczebność i różnorodność pedofauny, która była większa w sezonie zimowym w glebach badanych łąk. Stwierdzono jednak, że znaczne różnice w zawartości metali nie miały wpływu na liczebność fauny glebowej na poszczególnych stanowiskach w badanych porach roku.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, gleby łąkowe, pedofauna, zagęszczenie, różnorodność

Problem zanieczyszczenia gleb jest bardzo istotny ze względu na możliwość pośredniego lub bezpośredniego negatywnego oddziaływania na zdrowie człowieka. Szczególnie poważne jest skażenie gleby metalami ciężkimi na skutek występowania zjawiska ich migracji i kumulacji, również w roślinach trwałych użytków rolnych położonych wzdłuż ciągów komunikacyjnych, które nasila się w miarę wzrostu ilości pojazdów spalinowych [1]. Zanieczyszczenia z gleb mogą przenikać do organizmu człowieka pośrednio przez spożywanie roślin, które pobierały szkodliwe składniki z zanieczyszczonych gleb lub zostały zanieczyszczone poprzez depozycję z atmosfery cząstek wyemitowanych przez zakłady przemysłowe, lub uległy erozji wietrznej bądź ablacji deszczowej. Właściwości fizykochemiczne gleb wpływają na pobieranie przez rośliny pierwiastków i ich włączanie w system łańcucha pokarmowego. Spośród nich odczyn gleb ma największe znaczenie dla akumulacji metali ciężkich w roślinach. W środowisku kwaśnym rośliny mogą pobierać duże ilości tych pierwiastków, zwłaszcza Cd, Zn i Ni, nawet z gleb mało zanieczyszczonych [2, 3].

Celem podjętych badań było określenie zawartości metali ciężkich Pb, Cd, Ni, Zn i Cu w glebie trzech stanowisk łąkowych, usytuowanych w odległości od 2 do 200 m od głównego traktu komunikacyjnego w sezonie jesiennym i zimowym, a także określenie wpływu badanych metali na zagęszczenie występującej w niej fauny glebowej.

Materiał i metodyka

Badano zawartość kadmu, ołowiu, cynku, miedzi i niklu w glebach łąkowych w powiecie bocheńskim w sezonie jesiennym i zimowym 2010/2011. Łąki usytuowane były w różnej odległości od ruchliwej drogi powiatowej nr 1444k - 2 m, 100 m i 200 m.

¹ Zakład Ekologii, Badań Łowieckich i Ekoturystyki, Instytut Biologii, Uniwersytet Pedagogiczny, ul. Podbrzezie 3, 31-054 Kraków, tel. 12 662 66 96, email: annachrn871@gmail.com, chrzan@ap.krakow.pl

² Zakład Fizjologii Zwierząt i Toksykologii, Instytut Biologii, Uniwersytet Pedagogiczny, ul. Podbrzezie 3, 31-054 Kraków, email: gformi@gmail.com

Zawartość wybranych metali ciężkich w glebie oznaczono metodą FAAS (po uprzedniej mineralizacji badanego materiału glebowego). Próbkę glebową pobierano z badanych stanowisk za pomocą ramy glebowej o wymiarach 25 cm x 25 cm z powierzchni 1 m² i wyplaszano z nich mezofaunę metodą dynamiczną w zmodyfikowanym aparacie Tullgrena. Przeanalizowano również wpływ zawartości metali ciężkich na liczebność pedofauny. Określono wilgotność oraz pH badanych gleb.

Wyniki były przeanalizowane jednoczynnikową analizą wariancji ANOVA. Analiza post hoc została wykonana przy użyciu testu HSD Tukeya. Dodatkowo obliczono współczynnik korelacji Pearsona oraz współczynnik r^2 pomiędzy stężeniem metali ciężkich a liczebnością badanej fauny. Różnice uznano za istotne pod względem statystycznym dla $p < 0,05$.

Wyniki i ich omówienie

Gleby charakteryzował słabo kwaśny odczyn do prawie obojętnego ($5,3 \div 6,8$) oraz wilgotność mieszcząca się w przedziale od 16,48 do 30,5% jesienią i wyższa w zimie $21,46 \div 42,37\%$ (tab. 1).

Tabela 1

Charakterystyka gleby na badanych stanowiskach

Table 1

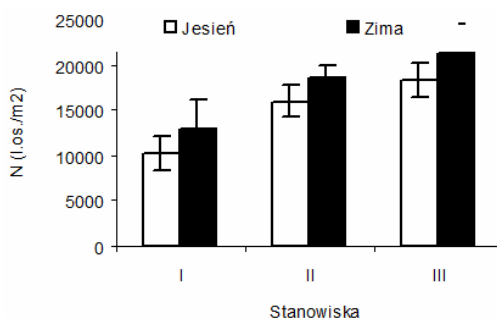
Characteristics of soil in the studied localities

Parametry	Stanowisko I jesień	Stanowisko II jesień	Stanowisko III jesień	Stanowisko I zima	Stanowisko II zima	Stanowisko III zima
pH gleby	5,49 5,34±5,71	6,04 5,87±6,27	5,37 5,16±5,65	6,66 6,49±6,8	5,94 5,93±5,95	5,3 5,16±5,44
Wilgotność gleby [%]	17,17 16,48±18,11	25,56 24,17±27,32	29,53 28,85±30,55	24,68 21,46±27,19	29,7 28,96±30,42	37,59 32,8±42,37

Stanowisko I łąka oddalona o 200 m od ulicy

Stanowisko II łąka oddalona o 2 m od ulicy

Stanowisko III łąka oddalona o 100 m od ulicy



Rys. 1. Zagęszczenie fauny glebowej na badanych stanowiskach

Fig. 1. Density of the soil fauna in the studied localities

Zagęszczenie pedofauny na badanych stanowiskach było zróżnicowane w badanych okresach, wyraźnie wyższe w okresie zimowym. Najwyższe, wynoszące 21 216 os./m²

odnotowano na stanowisku III odległym od drogi około 100 m w zimie. Najniższe zagęszczenie stwierdzono na łące oddalonej o 200 m od drogi 10 176 os./m² jesienią, gdzie wilgotność gleby była najniższa (tab. 1, rys. 1).

Ocenę poziomu zanieczyszczenia Cu, Cd, Zn, Ni i Pb w badanych glebach łąkowych przeprowadzono, korzystając z granicznych zawartości metali ciężkich zamieszczonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (DzU 2002, Nr 165, poz. 1359 z dn. 4.10.2002). Nie stwierdzono przekroczeń zawartości granicznych miedzi, ołowiu, kadmu, cynku i niklu dla gruntów zaliczanych do grupy B (obejmującej grunty zaliczone do użytków rolnych z wyłączeniem gruntów pod stawami i gruntów pod rowami, grunty leśne oraz zadrzewione i zakrzewione, nieużytki, a także grunty zabudowane i zurbanizowane z wyłączeniem terenów przemysłowych, użytków kopalnych oraz terenów komunikacyjnych). W badanych glebach pierwiastki te występowały w ilościach określonych jako dopuszczalne dla tej grupy gleb [4].

Kadm jest stosunkowo łatwo pobierany przez rośliny, na ogół proporcjonalnie do stężenia w środowisku. Stężenie kadmu na badanych stanowiskach wahało się od 0,36 do 0,93 mg/kg s.m. i mieściło się w zakresie odpowiadającym glebie w stanie naturalnym (stopień 0) wg Kabaty-Pendias [5]. Nie wykazano statystycznie istotnej zależności pomiędzy porą roku a zawartością kadmu w glebie ($F = 1,32$; $p = 0,29$). Stwierdzono natomiast istotne statystycznie różnice pomiędzy zawartością pozostałych metali w glebie w porze jesiennej i zimowej na badanych stanowiskach (tab. 2).

Tabela 2

Porównanie zawartości metali w glebie w jesieni i w zimie - wyniki testu ANOVA

Table 2

Comparison of metal content in soil in autumn and winter - ANOVA test results

	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni
<i>F</i>	14,39	11,42	71,47	1,32	6,96
<i>p</i>	0,0002	0,0006	0,0000	0,29	0,006

Tabela 3

Zawartość metali ciężkich w glebie badanych stanowisk

Table 3

Content of heavy metals in soil of analyzed areas

Metal [mg/kg]	Stanowisko I jesień	Stanowisko II jesień	Stanowisko III jesień	Stanowisko I zima	Stanowisko II zima	Stanowisko III zima
Cu	9,88 9,54±10,2	6,53 6,39±6,59	11,43 10,3±12,28	10,43 9,24±11,81	11,3 9,92±12,31	10,27 8,58±13,25
Pb	18,81 18,2±19,79	18,41 16,35±20,02	40,13 38,35±41,74	16,43 13,72±18,35	18,62 18,08±22,02	45,62 44,12±47,41
Zn	27,97 24,39±30,47	29,43 27,66±30,96	30,45 27,32±33,62	33,58 31,45±37,87	33,51 33,61±36,52	42,91 41,73±44,58
Cd	0,69 0,55±0,79	0,62 0,36±0,8	0,69 0,63±0,82	0,8 0,63±0,93	0,6 0,52±0,73	0,88 0,79±0,89
Ni	13,72 12,86±14,38	10,02 9,59±10,18	8,04 8,88±10,86	14,52 11,91±18,36	15,29 12,33±16,61	9,58 8,32±15,29

Stężenie cynku w glebach wzrasta w rejonach o zwiększonym opadzie pyłów przemysłowych, w rejonach intensywnej produkcji rolniczej oraz podczas ścierania się opon samochodowych. Prowadzone badania wykazały zawartość cynku na jesieni na poziomie 27,97 do 30,45 mg/kg s.m. Większe stężenia tego pierwiastka występowały w ziemie na wszystkich badanych stanowiskach (tab. 3).

Znacznie niższe zawartości Zn w pobliżu badanych stanowisk (Bochnia i jej okolice) określił Żychowski średnio na 7,2 mg/kg [6]. Z badań wynika, że nie zawsze największa koncentracja cynku w glebie występuje tuż przy jezdni. Niektórzy autorzy uważają, że podwyższona jego zawartość występuje nawet 100 m od krawędzi jezdni. Zależy ona od kierunków wiatrów oraz od natężenia ruchu [7]. Potwierdzają to wyniki niniejszej pracy, najwyższą koncentrację Zn 42,91 mg/kg odnotowano w odległości 100 m od drogi w okresie zimowym (stanowisko III).

Zawartość Cu w badanych glebach kształtowała się w przedziale od 6,53 do 11,43 mg/kg s.m. (tab. 3). Źródłem zanieczyszczeń gleby miedzią są przede wszystkim środki ochrony roślin, nawozy mineralne, stosowanie odpadów organicznych w celach nawozowych. Analiza statystyczna wykazała, że pora roku ma wpływ na zawartość tego pierwiastka w glebie (tab. 2). Wykazano istotne różnice w zawartości Cu na stanowisku II w zimie i na jesieni ($p = 0,0003$), jak również pomiędzy zawartością Cu na stanowisku II jesienią, gdzie jego stężenie było najniższe, a zawartością tego metalu na pozostałych stanowiskach zarówno jesienią (I/II $p = 0,007$, II/III $p = 0,0002$), jak i w zimie ($p = 0,002$).

Ołów i wszystkie jego związki są silnymi truciznami szkodliwymi dla człowieka. Źródłami zanieczyszczenia gleb ołowiem jest motoryzacja, przemysł metali nieżelaznych oraz osady ściekowe stosowane do nawożenia gleb. Zawartość ołowiu na badanych stanowiskach łąkowych wahała się w przedziale 18,41÷45,62 mg/kg, przy czym na stanowisku III była ponad 2-krotnie większa niż na pozostałych zarówno jesienią, jak i w zimie (tab. 3).

Tabela 4
Poziom istotności różnic obliczony w teście HSD Tukeya pomiędzy poszczególnymi stanowiskami

Table 4
Level of significance of differences calculated in the Tukey HSD test between studied localities

Stanowisko	Stanowisko I jesień	Stanowisko II jesień	Stanowisko III jesień	Stanowisko I zima	Stanowisko II zima	Stanowisko III zima
Stanowisko I jesień		0,999317	0,000157	0,362651	0,997005	0,000157
Stanowisko II jesień	0,999317		0,000157	0,552970	0,963602	0,000157
Stanowisko III jesień	0,000157	0,000157		0,000157	0,000157	0,002210
Stanowisko I zima	0,362651	0,552970	0,000157		0,177510	0,000157
Stanowisko II zima	0,997005	0,963602	0,000157	0,177510		0,000157
Stanowisko III zima	0,000157	0,000157	0,002210	0,000157	0,000157	

Może to mieć związek z położeniem tej łąki poniżej drogi i pól uprawnych, z których sphywały osady. Wykazano istotne różnice pomiędzy stężeniem Pb na badanych

stanowiskach w analizowanych porach roku. Największe różnice w zawartości tego metalu występowały pomiędzy stanowiskiem III a pozostałymi łąkami zarówno w jesieni, jak i w zimie (tab. 4).

Również występowały różnice w zawartości niklu na stanowiskach w obydwu porach roku. Stężenie Ni w badanych próbkach glebowych kształtowało się w granicach od 8,04 do 15,29 mg/kg. W sezonie zimowym było nieznacznie wyższe niż w jesieni, najwyższe na stanowisku II położonym najbliżej jezdni (tab. 3). O występowaniu niklu w glebach decyduje jego obecność w skałach macierzystych, jak również zanieczyszczenia zwłaszcza osadami pościekowymi. Stwierdzono istotne różnice w zawartości niklu na stanowiskach I i III na jesieni ($p = 0,009$) i w zimie ($p = 0,002$), II i III w zimie ($p = 0,0006$), jak również pomiędzy porami roku na stanowiskach: I zima/ II jesień $p = 0,006$, I zima/ III jesień $p = 0,002$, II jesień/ II zima $p = 0,0013$, III jesień/ II zima $p = 0,0005$.

Jednak pomimo wykazanych różnic w zawartości Pb, Ni, Zn i Cu w glebach łąk w porze jesiennej i zimowej nie stwierdzono ich wpływu na liczebność zamieszkującej ją fauny glebowej ($p \leq 0,1$).

Wnioski

1. Całkowite stężenia Cd, Pb, Ni, Cu i Zn nie przekraczały zawartości granicznych tych pierwiastków dla gruntów zaliczanych do grupy B (obejmującej grunty zaliczone do użytków rolnych z wyłączeniem gruntów pod stawami i gruntów pod rowami, grunty leśne oraz zadrzewione i zakrzewione, nieużytki, a także grunty zabudowane i zurbanizowane z wyłączeniem terenów przemysłowych, użytków kopalnych oraz terenów komunikacyjnych) zamieszczonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (DzU 02.165.1359 z dn. 4.10.2002 r.).
2. Stwierdzono istotne statystycznie zależności pomiędzy zawartością Pb, Ni, Cu i Zn w glebie w porze jesiennej i zimowej na poszczególnych stanowiskach. Wyższe ich stężenia występowały w zimie.
3. Takiej zależności nie wykazano w stosunku do kadmu, którego zawartość w glebie była podobna bez względu na porę roku.
4. Mimo różnic w zawartości badanych metali w glebach łąkowych w porze jesiennej i zimowej nie wykazano ich wpływu na liczebność zamieszkującej ją fauny glebowej.
5. Wyższe zagęszczenie fauny glebowej odnotowano w sezonie zimowym, gdy wilgotność gleby była wyższa.

Literatura

- [1] Węglarzy K. Metale ciężkie - źródła zanieczyszczeń i wpływ na środowisko. Wiad Zootechn. 2007;45(3):31-38.
- [2] Jaradat QM, Massadeh AM, Momani KA, Al Saleem MA. The spatial distribution of Pb, Cd, Zn, and Cu in agricultural roadside soils. Soil Sediment Contam. 2009;19(1):58-71. DOI: 10.1080/15320380903390554.
- [3] Dziadek K, Waclawek W. Metale w środowisku. Cz. I. Metale ciężkie (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) w środowisku glebowym. Chem Dydaktyka Ekol. 2005;10(1-2):33-44.
- [4] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. DzU 02.165.1359 z dnia 4 października 2002 r.
- [5] Kabata-Pendias A, Pendias H. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1999.

- [6] Żychowski J. Delimitation of zinc and copper concentration in Bochnia soil. *Ecol Chem Eng.* 2007;14(1):91-97.
- [7] Carlosena A, Andrade JM, Prada D. Searching for heavy metals grouping roadside soils as a function of motorized traffic influence. *Talanta.* 1998;47(3):753-767. DOI: 10.1016/S0039-9140(98)00117-9.

CONTENT OF HEAVY METALS IN SOILS IN DIFFERENT SEASONS

Institute of Biology, Pedagogical University in Krakow

Abstract: The content of heavy metals like cadmium (Cd), lead (Pb), zinc (Zn), copper (Cu) and nickel (Ni) was investigated in the meadow soils in the district of Bochnia in autumn and winter season 2010/2011. The meadows were located at different distances from the road 2 m, 100 m and 200 m. The soils tested showed an average pH of acidic to nearly neutral and humidity in autumn 17.17÷29.53% and in winter season within 24.68÷37.59%. Statistically significant showed differences in the content of Zn, Cu, Ni, Pb between stations in the autumn and winter seasons. In relation to cadmium did not show such dependence. The content of this element (0.6÷0.88 ppm) is similar occurred at all stations, regardless of the season. The number and diversity of pedofauna were also analyzed, which was higher in the winter season in the studied meadow soils. It has been found, however, that significant differences in metal content did not affect the abundance of soil fauna at different stations in the studied seasons.

Keywords: heavy metal, meadow soils, pedofauna, density, diversity

Klaudiusz GRÚBEL¹, Alicja MACHNICKA¹ i Stanisław WACŁAWEK¹

WPLYW ALKALIZACJI OSADU CZYNNEGO NADMIERNEGO NA PRODUKCJĘ BIOGAZU

IMPACT OF ALKALIZATION OF SURPLUS ACTIVATED SLUDGE ON BIOGAS PRODUCTION

Abstrakt: Chemiczna dezintegracja osadu czynnego pod wpływem jego alkalizacji skutkuje destrukcją i rozdrobnieniem kłaczków oraz mikroorganizmów, jak również wzrostem stężenia materii organicznej w fazie płynnej osadu. Fermentacja mezofilowa osadu nadmiernego jest najczęstszym procesem wykorzystywanym w średnich i dużych oczyszczalniach ścieków. Zachodzi ona w czterech głównych etapach. Pierwszy etap, tj. hydroliza, powoduje rozkład związków makromolekularnych do monomerów. Etap ten limituje szybkość reakcji następných procesów: acidogenezy i acetogenezy. Zastosowanie chemicznej dezintegracji osadu ułatwia biologiczną hydrolizę, a także może znacząco wpływać na wzrost tempa stabilizacji. Z przeprowadzonych badań wynika, iż podniesienie odczynu osadu do wartości pH = 9,0 powoduje wzrost stężenia ChZT w cieczy nadosadowej z wartości 101 do 530 mg O₂/dm³. Ponadto w pracy przedstawiono wpływ chemicznej dezintegracji osadu na wzrost produkcji biogazu.

Słowa kluczowe: osad czynny nadmierny, alkalizacja, biogaz

Jedną z najpopularniejszych metod biodegradacji zanieczyszczeń w osadach jest fermentacja beztlenowa. W procesie tym oprócz utylizacji substancji organicznych uzyskuje się biogaz - wartościowe źródło energii odnawialnej [1]. Fermentacja mezofilowa osadu nadmiernego jest najczęstszym procesem wykorzystywanym w średnich i dużych oczyszczalniach ścieków, gdzie hydrauliczny czas zatrzymania wynosi od 20 do 30 dób. Proces ten zachodzi w czterech głównych etapach, z których pierwszy - hydroliza - powoduje rozkład związków wielkocząsteczkowych do monomerów. Etap ten limituje tempo reakcji dla następných procesów: acidogenezy i acetogenezy.

W celu przyspieszenia degradacji związków makromolekularnych stosuje się metody kondycjonowania osadów polegające na wstępnej dezintegracji osadów. Wśród stosowanych i badanych metod dezintegracji w biotechnologii ścieków należy wymienić: użycie energii termicznej [2, 3], użycie enzymów [4, 5], ozonowanie [6, 7], użycie wysokiego ciśnienia [8, 9], użycie rozdrabniania mechanicznego [10], użycie energii ultradźwięków [11, 12], użycie promieniowania mikrofalowego [13, 14], zakwaszanie [15], alkalizowanie [16].

Dawkowanie odpowiednich reagentów chemicznych do osadów powoduje wzrost lub obniżenie odczynu i przyczynia się tym samym do zmniejszenia albo zaniku aktywności biologicznej większości mikroorganizmów. Dodatkowo ma wpływ na podatność na biodegradację, przez co proces fermentacji beztlenowej może zachodzić sprawniej oraz z większą efektywnością pozyskiwania biogazu [17, 18].

Głównym celem przedstawionej pracy było określenie wpływu dezintegracji chemicznej osadu czynnego nadmiernego na efektywność procesu fermentacji mezofilowej.

¹Zakład Mikrobiologii Środowiskowej, Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Wydział Nauk o Materiałach i Środowisku, Akademia Techniczno-Humanistyczna, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, email: kgrubel@ath.bielsko.pl

Cel ten starano się osiągnąć poprzez prowadzenie fermentacji z różnym udziałem objęściowym osadu poddanego działaniu NaOH.

Materiał i metodyka badań

Materiałem do badań był osad czynny nadmierny z oczyszczalni ścieków, stosującej zaawansowane procesy biologicznego oczyszczania ścieków, polegające na równoczesnym usuwaniu związków organicznych oraz związków azotu i fosforu. Oczyszczalnia została zaprojektowana dla przepływu 120 000 m³/d. Obecnie ilość dopływających ścieków wynosi ok. 90 000 m³/d, czas zatrzymania ścieków ok. 14 dni, a stężenie osadu czynnego w bioreaktorze 4320÷4640 mg/dm³.

Proces dezintegracji prowadzono za pomocą wodorotlenku sodu 2M. Starano się określić dawkę NaOH niezbędną do utrzymania odczynu osadu na poziomie pH 8÷12. Wskaźnikiem efektywnej dezintegracji było oznaczanie wartości ChZT w cieczy nadosadowej. Przeprowadzono 10 serii badawczych i obliczono odchylenie standardowe.

Proces fermentacji prowadzono dla mieszanin osadu. Osad czynny nadmierny poddawano dezintegracji chemicznej (OCND) do wartości pH = 9,0, a następnie mieszano w odpowiednich proporcjach z osadem czynnym nadmiernym niezintegrowanym (OCN) i osadem z WKF (*Wydzielonej Komory Fermentacyjnej*) jako zaszczepek procesu. Odpowiednie mieszaniny próbek osadu zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Mieszanki próbek osadów do fermentacji

Table 1

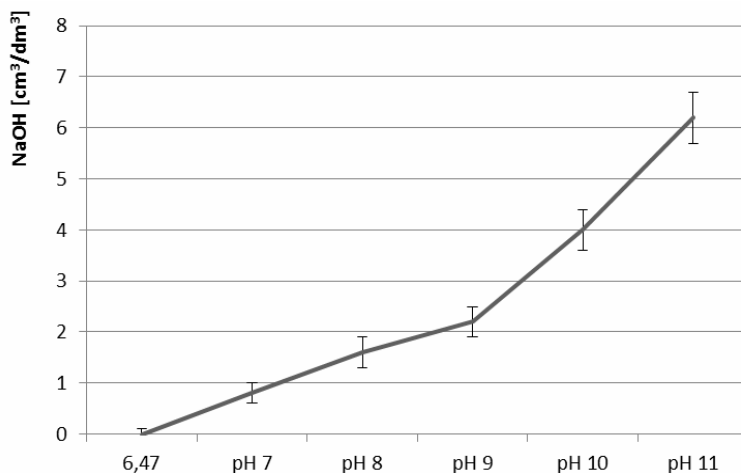
Mixtures of sludge samples for fermentation

Mieszanki osadów	
Zbiornik 1 - objętość 4500 cm ³ OCN - 70%, tj. 3150 cm ³ , WKF - 30%, tj. 1350 cm ³ .	Zbiornik 2 - objętość 4500 cm ³ OCN - 50%, tj. 2250 cm ³ , OCND - 20%, tj. 900 cm ³ , WKF - 30%, tj. 1350 cm ³ .
Zbiornik 3 - objętość 4500 cm ³ OCN - 40%, tj. 1800 cm ³ , OCND - 30%, tj. 1350 cm ³ , WKF - 30%, tj. 1350 cm ³ .	Zbiornik 4 - objętość 4500 cm ³ OCN - 20%, tj. 900 cm ³ , OCND - 50%, tj. 2250 cm ³ , WKF - 30%, tj. 1350 cm ³ .

W każdej z dwóch serii badań przygotowywano 4 próbki osadów, z których 3 zawierały dodatek osadu dezintegrowanego. Przygotowane mieszanki osadów wprowadzono do bioreaktorów na 25 dni, gdzie zachodził proces fermentacji mezofilowej w temperaturze 35 ± 2°C. Podczas prowadzenia procesu odczytywano objętość wydzielającego się biogazu.

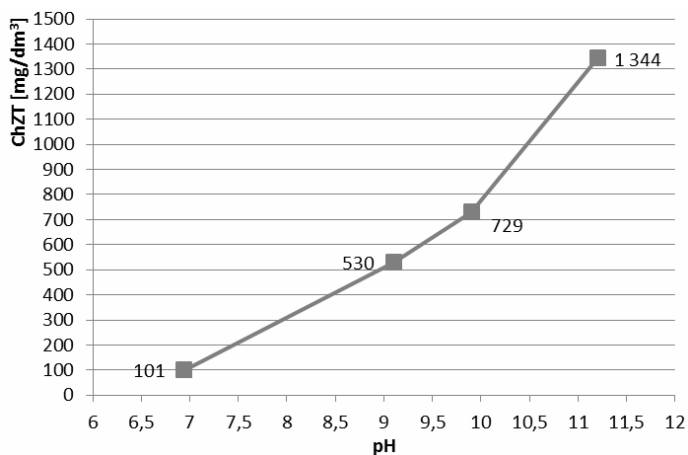
Omówienie wyników badań

Dezintegrację chemiczną prowadzono z wykorzystaniem wodorotlenku sodu, który dozowano do osadu czynnego w celu uzyskania wartości pH = 9, 10, 11 oraz 12. Ilość dozowanego wodorotlenku sodu w przeliczeniu na miligramy została przedstawiona na rysunku 1.



Rys. 1. Dawkowanie wodorotlenku sodu do osadu czynnego nadmiernego

Fig. 1. Dosing of sodium hydroxide to surplus activated sludge



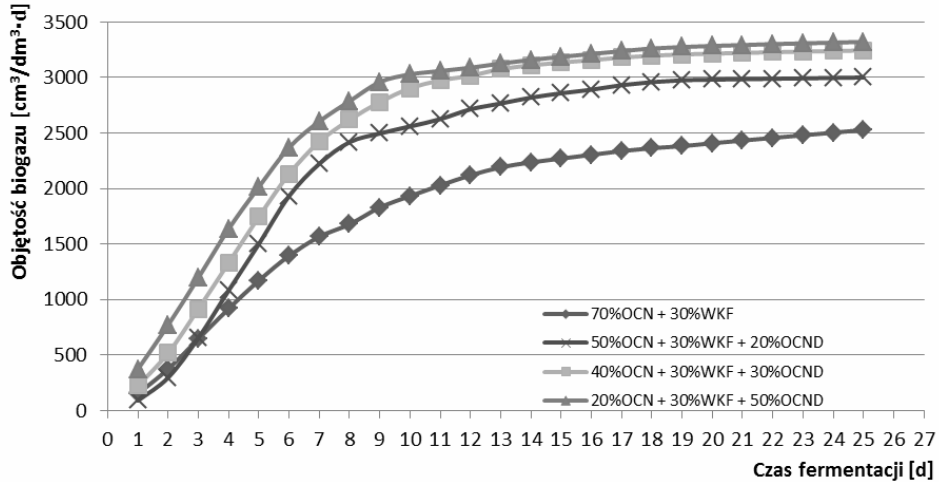
Rys. 2. Uwolnienie materii organicznej (ChZT) w procesie alkalizacji

Fig. 2. Release of COD during alkalization process

Jak wynika z rysunku 1, aby uzyskać wartość pH = 9, konieczne jest zadozowanie $2,2 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ osadu. Równocześnie taka ilość NaOH powoduje gwałtowny wzrost stężenia materii organicznej w cieczy (wyrażonej jako ChZT) o $429 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ (rys. 2).

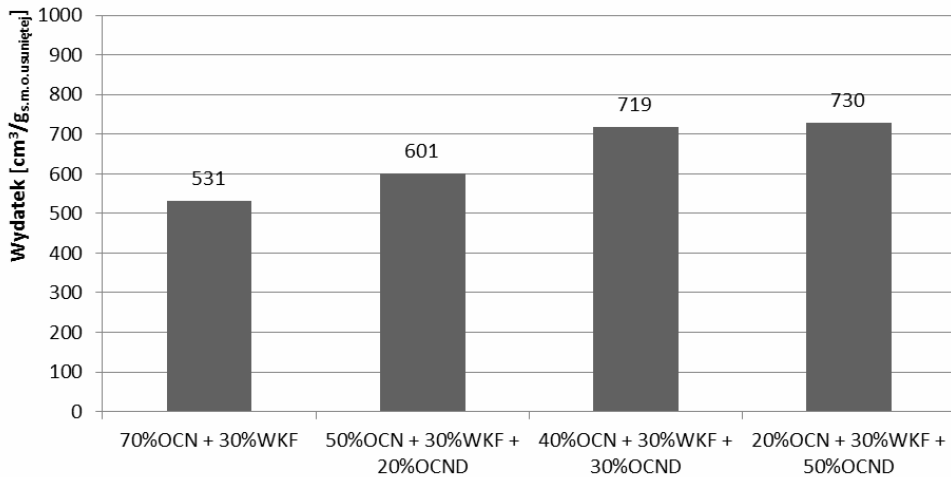
Na podstawie otrzymanych wyników zmian wartości ChZT zdecydowano o wprowadzeniu do procesu fermentacji mezofilowej osadu dezintegrowanego chemicznie do wartości pH = 9,0. Wynikało to ponadto z konieczności utrzymania pH niezagrażającego aktywności bakterii prowadzących metanogenezę.

Wpływ dawki osadu czynnego nadmiernego alkalizowanego na produkcję biogazu przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Produkcja biogazu

Fig. 3. Biogas production



Rys. 4. Wydatek produkcji biogazu

Fig. 4. Biogas yield

Wprowadzenie do mieszaniny fermentacyjnej części osadu nadmiernego alkalizowanego powodowało wzrost produkcji biogazu. Najintensywniejsza produkcja biogazu miała miejsce przy wypełnieniu bioreaktora: 20% OCN + 30% WKF + 50% OCND oraz 40% OCN + 30% WKF + 30% OCND (rys. 3). Różnica między wartościami

wydzielonego biogazu z mieszanin jest jednak tak niewielka, że nie jest uzasadnione wprowadzanie 50% udziału objętościowego osadu alkalizowanego.

Chcąc poznać ilość materii organicznej, która została przekształcona w biogaz, poddano analizie wartość wydatku produkcji biogazu (rys. 4).

Wartość wydatku również potwierdza pozytywny wpływ alkalizacji osadu na proces fermentacji mezofilowej. Największy wzrost wydatku miał miejsce w próbkę z osadem czynnym z dodatkiem OCND 50% oraz z dodatkiem OCND 30%. W obu przypadkach wartości wydatku wynosiły około 720 cm³/g s.m.o. usuniętej. Potwierdza to również brak konieczności doprowadzenia do procesu fermentacji udziału 50% objętościowych osadu alkalizowanego. Procentowo, wydatek z mieszaniny 50% OCN + 30% WKF + 20% OCND był o 13% większy niż z mieszaniny bez osadu alkalizowanego. Przy udziale 30% OCND i 50% OCND wydatek wzrósł odpowiednio o 35 i 36%.

Wnioski

1. Chemiczna dezintegracja osadu czynnego nadmiernego wprowadziła do fazy płynnej osadu ładunek materii organicznej (ChZT). Zalkalizowanie osadu do wartości pH = 9 spowodowało wzrost ChZT z 101 do 530 mg O₂/dm³.
2. Wprowadzenie do mieszaniny fermentacyjnej części osadu nadmiernego alkalizowanego spowodowało:
 - a) wzrost produkcji biogazu. Najintensywniejsza produkcja biogazu miała miejsce przy wypełnieniu bioreaktora: 20% OCN + 30% WKF + 50% OCND oraz 40% OCNR + 30% WKF + 30% OCND. Produkcja biogazu wyniosła odpowiednio 3322 i 3244 cm³/dm³ · d;
 - b) wzrost wydatku. Największy wzrost wydatku miał miejsce w próbkę z osadem czynnym z dodatkiem OCND 50% oraz z dodatkiem OCND 30% - wyniósł on odpowiednio 35 i 36%.

Podziękowania

Praca zrealizowana w ramach projektu badawczego pt. Nowe kierunki efektywnych rozwiązań w procesach gospodarki osadami ściekowymi, akronim: Routes, w ramach 7. Program Ramowy; COOPERATION (ENV.2010.3.1.1-2), Kontrakt nr 265156.

Literatura

- [1] Bień J. Osady ściekowe. Teoria i praktyka. Częstochowa: Wyd Politechniki Częstochowskiej; 2002.
- [2] Wilson ChA, Novak JT. 2009;43:4489-4498. DOI: 10.1016/j.watres.2009.07.022
- [3] Appels L, Degrève J, van Der Bruggen B, van Impe J, Dewil R. 2010; 101:5743-5748. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.02.068.
- [4] Barjenbruch M, Kopplow O. Adv Environ Res. 2003;7:715-720. DOI: 10.1016/S1093-0191(02)00032-1.
- [5] Roman HJ, Burgess JE, Pletschke BI. Enzyme treatment to decrease solids and improve digestion of primary sewage sludge. African J Biotechnol. 2006;5:963-967.
- [6] Weemaes M, Grootaerd HM, Simoens F, Verstraeta W. 2000;34:2330-2336. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00373-5.
- [7] Campos JL, Otero L, Franco A, Mosquera-Corral A, Roca E. 2009;100:1069-1073. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.07.056.
- [8] Grübel K, Machnicka A, Suschka J. Scum hydrodynamic disintegration for waste water treatment efficiency upgrading. Ecol Chem Eng S. 2009;16:359-367.

- [9] Machnicka A, Grübel K, Suschka J. The use of disintegrated foam to accelerate anaerobic digestion of activated sludge. *Arch Environ Protect*. 2009;35:11-19.
- [10] Müller J. Disintegration as key-stop in sewage sludge treatment. *Water Sci Technol*. 2000;41:123-139.
- [11] Antoniadis A, Poullos I, Nikolakaki E, Mantzavinou D. *J Hazard Mater*. 2007;146:492-495. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.065.
- [12] Zhang G, Zhang P, Yang J, Chena Y. *J Hazard Mater*. 2007;145:515-519. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.133.
- [13] Janosz-Rajczyk M, Tomska A. Wpływ pola magnetycznego na proces oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego. *Gaz, Woda i Techn Sanit*. 2006;2:28-31.
- [14] Kennedy KJ, Thibault G, Droste RL. Microwave enhanced digestion of aerobic SBR sludge. *Water SA*. 2007;33:261-270.
- [15] Woodard SE, Wukasz RF. A hydrolysis/thickening/filtration process for the treatment of waste activated sludge. *Water Sci Technol*. 1994;30:29-38.
- [16] Vlyssides AG, Karlis PK. Thermal-alkaline solubilization of waste activated sludge as a pre-treatment stage for anaerobic digestion. *Bioresour Technol*. 2004;91:201-206.
- [17] Zielewicz E, Fukas-Płonka Ł, Janik M, Sorys P. Stan i perspektywy dezintegracji osadów w Polsce, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Materiały konferencyjne, Katowice; 2009.
- [18] Bień J, Zawieja I, Wolski P. Pozyskiwanie biogazu z osadów ściekowych - metody intensyfikacji. Zintegrowane, inteligentne systemy wykorzystania energii odnawialnej. Materiały konferencyjne. Częstochowa-Podlesice; 2005.

IMPACT OF ALKALIZATION OF SURPLUS ACTIVATED SLUDGE ON BIOGAS PRODUCTION

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

Abstract: Chemical disintegration of surplus activated sludge by alkalization results in destruction and disruption of the flocs and microorganisms as well as increase concentration of organic matter in supernatant. The mesophilic anaerobic sewage sludge digestion is an established process, most often applied at medium and large municipal sewage treatment plants. Four major steps of anaerobic digestion are distinguished. The first hydrolysis step leads to solubilization of insoluble particulate matter and biological decomposition of organic polymers to monomers or dimers. The hydrolysis step is recognized as the rate-limiting step of the following second and third steps, the processes of acidogenesis and acetogenesis. Chemical disintegration activates biological hydrolysis and, therefore, it can significantly increase the stabilization rate of the secondary sludge. It has been shown that when the activated sludge was subjected to alkalization to pH 9.0 value, the COD concentration increased from 101 mg/dm³ to 530 mg/dm³ in sludge supernatant. The paper presents a potential application of chemical disintegration for sewage sludge (mainly activated sludge) to upgrading biogas production.

Keywords: surplus activated sludge, alkalization, biogas