

Łukasz GUZ¹ i Ewa TARGOSIŃSKA¹

KOREKCJA POMIARÓW TERMOPAROWEJ SONDY PSYCHROMETRYCZNEJ ZA POMOCĄ WSPÓŁCZYNNIKA TEMPERATUROWEGO

CORRECTION OF THE THERMOCOUPLE PSYCHROMETER PROBE MEASUREMENTS USING TEMPERATURE COEFFICIENT

Abstrakt: Termoparowe sondy psychrometryczne służą do pomiaru potencjału wody. Często wykorzystywane są w agrotechnice. Znajdują też inne zastosowanie, np. w szczególnych przypadkach mogą zostać zastosowane do oceny wilgotności porowatych materiałów budowlanych. Zastosowanie w budownictwie drastycznie ogranicza ich wąski zakres pomiarowy, który mieści się w granicach 94÷99% wilgotności względnej powietrza. Odczyt z sondy psychrometrycznej jest dodatkowo funkcją zależną od temperatury. Dlatego podczas analizy wyników pomiarów przeprowadzonych w odmiennych warunkach środowiskowych należy dokonać korekcji wyników ze względu na temperaturę pomiaru. Celem niniejszej pracy jest przeanalizowanie sposobu wykorzystania korekcji temperaturowej dla termoparowych sond psychrometrycznych PST-55 Wescor. Kalibracja sond została przeprowadzona w laboratoryjnym piecu Memmert VO500 w temperaturach 20÷35°C. Wzrost temperatury o 1°C następował w ciągu 10 minut, a następnie temperatura utrzymywana była przez 2 godziny. Jako roztwór kalibrujący został użyty wodny roztwór NaCl o stężeniach: 0,4 M, 0,7 M, 1,1 M oraz 1,4 M. Zaproponowany został uogólniony wzór $\Psi = f(U, T)$, wyznaczający potencjał wody w funkcji napięcia sondy i temperatury.

Słowa kluczowe: termoparowa sonda psychrometryczna, korekcja pomiarów

Termoparowe sondy psychrometryczne umożliwiają pomiar potencjału wody w ośrodkach porowatych [1]. Sonda zbudowana jest z cienkich przewodów z chromelu i konstantanu, tworzących termoparę pomiarową, oraz termopar referencyjnych, powstałych po podłączeniu ich do miedzianych przewodów sondy. Pomiar temperatury możliwy jest dzięki dodatkowej termoparze, powstałej z połączenia przewodów sondy miedź-konstantan. Termoparę pomiarową zwilża się, wykorzystując zjawiska Peltiera [2]. Następnie woda odparowuje, obniżając temperaturę termopary i wskutek zjawiska Seebecka następuje wytworzenie mikrowoltowego napięcia. Wielkość napięcia jest funkcją zależną od wilgotności względnej powietrza, która wpływa na szybkość odparowywania. Potencjał wody mógłby być obliczony z wartości wilgotności względnej, jednak do kalibracji sondy stosuje się roztwory o znanym potencjale wody. Otrzymany bezpośrednio wynik potencjału można wykorzystać do wyznaczenia wilgotności względnej [3]. Dokładna budowa, zasada działania i procedury wykonywania pomiaru za pomocą sond opisane są w artykułach [3, 4].

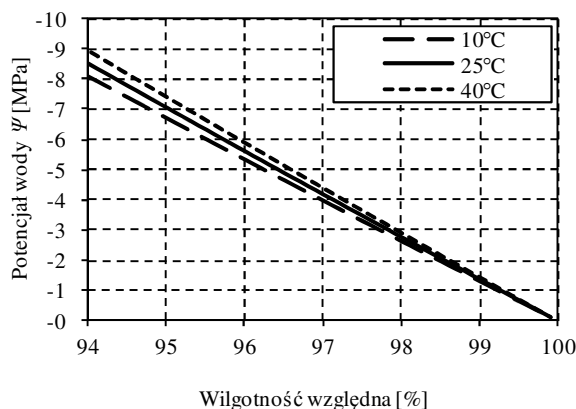
Sondy najczęściej wykorzystywane są w agrotechnice do pomiaru wilgotności roślin i gleb [5]. Można je również zastosować do pomiaru wilgotności materiałów budowlanych, które mają porowatą strukturę. Ich zastosowanie ogranicza wąski zakres pomiarowy, wynoszący około 94÷99% wilgotności względnej powietrza, będącego w termiczno-wilgotnościowej równowadze z badanym materiałem. Aby w szerszym zakresie wyznaczyć stan zawilgocenia materiałów porowatych, należałoby użyć innych

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 81 538 47 84, email: L.Guz@wis.pol.lublin.pl, Ewa.Targosinska@pollub.edu.pl

technik pomiarowych, np. reflektometrycznych [6]. Reflektometryczne sondy powierzchniowe nie wymagają wykonywania żadnych ingerencji w strukturę materiału, dzięki temu mogą być stosowane do analiz stanu zawilgocenia konstrukcji budowlanych szczególnie w budynkach zabytkowych [7, 8].

Temperatura znacząco wpływa na dokładność pomiarów psychrometrycznych podczas trzech etapów pomiaru poprzez: (i) zmiany odczytów wskutek powstania gradientu temperatury w sondzie, (ii) temperaturową zależność napięcia wyjściowego sondy od potencjału wody oraz poprzez (iii) temperaturową zależność między potencjałem wody a wilgotnością względną w przypadku przeliczania tych wartości [3].

Między potencjałem wody a wilgotnością względną istnieje temperaturowa zależność opisana równaniem Kelvina [1]. W zakresie wilgotności względnej 94÷99% funkcja ma charakter zbliżony do liniowego i temperatura nie powoduje znaczących rozbieżności z praktycznego punktu widzenia (rys. 1). Dopiero przy parametrach skrajnych: różnicy temperatury 30°C i wilgotności względnej 0,94 powstaje błąd przeliczeniowy równy 0,85 MPa, co stanowi blisko 10% wyniku.



Rys. 1. Zależność między potencjałem wody a wilgotnością względną dla temperatury 10, 25 i 40°C

Fig. 1. Relation between water potential and relative humidity in temperature 10, 25 and 40°C

Temperatura wpływa również na wielkość sygnału generowanego przez sondę. Im wyższa temperatura otoczenia, tym wykroplony film wodny na termoparze odparowuje szybciej, generując w ten sposób większe napięcie. Gdy do przeliczenia napięcia na potencjał wody użyta zostanie funkcja wyznaczona dla identycznej temperatury, wynik będzie najdokładniejszy. Wymaga to wyznaczenia dla każdej sondy linii kalibracyjnych w przewidywanym zakresie temperatur. Innym sposobem korekcji wyników jest wyznaczenie jednej referencyjnej linii kalibracyjnej dla 25°C. Aby odczytać potencjał wody z tej linii, należy uprzednio przeliczyć napięcie sondy do spodziewanego do uzyskania, jeżeli pomiar odbywałby się w 25°C, używając wzoru [9, 10]:

$$U_c = U / (0,027T + 0,325) \quad (1)$$

gdzie: U_C - napięcie skorygowane [μV], U - napięcie odczytane z sondy [μV], T - temperatura sondy w chwili dokonywania pomiaru [$^{\circ}\text{C}$].

Nachylenie funkcji w rzeczywistości nie jest idealnie liniowe w całym zakresie pomiarowym sondy psychrometrycznej. Dlatego zamiast współczynnika nachylenia 0,027 można stosować funkcję m (2), której współczynnik korelacji do danych pomiarowych wynosi $r^2 = 0.97$ [11]:

$$m = -0,000210\Psi^2 - 0,002606\Psi + 0,023332 \quad (2)$$

gdzie: m - współczynnik nachylenia [-], Ψ - potencjał wody [kPa].

Negatywny wpływ na dokładność wyników pomiarowym ma także przepływ energii cieplnej, wywołujący gradient temperatury w sondzie psychrometrycznej [12, 13]. Jest to czynnik znacznie utrudniający pomiary zwłaszcza w terenie, gdzie występują dobowe wahania temperatury.

Materiał przedstawiony poniżej dotyczy korekcji wyników pomiarów, koniecznej z powodu temperaturowej zależności napięcia wyjściowego sondy od potencjału wody. Termoparowe sondy psychrometryczne Wescor PST-55 kalibrowano w zakresie od 20 do 35 $^{\circ}\text{C}$ w celu oszacowania wpływu temperatury na wyniki pomiarów.

Metodyka badań

Termoparowe sondy psychrometryczne Wescor PST-55 kalibrowano w roztworach soli NaCl o stężeniach 0,4; 0,7; 1,1 i 1,4 M, w kolejności od najniższego stężenia. Sondy umieszczone były w szklanej kolbie laboratoryjnej z roztworem o objętości 0,1 dm³, którą dodatkowo zabezpieczano z zewnątrz folią aluminiową, odbijającą przypadkowy wpływ promieniowania. Kalibrację przeprowadzono jednocześnie dla ośmiu sond przy zachowaniu jednakowych warunków kalibracji. Wartości potencjału wody dla poszczególnych stężeń, które zależne są od temperatury, pokazano w tabeli 1.

Potencjał wody roztworu chlorku sodowego (NaCl) w temperaturze 20, 25 i 30 $^{\circ}\text{C}$ [14]

Tabela 1

Water potentials of sodium chloride (NaCl) solution at temperature 20, 25 and 30 $^{\circ}\text{C}$ [14]

Table 1

Stężenie molowe	Ψ [MPa]		
	20 $^{\circ}\text{C}$	25 $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$
0,4	-1,791	-1,823	-1,855
0,7	-3,151	-3,210	-3,270
1,1	-5,026	-5,127	-5,226
1,4	-6,487	-6,623	-6,754

Ustawienia parametrów kalibracji: prąd grzewczy 5 mA w czasie 5 s, prąd chłodzący 5 mA w czasie 30 s. Parametry te są optymalne w zakresie potencjału wody od 0 do -8 MPa [15]. Podgrzanie termopary w sondzie przed pomiarem sprzyja jej osuszeniu z ewentualnej wilgoci.

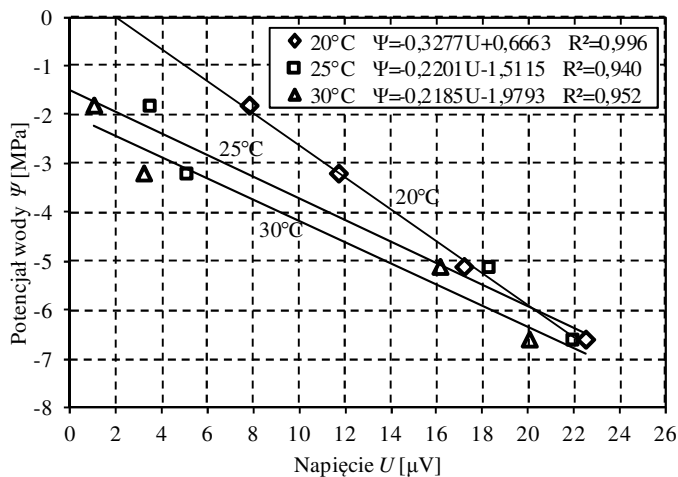
Do uzyskania zadanych warunków termicznych wykorzystana została suszarka laboratoryjna Memmert VO-500, która zmieniała temperaturę automatycznie według programu czasowego. Zmiana temperatury o 1 $^{\circ}\text{C}$ następowała w ciągu 10 minut,

a następnie utrzymywana była przez 2 godziny. Kalibrację przeprowadzono w zakresie $20 \pm 35^\circ\text{C}$ i $35 \pm 20^\circ\text{C}$.

Sondy podłączone były do wielokanałowego mikrowoltomierza Psychrometer PS/1 firmy Easy Test Lublin. Dane o zmierzonym napięciu przekazywane były do komputera PC za pomocą łącza RS-232. Sterowanie miernikiem i bieżące wykreślanie zmian amplitudy napięcia z sond odbywało się za pomocą programu Psychro v.3 opracowanym na potrzeby tych pomiarów.

Wyniki badań

Kalibracja przeprowadzona w zakresie temperatur od 20 do 35°C , co pozwoliło na sporządzenie linii kalibracyjnych dla różnych temperatur (rys. 2). Linie trendu wykazują zbieżność dla potencjału wody w granicach od -6 do -7 MPa, wywołanego największym stężeniem użytym podczas kalibracji. Przy niskich stężeniach roztworów kalibracyjnych uwiadcza się duża rozbieżność punktów pomiarowych. Jeżeli do pomiaru wykonanego w temperaturze 20°C zostalaby użyta linia kalibracyjna wyznaczona dla 25°C , powstałby błąd równy 2 MPa. Każda linia kalibracyjna posiada odmienny współczynnik nachylenia a oraz współczynnik b oznaczający punkt przecięcia linii z osią rzędną. Te dwa współczynniki zestawiono na rysunku 3 i wyznaczono dla nich funkcję aproksymującą w zależności od temperatury.



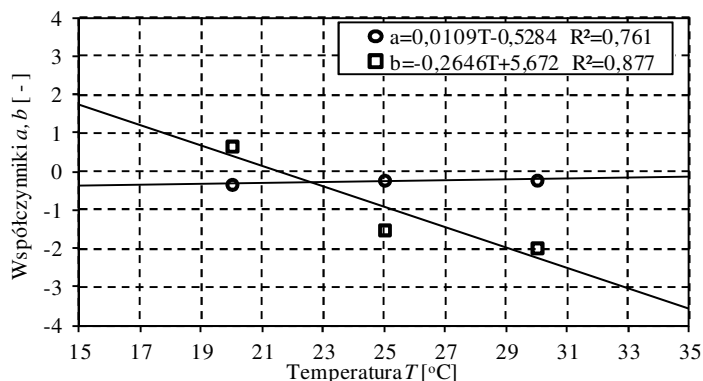
Rys. 2. Linie kalibracyjne wyznaczone dla wartości średnich z wszystkich sond podczas kalibracji w roztworach NaCl 0,4; 0,7; 1,1 i 1,4 M w temperaturze 20, 25 i 30°C

Fig. 2. Calibration lines derived for average value of all probes used during calibration in 0.4; 0.7; 1.1 and 1.4 M NaCl solution in temperature 20, 25 and 30°C

Podstawiając funkcję wyznaczoną dla współczynników a oraz b do równania linii kalibracyjnej danej sondy, otrzymuje się ogólny wzór, umożliwiający przeliczenie sygnału sondy psychrometrycznej na potencjał wody z uwzględnieniem temperatury. Zależność

potencjału wody od napięcia i temperatury $\Psi = f(U, T)$, wyprowadzona dla średnich wartości z przebadanych sond, jest przedstawiona za pomocą wzoru:

$$\Psi = (0,0109T - 0,5284)U + (-0,2646T + 5,672) \quad (3)$$



Rys. 3. Współczynnik nachylenia a i przecięcia osi rzędnych b dla linii kalibracyjnych w różnych temperaturach
Fig. 3. Factor value of slope a and y-intercept b of calibration line derived in various temperatures

Równanie (3) umożliwia uwzględnienie temperatury podczas przeliczania napięcia sondy na potencjał wody. Ze względu na odmienne charakterystyki termoparowych sond psychrometrycznych dla każdej sondy powinno być wyznaczone równanie podobne do równania uśrednionego (3).

Podsumowanie i wnioski

Na wielkość napięcia generowanego przez termoparową sondę psychrometryczną znacząco wpływa temperatura, w jakiej odbywa się pomiar. Jeśli pomiary odbywają się w stałej temperaturze w laboratorium, zbliżonej do temperatury, w której kalibrowano sondy, nie ma konieczności korekcji zarejestrowanego napięcia. Jednak pomiar *in-situ* w zmiennej temperaturze może prowadzić do powstania znacznych błędów, dochodzących do 2 MPa/5°C. Konieczne jest uwzględnienie temperatury przy korekcji napięcia sondy lub wybranie linii kalibracyjnej wyznaczonej dla zbliżonej temperatury.

Literatura

- [1] Wescor Inc. Water Potential Systems. Wescor. Logan, UT, 1998.
- [2] Wiebe HH. Water condensation on Peltier-cooled thermocouple psychrometers: A photographic study. *Agron J.* 1984;76:166-168.
- [3] Andraski BJ, Scanlon BR. W: *Methods of Soil Analysis*. Dane JH, Topp GC, editors. Part 4, Physical Methods. Soil Sci Society of America; 2002, 609-642.
- [4] Guz Ł, Suchorab Z, Sobczuk H. Psychrometric probes calibration. *Proc ECOpole.* 2009;3(1):133-138.
- [5] Kotov AA, Kotova LM. Thermocouple psychrometer for measurements of water potential in plant tissues by isopiestic method. *Russ J Plant Physiol.* 2010;57(5):732-738. DOI: 10.1134/S1021443710050171.
- [6] Suchorab Z, Jedut A, Sobczuk H. Water content measurement in building barriers and materials using surface TDR probe. *Proc ECOpole.* 2007;2(1):123-127.

- [7] Suchorab Z, Sobczuk H, Cerny R i in. Sensitivity range determination of surface TDR probes, Environ Protec Eng. 2009;35(3):179-189.
- [8] Jedut A, Suchorab Z, Sobczuk H. Surface probes for building materials moisture measurement by reflectometric method. Proc ECOpole. 2010;4(1):61-66.
- [9] Brown RW. Measurement of water potential with thermocouple psychrometers: Constructions and applications. USDA Forest Service Res Paper No. INT-80; 1970.
- [10] Skierucha W. Design and performance of psychrometric soil water potential meter. Sens Actuators A. 2005;118:86-91. DOI: 10.1016/j.sna.2004.08.004.
- [11] Comstock JP. Correction of thermocouple psychrometers readings for the interaction of temperature and actual water potential. Crop Sci. 2000;40:709-712.
- [12] Abuel-Naga HM, Bouazza A. Effects of temperature and thermal gradient on thermocouple psychrometer measurements. Geotechnique 2011;61(10):875-885. DOI: 10.1680/geot.9.P.102.
- [13] Wiebe HH, Brown RW, Barker J. Temperature gradient effects on in situ hygrometer measurements of water potential. Agron J. 1977;69:933-939.
- [14] Lang AR. Osmotic coefficients and water potentials of sodium chloride solutions from 0 to 40°C. Aust J Chem. 1967;20:2017-2023.
- [15] Martinez EM, Cancela JJ, Cuesta TS, Neira XX. Review. Use of psychrometers in field measurements of plant material: accuracy and handling difficulties. Span J Agric Res. 2011;9(1):313-328.

CORRECTION OF THE THERMOCOUPLE PSYCHROMETER PROBE MEASUREMENTS USING TEMPERATURE COEFFICIENT

Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: Thermocouple psychrometer probes are used to water potential measurement. They are often used in agricultural applications. Psychrometric probes can be also used in other domains, such as moisture estimation in the porous building materials. Their application in building physics is strongly limited by narrow sensitivity range of the sensors, which, varies between 94÷99% of relative humidity of air in the porous material. Also, readouts of the thermocouple probes are function of the temperature during measurement. Therefore, in order to analyze of the results of measurements performed in the different environmental conditions it is necessary to correct the results regarding to temperature. The aim of this article is to assessment of the temperature correction method for the thermocouple psychrometer probes Wescor PST-55. Calibration of the probe was carried out in a laboratory oven Memmert VO500 at a temperature range between 20 and 35°C. Temperature increase of 1°C appeared during 10 min period and afterwards the temperature was maintained for 2 hours. For calibration there were used NaCl solutions at molar concentrations 0.4 M, 0.7 M, 1.1 M and 1.4 M. The general $\Psi=f(U,T)$ equation was proposed, which allow to calculate water potential as a function depending on voltage and temperature.

Keywords: thermocouple psychrometer probe, readings correction

Krystyna HOFFMANN¹, Maciej ROLEWICZ¹, Jakub SKUT¹ i Józef HOFFMANN¹

BADANIE WPLYWU CZYNNIKA GRANULUJĄCEGO PRZY ZMIENNEJ WILGOTNOŚCI NA PROCES GRANULACJI NAWOZÓW FOSFOROWYCH TYPU PAPR

EXAMINATION OF INFLUENCE GRANULATING FACTOR AT VARIABLE HUMIDITY ON GRANULATION PROCESS OF PAPR - TYPE PHOSPHATE FERTILIZERS

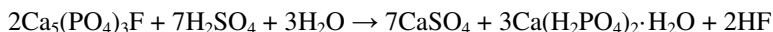
Abstrakt: Niestabilna sytuacja na rynku surowców nawozowych stwarza konieczność znalezienia substytutu dla nawozów superfosfatowych. Najważniejszą alternatywą wydają się być nawozy fosforowe typu PAPR (*partially acidulated phosphate rock*). Nawozy typu PAPR powstają w wyniku reakcji fosforytów z niestechiometryczną, względem reakcji produkcji superfosfatów, ilością kwasu. Tak powstały produkt zawiera formy fosforu zarówno łatwo przyswajalne (rozpuszczalne w wodzie i/lub w obojętnym cytrynianie amonu), jak i nieprzyswajalne (rozpuszczalne tylko w kwasach mineralnych) przez rośliny. Zaletą tego rodzaju nawozów jest fakt, że do ich produkcji można wykorzystać fosforyty o znacznie mniejszej zawartości P_2O_5 niż jest to wymagane dla procesu produkcji nawozów superfosfatowych. Proces granulacji jest niezbędnym elementem procesu otrzymywania nawozów typu PAPR, ponieważ znacznie zmniejsza emisję pyłów w czasie stosowania nawozów. Dodatkowo granulacja nawozów fosforowych znacznie ogranicza uwstecznianie się nawozów do form nieprzyswajalnych (tzw. procesy starzenia się nawozów) w glebie. Optymalizacja parametrów procesu granulacji jest bardzo ważna ze względów ekonomicznych oraz ekologicznych, ponieważ proces ten jest jednym z najbardziej energochłonnych w całym cyklu produkcji nawozów. Do badań wykorzystano preparaty nawozów fosforowych typu PAPR otrzymane w laboratorium. Otrzymane preparaty charakteryzowały się zmienną wilgotnością, co osiągnięto poprzez zmianę stężenia kwasu użytego do reakcji. Drugim zmiennym czynnikiem był rodzaj cieczy użytej do procesu granulacji nawozów typu PAPR. W celu klasyfikacji otrzymanych granulatów przeprowadzono analizę sitową oraz oznaczono wytrzymałość otrzymanych preparatów.

Słowa kluczowe: nawozy, granulacja, częściowo rozłożone fosforyty

Nawozy fosforowe są powszechnie stosowane w rolnictwie, a ich zużycie w sezonie 2009/2010 wyniosło ok. 35 mln Mg [1]. Surowcem wykorzystywanym do produkcji superfosfatu są fosforyty. Sytuacja na rynku surowców fosforowych jest w ostatnich latach niestabilna. Obecnie cena fosforytów jest dwukrotnie wyższa niż ok. 5 lat temu i wynosi ok. 180 dol. za Mg [2]. Dodatkowo sytuację komplikuje fakt, że do produkcji superfosfatu potrzebny jest fosforyt o zawartości P_2O_5 sięgającej 30% mas. [3, 4]. Złoża fosforytów o tak dużej zawartości P_2O_5 znajdują się tylko w kilku krajach na świecie, największe zasoby posiadają: Maroko, Chiny, USA, Rosja [1]. Polska ma tylko kilka niewielkich złóż o niskiej zawartości P_2O_5 , dlatego polski przemysł nawozów fosforowych korzysta z surowców importowanych [5]. Polska, która należy do 10 krajów UE o największym zużyciu nawozów mineralnych (100÷150 kg/ha), jest też ich znaczącym producentem (ok. 1,5% produkcji światowej) [1]. Jest to kolejny powód, dla którego problem substytutu dla superfosfatu nabiera w Polsce szczególnego znaczenia.

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

Jedną z alternatyw dla produkcji superfosfatów są nawozy na bazie częściowego rozkładu fosforytów, tzw. nawozy typu PAPR (*partially acidulated phosphate rock*). Podstawową zaletą nawozów typu PAPR jest aspekt ekonomiczny, ponieważ do ich produkcji możliwe jest zastosowanie fosforytów o zawartości P_2O_5 poniżej 20% mas. [4]. Nawozy typu PAPR powstają w wyniku następującej reakcji:



Według tej reakcji zachodzi również proces produkcji superfosfatu, jednak podczas produkcji nawozów typu PAPR zastosowana jest niższa, niż wynika to ze stechiometrii, ilość kwasu siarkowego(VI). Produkty otrzymane w wyniku technologii PAPR zawierają zarówno formy fosforu rozpuszczalne w wodzie i obojętne cytrynianie amonu (formy łatwo przyswajalne przez rośliny), jak również formy fosforu rozpuszczalne w kwasach mineralnych (formy trudno przyswajalne przez rośliny). Formy trudno przyswajalne stanowią zapas fosforu, który zostaje zmieniony w formy łatwo przyswajalne w wyniku procesów mikrobiologicznych zachodzących w glebie [6].

Granulacja jest operacją jednostkową mającą na celu zmianę postaci produktu oraz poprawę jego właściwości mechanicznych. Postać granulowana ułatwia przechowywanie, transport, aplikację nawozów oraz ogranicza straty podczas tych procesów [7, 8]. Granulowanie nawozów fosforowych znacznie zmniejsza pylenie podczas stosowania nawozów oraz ogranicza procesy uwsteczniania się form fosforu do form nieprzyswajanych dla roślin (tzw. starzenie się nawozów) [9]. Kolejną zaletą nawozów granulowanych jest ich jednorodny skład pozwalający na równomierne dostarczenie makro- i mikroelementów do gleby [8]. Największą wadą granulacji jest znaczne podniesienie kosztów produkcji nawozów, może ono sięgać nawet ok. 30% [7, 8]. Granulację można przeprowadzić na wiele sposobów, jednak w przemyśle nawozów fosforowych najczęściej wykorzystuje się granulatory łopatkowe, bębnowe oraz talerzowe [8]. Wymagany rozmiar granul dla nawozów fosforowych wynosi 1÷6 mm [7, 10].

Materiały i metody

Celem przeprowadzonych badań było sprawdzenie wpływu czynnika granulującego oraz wilgotności preparatu nawozowego na jakość otrzymanego granulatu. Parametrami produkcyjnymi, które ulegały modyfikacji, były:

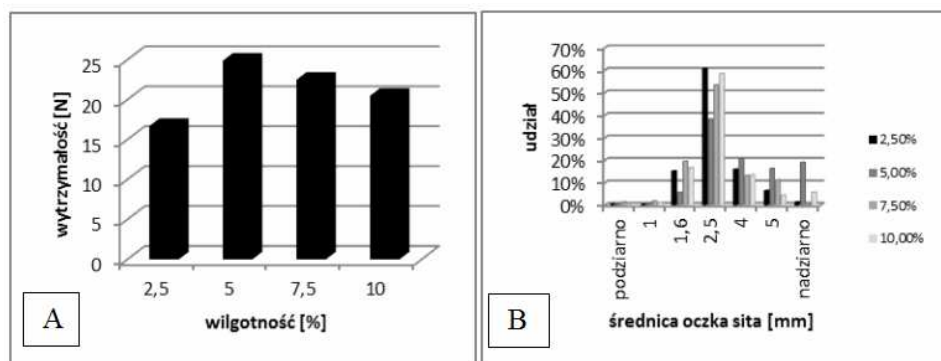
- rodzaj użytego czynnika granulującego (woda i 5% mas. roztwór kwasu siarkowego),
- wilgotność preparatu nawozowego (2,5, 5,0, 7,5 oraz 10% mas.),
- stopień normy stechiometrycznej PAPR ($\eta_{PAPR} = 0,3, 0,5, 0,7$).

Do badań zastosowano fosforyt ZIN. Badania polegały na przeprowadzeniu analizy sitowej otrzymanego granulatu oraz sprawdzenie wytrzymałości mechanicznej granul. Produkcję preparatów przeprowadzano w reaktorze periodycznym Atlas Syrris wyposażonym w reakcyjne naczynie teflonowe z płaszczem z aluminium, mającym możliwość automatycznego sterowania takimi parametrami procesu, jak temperatura, intensywność mieszania i czas reakcji, w którym mieszano 50 g fosforytu z odpowiednią, dla przyjętego stopnia normy stechiometrycznej PAPR oraz założoną wilgotnością próbki, ilością kwasu. Po zakończeniu reakcji w reaktorze 15 g produktu zostało poddane procesowi granulacji. Granulację przeprowadzono w granulatorze wykorzystującym elementy granulatorów bębnowego oraz talerzowego. Granulator zbudowany jest z rury

zawierającej przeszkody ułatwiającej aglomerację drobin nawozu, jednak w przeciwieństwie do typowych granulatorów bębnowych jest otwarty tylko z jednej strony, co powoduje dalszą aglomerację cząstek na dnie granulatora. Po zakończeniu granulacji granulat poddawany był suszeniu w temp. 105°C przez 6 h, a następnie analizie sitowej mającej na celu wydzielenie frakcji pożądanej (1÷6 mm). Wytrzymałość granulat na zgniatanie badano na urządzeniu do pomiaru wytrzymałości mechanicznej ERWEKA. Tak otrzymany granulat porównano z granulami otrzymanymi z superfosfatu pylistego pochodzącego od jednego z głównych producentów nawozów fosforowych oraz nawozów granulowanych dostępnych na polskim rynku.

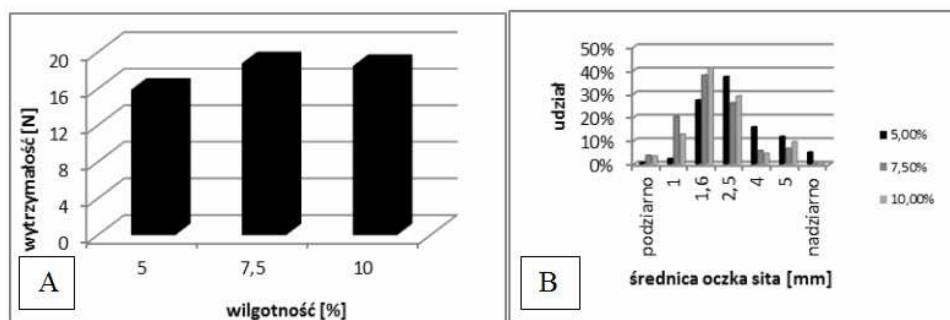
Wyniki

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki analizy sitowej oraz badania wytrzymałości mechanicznej granulat dla produktu o $\eta_{PAPR} = 0,5$ granulowanego wodą.



Rys. 1. Wyniki analiz dla granulatu otrzymanego z preparatu o $\eta_{PAPR} = 0,5$ granulowanego wodą: A) wyniki badania wytrzymałości mechanicznej; B) wyniki analizy sitowej

Fig. 1. The summarized results of the analyzes for the granules obtained from the $\eta_{PAPR} = 0.5$ fertilizer granulated with water: A) the results of strength test; B) the results of sieve analysis



Rys. 2. Wyniki analiz dla granulatu otrzymanego z preparatu o $\eta_{PAPR} = 0,3$ granulowanego 5% roztworem kwasu siarkowego: A) wyniki badania wytrzymałości mechanicznej; B) wyniki analizy sitowej.

Fig. 2. The summarized results of the analyzes for the granules obtained from the $\eta_{PAPR} = 0.3$ fertilizer granulated with 5% w/w sulfuric acid solution: A) the results of strength test; B) the results of sieve analysis

Najwyższa wytrzymałość została osiągnięta dla wilgotności równej 5,0%, natomiast rozkład wielkości granul jest dla wszystkich wilgotności bliski rozkładowi normalnemu.

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki analizy sitowej oraz badania wytrzymałości mechanicznej granul dla produktu o $\eta_{PAPR} = 0,3$ granulowanego 5% roztworem kwasu siarkowego. Najwyższa wytrzymałość została osiągnięta dla wilgotności równej 7,5%, natomiast rozkład rozmiarów granul jest zbliżony do rozkładu lewo skośnego. Dla większości stopni normy stechiometrycznej PAPR największą wytrzymałość zanotowano dla wilgotności 7,5% mas.

Preparaty handlowe charakteryzowały się większą wytrzymałością mechaniczną, należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że granulatory przemysłowe mają znacznie większą średnicę, dzięki czemu większe siły działają na drobiny podczas granulacji. Potwierdzeniem tego jest wynik granulacji superfosfatu pojedynczego badaną metodą, wytrzymałość mechaniczna tak otrzymanego superfosfatu jest zbliżona do wytrzymałości pozostałych otrzymanych granulatów.

Wnioski

Z przeprowadzonych badań wynika, że można przeprowadzić proces granulacji nawozów typu PAPR bez konieczności dojrzewania nawozów, co pozwala na znaczne skrócenie czasu produkcji oraz zmniejsza koszt wytworzenia nawozów. Badania wykazały również, że najlepsze rezultaty otrzymuje się dla wilgotności nawozu równej 7,5% mas., co oznacza, że dalsze badania w tej dziedzinie powinny dotyczyć próbek o wilgotności równej bądź zbliżonej do tej wartości. W otrzymanych wynikach nie zaobserwowano znaczących różnic dla właściwości granulatu w zależności od czynnika granulującego, dzięki czemu nie zachodzi potrzeba przygotowywania specjalnego czynnika granulującego, co mogłoby podnieść koszty produkcji.

Podziękowania

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2013 jako projekt badawczy nr NN209213138.

Literatura

- [1] Zalewski A, Zalewski A. Rynek nawozów mineralnych w Polsce. Warszawa: Kancelaria Senatu; 2010.
- [2] Phosphate rock price chart, Dostęp: 10.08.2012, Z: http://www.mongabay.com/images/commodities/charts/phosphate_rock.html.
- [3] Schroeder J. Technologia związków fosforowych. Wrocław: PWN; 1955.
- [4] Skut J., Hoffmann J., Hoffmann K. Przem. Chem. 2010;89:534-539.
- [5] Państwowy Instytut Geologiczny, Zakład Informacji o Złożach i Obszarach Górniczych, Fosforyty, Dostęp: 10.08.2012, <http://surowce-mineralne.pgi.gov.pl/fosforyty.htm>.
- [6] Vassileva M., Serrano M., Bravo V., Jurado E., Nikolaeva I., Martos V., et al. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2010;85:1287-1299. DOI: 10.1007/s00253-009-2366-0.
- [7] Najlepsze dostępne techniki (BAT) Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce. Przemysł Wielkotonazowych Chemikaliów Nieorganicznych, Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych, Dostęp: 10.08.2012, <http://www.pipc.org.pl/plik.php?id=60>.
- [8] Dittmar H. Fertilizers, chapter 5, Fertilizers granulation, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2002, Weinheim: Wiley-VCH; 2002.
- [9] Mercik S. Chemia rolna. Podstawy teoretyczne i praktyczne. Warszawa: Wyd SGGW; 2004.

- [10] Rozporządzenie (WE) No 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 X 2003 r. w sprawie nawozów. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej 21 XI 2003 r., L 304.

EXAMINATION OF INFLUENCE GRANULATING FACTOR AT VARIABLE HUMIDITY ON GRANULATION PROCESS OF PAPR - TYPE PHOSPHATE FERTILIZERS

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

Abstract: Unstable situation on fertilizer raw material market emerges the need to find substitute for superphosphate fertilizers. PAPR - type phosphate fertilizers (*partially acidulated phosphate rock*) constitute the most relevant alternative. PAPR - type fertilizers formed by reaction of phosphate rock with non stoichiometric, in comparison with reaction during superphosphate production, amount of acid. The resulting product contains an available (soluble in water and/or in neutral ammonium citrate) and unavailable (soluble in mineral acids) forms of phosphorus. Possibility of using lower grade phosphate rock than is required for production of superphosphate is a great advantage of this type of fertilizers. Granulation process is an essential stage of PAPR - type fertilizers production. Granulation significantly reduces the dust emissions during the fertilizers application furthermore limits the regression of fertilizers in soil to unavailable forms (so-called the aging processes of fertilizers). Optimization of process parameters is very important for economic and ecological reasons because this process is one of the most energy consuming in whole cycle of PAPR - type fertilizers production. PAPR - type fertilizer preparations obtained under laboratory conditions were subjected to examinations. Obtained products were characterized by a variable humidity, which was achieved by changing the concentration of acid used for investigations. The second variable factor was the type of liquid used for granulation. Both, the sieve analysis and determination of resistance were carried out for classification of obtained granules.

Keywords: fertilizers, granulation, partially acidulated phosphate rock

Katarzyna M. JAROMIN-GLEŃ¹, Marcin K. WIDOMSKI¹, Grzegorz ŁAGÓD¹
i Wojciech MAZUREK²

STĘŻENIA ZANIECZYSZCZEŃ W ŚCIEKACH DESZCZOWYCH DLA WYBRANEJ ZLEWNI MIASTA LUBLIN

CONCENTRATIONS OF POLLUTANTS IN STORM WASTEWATER FOR SELECTED CATCHMENT IN LUBLIN, POLAND

Abstrakt: Modelowanie numeryczne jakości ścieków opadowych staje się coraz bardziej popularnym i użytecznym narzędziem wykorzystywanym w celu oceny wpływu zanieczyszczeń transportowanych w kanalizacji deszczowej na wody odbiornika, którym z reguły są rzeki. Jednakże dokładność obliczeń numerycznych zależy bezpośrednio od zebranych i wprowadzonych do modelu danych wejściowych oraz prawidłowej jego kalibracji. Niezbędne dane wejściowe modelu obejmują charakterystyki oraz współczynniki równań empirycznych, dotyczące analizowanych zanieczyszczeń zmywanych ze zlewni. Praca przedstawia analizę stężeń wskaźników zanieczyszczeń w wodach deszczowych zrzucanych do rzeki Bystrzycy ze zlewni mającej swoje ujście przy ulicy Muzycznej w Lublinie w miesiącach letnich roku 2011. W zakres pracy wchodzi opis wybranych charakterystyk analizowanej zlewni oraz charakterystyka analizowanego opadu. Pomiary jakościowe ścieków deszczowych odprowadzanych do odbiornika obejmują ChZT, BZT₅, mętność, barwę, zawiesinę ogólną, zawiesinę łatwo opadającą, stężenie O₂, temperaturę oraz pH. Zmiany w jakości ścieków zostały omówione w zależności od właściwości deszczu. Prezentowane wyniki pomiarów są pierwszym krokiem na drodze budowy i kalibracji modelu komputerowego wymaganym dla miarodajnego prognozowania wpływu ścieków deszczowych analizowanej zlewni na jakość odbiornika - rzeki Bystrzycy.

Słowa kluczowe: jakość wód opadowych, wskaźniki zanieczyszczeń, kanalizacja deszczowa, modelowanie numeryczne

Projektowanie i eksploatacja miejskich systemów kanalizacji deszczowej jest złożonym i wymagającym zagadnieniem inżynierskim, zwykle przysparzającym liczne problemy ze względu na: występujące często powiększenie powierzchni zlewni, zmianę stopnia uszczelnienia odwadnianych powierzchni, wzrost natężenia spływu powierzchniowego. Idą za tym zmiany przepływu ścieków deszczowych oraz ładunków przenoszonych zanieczyszczeń, wynikające ze zmiany powierzchni i charakteru zlewni [1]. Koniecznością eksploatacyjną jest zapewnienie odpowiednich warunków przepływu ścieków deszczowych w przewodach kanalizacyjnych, mających na celu samoczynne płukanie przewodów oraz usuwanie nagromadzonych osadów przez przepływające ścieki [2, 3].

Ścieki deszczowe, jak wykazują badania literaturowe, w zależności od rodzaju i sposobu wykorzystania odwadnianej powierzchni zurbanizowanej przenoszą znaczne stężenia zanieczyszczeń, tj. zawiesinę ogólną, ChZT, BZT₅, związki azotu, metale ciężkie oraz związki ropopochodne [4-8]. W związku z tym, zgodnie z Ramową Dyrektywą Wodną [9], w wielu przypadkach w krajach europejskich dąży się do ograniczenia stosowania kanalizacji deszczowej na rzecz zatrzymywania i oczyszczania ścieków deszczowych w miejscu ich powstawania w celu zachowania dotychczasowej jakości wód odbiorników

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, email: k.m.jaromin@gmail.com

² Instytut Agrofizyki, Polska Akademia Nauk, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin

ścieków [10, 11]. Stąd analiza wpływu zwiększonego zrzutu ścieków deszczowych na jakość wód odbiornika, przeprowadzona zarówno dla istniejącej, jak i projektowanej kanalizacji deszczowej, wydaje się koniecznością [12].

Znacznym ułatwieniem w analizie wpływu ścieków deszczowych na wody odbiorników może okazać się zastosowanie modelowania numerycznego. Umożliwia ono wariantowe analizy funkcjonowania kanalizacji deszczowej dla zróżnicowanych opadów oraz różnorodnego sposobu odwadniania i podłączania nowych zlewni o różnym stopniu uszczelnienia powierzchni. Jednakże dokładność obliczeń numerycznych zależy bezpośrednio od zebranych i wprowadzonych do modelu danych wejściowych oraz prawidłowej jego kalibracji. Niezbędne dane wejściowe modelu obejmują charakterystyki oraz współczynniki równań empirycznych dotyczące analizowanych zanieczyszczeń zmywanych ze zlewni [13-18]. Pierwszym krokiem w przygotowywaniu modelu jakościowego pracy sieci kanalizacji deszczowej jest więc, poza określeniem właściwości opadów występujących na terenie modelowanej zlewni, wyznaczenie charakterystyk jakościowych wód deszczowych trafiających do odbiornika.

Praca przedstawia analizę stężeń wskaźników zanieczyszczeń w wodach deszczowych zrzucanych do rzeki Bystrzycy ze zlewni, mającej swoje ujście przy ulicy Muzycznej w Lublinie w wybranym miesiącu letnim roku 2011. W zakres pracy wchodzi opis wybranych charakterystyk analizowanej zlewni oraz charakterystyka analizowanych opadów. Pomiary jakościowe ścieków deszczowych odprowadzanych do odbiornika obejmowały ChZT, BZT₅, mętność, zawiesinę łatwoopadającą, stężenie O₂, zawartość azotu amonowego, azotynów, azotanów, temperaturę oraz pH.

Materiał i metody

Badana zlewnia znajduje się w centralnej części miasta Lublina na zachodnim brzegu rzeczki Bystrzycy. Na terenie zlewni znajdują się obszary o różnym przeznaczeniu urbanistycznym, tj. osiedla mieszkaniowe zabudowy wysokiej i średniej, dzielnice zabudowy niskiej, jednorodzinnej, tereny usługowe i rekreacyjne, parki, place, boiska sportowe oraz liczne ciągi komunikacyjne. Ścieki deszczowe z badanej zlewni odprowadzane są bezpośrednio poprzez system kanalizacji deszczowej do rzeki Bystrzycy (42,4 km biegu rzeki). Zrzut ścieków do odbiornika jest realizowany poprzez przewód kołowy o średnicy 1500 mm.

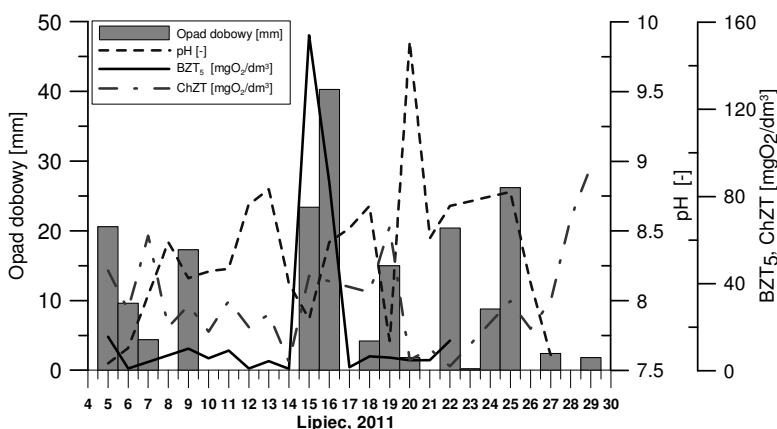
Niniejsze badania obejmowały określenie podstawowych charakterystyk jakościowych ścieków deszczowych zrzucanych do rzeki Bystrzycy w lipcu 2011 r.: zawiesinę łatwoopadającą, BZT₅, ChZT, stężenie O₂, pH, mętność, zawartość azotu amonowego, azotynów, azotanów. Pomiary mętności, zawiesiny łatwoopadającej oraz zawartości form azotu w ściekach deszczowych przeprowadzono za pomocą spektrofotometru HACH DR2800 firmy HACH-Lange. Kolejno stężenia O₂, temperatura i pH pomierzono HQ40D, multi-Versatile, HACH-Lange. Natomiast ChZT i BZT₅ badano zgodnie z wytycznymi zawartymi w polskich normach PN-EN ISO 8467:2001 i PN-EN 1899-1:2002. Pomiary hydrometryczne wysokości deszczu prowadzono za pomocą deszczomierza ARG100 o powierzchni zbierającej 507 cm². Sumy godzinowe rejestrowane były przez datalogger DL2e firmy Delta-T Devices. Wartość maksymalna wysokości opadu osiągnęła 40,3 mm,

natomiast wysokość minimalna 0,2 mm, ponadto suma opadów w lipcu 2011 r. wyniosła 196,4 mm w czasie 15 dni, w których występował opad.

Analizę statystyczną uzyskanych wyników, obejmującą ocenę korelacji przebiegu zmienności wartości badanych charakterystyk w funkcji czasu wykonano za pomocą programu Statistica PL.

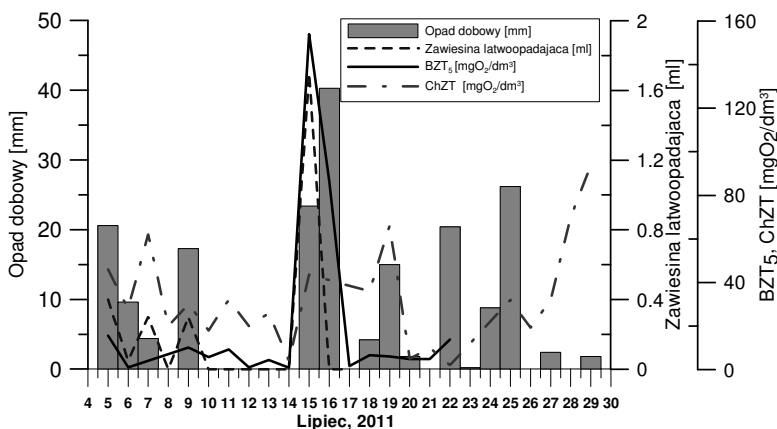
Wyniki i dyskusja

Wyniki przeprowadzonych analiz obejmujące zmienność stężeń badanych zanieczyszczeń ścieków deszczowych w funkcji czasu (lipiec 2011 r.), zestawione z wysokością dobowych opadów atmosferycznych zostały przedstawione na rysunkach 1-3.



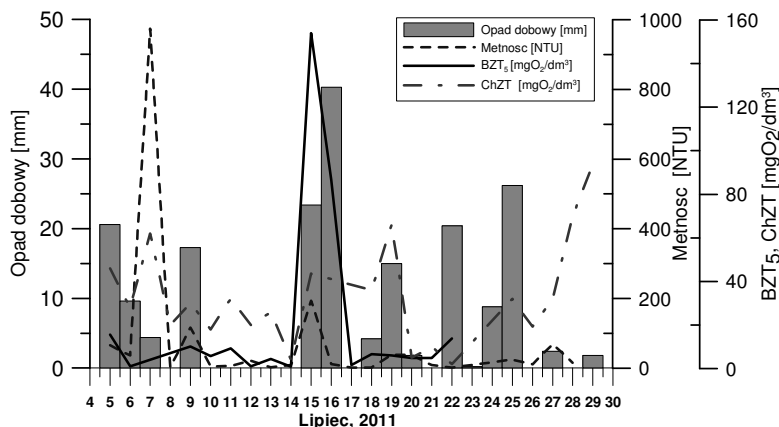
Rys. 1. Zmiana wartości stężeń pH, BZT₅ oraz ChZT w zależności od dobowego opadu

Fig. 1. Change of pH, BOD₅ and COD concentration, depending on daily precipitation



Rys. 2. Zmiana wartości stężeń zawiesiny łatwoopadającej (RSS), BZT₅ oraz ChZT w zależności od dobowego opadu

Fig. 2. Change of RSS, BOD₅ and COD concentration, depending on daily precipitation



Rys. 3. Zmiana wartości stężeń mętności, BZT₅ oraz ChZT w zależności od dobowego opadu
 Fig. 3. Change of turbidity, BOD₅ and COD concentration, depending on daily precipitation

Analiza przedstawionego na powyższych rysunkach zestawienia wykresów przebiegu zmienności wartości zanieczyszczeń ścieków deszczowych w funkcji czasu z dziennymi sumami wysokości opadu atmosferycznego na badanej zlewni pokazuje wyraźną zależność pomiędzy ilością wody opadowej trafiającej na powierzchnię zlewni a stężeniem zanieczyszczeń.

Tabela 1 zawiera zestawienie współczynników korelacji dla analizowanych wskaźników zanieczyszczeń ścieków. Najwyższe powiązanie pomiędzy testowanymi grupami, sięgające $R = 0,82 \div 0,94$ (korelacja może zostać uznana za silną), zaobserwowano dla zawiesiny łatwoopadającej i mętności, zawiesiny łatwoopadającej i ChZT oraz -NO₂ i -NO₃. Dodatkowo, zaobserwowano szereg korelacji wyraźnych, w tym także o przebiegu odwrotnym, tzn. wzrost wartości jednej zmiennej koreluje ze zmniejszaniem się wartości drugiej. Ma to miejsce na przykład w przypadku stężenia tlenu oraz poziomu wskaźników zanieczyszczeń.

Tabela 1

Współczynniki korelacji

Table 1

Correlation coefficients

Zmienna	Mętność [NTU]	Zawiesina łatwoopad. [mg]	BZT ₅	ChZT	O ₂ [cm ³]	pH [-]	NO ₂	NO ₃
			[mg O ₂ /dm ³]					
Mętność	-	0,94	0,72	0,74	-0,63	n	n	n
Zawiesina łatwoopad.	0,94	-	0,74	0,82	-0,64	-0,5	0,49	0,53
BZT ₅	0,72	0,74	-	0,26	-0,77	-0,29	0,66	0,60
ChZT	0,74	0,82	0,26	-	-0,31	-0,49	0,21	0,33
O ₂	-0,63	-0,64	-0,77	-0,31	-	n	n	n
pH	n	-0,5	-0,29	-0,49	n	-	-0,64	-0,75
-NO ₂	n	0,49	0,66	0,21	n	-0,64	-	0,93
-NO ₃	n	0,53	0,60	0,33	n	-0,75	0,93	-

W tabeli 1 korelacje tej samej zmiennej oznaczono jako „-”, korelacje nieokreślone jako „n”, wyróżniono natomiast istotne statystycznie współczynniki korelacji wyznaczone dla poziomu prawdopodobieństwa (ufności) $p < 0,05$.

Podsumowanie

Przeprowadzone obserwacje zmienności wybranych charakterystyk jakościowych wód deszczowych zrzucanych do rzeki Bystrzycy z badanej zlewni miejskiej miasta Lublina wykazały łatwą do zaobserwowania zależność pomiędzy wysokością opadu atmosferycznego a wartościami stężeń analizowanych wskaźników zanieczyszczeń. Najwyższe przyrosty wskaźników zanieczyszczeń wywołane wystąpieniem opadów zaobserwowano dla mętności, zawiesiny łatwoopadającej, BZT₅ i ChZT.

Wykonana analiza statystyczna, mająca na celu porównanie przebiegu zmienności w czasie funkcji opisujących wartości omawianych wskaźników zanieczyszczeń wykazała występowanie, wśród korelacji istotnych statystycznie, szeregu silnych powiązań pomiędzy dwiema zmiennymi (np.: zawiesina łatwoopadająca - mętność, zawiesina łatwoopadająca - ChZT oraz NO₂ - NO₃) oraz szeregu związków wyraźnych, np. mętność - BZT₅, mętność - ChZT, w tym także korelacji ujemnych, np.: BZT₅ - stężenie O₂, pH - NO₃.

Przeprowadzone badania mogą stanowić pierwszy krok w budowie numerycznego modelu jakościowego funkcjonowania kanalizacji deszczowej w wybranej zlewni miejskiej m. Lublin, wymaganego dla miarodajnego prognozowania wpływu ścieków deszczowych analizowanej zlewni na jakość odbiornika - rzeki Bystrzycy. Dalsze badania, umożliwiające określenie danych wejściowych oraz pozwalające na kalibrację modelu, będą obejmować analizę przebiegu zmienności testowanych wskaźników jakościowych w czasie występowania poszczególnych opadów atmosferycznych.

Podziękowania

Autorzy składają podziękowania członkom Studenckiego Koła Naukowego Inżynierii Ochrony Środowiska: M. Milner, B. Nizioł, J. Rózik, P. Szostak, A. Zaręba, R. Głowienka, D. Krawiec, A. Stańczak, K. Wierzchoń i B. Güler za pomoc w pobieraniu próbek oraz realizacji procedur pomiarowych.

Literatura

- [1] Karnib A, Al-Hajjar J, Boissier D. An expert system to evaluate the sensitivity of urban areas to the functioning failure of storm drainage networks. *Urban Water*. 2002;4:43-51.
- [2] Jaromin K, Borkowski T, Łagód G, Widomski M. Analiza wpływu rodzaju materiału oraz czasu i sposobu eksploatacji kolektorów kanalizacji grawitacyjnej na prędkość przepływu ścieków. *Proc ECOpole*. 2009;3(1):139-145.
- [3] Jilali A, Jaromin K, Widomski M, Łagód G. Charakterystyka osadów w wybranym systemie kanalizacji grawitacyjnej. *Proc ECOpole*. 2009;3(1):147-152.
- [4] Gasperi J, Gromaire MC, Kafi M, Moilleron R, Chebbo G. Contributions of wastewater, runoff and sewer deposit erosion to wet weather pollutant loads in combined sewer system. *Water Res*. 2010;44:5875-5886. DOI: 10.1016/j.watres.2010.07.008.
- [5] Joshi UM, Balasubramanian R. Characteristics and environmental mobility of trace elements in urban runoff. *Chemosphere*. 2010;80:310-318. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.03.059.
- [6] Taebi A, Droste RL. Pollution loads in urban runoff and sanitary wastewater. *Sci Total Environ*. 2004;327:175-184. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2003.11.015.

- [7] Gnecco I, Berretta C, Lanza LG, La Barbera P. Storm water pollution in the urban environment of Genoa, Italy. *Atmos Res.* 2005;77:60-73. DOI: 10.1016/j.atmosres.2004.10.017.
- [8] Soonthornnonda P, Christensen ER. Source apportionment of pollutants and flows of combined sewer wastewater. *Water Res.* 2008;42:1989 - 1998. DOI: 10.1016/j.watres.2007.11.034.
- [9] Ramowa Dyrektywa Wodna EU 2000/60/EC.
- [10] Lindholm OG, Nordeide T. Relevance of some criteria for sustainability in a project for disconnecting of storm runoff. *Environ. Impact Assess Rev.* 2000;20:413-423.
- [11] Villarreal EL, Semadeni-Davies A, Bengtsson L. Inner city stormwater control using a combination of best management practices. *Ecol Eng.* 2004;22:279-298. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2004.06.007.
- [12] Goonetilleke A, Thomas E, Ginn S, Gilbert D. Understanding the role of land use in urban stormwater quality management. *J Environ Manage.* 2005;74:31-42. DOI: 10.1016/j.jenvman.2004.08.006.
- [13] Brezonik PL, Stadelmann TH. Analysis and predictive models of stormwater runoff volumes, loads and pollutant concentrations from watersheds in the Twin Cities metropolitan area, Minnesota, USA. *Water Res.* 2002;36:1743-1757. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00375-X.
- [14] Temprano J, Arango O, Cagiao J, Suárez J, Tejero I. Stormwater quality calibration by SWMM: A case study in Northern Spain. *Water S.A.* 2006;32(1):55-63.
- [15] Cambez MJ, Pinho J, David LM. Using SWMM 5 in the continuous modelling of stormwater hydraulics and quality. *Methods.* 2008:1-10. (11th International Conference on Urban Drainage, Edinburgh, Scotland, UK; 2008).
- [16] Wang L, Wei J, Huang Y, Wang G, Maqsood I. Urban nonpoint source pollution buildup and washoff models for simulating storm runoff quality in the Los Angeles County. *Environ Pollut.* 2011;159(7):1932-1940. DOI: 10.1016/j.envpol.2011.03.019.
- [17] Gajuk D, Widomski MK, Musz A, Łągód G. Modelowanie numeryczne w ilościowej i jakościowej ocenie możliwości rozbudowy sieci kanalizacji deszczowej. *Proc ECOpole.* 2011;5(1):209-215.
- [18] Widomski MK, Musz A, Gajuk D, Łągód G. Numerical modeling in quantitative and qualitative analysis of storm sewage system extension. *Ecol Chem Eng A.* 2012;19(4-5):471-481. DOI: 10.2428/ecea.2012.19(04)049.

CONCENTRATIONS OF POLLUTANTS IN STORM WASTEWATER FOR SELECTED CATCHMENT IN LUBLIN, POLAND

¹Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

²Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, Lublin

Abstract: Numerical modelling of storm wastewater quality becomes a very popular and useful tool in assessment of surface water runoff from urban areas impact on water bodies of sewage receivers, usually the rivers. However, reliability of qualitative numerical calculations results depends directly on the gathered input data to modeling and successful calibration of the developed model. Necessary input data cover description of the modeled rainfall event and coefficients for empirical equations describing pollutants buildup and washoff, while measurements of selected pollutants are required to model calibration. This paper presents analysis of pollutants concentration in storm wastewater discharged to the Bystrzyca River from the drainage system of Muzyczna St. basin, Lublin, Poland during the selected recent rainfall event in summer of 2011. The description of selected basin and characteristics of studied rainfall event were presented. Qualitative measurements of storm wastewater discharged from drainage system conducted in our research covered COD, BOD, turbidity, color, TSS, RSS, O₂ concentration, temperature and pH. Changes of sewage quality in respect to various phases of rainfall event development were discussed. The presented results of measurements are the first step in model development and its calibration, required to successfully predict influence of discharged storm wastewater on quality of sewage receiver water body.

Keywords: quality of storm wastewater, pollution indicators, storm water drainage, numerical modeling

Hanna JAWORSKA¹

MANGAN CAŁKOWITY ORAZ JEGO FORMY MOBILNE W WYBRANYCH GLEBACH PŁOWYCH Z OKOLIC HUTY MIEDZI GŁOGÓW

TOTAL AND MOBILE FORMS OF MANGANESE IN THE SELECTED LUVISOLS FROM THE SURROUNDINGS OF GŁOGÓW COPPER WORKS

Abstrakt: Występowanie manganu w glebach zależy między innymi od jego zawartości w skale macierzystej, jak również od procesu glebotwórczego, decydującego o jego profilowym rozmieszczeniu. O właściwościach i przeobrażeniach związków manganu decydują poza warunkami redox także odczyn oraz zawartość substancji organicznej i węgla wapnia. Celem przedstawionych badań było określenie całkowitych zawartości manganu oraz jego form mobilnych w profilach gleb płowych z sąsiedztwa Huty Miedzi Głogów. Materiał badawczy stanowiły profile uprawnych gleb płowych, położonych w różnej odległości od Huty Miedzi Głogów. Całkowitą zawartość manganu oznaczono metodą AAS po mineralizacji w mieszaninie kwasów HF i HClO₄, a zawartość form mobilnych manganu wg zmodyfikowanej metody analizy sekwencyjnej Millera i in. (1986). Badane gleby zaliczono do podtypu gleb płowych typowych o odczynie od lekko kwaśnego do zasadowego i zawartości C-organicznego w poziomach Ap w zakresie 6,7÷31,2 g · kg⁻¹. Całkowita zawartość manganu wynosiła 102,40÷332,80 mg · kg⁻¹. Najzasobniejsze w Mn były poziomy próchniczne, natomiast najniższe jego zawartości stwierdzono w poziomach skały macierzystej we wszystkich badanych profilach. W analizie sekwencyjnej najbardziej znaczący udział w zawartości całkowitej manganu miała frakcja IV (związana z materią organiczną) około 41% oraz VI - związana z krystalicznymi tlenkami żelaza (24%) i III - związana z wolnymi tlenkami manganu (15%). Udział frakcji 1, 2 i 5 był poniżej 5% zawartości całkowitej badanego metalu. Znaczna zawartość frakcji Mn związanych z materią organiczną oraz tlenkami żelaza i manganu wskazuje na jego czasową immobilizację, co związane jest ze zmianami potencjału oksydacyjno-redukcyjnego. Zawartości całkowite nie przekraczają poziomu tła geochemicznego, co pozwala uznać gleby tego regionu za niezanieczyszczone manganem.

Słowa kluczowe: gleba, całkowity mangan, analiza sekwencyjna

Metale ciężkie występujące w glebie pochodzą ze źródeł naturalnych i antropogennych. Obecne w skale macierzystej metale ciężkie są na ogół mało ruchliwe i uwalniane są dopiero w wyniku procesów wietrzenia [1]. Do czynników antropogennych, powodujących wzrost zawartości metali ciężkich w środowisku rolniczym, należą emisje pyłowe hut metali nieżelaznych, co jest szczególnie niebezpieczne dla gleb, ze względu na ich adsorpcję w koloidach mineralnych i organicznych. W Polsce głównym producentem miedzi jest Kombinat Górniczo-Hutniczy Miedzi Polska Miedź S.A. W jego skład wchodzi Huta Miedzi Głogów I i II oraz Huta Miedzi Legnica. Zlokalizowane są one w niewielkiej odległości od terenów użytkowanych rolniczo, co zwiększa prawdopodobieństwo skażenia ich emisjami huty. Metalem zaklasyfikowanym do grupy o wysokim stopniu potencjalnego zagrożenia jest między innymi mangan [2]. O właściwościach i przeobrażeniach związków manganu w glebie decydują, poza warunkami redox, także odczyn oraz zawartość substancji organicznej i węgla wapnia. Jest on słabo wiązany przez materię organiczną, co decyduje o jego względnej mobilności w glebie.

¹ Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, ul. Bernardyńska 6, 85-029 Bydgoszcz, tel. 52 374 95 12, email: hanna.jaworska@utp.edu.pl

Celem przedstawionych badań było określenie całkowitych zawartości manganu oraz jego form mobilnych w profilach gleb płowych z sąsiedztwa Huty Miedzi Głogów.

Materiał i metody

Do badań pokrywy glebowej wybrano obszar położony w sąsiedztwie Huty Miedzi Głogów. Wykonano cztery odkrywki glebowe zlokalizowane w różnej odległości od emitora: P1 - 6,8 km (w kierunku południowym), P2 - 6,6 km (w kierunku południowo-wschodnim), P3 - 5,7 km (w kierunku wschodnim) i P4 - 6,5 km (w kierunku południowym). Podczas badań terenowych, na podstawie cech morfologicznych, w wybranych profilach glebowych wyodrębniono poziomy genetyczne, z których pobrano próbki glebowe i wykonano następujące analizy laboratoryjne: uziarnienie metodą Cassagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego, pH metodą potencjometryczną w H_2O i w roztworze KCl o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, C-organiczny metodą Tiurina, zawartość $CaCO_3$ metodą objętościową Scheiblera [3]. Całkowite zawartości manganu oznaczono po mineralizacji gleby w mieszaninie kwasów HF i $HClO_4$ [4]. Ekstrakcję mobilnych form manganu przeprowadzono zgodnie ze zmodyfikowaną [5] analizą sekwencyjną wg Millera i in. [6]. Zanalizowano również materiał certyfikowany Till-3 i SV-M. Pomiary zawartości form całkowitych i mobilnych Cu i Zn przeprowadzono metodą spektrometrii atomowej (AAS) za pomocą spektrometru PU 9100X. Analizę zrealizowano w trzech powtórzeniach.

Wyniki i ich omówienie

Analizowane profile gleb uprawnych zaliczono do kompleksu pszennego dobrego oraz w kategoriach agrotechnicznych [7] należą one do gleb średnich (P1 i P2) oraz ciężkich (P3 i P4). Sklasyfikowano je jako gleby płowe typowe wytworzone z pyłów [8] o typowej dla tych gleb sekwencji poziomów genetycznych (Ap, Eet, Bt, C). Cechą charakterystyczną dla uziarnienia badanych gleb była niska zawartość frakcji szkieletowych ($5 \div 15\%$), co pozwala zaklasyfikować je do utworów słabo szkieletowych [7]. W skałach macierzystych analizowanych gleb występuje uziarnienie pyłów gliniastych (tab. 1), a w poziomach wzbogacenia - pyłów ilastych.

We wszystkich badanych profilach stwierdzono wyraźne wzbogacenie poziomów iluwialnych we frakcję iłu, w której przeważała podfrakcja iłu drobnego ($\varnothing < 0,0002 \text{ mm}$). Poziomy próchniczne i eluwalne badanych profili (oprócz profilu P2) mają uziarnienie odpowiadające pyłom gliniastym lub pyłom ilastym (tab. 1). Uzyskane wyniki uziarnienia z analizy areometrycznej wykazały, że dominującą grupą granulometryczną w analizowanych profilach jest pył ilasty [7]. Zawartość frakcji iłu, obok zawartości C-organicznego i odczynu, jest jednym z czynników znacząco wpływających na dostępność metali ciężkich [9]. Badane gleby odznaczały się typową dla gleb tego regionu zawartością węgla organicznego, która w poziomach próchnicznych była w zakresie $7,0 \div 18,1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (tab. 1). Odczyn badanych gleb był obojętny i bliski alkalicznego ($pH_{H_2O} 7,33 \div 8,55$ oraz $pH_{KCl} 5,81 \div 7,75$). Wyraźnie niższe wartości pH stwierdzono w poziomach iluwialnych (tab. 1). Na alkaliczny odczyn badanych gleb mogło mieć wpływ intensywne wapnowanie gleb uprawnych wokół huty, co miało ograniczyć pobranie metali ciężkich z kompleksu sorpcyjnego gleb [9]. Zwraca uwagę obecność w większości próbek węglanu wapnia ($0,43 \div 11,6\%$), co jednak nie zawsze determinuje wysoką wartość pH (tab. 1).

Właściwości fizykochemiczne badanych gleb

Tabela 1

Table 1

Physico-chemical properties of the soils

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

Całkowite zawartości manganu w badanych profilach przyjmowały wartości w zakresie 59,2÷332,8 mg · kg⁻¹ (tab. 2). Występowanie manganu w glebach zależy od czynników antropogennych, a także od jego zawartości w skale macierzystej, jak również od procesu glebotwórczego decydującego o jego profilowym rozmieszczeniu [10, 11]. Zawartość Mn zazwyczaj jest wyższa w glebach zasobnych we frakcję ilastą [12]. Zasobność gleby we frakcję iltu koloidalnego oraz zawartość próchnicy wpływają na dostępność metali ciężkich dla roślin [9]. We wszystkich badanych glebach wyraźnie wyższe całkowite zawartości Mn były w poziomach próchnicznych, najniższe stwierdzono w poziomach skały macierzystej (tab. 2). Wysokiej zawartości C-organicznego towarzyszyła najwyższa całkowita zawartość Mn (profil P1). Zanieczyszczenie gleb manganem wiąże się z jego formą, a nie z ilością. Znajomość całkowitych zawartości metali ciężkich w glebach nie daje obrazu rzeczywistej ich dostępności dla roślin oraz możliwości wejścia do obiegu biologicznego [13], co jednak pozwala oszacować analiza sekwencyjna [14]. W zastosowanej analizie sekwencyjnej [5, 6] wyodrębniono siedem frakcji manganu (tab. 2). Zawartość form rozpuszczalnych w wodzie manganu (frakcja I) była poniżej progu wykrywalności, co może być związane z wysokim pH badanych gleb. Frakcja wymienna (FII) stanowiła zaledwie 0,1÷4% zawartości całkowitej Mn, a jej zawartość w profilach była w zakresie 0,8÷14,0 mg · kg⁻¹. Niska zawartość form najbardziej mobilnych (FI i FII) wskazuje na niską bioprzyswajalność i toksyczność Mn w badanych glebach. Frakcja okludowana (współstrącona) na tlenkach Mn (FIII)

w największej zawartości występowała w poziomach próchnicznych (tab. 3). Podobnie, poziomy próchniczne odznaczały się również największą zawartością frakcji VI i VII, tj. form związanych z krystalicznymi tlenkami żelaza oraz form rezydualnych. Dominującą w badanych profilach była frakcja związana z substancją organiczną (FIV), a jej zawartości były w zakresie $30,0 \div 130,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Mangan związany z substancją organiczną może być czasowo unieruchamiany. W glebach zanieczyszczonych stwierdza się znaczący udział frakcji związanych z substancją organiczną [15]. Znaczna zawartość form Mn najmniej ruchliwych (FVI i FVII) wskazuje na wyraźną tendencję do okłudowania Mn z tlenkami żelaza minerałów glebowych [16]. Określenie mobilności manganu pozwoliło na ocenę możliwości jego przejścia do obiegu biogeochemicznego [17].

Tabela 2

Całkowita zawartość ołowiu oraz frakcji mobilnych

Table 2

The total content of lead and metal fractions in soils

Profil Poziom genetyczny	Całkowita zawartość Pb [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]	FI	FII	FIII	FIV	FV	FVI	FVII*
		[$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]						
P1								
Ap	44,64	p.d	14,0	26,8	130,0	17,6	100,4	44,0
Eet	31,36	p.d	4,0	9,2	57,6	18,4	98,0	26,8
Bt	30,16	p.d	2,4	5,2	30,0	14,0	73,2	27,2
C	27,16	p.d	1,6	3,6	52,0	9,2	34,0	15,6
C1	27,36	p.d	1,6	1,6	36,0	0,8	7,2	12,0
P2								
Ap	31,44	p.d	2,4	26,8	90,0	8,4	60,0	30,0
Eet	23,84	p.d	2,0	14,4	104,4	10,8	50,0	22,0
Bt	24,48	p.d	2,4	9,2	34,0	7,6	25,2	24,0
C	21,96	p.d	0,8	76,6	69,2	2,8	20,0	15,6
P3								
Ap	34,68	p.d	3,2	60,8	144,0	9,6	45,2	32,0
Eet	17,56	p.d	0,8	23,2	109,2	8,4	16,8	17,2
Bt	22,44	p.d	1,6	68,8	74,0	2,0	25,2	27,6
C	17,40	0,24	1,2	76,0	49,2	0,8	16,8	20,4
P4								
Ap	45,36	p.d	4,4	35,2	84,0	9,2	51,2	24,0
Eet	34,80	p.d	4,0	26,0	76,0	8,4	46,0	20,0
Bt	32,44	p.d	2,8	9,6	82,0	16,0	56,8	18,8
C	28,72	p.d	1,2	6,0	48,0	12,4	42,0	20,8

FI - formy wymienne i rozpuszczalne w wodzie, FII - formy rozpuszczalne w kwasach, FIII - formy zaokłudowane na tlenkach manganu, FIV - formy związane z materią organiczną, FV - formy związane z amorficznymi tlenkami żelaza, FVI - formy związane z krystalicznymi tlenkami żelaza, FVII - formy rezydualne, p.d. - poniżej granicy detekcji

Wnioski

1. W badanych profilach glebowych z sąsiedztwa Huty Miedzi Głogów całkowite zawartości manganu były w zakresie $59,2 \div 332,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Wyraźne wzbogacenie w ten pierwiastek stwierdzono w poziomach próchnicznych, są to jednak zawartości nieprzekraczające poziomu tła geochemicznego.

2. W analizie sekwencyjnej najbardziej znaczący udział w całkowitej zawartości manganu miała frakcja IV, która stanowiła 20÷62% zawartości całkowitej oraz frakcja VI - 10÷48% zawartości całkowitej.
3. Niski udział w badanych glebach najbardziej mobilnych frakcji (FI i FII) świadczyć może o małej ruchliwości Mn i wskazuje na jego niską bioprzyswajalność i toksyczność.

Literatura

- [1] Karczevska A. Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi - formy i rozpuszczalność. ZN AR Wrocław. 2002;CLXXXIV:432.
- [2] Gworek B, Barański A, Czarnowski K, Sienkiewicz J, Porębska G. Procedury oceny ryzyka w zarządzaniu gruntami zanieczyszczonymi metalami ciężkimi. Warszawa: IOŚ; 2000:87-88.
- [3] Dobrzyński B, Uziak S. Rozpoznawanie i analiza gleb. Warszawa: PWN; 1972.
- [4] Crock IG, Severson RC. Four Reference Soil and Rock Samples for Measuring Element Availability from the Western Energy Regions. Geolog Survey Circular. 1980;841:1-16.
- [5] Dąbkowska-Naskręt H. Oznaczanie zawartości ołowiu w glebach metodą ekstrakcji sekwencyjnej wg Millera. Ołów w środowisku - problemy ekologiczne i metodyczne. Zesz Nauk - PAN - Człowiek i Środowisko. 1998;21:85-91.
- [6] Miller WP, Martens DC, Zelazny LW. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. Soil Sci Soc J Amer. 1986;50:598-601.
- [7] PTG: Klasyfikacja uziarnienia i utworów mineralnych. PTG (2008): Roczn Glebozn. 2009;60(2):5-16.
- [8] Systematyka Gleb Polski: Roczn. Glebozn. 1989;40(3/4):33-34.
- [9] Rosada J. Ekologiczne aspekty wykorzystania obszarów objętych oddziaływaniem emisji Hut Miedzi do upraw rolniczych. Progr In Plant Protect. 2007;47(1):119-127.
- [10] Kabata-Pendias A, Pendias H. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1999.
- [11] Perlak Z. Różnicowanie się zawartości metali ciężkich w profilach gleb łąkowych Doliny Odry w rejonie Bytomia Odrzańskiego. Zesz Probl Post Nauk Roln. 2000;471:1099-1107.
- [12] Mokma DL, Knezek BD, Robertson LS. Extractable micronutrients level in the profiles of soil used for corn production. Michigan State Univ. Agric Exp Stn Res Rep. 1979;384.
- [13] Szumska(Wilk) M, Gworek B. Metody oznaczania frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych. Ochr Środow Zasob Natur. 2009;41:42-63.
- [14] Dziadek K, Waclawek W. Metale w środowisku. Cz. I. Metale ciężkie (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) w środowisku glebowym. Chem Dydakt Ekol Metrol. 2005;10(1-2):33-44.
- [15] Świetlik R, Trojanowska M. Metody frakcjonowania chemicznego stosowane w badaniach środowiskowych. Monitor Środow Przyr Kielce. 2008;9:29-36.
- [16] Rosada J. Stan środowiska rolniczego w rejonie oddziaływania emisji Huty Miedzi „Głogów”. Poznań: Wyd Inst Ochrony Roślin PIB; 2008;19:2-37.
- [17] Gworek B. Pierwiastki śladowe (Mn, Zn, Cr, Cu, Ni, Co, Pb, Cd) w glebach uprawnych wytworzonych z glin zwalowych i utworów pyłowych północno-wschodniego regionu Polski. Roczn Glebozn. 1985;XXXVI(2): 43-59.

TOTAL AND MOBILE FORMS OF MANGANESE IN THE SELECTED LUVISOLS FROM THE SURROUNDINGS OF GŁOGÓW COPPER WORKS

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

Abstract: The occurrence of manganese in soils depends on, *inter alia*, its content in the bedrock as well as soil formation process which decides of its profile location. Moreover clay soils are richer in this metal than sandy soils. Redox conditions as well as pH and the content of organic substance and calcium carbonate decides about the properties and transformations of manganese compounds. The aim of this research was to determine the total content of manganese and its mobile forms in Luvisols profiles from the surroundings of Glogow Copper Works. The research material were arable soils profiles located in different proximity from Glogow Copper Works. The total content of manganese was marked using AAS method after the mineralization in the mixture of HF and HClO₄ acids, and the content of mobile forms of manganese according to sequential analysis with the modification of Based on the assessment of morphology and physico-chemical properties of the investigated soils, they were classified to subtype typical Luvisols with pH in range of slightly acidic to alkaline and the content of C-organic in Ap horizons in range of 6.7÷31.2 g · kg⁻¹. The total content of manganese was in range of 102.40÷332.80 mg · kg⁻¹. The richest in Mn were the humus horizons, and the least rich was observed in bedrock horizons in all of the investigated profiles. In sequential analysis the most significant share in the total content of manganese had fraction IV (related to organic matter) approx. 41% and VI - related to crystal iron oxides (24%) and III - related to free manganese oxides (15%). The share of fractions I, II and V was below 5% of total content of the investigated metal. Considerable content of Mn fraction related organic matter and iron and manganese oxides indicates on its temporary immobilization, which is related to changes of oxidation-reduction potential. The total contents are not above the level of geochemical background, which allows to consider soils of this region as unpolluted.

Keywords: soil, total manganese, sequential analysis

Dominik JERZ¹, Małgorzata RAJFUR¹ i Andrzej KŁOS¹

BIOMONITORING BORÓW DOLNOŚLĄSKICH

BIOMONITORING OF THE BORY DOLNOSLASKIE FOREST

Abstrakt: Zbadano stężenia metali ciężkich: Zn, Ni i Cd zakumulowanych w porostach *Hypogymnia physodes* i w mchach *Pleurozium schreberi*, porastających kompleks leśny Borów Dolnośląskich. Stężenia metali oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS). Wyniki zinterpretowano za pomocą współczynników porównawczych (CF). Na ich podstawie wykazano, że na terenach leśnych położonych w kierunku północnym od miejscowości Węgliniec mogą być deponowane zanieczyszczenia, których źródłem jest emisja liniowa i obszarowa z tej miejscowości.

Słowa kluczowe: biomonitoring, mchy *Pleurozium schreberi*, porosty *Hypogymnia physodes*, metale ciężkie, współczynnik porównawczy (CF)

W ostatnich dziesięcioleciach coraz więcej uwagi poświęca się badaniom dotyczącym wykorzystania bioty do oceny zanieczyszczenia środowiska. Na ich podstawie można ocenić jakościowe i ilościowe zmiany zachodzące w środowisku. Organizmy roślinne i zwierzęce wykorzystywane są do badania jakości powietrza, wód i gleby [1]. Jednymi z najczęściej wykorzystywanych do jakościowej i ilościowej oceny zanieczyszczenia aerozolu atmosferycznego są mchy i porosty. Brak tkanki okrywającej powoduje, że w swoich organizmach akumulują duże ilości zanieczyszczeń, m.in. metali ciężkich. Ich analiza umożliwia ocenę zanieczyszczenia badanych obszarów, wyznaczenie źródeł pochodzenia zanieczyszczeń oraz kierunków ich rozprzestrzeniania. Mchy i porosty są także wykorzystywane do oceny zanieczyszczenia środowiska radionuklidami [2] oraz wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi [3].

Prekursorami zastosowania mchów do oceny zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi byli Reling i Tyler [4]. Obecnie metody biomonitoringowe, w których wykorzystywane są mchy i porosty, dzielą się na metody aktywne i pasywne. Biomonitoring aktywny polega na ekspozycji, zazwyczaj na terenach mocno zanieczyszczonych, przemysłowych lub miejskich, próbek pobranych z obszarów niezanieczyszczonych. Po czasie ekspozycji w próbkach oznaczane są przyrosty stężeń zanieczyszczeń. Biomonitoring pasywny polega na analizie składu chemicznego próbek pobranych do badań w miejscu ich vegetacji. Takie badania prowadzone są w wielu krajach europejskich, np. [5]; w Polsce m.in. na obszarze Borów Stobrawskich [6, 7].

Celem badań przedstawionych w tym artykule była ocena zanieczyszczenia obszaru Borów Dolnośląskich wybranymi metalami ciężkimi: Zn, Ni i Cd. Do badań wykorzystano porosty *Hypogymnia physodes* i mchy *Pleurozium schreberi*. Wyniki zinterpretowano, wykorzystując współczynniki porównawcze CF [6].

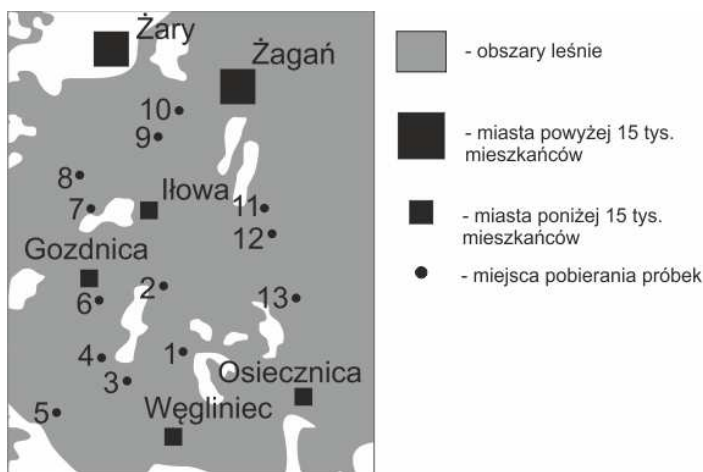
¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, tel. 77 401 60 42, fax 77 401 60 51, email: aklos@uni.opole.pl

Charakterystyka obszaru badań

Badania prowadzone były w Borach Dolnośląskich. Jest to jeden z największych kompleksów leśnych w Polsce; zajmuje powierzchnię 172 tys. ha. Obszar ten jest mało zróżnicowany pod względem morfologicznym, większość to tereny równinne. W Borach Dolnośląskich wśród roślin dominującym gatunkiem jest sosna. W podszyciu występuje jałowiec oraz żarnowiec, natomiast w runie leśnym wrzos i borówka. Bory Dolnośląskie są pod wpływem emisji z lokalnych, niskich źródeł oraz emisji odległej, m.in. pochodzącej z zawodowych elektrowni opalanych węglem brunatnym, położonych w Polsce (Elektrownia Turów S.A.) i w Republice Czeskiej.

Metodyka badawcza

Próbki mchów *Pleurozium schreberi* oraz porostów *Hypogymnia physodes* pobierane były z 13 miejsc na terenie Borów Dolnośląskich (rys. 1). W jednym miejscu porosty pobierano z jednego drzewa, z poziomo ułożonych gałęzi świerka lub modrzewia, na wysokości 1,5-2,0 m, natomiast mchy pobierane były z poziomu gruntu w sześciu miejscach wokół drzewa, z którego pobierane były porosty. Po oczyszczeniu z zanieczyszczeń mechanicznych próbki porostów i mchów zmineralizowano w mineralizatorze mikrofalowym MARS-X firmy CEM. Mineralizacji poddawano 1 g próbki. Metale ciężkie: Zn, Ni i Cd oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej w aparacie SOLAR 969 firmy Unicam.



Rys. 1. Miejsca pobierania próbek na terenie Borów Dolnośląskich

Fig. 1. Location of the sampling sites on the Bory Dolnoslaskie forest

Wyniki badań i ich interpretacja

W tabeli 1 zebrano wyniki oznaczeń cynku, kadmu i niklu w próbkach porostów i mchów, wyrażone w mg/g suchej masy (s.m.). Wyznaczono także mediany dla całego obszaru.

Stężenie metali ciężkich w mchach i porostach [mg/g s.m.]

Tabela 1

Concentrations of heavy metals [mg/g d.m.] in mosses and lichens samples

Table 1

Numer próbki	Zn		Ni		Cd	
	Porosty	Mchy	Porosty	Mchy	Porosty	Mchy
1	0,072	0,036	0,0283	0,0146	0,0031	< 0,0015
2	0,109	0,043	0,0432	0,0213	0,0021	< 0,0015
3	0,085	0,044	0,0268	0,0094	0,0031	< 0,0015
4	0,077	0,040	0,0157	0,0030	0,0031	< 0,0015
5	0,073	0,037	0,0250	0,0326	< 0,0015	< 0,0015
6	0,080	0,050	0,0180	0,0340	< 0,0015	0,0028
7	0,059	0,037	0,0398	0,0239	< 0,0015	0,0040
8	0,072	0,043	0,0443	0,0396	0,0024	< 0,0015
9	0,061	0,050	0,0280	0,0481	< 0,0015	< 0,0015
10	0,049	0,044	0,0116	0,0092	0,0034	0,0026
11	0,085	0,032	0,0535	0,0325	0,0023	0,0033
12	0,120	0,036	0,0319	0,0030	< 0,0015	< 0,0015
13	0,083	0,041	0,0433	0,0188	0,0051	0,0032
<i>Me</i>	0,077	0,041	0,0283	0,0213	0,0023	< 0,0015

Porównanie wyników badań z wynikami badań przeprowadzonych na obszarze Borów Stobrawskich w 2006 r. [8] wskazuje na mniejsze zanieczyszczenie cynkiem badanych obszarów. W porostach pobieranych do badań na obszarze Borów Stobrawskich wartość mediany wyznaczona dla cynku zakumulowanego w porostach wynosiła 0,113 mg/g s.m. Większe natomiast były wartości mediany wyznaczone dla niklu i kadmu w porównaniu z porostami pobranymi z obszaru Borów Stobrawskich (odpowiednio: 0,00478 i 0,00138 mg/g s.m.). W większości próbek mchów i w części próbek porostów stężenie kadmu było poniżej granicy oznaczalności aparatu (0,03 mg/dm³).

W celu oceny bieżącej depozycji metali ciężkich na obszarze Borów Dolnośląskich wyznaczono współczynnik porównawczy (*Comparison Factor - CF*):

$$CF = \frac{2 \cdot (c_{i(p)} - c_{i(m)})}{c_{i(p)} + c_{i(m)}}$$

gdzie: $c_{i(p)}$ - stężenie i -tego analitu w porostach, $c_{i(m)}$ - stężenie i -tego analitu w mchach. Wartość współczynnika $CF > 0,62$ może wskazywać na bieżącą depozycję i -tego analitu [6].

W tabeli 2 zebrano wyznaczone wartości współczynników CF .

Na mapach na rysunku 2 zaznaczono obszary, dla których obliczone wartości współczynników CF były większe od 0,62.

Zaznaczone na rysunku 2 obszary charakteryzują się dużymi wartościami $CF > 0,62$, wyznaczonymi dla cynku, niklu i kadmu. Ich położenie, w kierunku północnym od miejscowości Węglińiec, wskazuje, że miasto to może być potencjalnym źródłem ich emisji. Głównymi źródłami emisji w mieście są źródła liniowe. W Węglińcu znajduje się duży węzeł kolejowy i stacja przeładunkowa [9]. Nie bez znaczenia jest także emisja niska

z gospodarstw domowych i lokalnych kotłowni. W 2010 r., uwzględniając kryteria ustanowione w celu ochrony zdrowia, pod względem opadu pyłu PM10 powiat zgorzelecki, w którego skład wchodzi Gmina Węgliniec, podobnie jak całe województwo dolnośląskie, zostały zaklasyfikowane do klasy C. Pod kątem ochrony zdrowia w odniesieniu do Ni, Cd i Pb województwo dolnośląskie zaklasyfikowano do klasy A [10].

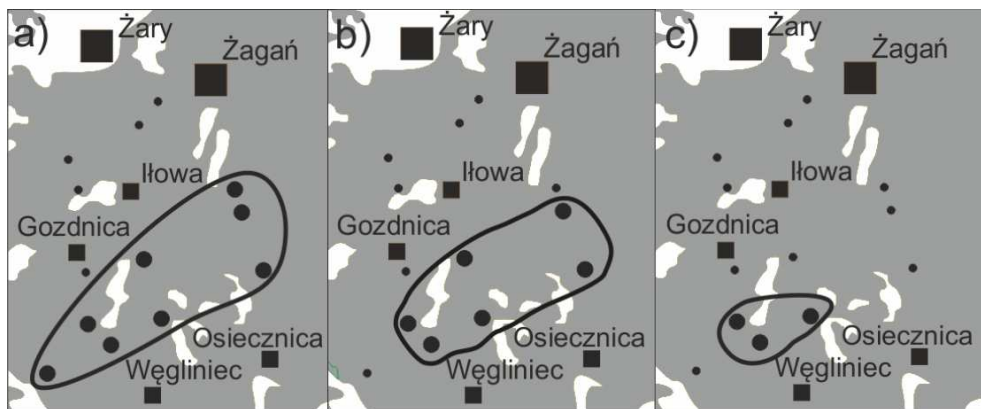
Tabela 2

Współczynniki *CF* wyznaczone dla badanych metali

Table 2

Comparison factor *CF* determined for the research metals

Numer próbki	Zn	Ni	Cd
1	0,67	0,64	> 0,69
2	0,87	0,68	> 0,32
3	0,63	0,97	> 0,70
4	0,62	1,36	> 0,69
5	0,65	-0,26	-
6	0,45	-0,62	-0,62
7	0,45	0,50	-0,91
8	0,50	0,11	> 0,46
9	0,21	-0,53	-
10	0,12	0,23	0,28
11	0,91	0,49	-0,34
12	1,07	1,66	-
13	0,68	0,79	0,44



Rys. 2. Obszary prawdopodobnej depozycji: a) Zn, b) Ni i c) Cd wyznaczone na podstawie współczynników $CF > 0,62$

Fig. 2. The areas of probable deposition: a) Zn, b) Ni, c) Cd determined on the basis of the coefficients $CF > 0.62$

Podsumowanie i wnioski

Metody biomonitoringowe są coraz częściej wykorzystywane do oceny zanieczyszczenia środowiska. W porównaniu z tradycyjnymi technikami monitoringowymi jest to prosty i tani sposób oceny źródeł zanieczyszczeń oraz kierunków ich rozprzestrzeniania.

Przeprowadzone badania wskazują na lokalną depozycję metali ciężkich w kierunku północnym od miejscowości Węgliniec. Ich prawdopodobnym źródłem jest emisja liniowa i obszarowa z tej miejscowości.

Literatura

- [1] Traczewska T. Biologiczne metody oceny skażenia środowiska. Wrocław: Oficyna Wyd Politechniki Wrocławskiej; 2011.
- [2] Kłos A, Rajfur M, Waclawek M, Waclawek W. ^{137}Cs transfer from local particulate matter to lichens and mosses. *Nukleonika*. 2009;54(4):297-303.
- [3] Ciesielczuk T, Olszowski T, Prokop M, Kłos A. Application of mosses to identification of emission sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Ecol Chem Eng S*. 2012;19(4):585-595. DOI: 10.2478/v10216-011-0041-8.
- [4] Rajfur M, Kłos A, Gawlik D, Hyšplerova L, Waclawek M. Akumulacja metali ciężkich w mchach *Pleurozium schreberi* eksponowanych w pobliżu toru wyścigów samochodowych w Kamieniu Śląskim. *Proc ECOpole*. 2010;4(2):477-482.
- [5] Harmens H, Norris DA, Steinnes E, Kubin E, Piispanen J, Alber R, i in. Mosses as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: Spatial patterns and temporal trends in Europe. *Environ Pollut*. 2010;158:3144-3156.
- [6] Kłos A, Rajfur M, Šrámek I, Waclawek M. Use of lichen and moss in assessment of forest contamination with heavy metals in Praded and Glacensis Euroregions (Poland and Czech Republic). *Water Air Soil Pollut*. 2011;222(1-4):367-376. DOI:10.1007/s11270-011-0830-9.
- [7] Kłos A, Rajfur M, Šrámek I, Waclawek M. Mercury concentration in lichen, moss and soil samples collected from the forest areas of Praded and Glacensis Euroregions (Poland and Czech Republic). *Environ Monit Assess*. 2012;184:6765-6774.
- [8] Kłos A. Porosty w biomonitoringu środowiska. Opole: Wydawnictwo Uniwersytetu Opolskiego; 2009.
- [9] Program ochrony środowiska i plan gospodarki odpadami dla gminy i miasta Węgliniec na lata 2005-2008 z perspektywą na lata 2009-2012. Poznań: BBF Sp. z o.o.; 2005.
- [10] Ocena poziomów substancji w powietrzu oraz wyniki klasyfikacji stref województwa dolnośląskiego za 2010 rok. Wrocław: WIOŚ; 2011.

BIOMONITORING OF THE BORY DOLNOSLASKIE FOREST

Chair of Biotechnology and Molecular Biology, Opole University

Abstract: Concentrations of the following heavy metals was studied: Ni, Zn and Cd, which were accumulated in lichen *Hypogymnia physodes* and moss *Pleurozium schreberi*. The plants were growing in the Bory Dolnoslaskie (Lower Silesia Forest) area. Concentrations of the metals were determined with Atomic Absorption Spectrometry (AAS). The results were interpreted using the comparison factors (CF). The CF values demonstrated that in the forest areas located in the north direction from the town Węgliniec, pollutants can be deposited from the linear and surface emission sources, located in this town.

Keywords: biomonitoring, moss *Pleurozium schreberi*, lichen *Hypogymnia physodes*, heavy metals, comparison factor (CF)

Danuta LESZCZYŃSKA¹ i Jolanta KWIATKOWSKA-MALINA²

WPŁYW ZANIECZYSZCZENIA GLEB NA PLON I ZAWARTOŚĆ GŁÓWNYCH MAKROELEMENTÓW W PSZENICY OZIMEJ

EFFECT OF SOIL CONTAMINATION ON YIELD AND CONTENT OF MAIN MACROELEMENTS IN WINTER WHEAT

Abstrakt: Badania prowadzono w wazonach kamionkowych umieszczonych w gruncie, które wypełniono glebą płową właściwą (wg WRB, Haplic Luvisols), wytworzoną z piasku gliniastego lekkiego na glinie lekkiej. Do gleby wprowadzono metale ciężkie w formie soli: $ZnSO_4$, $Pb(NO_3)_2$ i $Cd(NO_3)_2$. Jednocześnie do gleby dodano jednorazowo: nawóz organiczno-mineralny z węgla brunatnego "Rekulter", węgiel brunatny, torf, obornik lub dolomit w dawkach odpowiednio 180, 140, 390, 630 lub 7 g na wazon, co odpowiadało 5 Mg C_{org} na ha. W doświadczeniu uprawiano pszenicę ozimą odmiany Alba. Gleba charakteryzowała się lekko kwaśnym odczynem. W próbkach roślinnych oznaczono ogólną zawartość wapnia, magnezu, sodu, potasu, fosforu i azotu. Celem badań było określenie wpływu zanieczyszczenia gleby metalami ciężkimi, do której wprowadzono materię organiczną z różnych źródeł, na plonowanie pszenicy ozimej *Triticum aestivum ssp. vulgare* (L.) oraz zawartość i rozmieszczenie K, Na, Mg, Ca, P i N w pszenicy. Wartość nawozowa substancji organicznej z różnych źródeł wyrażona plonem roślin była najwyższa dla Rekultera, a najniższa dla torfu. Dodatek substancji organicznej do gleby powoduje wzrost zawartości K, Mg, Ca, P i N w ziarnie i słomie pszenicy. Zawartość sodu w ziarnie pszenicy nie zależała od zanieczyszczenia gleby metalami ciężkimi i dodatku materii organicznej. Zawartość azotu w ziarnie i słomie pszenicy na glebie zanieczyszczonej była wyższa w porównaniu do roślin z gleby bez metali ciężkich.

Słowa kluczowe: gleba zanieczyszczona metalami ciężkimi, pszenica ozima, plon, makroelementy

Pszenica ozima charakteryzuje się wysokimi wymaganiami glebowymi i pokarmowymi [1]. Dla zapewnienia prawidłowego rozwoju roślin oraz uzyskania wartościowego plonu pod względem jakościowym wymagana jest równowaga jonowa pomiędzy makro- i mikroelementami w glebie [2]. Stopień tolerancji roślin na nadmiar mikroelementów, w tym cynku, zależy przede wszystkim od: odczynu, składu granulometrycznego, zawartości materii organicznej oraz gatunku rośliny [3, 4]. Jakość produkowanych obecnie surowców roślinnych staje się ważnym zagadnieniem w warunkach konkurencji krajów europejskich o rynek zbytu we wspólnym obszarze gospodarczym [5, 6]. Wzrost zapotrzebowania na produkty roślinne i zwierzęce wysokiej jakości wymaga działań w zakresie utrzymania żyzności gleb oraz ich ochrony przed degradacją. Do czynników ograniczających te procesy należy zwiększanie zawartości próchnicy bądź utrzymanie jej na dotychczasowym poziomie [8]. Utrzymanie i/lub zwiększenie wysokiej zawartości próchnicy w glebie wymusza stosowanie materiałów organicznych, tradycyjnych i niekonwencjonalnych [8-10]. Celem badań było określenie wpływu dodatku materii organicznej z różnych źródeł do gleby zanieczyszczonej metalami ciężkimi na plon oraz zawartość i rozmieszczenie K, Na, Mg, Ca, P i N w pszenicy ozimej.

¹ Zakład Uprawy Roślin Zbożowych, Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa - Państwowy Instytut Badawczy, ul. Czartoryskich 8, 24-100 Puławy, tel. 81 886 34 21 w. 345, email: leszcz@iung.pulawy.pl

² Katedra Gospodarki Przestrzennej i Nauk o Środowisku Przyrodniczym, Politechnika Warszawska, pl. Politechniki 1, 00-661 Warszawa, tel. 22 234 53 93, email: j.kwiatkowska@gik.pw.edu.pl

Materiał i metody

Badania prowadzono w wazonach kamionkowych bez dna (umieszczonych w gruncie) o średnicy 40 i wysokości 120 cm, które wypełniono glebą płową właściwą (wg WRB, Haplic Luvisols), wytworzoną z piasku gliniastego lekkiego na glinie lekkiej w ilości 56,4 kg. Gleba charakteryzowała się odczynem lekko kwaśnym. Do gleby wprowadzono jednorazowo: nawóz organiczno-mineralny z węgla brunatnego "Rekulter", torf, obornik, węgiel brunatny lub dolomit w dawkach odpowiednio 180, 390, 630, 140, 7 g na wazon, co odpowiadało 5 Mg C_{org} na ha. Jednocześnie do gleby wprowadzono metale ciężkie w ilości: cynk - 90 mg · kg⁻¹ w formie ZnSO₄ · 7H₂O, ołów - 60 mg · kg⁻¹ w formie Pb(NO₃)₂ i kadm - 0,8 mg · kg⁻¹ w formie Cd(NO₃)₂ · 4H₂O, gleba ta charakteryzowała się podwyższoną zawartością metali ciężkich (I stopień) [11]. W doświadczeniu uprawiano pszenicę ozimą odmiany Alba. Po zbiorze nadziemnych części roślin zważono plon świeżej masy, a po wysuszeniu (temp. 105°C) plon suchej masy. W próbkach roślinnych zmineralizowanych w mieszaninie stężonych kwasów H₂SO₄ i HNO₃ w stosunku 3 : 1 oznaczono ogólną zawartość wapnia, magnezu, sodu, potasu i fosforu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Natomiast azot po zmineralizowaniu w stężonym kwasie H₂SO₄ metodą Kjeldahla. W celu oceny wpływu dodatku substancji organicznej z różnych źródeł do gleby zanieczyszczonej metalami ciężkimi (Zn, Pb, Cd) przeprowadzono analizę wariancji dla doświadczenia jednoczynnikowego, stosując program Statgraphics 4.1.

Wyniki i dyskusja

Plon ziarna pszenicy ozimej zwiększał się istotnie po zastosowaniu materii organicznej z różnych źródeł, co jest zgodne z wcześniejszymi badaniami [10, 12]. Największy, istotny wzrost plonu części nadziemnych pszenicy ozimej uzyskano w przypadku Rekultera zarówno na glebie zanieczyszczonej, jak i bez metali ciężkich (tab. 1).

Plon części nadziemnych pszenicy ozimej świeżej i suchej masy [g · wazon⁻¹]

Tabela 1

The yield of above-ground part of winter wheat of fresh and dry mass [g · pot⁻¹]

Table 1

Obiekty/Objects	Plon/Yield	
	Świeża masa/Fresh mass	Sucha masa/Dry mass
Kontrola/Control	145,0	100,0
Kontrola + MC/Control + HM	127,5	78,5
Rekulter/Rekulter	446,5	289,5
Rekulter + MC/Rekulter + HM	217,8	143,5
Torf/Peat	372,2	240,0
Torf + MC/Peat + HM	192,5	123,3
Obornik/Farmyard manure	421,2	267,5
Obornik + MC/Farmyard manure + HM	245,0	146,3
Węgiel brunatny/Brown coal	432,8	280,0
Węgiel brunatny + MC/Brown coal + HM	240,0	138,7
Dolomit/Dolomite	430,0	287,5
Dolomit + MC/Dolomite + HM	212,5	142,5
NIR _{0,05} /LSD _{0,05}	38,18	31,72

Oznaczenia: MC - metale ciężkie

Notation: HM - heavy metals

Wyższe plony w wariantach, gdzie zastosowano Rekulter, wynikały z faktu, że jest on źródłem N, P, K, Mg i Ca oraz mikroelementów dla roślin [14]. Nawóz ten z uwagi na porowatość węgla brunatnego wykazuje dużą pojemność sorpcyjną w stosunku do wody i nutrientów. Działa przez to buforująco na odczyn gleby i stężenie makro- i mikroelementów w roztworze glebowym, stwarzając lepsze warunki dla wzrostu i rozwoju roślin. Wprowadzenie do gleby materii organicznej okazało się skutecznym czynnikiem plonotwórczym. Jednak zastosowanie materii organicznej do gleby zanieczyszczonej metalami ciężkimi skutkowało mniejszym plonem. O ile bowiem zastosowanie Rekultera do gleby bez metali ciężkich skutkowało wzrostem plonu suchej masy pszenicy o 190 g · wazon⁻¹ w porównaniu do kontroli, to plon pszenicy na glebie zanieczyszczonej metalami ciężkimi z dodatkiem Rekultera był większy jedynie o 65 g · wazon⁻¹ w porównaniu do kontroli. Większość roślin uprawnych reaguje zmniejszeniem plonowania na podwyższoną zawartość metali ciężkich w glebie [3, 4]. Wartość nawozowa substancji organicznej z różnych źródeł wyrażona plonem roślin była najniższa dla torfu.

Zawartość głównych makroelementów w pszenicy ozimej (ziarno i słoma) była zdeterminowana dodatkiem do gleby substancji organicznej z różnych źródeł zarówno na glebie zanieczyszczonej, jak i niezanieczyszczonej metalami ciężkimi (tab. 2 i 3).

Zawartość potasu, wapnia i magnezu w suchej masie pszenicy ozimej [g · kg⁻¹ s.m.]

Tabela 2

Potassium, calcium and magnesium content in winter wheat dry mass [g · kg⁻¹ d.m.]

Table 2

Objekty/Objects	Ziarno/Grain			Słoma/Straw		
	K	Ca	Mg	K	Ca	Mg
Kontrola/Control	4,18	0,28	1,08	4,08	2,05	0,53
Kontrola + MC/Control + HM	4,03	0,30	1,12	5,61	2,44	0,47
Rekulter/Rekulter	4,97	0,29	1,94	6,87	3,55	0,58
Rekulter + MC/Rekulter + HM	4,68	0,38	1,15	9,84	3,13	0,62
Torf/Peat	4,55	0,34	1,86	6,85	3,00	0,58
Torf + MC/Peat + HM	4,46	0,35	1,17	8,43	2,77	0,61
Obornik/Farmyard manure	4,92	0,36	1,84	7,17	2,95	0,58
Obornik + MC/FYM + HM	4,66	0,35	1,23	9,19	2,85	0,61
Węgiel brunatny/Brown coal	4,94	0,38	1,94	6,27	3,33	0,55
Węgiel brunatny + MC/Brown coal + HM	4,75	0,40	1,25	10,4	3,06	0,73
Dolomit/Dolomite	4,55	0,29	1,97	6,86	2,91	0,54
Dolomit + MC/Dolomite + HM	4,48	0,38	1,17	8,46	2,85	0,62
NIR _{0,05} /LSD _{0,05}	0,09	0,08	0,05	1,24	0,35	0,11

Oznaczenia jak w tabeli 1

Notation: see Table 1

Zawartość potasu w ziarnie pszenicy ozimej była istotnie mniejsza w glebie zanieczyszczonej w porównaniu do gleby bez metali ciężkich (tab. 2). Zawartość tego makroelementu w ziarnie we wszystkich wariantach doświadczenia wahała się w zakresie 4,03÷4,97 g · kg⁻¹ s.m. Wartości te są charakterystyczne dla wielu odmian pszenicy ozimej uprawianej w Polsce [1]. Natomiast zawartość potasu w słomie pszenicy ozimej była większa w wariantach na glebie zanieczyszczonej metalami ciężkimi w porównaniu do wariantów bez metali ciężkich. Zaobserwowano większą akumulację potasu w słomie

pszenicy w porównaniu do ziarna zarówno na glebie zanieczyszczonej, jak i bez metali ciężkich.

Zawartość wapnia w ziarnie pszenicy ozimej była największa w wariacie z węglem brunatnym na glebie zanieczyszczonej metalami ciężkimi (tab. 2). Zastosowana materia organiczna z różnych źródeł spowodowała wzrost zawartości wapnia w ziarnie i słomie pszenicy w porównaniu do kontroli na glebie zanieczyszczonej i o naturalnej zawartości cynku, ołowiu i kadmu. Zanieczyszczenie gleby metalami ciężkimi (Zn, Cd, Pb) skutkowało istotnym zmniejszeniem zawartości wapnia w słomie pszenicy we wszystkich wariantach. Nadmiar w glebie jakiegokolwiek z mikroelementów (tutaj Zn) może wpłynąć na ograniczenie pobierania jonów wapnia i tym samym jego zawartość w pszenicy [3, 4, 12].

Zawartość magnezu w ziarnie pszenicy ozimej uprawianej na glebie niezanieczyszczonej metalami ciężkimi była podobna w wariacie z Rekulterem, węglem brunatnym i dolomitem oraz w wariacie z obornikiem i torfem (tab. 2). Wykazano korzystne oddziaływanie materii organicznej z różnych źródeł na zawartość tego pierwiastka w ziarnie i słomie pszenicy. Zawartość magnezu w słomie pszenicy była istotnie niższa w wariantach z glebą niezanieczyszczonej w porównaniu do wariantów z glebą zanieczyszczonej metalami ciężkimi. Jest to zbieżne z wcześniejszymi wynikami badań otrzymanymi przez autorów [12, 14].

Zawartość sodu, fosforu i azotu w suchej masie pszenicy [g · kg⁻¹ s.m.]

Tabela 3

Sodium, phosphorus and nitrogen content in winter wheat dry mass [g · kg⁻¹ d.m.]

Table 3

Obiekty Objects	Ziarno/Grain			Słoma/Straw		
	Na	P	N	Na	P	N
Kontrola/Control	0,0300,	3,29	17,4	0,03	3,64	48,3
Kontrola + MC/Control + HM	028	3,57	18,4	0,04	3,59	57,2
Rekulter/Rekulter	0,032	3,70	27,8	0,08	4,57	33,6
Rekulter + MC/Rekulter + HM	0,031	3,45	30,9	0,15	4,37	77,4
Torf/Peat	0,030	3,51	27,7	0,04	4,65	36,2
Torf + MC/Peat + HM	0,032	3,54	30,9	0,08	4,42	68,9
Obornik/Farmyard manure	0,027	3,63	25,1	0,05	4,57	45,6
Obornik + MC/FYM + HM	0,028	3,46	27,3	0,14	4,12	77,9
Węgiel brunatny/Brown coal	0,033	3,68	26,4	0,07	4,69	49,9
Węgiel brunatny + MC/Brown coal + HM	0,032	3,45	28,7	0,16	4,29	90,2
Dolomit/Dolomite	0,030	3,78	25,2	0,06	4,66	39,3
Dolomit + MC/Dolomite + HM	0,031	3,32	28,8	0,13	4,30	68,6
NIR _{0,05} /LSD _{0,05}	0,003	0,84	2,50	0,09	0,65	7,01

Oznaczenia jak w tabeli 1

Notation: see Table 1

Zawartość sodu w ziarnie pszenicy ozimej była najmniejsza w wariacie z obornikiem, natomiast największa w wariacie z węglem brunatnym na glebie zanieczyszczonej i bez metali ciężkich (tab. 3). Na podstawie uzyskanych wyników należy stwierdzić, że zastosowanie materii organicznej z różnych źródeł nie wpłynęło istotnie na zawartość sodu w ziarnie i słomie pszenicy ozimej, co potwierdzają inne badania [8, 10, 12]. Zawartość

sodu w słomie pszenicy była największa w wariancie z węglem brunatnym, a najmniejsza na kontroli.

Dodanie do gleby materii organicznej z różnych źródeł lub dolomitu nie spowodowało istotnego wzrostu zawartości fosforu w ziarnie pszenicy ozimej (tab. 3). Zawartości fosforu w ziarnie pszenicy nie różniły się istotnie w zależności od źródła materii organicznej zastosowanej do gleby w stosunku do kontroli. Pod wpływem dodanej materii organicznej wzrosła istotnie zawartość fosforu na słomie pszenicy na wszystkich wariantach z wyjątkiem gleby zanieczyszczonej metalami ciężkimi, gdzie zastosowano materię organiczną w formie obornika. Najwięcej fosforu stwierdzono w słomie pszenicy w wariancie z węglem brunatnym na glebie niezanieczyszczonej. Uzyskane wyniki potwierdzają badania innych autorów [10, 13], gdzie dodatek popiołu z węgla brunatnego powodował zmniejszenie zawartości fosforu w roślinach.

Zawartość azotu w suchej masie pszenicy ozimej zależała od źródła materii organicznej (tab. 3). Najmniejszą zawartość azotu stwierdzono w ziarnie pszenicy z gleby niezanieczyszczonej z obornikiem, natomiast największą w wariantach z Rekulterem i torfem na glebie z metalami ciężkimi. Zastosowana materia organiczna do gleby nie wpływała istotnie na wzrost zawartości azotu w ziarnie pszenicy. Zawartość azotu w słomie pszenicy była istotnie wyższa na glebie zanieczyszczonej w porównaniu do gleby bez metali ciężkich. Powszechnie przyjmuje się, że nawożenie mineralne wspomagane przez nawożenie organiczne odgrywa decydującą rolę w kształtowaniu plonu roślin i ich składu chemicznego [7, 8, 12], co potwierdzają otrzymane wyniki przedstawionych badań.

Wnioski

1. Wartość nawozowa substancji organicznej była najwyższa dla Rekultera, a najniższa dla torfu zarówno na glebie zanieczyszczonej, jak i bez metali ciężkich.
2. W ziarnie pszenicy ozimej stwierdzono mniejszą zawartość potasu w glebie zanieczyszczonej w porównaniu do gleby bez metali ciężkich.
3. Zawartość wapnia, fosforu i azotu w ziarnie i słomie pszenicy była istotnie większa w wariantach z glebą zanieczyszczonej w porównaniu do gleby bez metali ciężkich.
4. Zawartość sodu w ziarnie pszenicy była zbliżona na glebie zanieczyszczonej i bez metali ciężkich.

Literatura

- [1] Rachoń L, Szumiło G. Comparison of chemical composition of selected winter wheat species. *J Elementol.* 2009;14(1):135-146.
- [2] Wierzbowska J, Bowszys T. Effect of growth regulators applied together with different phosphorus fertilization levels on the content and accumulation of potassium, magnesium and calcium in spring wheat. *J Elementol.* 2009;14(1):411-422.
- [3] Baran A. Reakcja kukurydzy na toksyczną zawartość cynku w glebie. *Proc ECOpole.* 2011;5(1):155-160.
- [4] Spiak Z, Romanowska M, Radoła J. Toksyczna zawartość cynku w glebach dla różnych roślin uprawnych. *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 2000;471:1125-1134.
- [5] Lepiarczyk A, Filipek-Mazur B. Wpływ nawożenia siarką na plonowanie i skład elementarny ziarna pszenicy ozimej. *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 2010;556:57-64.
- [6] Buczek J, Bobrecka-Jamro D. Wpływ przedplonu i nawożenia azotowego na plonowanie i cechy jakościowe pszenicy ozimej. *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 2010;556:157-163.
- [7] Marcinek J. Niektóre problemy degradacji i regradacji gleb użytkowanych rolniczo. *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 1998;460:623-637.

- [8] Filipek-Mazur B, Mazur K, Gondek K. Badania nad wartością nawozową wermikompostów cz. II. Wpływ nawożenia wermikompostami na skład chemiczny kupkówki pospolitej (*Dactylis Glomerata* L.). *Folia Univ Agric Stetin* 211 *Agricultura*. 2000;(84):297-302.
- [9] Kalembasa S, Wysokiński A. Wpływ nawożenia mieszaniną osadów ściekowych z popiołem z węgla brunatnego lub CaO na plon i skład chemiczny roślin. Część I. Plon roślin. *Zesz Probl Post Nauk Roln*. 2002;482:251-256.
- [10] Kalembasa S, Wysokiński A. Wpływ nawożenia mieszaniną osadów ściekowych z popiołem z węgla brunatnego lub CaO na plon i skład chemiczny roślin. Część II. Zawartość wybranych makroelementów. *Zesz Probl Post Nauk Roln*. 2002;482:257-263.
- [11] Kabata-Pendias A, Motowicka-Terelak T, Piotrowska M, Terelak H, Witek T. Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. Ramowe wytyczne dla rolnictwa. Puławy: IUNG; 1993.
- [12] Leszczyńska D, Kwiatkowska-Malina J. Effect of organic matter from various sources on yield and quality of plant on soils contaminated with heavy metals. *Ecol Chem Eng S*. 2011;18(4):501-507.
- [13] Maciejewska A, Kwiatkowska J. Kształtowanie się właściwości fizykochemicznych gleby użyźnionej Rekulterem. *Roczn Glebozn*. 2004;V(3):147-153.
- [14] Maciejewska A, Kwiatkowska J. Wpływ nawozu organiczno-mineralnego z węgla brunatnego na plony i zawartość K, Mg, Ca w roślinach. *Zesz Probl Post Nauk Roln*. 2001;480:281-289.

EFFECT OF SOIL CONTAMINATION ON YIELD AND CONTENT OF MAIN MACROELEMENTS IN WINTER WHEAT

¹Institute of Soil Science and Plant Cultivation - State Research Institute, Puławy

²Department of Spatial Planning and Environmental Science, Warsaw University of Technology

Abstract: The experiment was carried out in stoneware pots sunk into the ground filled up with 56.4 kg of soil: Haplic Luvisols formed from loamy sand. The soil was mixed up with liquid form of salts: Cd(NO₃)₂, Pb(CH₃COO)₂ and ZnSO₄. To the soil a brown coal preparation, so called "Rekulter", brown coal, peat, farmyard manure, and dolomite were applied in the amount of 180, 140, 390, 630 and 7 g per pot, which is equivalent to 5 Mg of organic carbon per ha. Winter wheat *Triticum aestivum ssp. vulgare* (L.) was cultivated. The manurial value of organic substance originated from different sources expressed as the plants' crop was the highest for Rekulter and the lowest for peat. The addition of organic substance to soil contaminated with heavy metals causes the higher content of potassium and nitrogen in winter wheat's straw. The content of sodium in winter wheat grain's did not depend from addition of organic matter to soil.

Keywords: soil contaminated with heavy metals, winter wheat, yield, macroelements

Elżbieta MALINOWSKA¹ i Dorota KALEMBASA¹

POBRANIE PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH PRZEZ MISKANTA CUKROWEGO NAWOŻONEGO OSADEM ŚCIEKOWYM

UPTAKE OF TRACE ELEMENTS BY *Miscanthus sacchariflorus* FERTILIZED WITH SEWAGE SLUDGE

Abstrakt: W doświadczeniu polowym badano wpływ nawożenia osadem ściekowym i nawozami mineralnymi (dla porównania) na zawartość wybranych pierwiastków: Fe, Mn, Mo, Li, Ti, Ba i Sr w biomacie trawy *Miscanthus sacchariflorus* w I i II roku uprawy. Doświadczenie założono w układzie całkowicie losowym, w trzech powtórzeniach. Zawartość ogólną wymienionych pierwiastków w suchej masie trawy oznaczono metodą ICP-AES po mineralizacji „na sucho”. W I roku doświadczenia zastosowany osad ściekowy w dawkach 20 i 30 Mg ha⁻¹ spowodował znacznie większą bioakumulację wszystkich badanych pierwiastków w porównaniu z obiektem kontrolnym. W II roku uprawy zanotowano więcej molibdenu, a mniej żelaza i tytanu niż w I roku; zawartość pozostałych pierwiastków była na zbliżonym poziomie w obydwu latach badań.

Słowa kluczowe: *Miscanthus sacchariflorus*, pierwiastki śladowe, osad ściekowy

Do wieloletnich roślin uprawianych na cele energetyczne zalicza się niektóre z kilkudziesięciu gatunków traw z rodzaju *Miscanthus*. Rośliny te bardzo różnie reagują na nawożenie, zwłaszcza organiczne. Z badań własnych oraz innych autorów [1-4] przeprowadzonych na wielu gatunkach miskanta wynika, że nawożenie osadem ściekowym korzystnie wpływa na plonowanie trawy *Miscanthus sacchariflorus*. Do wytworzenia biomasy roślina ta potrzebuje dużych ilości składników pokarmowych, które można dostarczyć w formie świeżego osadu ściekowego. Nawożenie tym odpadowym materiałem organicznym to jedna ze skuteczniejszych metod utylizacji osadów ściekowych, zapewniająca bezpieczeństwo dla środowiska oraz przywrócenie składników pokarmowych do dalszego obiegu. Uprawa miskanta cukrowego na szeroką skalę w Polsce umożliwiłaby zmniejszenie ilości składowanych osadów, część autorów przestrzega przed jego bardzo silną ekspansją, szczególnie w uprawie polowej [5-7].

Celem pracy było określenie wpływu różnych dawek osadu ściekowego oraz nawożenia mineralnego (NPK) na zawartość wybranych pierwiastków w biomacie trawy *Miscanthus sacchariflorus* w I i II roku uprawy polowej.

Material i metody

Doświadczenie założono wiosną 2005 roku na glebie lekkiej o składzie granulometrycznym piasku gliniastego (wg PN-R-04033), który cechował się następującymi właściwościami: $pH_{KCl} = 6,60$, zawartość węgla w związkach organicznych 30,5 g kg⁻¹, zawartość ogólna wybranych pierwiastków śladowych (mg kg⁻¹ gleby): Fe - 5186; Mn - 146; Mo - 0,231; Li - 1,70; Ti - 49,42; Ba - 82,18; Sr - 29,06, których zawartość oznaczono metodą ICP-AES, po mineralizacji próbki gleby „na sucho” w piecu muflowym,

¹ Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, ul. B. Prusa 14, 08-110 Siedlce, tel. 25 643 13 30, email: malinowskae@uph.edu.pl

w temperaturze 450°C. Wydzielono obiekty doświadczalne o powierzchni 2 m². Doświadczenie założono w układzie całkowicie losowym w trzech powtórzeniach. Rośliną testową była trawa *Miscanthus sacchariflorus* (Maxim.) Hack. (miskant cukrowy).

Doświadczenie obejmowało następujące obiekty nawozowe:

- obiekt kontrolny (bez nawożenia);
- nawożenie mineralne NPK (azot mineralny wprowadzono w postaci mocznika według ilości azotu zawartego w dawce 20 Mg ha⁻¹ s.m. osadu);
- nawożenie osadem ściekowym w dawce 10 Mg ha⁻¹ s.m.;
- nawożenie osadem ściekowym w dawce 20 Mg ha⁻¹ s.m.;
- nawożenie osadem ściekowym w dawce 30 Mg ha⁻¹ s.m., nawożenie osadem uzupełniono dodatkiem potasu.

Skład chemiczny osadu ściekowego zastosowanego do nawożenia wskazywał na przydatność w nawożeniu roślin [8]. Zawartość wybranych pierwiastków w osadzie ściekowym wynosiła [g kg⁻¹]: N - 50,2; P - 26,1; K - 3,50; zawartość wybranych pierwiastków śladowych [mg kg⁻¹]: Fe - 8991; Mn - 607; Mo - 3,64; Li - 6,31; Ti - 32,7; Ba - 91,0; Sr - 83,1, których zawartość oznaczono metodą ICP-AES.

Świeży osad ściekowy wydzielony ze ścieków komunalnych z oczyszczalni ścieków w Siedlcach, po fermentacji metanowej, wymieszano z glebą do głębokości 25 cm przed wysadzeniem rizomów trawy testowej. Zbiór biomasy miskanta przeprowadzono w grudniu 2005 i 2006 roku po I i II roku uprawy. Materiał roślinny zmielono do średnicy cząstek 0,25 mm i odważono 1 g do tygielka porcelitowego, po czym utleniono substancję organiczną „na sucho” w temperaturze 450°C w piecu muflowym w ciągu 15 godzin. Następnie do tygla dodawano 10 cm³ rozcieńczonego HCl (1:1) i odparowano na łaźni piaskowej w celu rozłożenia węglanów i wydzielienia krzemionki. Zawartość tygla, po dodaniu 5 cm³ 10% HCl, przeniesiono przez twardy sączonek do kolby miarowej o pojemności 100 cm³ i uzupełniono do kreski wodą destylowaną. W tak przygotowanym roztworze podstawowym oznaczono zawartość ogólną Fe, Mn, Mo, Li, Ti, Ba i Sr metodą ICP-AES.

Wyniki opracowano statystycznie; różnice między średnimi oceniono testem Fishera-Snedecora, a w przypadku ich istotności wartość NIR_{0,05} obliczono wg testu Tukeya.

Omówienie wyników i dyskusja

Układ warunków pogodowych w okresie wegetacji roślin, szczególnie szlaku C₄, jest jednym z najważniejszych czynników wpływających na tempo ich rozwoju i wielkość plonu [9]. Średnie temperatury i sumy opadów w latach 2005 i 2006, w środkowo-wschodniej Polsce (dane dla miasta Siedlce), dowodzą, że średnie miesięczne temperatury kwietnia, maja, czerwca, lipca i sierpnia były wyższe od średnich z wielolecia (tab. 1), co korzystnie wpłynęło na wzrost miskanta. Niska suma opadów w kwietniu (o 31,2 mm niższa od średniej wieloletniej) spowodowała, że rośliny rozpoczynały wzrost w większości na przełomie III dekady kwietnia i I dekady maja. Nierównomierny rozkład opadów od lipca do października, w 2005 i 2006 roku, znacznie odbiegający od średniej z wielolecia, powodował zmiany w plonowaniu uprawianej rośliny.

Tabela 1
Temperatura [°C] i opady [mm] w okresie wegetacji *Miscanthus sacchariflorus* (dane dla Siedlec)Table 1
Temperature [°C] and rainfall [mm] during vegetation period of *Miscanthus sacchariflorus* (data for Siedlce)

Rok	Miesiąc							Suma Średnia
	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	
temperatura [°C]								
2005	8,60	13,0	15,9	20,2	17,5	15,0	8,51	16,5
2006	8,40	13,6	17,2	22,3	18,0	15,4	9,20	14,9
średnia	8,50	13,3	16,6	21,3	17,8	15,2	8,90	15,7
średnie wieloletnie	7,70	10,0	16,1	19,3	18,0	13,0	7,50	
opady [mm]								
2005	12,3	64,7	44,1	86,5	45,4	15,8	0,0	269,0
2006	29,8	39,6	24,0	16,2	227,6	22,0	7,20	366,4
średnia	21,1	52,2	34,1	51,4	136,5	18,9	3,60	317,8
średnie wieloletnie	52,3	50,0	68,2	45,7	66,8	60,7	68,3	

W I roku uprawy nawożenie osadem ściekowym oraz nawożenie mineralne NPK istotnie różnicowało zawartość żelaza, manganu, molibdenu, tytanu, baru i strontu (z wyjątkiem litu) w biomacie trawy (tab. 2).

Tabela 2
Zawartość ogólna wybranych pierwiastków śladowych [mg kg⁻¹s.m.]
w biomacie trawy *Miscanthus sacchariflorus* w I roku uprawy w doświadczeniu polowymTable 2
Total contents of selected elements [mg kg⁻¹d.m.] in the biomass of *Miscanthus sacchariflorus*
in the first year of the field experiment

Obiekt nawozowy	Fe	Mn	Mo	Li	Ti	Ba	Sr
kontrola	294,5	15,2	0,901	1,50	3,40	7,56	22,1
NPK	265,2	16,4	0,854	1,49	3,10	8,15	25,1
10 Mg ha ⁻¹	301,0	17,2	0,958	2,06	4,06	9,02	24,6
20 Mg ha ⁻¹	319,0	20,1	0,869	2,15	3,85	8,69	23,6
30 Mg ha ⁻¹	350,2	21,8	1,25	2,20	3,79	8,90	24,5
średnia	306,0	18,14	0,966	1,88	3,64	8,46	24,0
NIR _{0,05}	3,66	2,39	0,027	n.i.	0,259	0,057	0,718

Osad zastosowany zwłaszcza w większych dawkach (20 i 30 Mg ha⁻¹) spowodował dużo większą bioakumulację wszystkich badanych pierwiastków w porównaniu z obiektem kontrolnym (bez nawożenia). W II roku doświadczenia stwierdzono, średnio, znacznie więcej Mo, a mniej Fe i Ti niż w I roku doświadczenia; zawartość pozostałych pierwiastków była na zbliżonym poziomie w obydwu latach badań (tab. 3).

Zastosowane nawożenie wpłynęło istotnie tylko na zawartość żelaza i manganu w biomacie *Miscanthus sacchariflorus*. Pod wpływem następczego działania osadu ściekowego stwierdzono zwiększenie zawartości żelaza, manganu i baru w analizowanej trawie w porównaniu z obiektem bez nawożenia. W II roku uprawy zanotowano większą bioakumulację molibdenu, litu i strontu na obiekcie kontrolnym niż na obiektach nawożonych. Krzywy i in. [10] stwierdzili porównywalną zawartość manganu oraz

znacznie mniejszą zawartość żelaza w biomacie miskanta cukrowego nawożonego osadem ściekowym. Stężenie baru było niewielkie ($7,56 \div 10,02 \text{ mg kg}^{-1}$) i mieściło się w dolnej zawartości w roślinach ($10 \div 150 \text{ mg kg}^{-1}$) [11].

Tabela 3

Zawartość ogólna wybranych pierwiastków śladowych [mg kg^{-1} s.m.]
w biomacie trawy *Miscanthus sacchariflorus* w II roku uprawy w doświadczeniu polowym

Table 3

Total contents of selected elements [mg kg^{-1} d.m.] in the biomass of *Miscanthus sacchariflorus*
in the second year of the field experiment

Obiekt nawozowy	Fe	Mn	Mo	Li	Ti	Ba	Sr
kontrola	291,6	13,36	2,12	3,03	2,01	8,06	22,10
NPK	238,1	17,52	1,53	1,58	1,60	7,59	19,64
10 Mg ha ⁻¹	230,6	13,09	1,50	3,11	1,64	7,89	19,84
20 Mg ha ⁻¹	241,7	18,29	1,56	2,31	2,01	9,21	20,42
30 Mg ha ⁻¹	293,6	27,76	1,50	2,33	1,95	10,02	19,80
średnia	259,1	18,01	1,64	2,47	1,84	8,55	20,36
NIR _{0,05}	60,96	4,65	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.

Wnioski

1. Osad ściekowy zastosowany w nawożeniu trawy *Miscanthus sacchariflorus* w I roku uprawy spowodował istotne zwiększenie zawartości w jej biomacie wszystkich badanych pierwiastków (Fe, Mn, Mo, Li, Ti, Ba) z wyjątkiem Sr. W II roku doświadczenia pod wpływem następczego działania osadu ściekowego stwierdzono istotne zróżnicowanie zawartości Fe i Mn w porównaniu z obiektem kontrolnym.
2. W II roku uprawy w biomacie testowanej trawy stwierdzono znacznie więcej Mo, a mniej Fe i Ti niż w I roku doświadczenia; zawartość pozostałych pierwiastków była zbliżona w obydwu latach badań.

Literatura

- [1] Sacala E. *Miscanthus* - unusual grass: biochemical and physiological characteristic: a review. *Ecol Chem Eng A*, 2011;18(12):1615-1624.
- [2] Ezaki B, Nagao E, Yamamoto Y, Nakashima S, Enomoto T. Wild plants, *Andropogon virginicus* L. and *Miscanthus sinensis* Anders, are tolerant to multiple stresses including aluminum, heavy metals and oxidative stresses. *Plant Cell Rep.* 2008;27:951-961.
- [3] Kalembasa D, Malinowska E. Zmiany zawartości metali ciężkich w *Miscanthus sacchariflorus* (Maxim.) Hack. pod wpływem nawożenia osadem ściekowym. *Łąkarstwo w Polsce*. 2007;10:99-110.
- [4] Kalembasa D, Malinowska E. Wpływ dawek osadu ściekowego na plon i skład chemiczny trawy *Miscanthus sacchariflorus*. *Fragm Agron.* 2007;1(93):113-117.
- [5] Pude R. Anbau und Erträge von *Miscanthus* in Europa. Materiały polsko-niemieckiej konferencji na temat wykorzystania „*Miscanthus*”, Połczyn Zdrój, Wyd. Szczecin - Expo. 2000:91-96.
- [6] Frey L. *Polska księga traw*. Wyd. Inst. Botaniki im. W. Szafera. Kraków: PAN; 2002.
- [7] Kochanowska R, Gamrat R. Uprawa miskanta cukrowego *Miscanthus sacchariflorus* (Maxim.) Hack zagrożenie dla polskich pól i lasów? (doniesienie naukowe). *Łąkarstwo w Polsce*. 2007;10:223-228.
- [8] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych z dnia 1 sierpnia 2002 roku. *DzU*, Nr134, poz. 1140.
- [9] Swan JB, Staricka JA, Shaffer MJ, Paulsen WH, Peterson AE. Corn yield response to water stress, heat units, and management. Model development and calibration. *Soil Sci Amer J.* 1990;54:209-216.

- [10] Krzywy E, Iżewska A, Wołoszyk C. Pobranie i wykorzystanie mikroelementów w okresie dwóch lat przez trzcinę chińską (*Miscanthus sacchariflorus*) z osadu ściekowego oraz kompostów wyprodukowanych z osadu ściekowego. *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 2004;502:877-885.
- [11] Kabata-Pendias A, Pendias H. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1999.

UPTAKE OF TRACE ELEMENTS BY *Miscanthus sacchariflorus* FERTILIZED WITH SEWAGE SLUDGE

Department of Soil Science and Agricultural Chemistry, Siedlce University of Natural Sciences and Humanities

Abstract: In a field experiment investigated the effect of fertilization with sewage sludge and mineral fertilizers (for comparison) on the content of selected elements: Fe, Mn, Mo, Li, Ti, Ba and Sr in the biomass of the grass *Miscanthus sacchariflorus* first and second year of cultivation. The experiment was a completely randomized, in triplicate. Total content of these elements in dry matter of grass was determined by ICP-AES after “dry” mineralization. In the first year of the experiment used sludge doses (20 and 30 Mg ha⁻¹) resulted in significantly higher bioaccumulation of all analyzed elements, compared with the control, in the first year of the experiment. In the second year of cultivation there was more of molybdenum, and less iron and titanium than in the first year, the contents of other elements were at a similar level in both years of study.

Keywords: *Miscanthus sacchariflorus*, trace elements, waste activated sludge

Joanna MATUSKA-ŁYŻWA¹

AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNA I ROZRODCZOŚĆ NICIENI ENTOMOPATOGENNYCH WYBRANEJ AGROCENOZY

BIOLOGICAL ACTIVITY AND REPRODUCTIVITY OF ENTOMOPATHOGENIC NEMATODES FROM SELECTED AGROCOENOSE

Abstrakt: Przeprowadzono badania faunistyczne w celu stwierdzenia obecności nicieni z rodziny *Steinernematidae*. Próbkę glebową pobrano z terenu użytku zielonego położonego w gminie Wieluń (województwo łódzkie). Długość i szerokość geograficzną stanowiska występowania gatunku oznaczono za pomocą programu komputerowego Gnomon. Próbkę zostały zbadane pod względem fizykochemicznym w Centrum Analitycznym SGGW. Oznaczono całkowitą zawartość ołowiu w glebie metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (FAAS) oraz odczyn gleby metodą potencjometryczną (wg procedury PB 14, wyd. 2 z 21.06.06 r.). Nicienie wyizolowano z próbek glebowych w warunkach laboratoryjnych metodą Beddinga i Akhursta. *S. feltiae* oznaczono za pomocą klucza do oznaczania gatunku oraz za pomocą analiz chemicznych. Wykazano, że nicienie pochodzące z badanego terenu charakteryzują się większą aktywnością biologiczną (intensywność inwazji, stopień migracji) oraz dłuższym czasem rozwoju (czas uśmiercenia żywiciela i czas niezbędny do rozpoczęcia migracji) w porównaniu z nicieniami pochodzącymi z komercyjnego biopreparatu.

Słowa kluczowe: nicienie entomopatogenne, *Steinernema feltiae*, *Galleria mellonella*

Nicienie entomopatogenne występujące w glebie często spotykają się z naturalnym oporem środowiska, ograniczającym ich aktywność biologiczną. Na zdolność inwazji nicieni oraz ich skuteczność w ograniczaniu populacji owadów wpływa wiele czynników biotycznych i abiotycznych [1-4].

Kluczowymi czynnikami abiotycznymi są: struktura środowiska glebowego, odczyn gleby oraz znajdujące się w niej metale ciężkie. Przykładem może być ołów(II), którego szkodliwe oddziaływanie na nicienie entomopatogenne stwierdzono wielokrotnie [5-9].

Na aktywność biologiczną nicieni wpływa także odczyn gleby [10]. Optymalne pH środowiska glebowego dla wielu organizmów w nim występujących zawiera się w zakresie 5,5÷7,2 [11]. Wykazano, że obniżenie odczynu gleby wpływa niekorzystnie na przeżywalność i inwazyjność larw nicieni [10, 12].

Struktura środowiska glebowego także może mieć znaczący wpływ na nicienie owadobójcze. W podłożach piaszczystych i piaszczysto-gliniastych notuje się największą przeżywalność i aktywność tych zwierząt [13].

Nicienie te są także organizmami, które wykorzystuje się do produkcji biopreparatów. Dane naukowe sugerują, że wybór środków z rodzimych ras nicieni jest korzystniejszy niż zastosowanie komercyjnych preparatów na bazie jednej określonej rasy tych organizmów. Badania tego typu są przeprowadzane w wielu krajach na świecie, m.in. na Węgrzech [14, 15]. W Polsce natomiast brakuje szczegółowych badań, danych biogeograficznych, kolekcji

¹ Zakład Zoologii i Dydaktyki Biologii, Instytut Biologii, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Świętokrzyska 15, 25-406 Kielce, tel. 41 349 63 53, email: joannaujk@op.pl

użytecznych gatunków czy ras nicieni entomopatogennych skutecznie ograniczających populacje szkodliwych owadów.

Niniejsza praca prezentuje charakterystykę aktywności biologicznej nicieni odłowionych ze środowiska naturalnego w porównaniu z nicieniami pochodzącymi z komercyjnego biopreparatu.

Materiał i metody

Przeprowadzono badania faunistyczne w celu stwierdzenia obecności nicieni z rodziny *Steinernematidae*. Próbkę glebową pobrano sondą Egnera do głębokości 25 cm, z terenu użytku zielonego (łąka kośna) położonego w gminie Wieluń (województwo łódzkie). Długość (18°40'36") i szerokość (51°14'24") geograficzną stanowiska występowania gatunku wyznaczono za pomocą programu komputerowego Gnomon. Próbkę zostały zbadane pod względem fizykochemicznym w Centrum Analitycznym SGGW. Oznaczono całkowitą zawartość ołowiu w glebie metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (FAAS) oraz odczyn gleby metodą potencjometryczną (wg procedury PB 14, wyd. 2 z 21.06.06 r.).

Do przeprowadzonych badań jako żywiciela wykorzystano gąsienice barciaka większego (*Galleria mellonella* L.) o średniej masie ciała 187 mg oraz larwy nicieni entomopatogennych *Steinernema feltiae*, odłowione z próbek glebowych w warunkach laboratoryjnych metodą owadów pułapkowych [16]. Gatunek nicienia oznaczono za pomocą klucza do oznaczania [17] oraz analiz molekularnych (sekwencjonowanie produktu reakcji PCR ze starterami komplementarnymi do genów kodujących rybosomalny RNA *S. feltiae*). Jako próbę kontrolną wykorzystano *S. feltiae*, pochodzące z preparatu biologicznego „Owinema”.

Badania prowadzono na szalkach Petriego w temperaturze 20°C. Do zarażania owadów wykorzystano dawkę 50 larw inwazyjnych nicieni na jednego owada (optymalna dawka do otrzymania maksymalnej liczby larw nicieni [18]) w celu zbadania śmiertelności owadów, ekstensywności i intensywności inwazji.

W doświadczeniu wykorzystano około 400 sztuk gąsienic *G. mellonella*, które przeznaczono na izolację nicieni z próbek glebowych, na sekcję (analiza intensywności inwazji) oraz na analizę rozrodczości nicieni. Parametr ten badano przez pięć kolejnych dni od momentu pierwszego pojawienia się larw inwazyjnych w sztucznym środowisku zewnętrznym (szalka Petriego). Oceniono liczbę wszystkich larw, które zdołały opuścić ciało żywiciela w danym dniu oraz liczbę larw żywych (zdolnych do kolejnych inwazji).

Do analizy statystycznej wykorzystano analizę wariancji jednej zmiennej (UNIANOVA). Doświadczenie powtórzono dwukrotnie.

Wyniki i ich omówienie

Przeprowadzona analiza fizykochemiczna próbek glebowych wykazała naturalną zawartość ołowiu(II) (6,86 ppm) oraz odczyn kwaśny (5,62). Podgrupę granulometryczną gleby określono jako glina piaszczysta. Wartości wymienionych powyżej wybranych parametrów określają środowisko jako odpowiednie do występowania nicieni owadobójczych. Znajduje to także potwierdzenie w wynikach innych badaczy [6, 12, 13].

W analizowanych próbkach glebowych stwierdzono obecność larw nicieni entomopatogennych, a przeprowadzone pomiary morfometryczne wszystkich stadiów rozwojowych nicieni i przyrównanie ich do klucza wykazały, że badane nicienie należą do gatunku *S. feltiae*. Otrzymany wynik potwierdziła także przeprowadzona reakcja PCR. Odłowiony gatunek należy do najliczniejszej populacji nicieni występującej na terenie Polski [1, 19].

Analizując aktywność biologiczną nicieni wykazano, że śmiertelność ogólna owadów testowych poddanych zarażeniu nicieniami pochodzącymi z terenu, utrzymywała się na takim samym poziomie jak próbka kontrolna (nicienie z biopreparatu). Ekstensywność inwazji badanych nicieni była nieco niższa w porównaniu z próbką kontrolną, jednak wartość ta świadczy nadal o dużej skuteczności nicieni występujących naturalnie w środowisku wobec owadów (tab. 1).

Tabela 1

Aktywność biologiczna *S. feltiae*

Table 1

Biological activity of *S. feltiae*

Badane próbki	Próbka kontrolna	Nicienie z terenu
Śmiertelność ogólna owadów [%]	100	100
Ekstensywność inwazji [%]	100	98
Intensywność inwazji [szt.]	8	9
Czas uśmiercenia owada przez nicienie [dni]	2	4
Pierwszy dzień migracji larw inwazyjnych z owada-żywiciela do środowiska zewnętrznego [dni]	8	18

Intensywność inwazji nicieni odłowionych z terenu charakteryzowała się nieco wyższą wartością niż próbka kontrolna, a przeprowadzona analiza wariancji wykazała istotne różnice między kontrolą a nicieniami pochodzącymi z terenu (tab. 2).

Tabela 2

Analiza wariancji dla cechy „intensywność inwazji”

Table 2

Variance analysis for „invasion intensity” feature

Źródło zmienności	Typ III sumy kwadratów	df	Średni kwadrat	F	Istotność
Model skorygowany	166,667(a)	1	166,667	13,758	,000
Stała	17888,267	1	17888,267	1476,694	,000
Środowisko	166,667	1	166,667	13,758	,000
Błąd	2883,067	238	12,114		
Ogółem	20938,000	240			
Ogółem skorygowane	3049,733	239			

(a) - R kwadrat = 0,055 (skorygowane R kwadrat = 0,051)

(a) - R square = 0.055 (corrected R square = 0.051)

Badając czas, po jakim dochodziło do śmierci gąsienic po zarażeniu nicieniami (czas uśmiercenia owada - żywiciela), stwierdzono, że w przypadku próbki nicieni pochodzących z terenu był on dłuższy niż w próbce kontrolnej (tab. 1). Czas ten jest również niewiele dłuższy, niż podają inni badacze [18, 20].

Podobne zależności zanotowano, analizując czas niezbędny do rozpoczęcia migracji larw inwazyjnych z ciała żywiciela do środowiska zewnętrznego. Pierwszy dzień, w którym zaobserwowano obecność larw w środowisku zewnętrznym, odnotowano w 18 dniu od zarażenia, natomiast w przypadku nicieni z próbki kontrolnej do migracji dochodziło już w 8 dniu od zarażenia owada (tab. 1).

Wyniki czasu uśmiercenia owada i czasu niezbędnego do rozpoczęcia migracji mogą świadczyć o selektywności pokarmowej nicieni środowiskowych.

Analizując rozrodność nicieni pochodzących z terenu oraz przeżywalność ich larw bezpośrednio po migracji zaobserwowano, że liczba żywych larw, które zdołały opuścić ciało owada-żywiciela, jest wyższa niż w populacji nicieni z próbki kontrolnej (tab. 3, rys. 1). Śmiertelność larw nicieni z terenu w ciągu pierwszych pięciu dni migracji była mniejsza w porównaniu z próbką kontrolną oraz cechowała się mniejszą dynamiką niż śmiertelność larw nicieni pochodzących z bioinsektycydu (tab. 3, rys. 2).

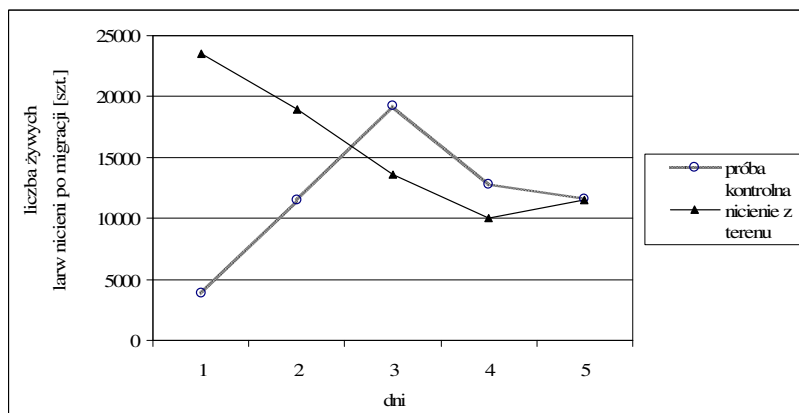
Tabela 3

Migracja nicieni z pierwszego i czterech kolejnych dni z wyszczególnieniem liczby larw żywych [szt.]

Table 3

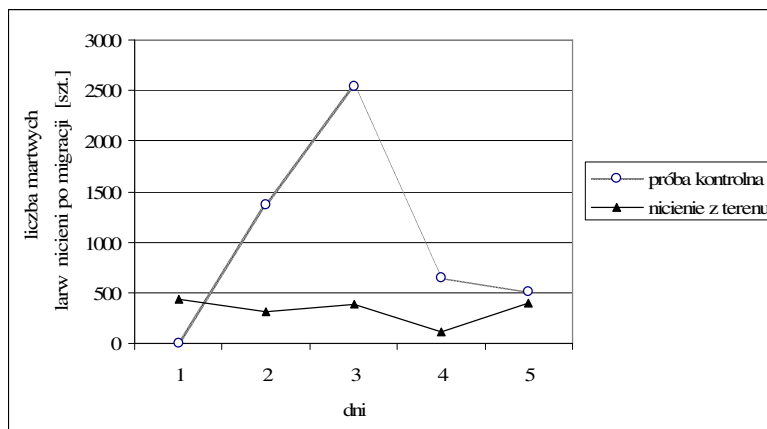
Nematodes migration in the first and next successive four days
with specification of the amount of alive larvae [ind.]

Dni	Liczba migrujących larw/ 1 owada			
	próba kontrolna		nicienie z terenu	
	ogółem	żywe	ogółem	żywe
1	3829	3829	23917	23483
2	12886	11517	19286	18979
3	21795	19251	13951	13559
4	13403	12756	10167	10052
5	12096	11586	11932	11532
Razem	64009	58940	79254	77605



Rys. 1. Liczba żywych larw inwazyjnych nicieni po migracji [szt.]

Fig. 1. Amount of the alive invasive larvae of nematodes after migration [ind.]



Rys. 2. Liczba martwych larw inwazyjnych nicieni po migracji [szt.]

Fig. 2. Amount of the dead invasive larvae of nematodes after migration [ind.]

Analiza statystyczna liczby larw inwazyjnych, które zachowały żywotność po migracji z ciał owadów, wykazała wysoko istotne różnice między badanymi nicieniami a próbką kontrolną (tab. 4).

Tabela 4

Analiza wariancji dla cechy „rozrodczość nicieni”

Table 4

Variance analysis for „nematodes reproductivity” feature

Źródło zmienności	Typ III sumy kwadratów	df	Średni kwadrat	F	Istotność
Model skorygowany	712663381,125(a)	1	712663381,125	7777,256	,000
Stała	37407552526,125	1	37407552526,125	408226,569	,000
Środowisko	712663381,125	1	712663381,125	7777,256	,000
Błąd	549805,750	6	91634,292		
Ogółem	38120765713,000	8			
Ogółem skorygowane	713213186,875	7			

(a) - R kwadrat = 0,999 (skorygowane R kwadrat = 0,999)

(a) - R square = 0.999 (corrected R square = 0.999)

Badania nad aktywnością biologiczną nicieni pochodzących ze środowiska naturalnego są nadal w fazie rozwoju. Wykazano, że jednym z najskuteczniejszych patogenów przeciwko szkodnikom (np. pędrakom chrabąszcza) są nicienie entomopatogenne wyizolowane z terenu [21]. Otrzymane wyniki badań również dowodzą, że nicienie pochodzące ze środowiska naturalnego cechują się większą rozrodczością i żywotnością larw inwazyjnych niż nicienie pochodzące z biopreparatu. Istotne jest kontynuowanie i rozszerzenie tematu badań, który w przyszłości mógłby skutkować lepszym wykorzystaniem biologicznych metod ochrony roślin.

Wnioski

1. Odłowiony gatunek *S. feltiae* należy do najbardziej rozpowszechnionego na obszarze Polski.
2. Nicienie pochodzące z terenu charakteryzują się większą aktywnością biologiczną (intensywność inwazji, stopień migracji) niż nicienie z biopreparatu.
3. Czas rozwoju (uśmiercenia żywiciela i czas niezbędny do rozpoczęcia migracji) nicieni odłowionych z terenu jest dłuższy niż nicieni wykorzystywanych do produkcji preparatów biologicznych.

Literatura

- [1] Yadav AK, Lalramliana. Soil moisture effects on the activity of three entomopathogenic nematodes (Steinernematidae and Heterorhabditidae) isolated from Meghalaya, India. *J Parasit Dis.* 2012;36(1):94-98, DOI: 10.1007/s12639-011-0076-x.
- [2] Mason JM, Hominick WM. The effect of temperature on infection, development, and reproduction of Heterorhabditids. *Journal of Helminthology.* 1995;69(4):337-345, DOI: 10.1017/S0022149X00014929.
- [3] Koppenhofer AM, Fuzy EM. Effect of soil type on infectivity and persistence of the entomopathogenic nematodes *Steinernema scarabaei*, *Steinernema glaseri*, *Heterorhabditis zealandica* and *Heterorhabditis bacteriophora*. *J Invertebr Pathol.* 2006;92(1):11-22, DOI: 10.1016/j.jip.2006.02.003.
- [4] Toledo J, Williams T, Pérez C, Liedo P, Valle JF, Ibarra JE. Abiotic factors affecting the infectivity of *Steinernema carpocapsae* (Rhabditida: Steinernematidae) on larvae of *Anastrepha obliqua* (Diptera: Tephritidae). *Biocontrol Science and Technology.* 2009;19(9-10):887-898, DOI: 10.1080/09583150903180429.
- [5] Jarmuł J, Kamionek M. Survival and migration abilities of *S. feltiae* Filipjev in a habitat contaminated by lead ions. *Ecol Chem Eng.* 2003;10(3-4):281-284.
- [6] Jarmuł J. Wpływ jonów ołowiu i kadmu na nicienie entomopatogeniczne *Steinernema feltiae* Filipjev. Praca doktorska. Warszawa: SGGW; 2002, 130.
- [7] Jarmuł J, Kamionek M. Effect of Lead Compounds on the Intensity and Extend of Infection of *Galleria mellonella* L. Caterpillars by Entomopathogenic Nematodes *Steinernema Feltiae* Filipjev. *Ecol Chem Eng.* 2001;8(6):601-607.
- [8] Jaworska M, Gorczyca A, Sepioł J, Tomasiak P. Oddziaływania metal - metal w układach biologicznych. Synergizm i antagonizm triad jonów metali w owadobójczych nicieniach *Steinernema carpocapsae*. *Ecol Chem Eng.* 2000;7(4):313-326.
- [9] Jaworska M, Gorczyca A, Sepioł J, Tomasiak P. Effect of metal ions on the entomopathogenic nematode *Heterorhabditis bacteriophora* Poinar (Nematoda: Heterorhabditidae) under laboratory conditions. *Water Air Soil Pollut.* 1997;93(1-4):157-166.
- [10] Kung SP, Gaugler R, Kaya HK. Influence of soil pH and oxygen on persistence of *Steinernema* spp. *Nematol.* 1990;22(4):440-445.
- [11] Stuczyński T, Siebielec G, Maliszewska-Kordybach B, Smreczak B, Gawrysiak L. Wyznaczanie obszarów, na których przekroczone są standardy jakości gleb. *Biblioteka Monit Środow.* Warszawa: IOŚ; 2004:17-18.
- [12] Jaworska M. i Dudek B.: Występowanie owadobójczych nicieni w glebach wybranych upraw. *Zesz Nauk Akad Roln Kraków.* 1992;20:131-147.
- [13] Kaya HK. Soil Ecology. In: Gaugler R, Kaya HK, editors. *Entomopathogenic nematodes in biological control.* Boca Raton, FL: CRC Press; 1990; 93-115.
- [14] Tóth T. Collection of entomopathogenic nematodes for biological control of insect pests. *J Fruit Ornament Plant Res.* 2006;14(3):225-230.
- [15] Lakatos T, Tóth T. Biological control of European cockchafer larvae (*Melolontha melolontha* L.): Preliminary results. *J Fruit Ornament Plant Res.* 2006;14(3):73-78.
- [16] Bedding RA, Akhurst RJ. A simple technique for the detection of insect parasitic rhabditid nematodes in soil. *Nematologica.* 1975;21(1):109-110.
- [17] Lacey LA. *Manual of Techniques in Insect Pathology.* New York: Academic Press (Elsevier); 1997; 288-294.

- [18] Skrzypek H. Rozrodczość nicieni entomofilnych w różnych warunkach zagęszczenia populacji. Praca doktorska. Lublin: Katolicki Uniwersytet Lubelski; 1987, 91.
- [19] Dziegielewska M, Myśków B, Adamska I, Czerniawska B. Seasonal Dynamics of the Activity of Entomopathological Nematodes (Steinernematidae and Heterorhabditidae) in Selected Greens of Szczecin. *Ecol Chem Eng.* 2012;19(6):601-607.
- [20] Kamionek M. Reakcje owadów na inwazję nicieni oraz inwazje mieszane grzybów i nicieni owadobójczych. Praca doktorska. Warszawa: SGGW; 1976, 34.
- [21] Szostak H. Wojna nicienia z pędrakiem. *Echa Leśne.* 2001;11:22-24.

BIOLOGICAL ACTIVITY AND REPRODUCTIVITY OF ENTOMOPATHOGENIC NEMATODES FROM SELECTED AGROCOENOSE

Department of Zoology and Biological Didactics, Institute of Biology, Faculty of Mathematics and Science
The Jan Kochanowski University in Kielce

Abstract: Faunistic studies to find the presence of nematodes of the family *Steinernematidae* were performed. Soil samples were collected from pasture area located in the municipality of Wielun (Lodz province). Latitude and longitude of the sampling site was determined with the Gnomon software. Physico-chemical properties of samples were analyzed in the Analytical Centre of the Warsaw Agricultural University. Total lead content was analyzed with the flame atomic absorption spectrophotometry and soil pH - potentiometrically (acc. to procedurer pB 14, II edition of 21.06.2006). Nematodes were isolated from the soil samples in the laboratory conditions, using method described by Bedding and Akhurst (1975). *S. feltiae* were determined using the key for the determination of the species (Lacey 1997) and by molecular analysis. It was shown that nematodes from the investigated area were characterized by higher biological activity (the intensity of the invasion, the degree of migration) and longer duration of development (time of killing the host and the time needed to start migration), in comparison with nematodes from commercial biopreparate.

Keywords: entomopathogenic nematodes, *Steinernema feltiae*, *Galleria mellonella*

Marcin NIEMIEC¹

ZAWARTOŚĆ WAPNIA, MAGNEZU, SODU, FOSFORU I POTASU W WODZIE SPŁYWAJĄCEJ Z DACHÓW O RÓŻNYCH POKRYCIACH

CONTENT OF CALCIUM, MAGNESIUM, SODIUM, PHOSPHORUS AND POTASSIUM IN WATER RUN-OFF FROM ROOFS COVERED DIFFERENT MATERIALS

Abstrakt: Celem pracy było określenie stężenia wapnia, magnezu, sodu, fosforu i potasu w wodach spływających z dachów domów z różnym pokryciem na tle ich zawartości w wodzie deszczowej. Dane literaturowe wskazują, że skład chemiczny wody deszczowej może znacznie się zmieniać w wyniku kontaktu z pokryciem dachowym. Badaniami objęto 22 dachy domów jednorodzinnych lub małych budynków, pełniących funkcje siedzib firm handlowo-usługowych. Jako tła do badań użyto wody opadowej zebranej w dwóch losowo wybranych miejscach na terenie obszaru badań. Badania przeprowadzono na terenach o niskiej antropopresji, aby jak najlepiej uchwycić wpływ rodzaju pokrycia dachowego na kształtowanie się chemizmu wód. Obszar badań zlokalizowany był we wsi Lusławice w powiecie tarnowskim w województwie małopolskim. Badania obejmowały dachy najczęściej występujące w badanym terenie: dachówka cementowa, dachówka ceramiczna, pokrycie bitumiczne, blacha ocynkowana niemalowana oraz malowana, blacha miedziana, a także eternit. W badanych próbkach wód oznaczono zawartość wapnia, fosforu, magnezu, sodu oraz potasu. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że woda spływająca z badanych dachów w każdym przypadku zawierała większe ilości badanych pierwiastków w porównaniu z wodą deszczową, przy czym na przykład średnia zawartość magnezu w wodzie spływającej z dachówki cementowej była prawie dziesięciokrotnie większa niż w wodzie deszczowej, w przypadku dachówki ceramicznej było to prawie 5 razy więcej, natomiast woda z pokryć bitumicznych zawierała około 3 razy więcej magnezu, zaś woda z blach ocynkowanej i powlekanej zawierała około 6 razy więcej tego pierwiastka w porównaniu z wodą deszczową. Także w przypadku pozostałych pierwiastków największe współczynniki wzbogacenia odnotowano w wodach z pokryć cementowych (dachówka i eternit), następnie z blach ocynkowanych i powlekanych, a najmniejsze wzbogacenie odnotowano w wodach z dachów o pokryciach z dachówek ceramicznych.

Słowa kluczowe: wody opadowe, zanieczyszczenia, spływy z dachów, sól, potas, wapń, magnez, fosfor

Jakość wód deszczowych ma duże znaczenie w kształtowaniu się chemizmu wód powierzchniowych i podziemnych. Na terenach o niskim poziomie antropopresji zanieczyszczenia zawarte w opadach atmosferycznych, pochodzące z dalekiego transportu atmosferycznego, mogą stanowić główny czynnik pogarszający jakość środowiska wodnego [1]. Głównymi źródłami zanieczyszczeń wód opadowych są gazy i pyły pochodzące z przemysłu oraz ze spalania paliw. Rozwój urbanizacji i zwiększanie współczynnika antropopizacji terenów prowadzi do zwiększania powierzchni nieprzepuszczalnych terenów, które cechują się większym spływem powierzchniowym i znacznie obniżoną zdolnością retencji wody. Systemy zbierania i magazynowania wód spływających z dachów są licznie wprowadzane w krajach rozwiniętych na całym świecie. Takie kraje, jak Niemcy, Dania, Indie, Japonia i Australia, są liderami w tworzeniu małych instalacji zbierania wody deszczowej z dachów w ramach indywidualnych gospodarstw domowych [2]. Wody z dachów mogą stanowić źródło wody wykorzystywanej

¹ Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie, al. A. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków, tel. 12 662 43 47, fax 12 662 48 41, email: niemiec@o2.pl

w gospodarstwach domowych. W krajach ubogich w zasoby wodne wody z dachów często wykorzystuje się w celach pitnych, jak na przykład w Australii czy Nowej Zelandii [3]. W Polsce także coraz częściej zwraca się uwagę na możliwości zagospodarowania wód zbieranych z pokryć dachowych. Nieodpowiednia jakość wód deszczowych może niestety dyskwalifikować ją do wykorzystania [4].

Celem badań było określenie wpływu rodzaju pokrycia dachowego na chemizm wód opadowych na terenach o małym poziomie antropopresji. Drugim celem badań była ocena jakości wody spływającej z dachów z punktu widzenia możliwości jej wykorzystania.

Materiał i metody badań

Wodę do analiz zbierano z dachów we wrześniu i październiku 2009 roku z 22 dachów z budynków domów jednorodzinnych lub zabudowań gospodarczych zlokalizowanych we wsi Lusławice w powiecie tarnowskim w województwie małopolskim. Obszar badań to tereny o małej antropopresji, co pozwoliło w większym stopniu uchwycić wpływ pokrycia dachowego na zmianę chemizmu wody deszczowej. Badaniami objęto 4 dachy pokryte dachówką cementową, 3 dachy pokryte dachówką ceramiczną, 3 dachy z pokryciem bitumicznym, 3 dachy z pokryciem blachy ocynkowanej, 2 dachy z blachy miedzianej, 3 z pokryciem blachy powlekaniej, jedna blacha malowana oraz trzy dachy pokryte eternitem falistym. Wybrane dachy zbudowane były pod kątem około 45° o powierzchni 150÷300 m² i pokrywały budynki domów jednorodzinnych lub budynków gospodarczych z wyjątkiem jednego dachu z blachy miedzianej, który pokrywał kościół w Zakliczynie nad Dunajcem. Jako tło wykorzystano wodę deszczową zbieraną bezpośrednio do naczyń polietylenowych w dwóch losowo wybranych miejscach. Wodę zbierano w okresie deszczowym, po długotrwałych deszczach, aby wyeliminować wpływ zanieczyszczeń pyłowych na chemizm wody. Zebraną wodę sączone, utrwalono przy użyciu kwasu azotowego(V) i zawartość badanych pierwiastków oznaczano metodą spektrometrii emisji atomowej w indukcyjnie wzbudzonej plazmie argonowej przy użyciu spektrometru Jobin Yvon 384. Jakość metod analitycznych weryfikowano za pomocą wewnętrznego materiału odniesienia.

Wyniki i dyskusja

Uzyskane wyniki badań świadczą, że woda deszczowa może znacznie zmieniać skład chemiczny podczas spływu z dachów o różnych pokryciach. Pomimo bardzo krótkiego czasu kontaktu wody z dachem następuje ługowanie składników z materiałów tworzących pokrycie dachowe. Zmiany jakości wód spływających z dachów zależą nie tylko od rodzaju pokrycia dachowego, ale także od parametrów fizykochemicznych wody deszczowej. Odczyn wód deszczowych w zasadniczy sposób determinuje intensywność ługowania pierwiastków z pokryć dachowych [2]. Zawartość badanych makroelementów w wodzie deszczowej była porównywalna do danych prezentowanych przez Kruszyka [5]. Średnia zawartość badanych makroelementów w wodzie deszczowej wynosiła 0,202 mg Mg · dm⁻³; 1,755 mg Ca · dm⁻³; 0,289 mg Na · dm⁻³; 0,097 mg K · dm⁻³ i 0,0322 mg P · dm⁻³. Honorio i in. [6] podają skład chemiczny opadów w Brazylii, które zawierają znacznie więcej sodu i potasu oraz mniej magnezu i wapnia niż analizowane opady. Arsene i in. [7] analizowali zawartość makroelementów w wodzie deszczowej na terenach północnej

Rumunii i stwierdzili ponad dwukrotnie więcej magnezu, wapnia i potasu oraz ponad 6 razy więcej sodu niż w analizowanych próbkach.

Zawartość magnezu i wapnia w wodzie zebranej z badanych dachów znacząco różniła się w zależności do rodzaju pokrycia. Najwięcej tych pierwiastków stwierdzono w wodzie zbieranej z dachów z pokryciem dachówki cementowej, średnio $1,34 \text{ mg Mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ i $18,6 \text{ mg Ca} \cdot \text{dm}^{-3}$. Współczynnik wzbogacenia wody spływającej z tego typu dachów wynosił odpowiednio 6,64 i 10,6 (tab. 1). Woda spływająca z dachu pokrytego eternitem cechowała się ponad 5-krotnym wzbogaceniem w magnez i ponad 10-krotnym wzbogaceniem w wapń. W przypadku pozostałych rodzajów dachów współczynnik wzbogacenia wody w magnez wahał się w granicach $1,06 \div 3,68$.

Tabela 1
Zawartość Mg, Ca, Na, K i P w wodzie deszczowej oraz spływającej z różnego rodzaju dachów oraz współczynnik wzbogacenia wody deszczowej po spływie z dachów

Table 1
The content of Mg, Ca, Na, K and P in water run-off from roofs covered different materials and enrichment coefficient of rainwater from the roofs

Rodzaj pokrycia dachowego	Stężenie w wodzie [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$]					Współczynnik wzbogacenia wody deszczowej				
	Mg	Ca	Na	K	P	Mg	Ca	Na	K	P
Dachówka cementowa	1,339	18,600	1,001	0,724	0,035	6,64	10,60	3,47	7,46	1,08
Dachówka ceramiczna	0,551	5,343	0,403	0,204	0,029	2,73	3,04	1,40	2,11	0,90
Pokrycie bitumiczne	0,348	4,177	0,503	0,378	0,017	1,73	2,38	1,74	3,90	0,54
Blacha ocynkowana	0,597	3,458	0,704	0,268	0,130	2,96	1,97	2,44	2,76	4,05
Blacha miedziana	0,595	2,478	0,802	0,683	0,064	2,95	1,41	2,78	7,04	1,99
Blacha malowana	0,214	1,925	0,580	0,095	0,022	1,06	1,10	2,01	0,97	0,69
Blacha powlekana	0,743	4,098	0,666	0,249	0,040	3,68	2,33	2,30	2,57	1,23
Eternit falisty	1,039	17,992	0,931	0,408	0,417	5,15	10,25	3,22	4,21	12,96
Woda deszczowa tło	0,202	1,755	0,289	0,097	0,032					

Zawartość fosforu w wodzie deszczowej wynosiła $32,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Woda z dachu pokrytego eternitem falistym zawierała ponad 12 razy więcej tego pierwiastka, natomiast woda z dachu z blachy ocynkowanej ponad 4 razy więcej w porównaniu z deszczówką (tab. 1). Zaobserwowano nieznaczne wzbogacenie w ten pierwiastek wody spływającej z dachu pokrytego dachówką cementową, blachą miedzianą oraz powlekaną. Zmniejszenie ilości tego pierwiastka w stosunku do deszczówki zaobserwowano w przypadku dachu pokrytego dachówką ceramiczną oraz materiałem bitumicznym.

Średnia zawartość potasu w wodzie opadowej wynosiła $1,76 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. W przypadku wody zbieranej z dachu pokrytego dachówką cementową i blachą miedzianą zaobserwowano ponad 4-krotne zwiększenie ilości tego pierwiastka w wodzie (tab. 1). W przypadku pozostałych pokryć ilość tego pierwiastka w wodzie była nieznacznie większa niż w wodzie opadowej.

Zawartość sodu w wodzie zbieranej z dachów była dwu-, trzykrotnie większa niż w wodzie deszczowej. Nie stwierdzono zależności współczynnika wzbogacenia wody w sód od rodzaju pokrycia dachowego.

Kształtowanie się chemizmu wód deszczowych spływających z dachów o różnym pokryciu jest związane z procesem ługowania składników z powierzchni dachu.

Wykorzystanie wód z odwodnienia powierzchni dachów jest uzasadnione ekonomicznie i przyrodniczo. Gospodarowanie tymi wodami jest jednak uzależnione od ich składu i poziomu zanieczyszczenia. Badania jakości wód z odwodnień dachów pozwolą projektować systemy zbierania wód opadowych w zależności od rodzaju powierzchni, z której są zbierane [8].

Wnioski

1. Zawartości badanych makroelementów w wodzie deszczowej nie były wysokie i nie wskazywały na antropogeniczne jej wzbogacenie. Uzyskane wyniki były podobne lub niższe niż stężenia tych pierwiastków w wodach opadowych innych rejonów świata.
2. Spływ wody z dachów powodował znaczące zmiany zawartości badanych pierwiastków w wodzie deszczowej.
3. Generalnie największe wzbogacenie wody w badane pierwiastki stwierdzono w próbkach wody pobranych z dachów z pokryciem z eternitu i z dachówki cementowej.
4. Najmniejsze zmiany zawartości badanych pierwiastków w wodzie deszczowej stwierdzono w przypadku dachów pokrytych dachówką ceramiczną, pokryciem bitumicznym oraz blachą malowaną.

Literatura

- [1] Scholz M. *Bioresour Technol.* 2004;95(3):269-279.
- [2] Hatt BE, Deletic A, Fletcher TD. *J Environ Manage.* 2006;79(1):102-113.
- [3] Imteaz MA, Shanableh A, Rahman A, Ahsand A. *Resour Conser Recycl.* 2011;55(11):1022-1029.
- [4] Simmons G, Hope W, Lewis G, Whitmore J, Gao W. *Water Res.* 2001;35(6):1518-1526.
- [5] Kruszyk R. *Raport o stanie geosystemów Polski w roku 2008.* Poznań: Inspekcja Ochrony Środowiska; 2009.
- [6] Honório BAD, Horbe AMC, Seyler P. *Atmos Res.* 2010;98(2-4):416-425.
- [7] Arsene C, Olariu RI, Mihalopoulos N. *Atmos Environ.* 2007;41(40):9452-9467.
- [8] Schriewer A, Horn H, Helmreich B. *Corros Sci.* 2008;50(2):384-391.

CONTENT OF CALCIUM, MAGNESIUM, SODIUM, PHOSPHORUS AND POTASSIUM IN WATER RUN-OFF FROM ROOFS COVERED DIFFERENT MATERIALS

Department of Agricultural and Environmental Chemistry
Hugo Kołłątaj University of Agriculture in Krakow

Abstract: The aim of the study was to determine the level of calcium, magnesium, sodium, phosphorus and potassium in the waters flowing from the roofs of houses with varying degrees of coverage on the background of their contents in rain waters. Literature data indicate that the chemical composition of rainwater could enrichment of rainwater at the time of contact with the roof covering. The study included 22 roofs of houses or small trade buildings. As background to the research used rainwater collected in two randomly selected locations within the area of research. The study was conducted in areas with low human impact, in order to best capture the effect of the type of roofing material on the formation of water chemistry. Research area was located in the Lusławice in the district Tarnowski, in Malopolska province. The study included the most common roofs in the surveyed area: cement tile, ceramic tile, bituminous, unpainted galvanized metal, copper and asbestos cement. The tested water samples to determine the content of calcium, phosphorus, magnesium, sodium and potassium. The results of this study indicate that the water runs off the roofs of respondents in each case contained a greater quantity of the

analyzed elements in comparison with rainwater. The results of the study indicate, that the water run-off from the roof in each case contained higher amounts of the analyzed elements in comparison with the rainwater. The average magnesium content in water flowing from the cement tile was almost ten times higher than in rain water, in the case of ceramic tile was almost 5 times more, while water from bituminous cover contained about 3 times more magnesium, and water from galvanized and coated sheets contained about 6 times more of this element in comparison with the rainwater. Also in the case of most other elements enrichment factors found in the waters cover the cement (tile, and asbestos) then galvanized and coated, while the lowest were recorded in the enrichment of waters from the roofs of the covering of ceramic tiles.

Keywords: rainwater, water pollution, runoff from roofs, sodium, potassium, calcium, magnesium, phosphorus

Damian PANASIUK^{1,2}, Anna GŁODEK¹ i Józef M. PACYNA^{1,3}

SCENARIUSZE EMISJI RTĘCI DO POWIETRZA, WÓD I GLEBY W POLSCE DO ROKU 2020

SCENARIOS OF MERCURY EMISSION TO AIR, WATER AND SOIL IN POLAND TO YEAR 2020

Abstrakt: W 2005 r. Polska zajmowała czwarte miejsce wśród państw europejskich w emisji rtęci do powietrza, głównie z powodu spalania węgla kamiennego i brunatnego w energetyce. Zespół NILU Polska oszacował krajową emisję rtęci do powietrza oraz ładunki odprowadzane do wód i gleby dla roku bazowego 2008, a następnie przygotował scenariusze emisji rtęci do 2020 r. Inwentaryzacja emisji do powietrza objęła procesy przemysłowe, użytkowanie produktów zawierających rtęć i praktykę dentystyczną. Ładunki rtęci zrzucane do wód i gleby zostały oszacowane dla dużych i średnich zakładów przemysłowych, oczyszczalni ścieków komunalnych oraz dla potencjalnego uwalniania się rtęci ze składowisk odpadów komunalnych i z wypełnień dentystycznych w grzebanych zwłokach. W porównawczym scenariuszu Status Quo założono, że będą utrzymane bieżące praktyki i metody kontroli emisji rtęci, ale wzrost produkcji i konsumpcji będzie prowadzić do wzrostu emisji rtęci. W scenariuszu EXEC (zwiększonej kontroli emisji) emisja rtęci do powietrza spadnie z 17,7 Mg w roku bazowym do 6,3 Mg w 2020 r., a łączna emisja do powietrza, wód i gleby z 25,7 do 8,9 Mg. W scenariuszu MFTR (maksymalnej możliwej technicznie redukcji) emisja do powietrza osiągnie w 2020 r. poziom 2,8 Mg Hg, a łączna emisja do środowiska - 3,6 Mg Hg rocznie.

Słowa kluczowe: scenariusze emisji, rtęć, powietrze, woda, gleba

Problem emisji rtęci do środowiska

Rtęć jest jednym z toksycznych metali ciężkich wprowadzanych przez człowieka do środowiska. Jednak ze względu na swoją wysoką lotność nie jest ona tylko zanieczyszczeniem o znaczeniu regionalnym, takim jak SO₂, NO_x, Cd lub Pb. Czas przebywania *gazowej rtęci elementarnej* (GEM) w atmosferze do 18 miesięcy [1] stawia rtęć w gronie zanieczyszczeń globalnych.

Głównym problemem zanieczyszczenia rtęcią jest bioakumulacja i negatywne oddziaływanie metylortęci na ludzi spożywających duże ilości ryb i ssaków morskich. Najbardziej znany przypadek zatrucia metylortęcią to katastrofa ekologiczna, która miała miejsce w zatoce Minamata w Japonii w latach 50. XX w. Doszło wówczas do uszkodzeń układu nerwowego ludzi spożywających mięso ryb i krabów. Oficjalnie potwierdzono śmierć 1800 osób i choroby kolejnych tysięcy.

Najbardziej wrażliwe na działanie metylortęci są płody ludzkie. Rtęć przenika z krwi matki do krwi płodu i powoduje uszkodzenia neurologiczne, objawiające się w późniejszym okresie obniżonym współczynnikiem inteligencji, a nawet autyzmem.

¹ NILU Polska Sp. z o.o. (spółka-córka Norweskiego Instytutu Badań Powietrza), ul. Ceglana 4, 40-514 Katowice, tel./fax 32 257 08 58, email: dp@nilu.pl

² Wydział Biologii i Nauk o Środowisku, Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego, ul. K. Wóycickiego 1/3, 01-938 Warszawa, tel. 22 569 68 37

³ Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, tel. 58 347 10 10

Dlatego planowane jest uchwalenie do 2013 r. światowej konwencji w sprawie ograniczenia handlu rtęcią oraz redukcji jej emisji.

Inwentaryzacja emisji rtęci dla roku bazowego

W 2005 r. Polska zajmowała czwarte miejsce wśród państw europejskich (drugie wśród krajów UE) w emisji rtęci do powietrza [2]. Głównym źródłem tej emisji jest spalanie węgla kamiennego i brunatnego w polskiej energetyce. W spalanych 80 mln Mg węgla kamiennego (40 mln Mg do produkcji energii elektrycznej) oraz 60 mln Mg węgla brunatnego znajduje się ponad 20 Mg rtęci. Przegląd danych o stężeniach rtęci w polskich węglach podają Głodek i Pacyna [3]. Ilość rtęci wyemitowanej do powietrza zależy od zastosowania metod pierwotnych - wzbogacania węgla oraz skuteczności metod odpylania i odsiarczania - w Polsce redukcja emisji rtęci sięga 70%.

Zespół NILU Polska oszacował krajową emisję rtęci do powietrza oraz ładunki odprowadzane do wód i gleby dla roku bazowego 2008 [4]. Inwentaryzacja emisji do powietrza objęła procesy przemysłowe, użytkowanie produktów zawierających rtęć i praktykę dentystyczną. Emisję z procesów przemysłowych i spalania paliw w sektorze mieszkaniowym (15,75 Mg) wyznaczono jako wartość średnioroczną, opierając się na oficjalnych inwentaryzacjach emisji IOŚ-KOBIZE dla lat 2005-2007.

Emisja rtęci do powietrza z użytkowania produktów zawierających rtęć została oszacowana z wykorzystaniem modelu dystrybucji i emisji [5] w odniesieniu do grup produktów, jakimi są: baterie, urządzenia kontrolno-pomiarowe, sprzęt oświetleniowy oraz sprzęt elektryczny i elektroniczny. W 2008 r. w produktach zawierających rtęć wprowadzono na polski rynek ok. 9 Mg rtęci, z czego większość trafi ostatecznie na komunalne składowiska odpadów. Emisję rtęci do powietrza w ciągu pierwszych 10 lat użytkowania produktów wprowadzonych na rynek w roku bazowym oszacowano na 0,46 Mg.

Uwzględniono także emisję rtęci do powietrza z praktyki dentystycznej. Roczne zużycie ok. 10 Mg rtęci do wypełnień amalgamatowych w Polsce skutkuje emisją do powietrza 1,45 Mg ze spalania usuniętego starego amalgamatu w odpadach zakaźnych. Emisja rtęci z wypełnień dentystycznych w procesach kremacji wynosi 0,04 Mg. Krajowa emisja rtęci do powietrza z ww. źródeł została oszacowana dla roku bazowego 2008 na poziomie 17,7 Mg rocznie.

Ładunki rtęci zrzucane do wód i gleby zostały określone dla dużych i średnich zakładów przemysłowych wraz z ich składowiskami odpadów (1,90 Mg), oczyszczalni ścieków komunalnych w miastach powyżej 100 tys. mieszkańców (1,07 Mg) oraz zostały oszacowane dodatkowo dla potencjalnego uwalniania się rtęci ze składowisk odpadów komunalnych (4,84 Mg) i z wypełnień dentystycznych w grzebanych zwłokach (0,16 Mg). Łączna emisja rtęci do powietrza, wód i gleby w Polsce została oszacowana na 25,7 Mg/rok. Strumień ten nie obejmuje reemisji rtęci wcześniej zakumulowanej w środowisku.

Scenariusz Status Quo

Zespół NILU Polska przygotował także scenariusze emisji rtęci do powietrza oraz wielkości ładunków odprowadzanych do wód i gleby w perspektywie do roku 2020.

W pierwszym scenariuszu Status Quo [4] założono, że będą utrzymane bieżące praktyki i metody kontroli emisji rtęci z końca 2008 r. Scenariusz ten jest tylko scenariuszem porównawczym. Oczekuje się, że w rzeczywistości presja krajowa i międzynarodowa spowoduje działania skutkujące redukcją emisji rtęci.

Opierając się na założeniach projektu Polityki energetycznej Polski z 2007 r., oszacowano, że wzrośnie emisja z procesów przemysłowych (16,2 Mg) w wyniku zwiększonego zużycia węgla w elektrowniach i braku istotnych zmian w pozostałych sektorach przemysłu. Emisja do powietrza z użytkowania produktów zawierających rtęć (0,47 Mg) będzie zbliżona do emisji w roku bazowym, gdyż zużycie, model konsumpcji oraz gospodarka odpadami nie ulegną zmianie. Wyjątek stanowi prognozowany wzrost ilości rtęci wprowadzonej na rynek w bateriach. Emisja do powietrza wynikająca z praktyki dentystycznej (1,52 Mg) ulegnie nieznacznej zmianie w stosunku do roku bazowego ze względu na dalsze stosowanie amalgamatu w gabinetach dentystycznych oraz wzrost ilości zwłok poddawanych procesom kremacji. Całkowita emisja rtęci do powietrza dla scenariusza Status Quo w 2020 r. wyniesie 18,2 Mg rocznie.

W przypadku emisji rtęci do wód założono, iż emisja z procesów przemysłowych i komunalnych oczyszczalni ścieków (2,97 Mg) nie ulegnie zmianie w stosunku do roku bazowego. Potencjalne uwalnianie się rtęci ze składowisk odpadów komunalnych i wypełnień dentystycznych dla scenariusza Status Quo zwiększy się do 5,48 Mg rocznie. W efekcie całkowita krajowa antropogeniczna emisja rtęci do powietrza, wód i gleby wzrośnie z 25,7 Mg w roku bazowym 2008 do 26,6 Mg w 2020 r.

Scenariusz EXEC

Scenariusz EXEC (zwiększonej kontroli emisji) jest prognozą kontynuacji rozwoju gospodarczego, zakładającą wdrożenie dyrektyw UE i konwencji międzynarodowych [6]. Ze względu na wymagania stawiane przez dyrektywę IPPC nr 96/61/WE (zastąpiona przez dyrektywę IED nr 2010/75/UE) oraz dokumenty referencyjne BREF oczekiwane jest wprowadzenie najlepszych dostępnych technik dla zmniejszenia emisji rtęci z procesów przemysłowych.

Scenariusz ten opiera się na prognozie zużycia paliw zawartej w wersji ostatecznej „*Polityki Energetycznej Polski do 2030 roku*” [7]. W prognozie tej do 2020 r. spodziewany jest 28% spadek zużycia węgla kamiennego i brunatnego do produkcji energii elektrycznej oraz 10% zmniejszenie zużycia węgla w ciepłowniach rejonowych, sektorze mieszkaniowym oraz zakładach przemysłowych. Techniki BAT zostaną wdrożone w sektorze energetycznym, produkcji żelaza i stali, metali nieżelaznych, cementu oraz chloru metodą rtęciową [8].

Przewiduje się stosowanie wstępnych metod redukcji emisji, jak wzbogacanie węgla i zamianę rodzaju stosowanego paliwa. Prognozuje się również wyposażenie elektrowni węglowych w metody wtórne redukcji emisji w postaci filtrów tkaninowych (FF) oraz odpyłaczy elektrostatycznych (ESP) współpracujących z systemami odsiarczania spalin (FGD). W niektórych elektrowniach będą stosowane: równoczesna kontrola SO₂, NO_x i rtęci (metody katalityczne), metody niekatalityczne odazotowania oraz sorbenty. W efekcie emisja rtęci z procesów przemysłowych zmniejszy się do 6,1 Mg.

W przypadku produktów zawierających rtęć oczekiwana jest 40% redukcja zużycia rtęci do ich wytworzenia. Nowe przepisy ustalają zakaz wprowadzania do obrotu rtęci w termometrach lekarskich i manometrach oraz poziomy zbierania baterii i akumulatorów oraz zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego. Jednocześnie oczekuje się wzrostu produkcji bezrtęciowych baterii guzikowych i udziału lamp fluorescencyjnych o niskiej zawartości rtęci. Emisja rtęci do powietrza w ciągu pierwszych 10 lat użytkowania produktów zmniejszy się do 0,10 Mg.

Obniży się także znacznie emisja rtęci z praktyki dentystycznej (do 0,03 Mg), co wynikać będzie ze zmniejszenia zużycia amalgamatu dentystycznego oraz właściwego postępowania z odpadami zakaźnymi, spalonymi w nowych zakładach termicznego przekształcania odpadów. Całkowita emisja rtęci do powietrza wyniesie 6,3 Mg.

Dla zrzutów rtęci do wody założono wdrożenie najlepszych dostępnych technik pozwalających na obniżenie emisji z procesów przemysłowych do 0,87 Mg, a emisji z oczyszczalni ścieków komunalnych do 0,49 Mg. Istotnie zmniejszy się ilość rtęci stopniowo uwalnianej ze składowisk odpadów komunalnych (1,22 Mg). Wynikać to będzie ze zmniejszonego użytkowania rtęci w produktach, jak również ze wzrostu liczby nowoczesnych spalarni odpadów. Wynikiem rocznej działalności gospodarczej i zachowań konsumentów będzie łączna emisja rtęci do środowiska oszacowana na 8,9 Mg, co stanowi prawie trzykrotny spadek emisji w stosunku do roku bazowego.

Scenariusz MFTR

Scenariusz MFTR jest prognozą maksymalnej technicznie możliwej redukcji emisji, w której w porównaniu do scenariusza EXEC zostaną zastosowane dodatkowo techniki nakierowane specjalnie na redukcję emisji rtęci [6]. Wdrożone zostaną także działania zapobiegające powstawaniu emisji rtęci (ograniczanie stosowania rtęci w produktach i jej odzysk oraz zmiany technologiczne w przemyśle).

W scenariuszu tym prognozuje się, że produkcja energii elektrycznej i ciepła nadal pozostanie dominującym źródłem emisji rtęci z procesów przemysłowych w Polsce (2,81 Mg). Prognoza zużycia paliw w tym sektorze została oparta na scenariuszu 450 ppm z raportu IEA [9], w którym spodziewany jest 24% spadek produkcji energii elektrycznej z węgla kamiennego i brunatnego oraz 50% spadek zapotrzebowania na energię z węgla poza produkcją energii elektrycznej.

Do 2020 r. energetyka i inne sektory przemysłu będą stopniowo wyposażane w obecnie nowo wprowadzane techniki (*emerging techniques*), w tym techniki usuwania metali ciężkich (węgiel aktywny, sorbenty impregnowane siarką oraz filtry aktywowane selenem). Zmniejszy się także udział spalania węgla w kotłach pyłowych na rzecz technologii spalania w złożu fluidalnym i czystych technologii węglowych. W przypadku niskiej emisji nastąpi szersza zamiana paliwa węglowego na gazowe i olejowe, wykorzystanie odnawialnych źródeł energii oraz termomodernizacja budynków.

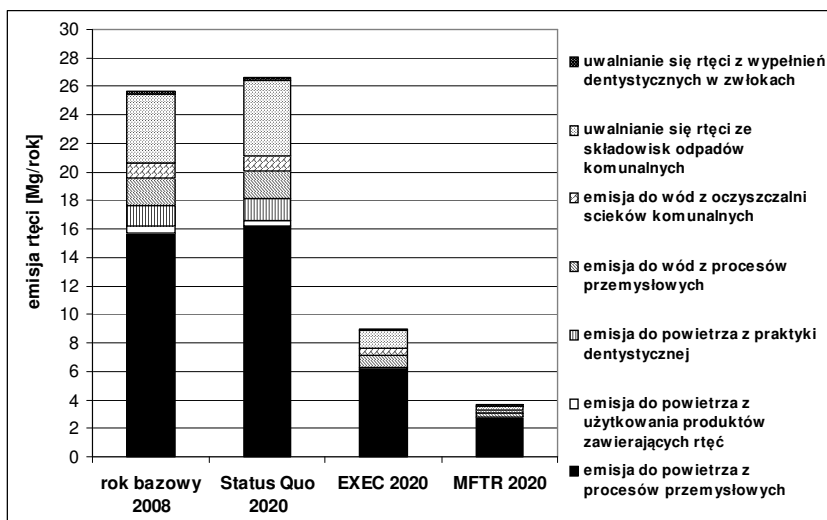
Pozostałe źródła emisji stanowiąc będą niewielki udział w strukturze emisji rtęci. Niewielkie zużycie rtęci do produkcji jedynie lamp wyładowczych spowoduje dalsze obniżenie emisji rtęci z użytkowania produktów zawierających rtęć (0,02 Mg). Zakaz stosowania amalgamatu dentystycznego w wypełnieniach dentystycznych spowoduje

wyeliminowanie problemu emisji rtęci ze spalania resztek amalgamatu z odpadami zakaźnymi. Całkowita emisja rtęci do powietrza wyniesie 2,83 Mg.

Emisja rtęci do wód i gleby ulegnie dalszemu obniżeniu (do 0,45 Mg). Niewielki zakres stosowania rtęci w produktach sprawi, że znacząco zmniejszy się potencjalne stopniowe uwalnianie się rtęci ze składowisk odpadów komunalnych (0,30 Mg). Wynikiem rocznej działalności gospodarczej i zachowań konsumentów będzie antropogeniczna emisja rtęci do środowiska, oszacowana na 3,6 Mg, co stanowi siedmiokrotny spadek emisji w stosunku do roku bazowego.

Podsumowanie

Oszacowano, że w roku bazowym 2008 emisja rtęci do powietrza wyniosła 17,7 Mg, a łączna emisja do powietrza, wód i gleby - 25,7 Mg rocznie. W scenariuszu Status Quo wzrost produkcji i konsumpcji będzie prowadzić do wzrostu emisji rtęci (rys. 1).



Rys. 1. Emisja rtęci do powietrza, wód i gleby dla poszczególnych scenariuszy

Fig. 1. Mercury emission to air, water and soil for particular scenarios

W scenariuszu EXEC emisja rtęci do powietrza zmniejszy się w 2020 r. do 6,3 Mg, a łączna emisja do powietrza, wód i gleby do 8,9 Mg. W scenariuszu MFTR emisja do powietrza osiągnie poziom 2,8 Mg Hg, a łączna emisja do środowiska - 3,6 Mg Hg rocznie.

Podziękowania

Prace prowadzone były w ramach projektu MERCPOL (Analiza kosztów i korzyści dla zdrowia ludzkiego i środowiska związanych z redukcją emisji rtęci w Polsce) w latach 2009-2010 na zamówienie ministra środowiska i sfinansowane ze środków NFOŚiGW. Autorzy dziękują Głównemu Inspektoratowi Ochrony Środowiska za pomoc.

Literatura

- [1] UNEP Chemicals Branch: The Global Atmospheric Mercury Assessment: Sources, Emissions and Transport. Geneva: UNEP-Chemicals; 2008.
- [2] AMAP/UNEP: Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury Assessment, Arctic Monitoring and Assessment Programme/ United Nations Environment Programme; 2008.
- [3] Głodek A, Pacyna JM. Mercury emission from coal-fired power plants in Poland. *Atmos Environ*. 2009;43:5668-5673. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.07.041.
- [4] Panasiuk D, Pacyna JM, Głodek A, Pacyna EG, Sebesta L, Rutkowski T. Szacowanie kosztów zanieczyszczenia rtęcią dla scenariusza status-quo, raport MERCYPOL etap I. Katowice: NILU Polska; 2009 http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/etap1_20101022.pdf.
- [5] Kindbom K, Munthe J. Product-related emissions of Mercury to Air in the European Union. IVL Swedish Environmental Research Institute; 2007.
- [6] Panasiuk D, Pacyna JM, Głodek A, Pacyna EG, Sebesta L, Rutkowski T. Analiza kosztów i korzyści scenariusza redukcji emisji metali ciężkich i drobnego pyłu, raport MERCYPOL etap III. Katowice: NILU Polska; 2010 http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/etap3_20101022.pdf.
- [7] Ministerstwo Gospodarki: Polityka energetyczna Polski do 2030 roku. Październik 2009. Warszawa 2009.
- [8] Panasiuk D, Pacyna JM, Głodek A, Pacyna EG, Sebesta L, Rutkowski T. Określenie poziomu kosztów i korzyści wdrożenia strategii redukcji emisji rtęci, raport MERCYPOL etap II. Katowice: NILU Polska; 2010. http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/etap2_20101022.pdf.
- [9] IEA: Energy and CO₂ emissions scenarios of Poland, raport przygotowany pod kierownictwem Głównego Ekonomisty Międzynarodowej Agencji Energetycznej; 2010.

SCENARIOS OF MERCURY EMISSION TO AIR, WATER AND SOIL IN POLAND TO YEAR 2020

¹ NILU Polska Ltd. (daughter company of Norwegian Institute for Air Research), Katowice

² Faculty of Biology and Environmental Sciences, Cardinal Stefan Wyszyński University in Warsaw

³ Department of Analytical Chemistry, Chemical Faculty, Gdansk University of Technology

Abstract: Among European countries Poland has fourth place in mercury emission to atmosphere in 2005, mainly due to hard and brown coal combustion in energy sector. NILU Polska estimated Polish national mercury emission to air and loads discharged to water and soil for the base year 2008, then it prepared mercury emission scenarios to 2020. Inventory of emission to the atmosphere covered industrial processes, mercury use in products and dental practice. Loads of mercury discharged to water and soil were estimated for large and medium industrial facilities, municipal waste water treatment plants and also for potential mercury release from municipal landfills and dental amalgam in buried bodies. In comparative Status Quo scenario it was assumed that current practices and methods of mercury emission control will be maintained, but the growth of production and consumption will lead to the increase of mercury emission. In EXEC (EXtended Emission Control) scenario mercury emission to air will fall from 17.7 Mg in base year to 6.3 Mg in 2020 and total emission to air, water and soil from 25.7 to 8.9 Mg. In MFTR (Maximum Feasible Technical Reduction) scenario emission to air will achieve level 2.8 Mg Hg in 2020 and total emission to the environment - 3.6 Mg Hg annually.

Keywords: emission scenarios, mercury, air, water, soil

Oktawia PLIŻGA¹, Alia W. JLILATI-ZGARDZIŃSKA¹, Monika FLOREK¹
Jacek HANZEL¹, Katarzyna M. JAROMIN-GLEŃ¹ i Grzegorz ŁAGÓD¹

ANALIZA WPLYWU CZASU I SPOSOBU EKSPLOATACJI KOLEKTORÓW KANALIZACJI GRAWITACYJNEJ NA PRĘDKOŚĆ PRZEPLYWU ŚCIEKÓW

INFLUENCE OF DURATION AND EXPLOITATION MANNER OF SANITATION CONDUITS ON SEWAGE FLOW VELOCITY

Abstrakt: Podczas projektowania sieci kanalizacji grawitacyjnej założenie stałego spadku dna odcinka kanału, podobnie jak niezmiennego pola przekroju oraz chropowatości, jest bliskie rzeczywistości. Spełnienie tych założeń zależy od jakości przewodów kanalizacyjnych oraz precyzji wykonania kanałów. Wszystkie wyżej wymienione elementy mają znaczący wpływ na średnie prędkości przepływu ścieków w kanalizacji grawitacyjnej i dobierane są w taki sposób, aby zapewnić hydrauliczne samooczyszczanie kanału z gromadzących się na dnie osadów. Przeprowadzone badania pokazują rzeczywistą prędkość średnią przepływu ścieków po wieloletniej eksploatacji w wybranych przewodach kanalizacyjnych. Zaprezentowano wyniki badań przeprowadzonych w 2009 r. w kolektorach kanalizacji sanitarnej miasta Chełm oraz porównano je z wartościami pomiarów wykonanych w roku 2008. W celu uwierzytelnienia otrzymanych wyników badania przeprowadzono dwoma niezależnymi metodami - metodą pływakową i dynamometryczną. Wykazano, iż wyznaczone prędkości przepływu ścieków w wybranych przewodach grawitacyjnej kanalizacji sanitarnej w Chełmie nie zapewniają ciągłego samooczyszczania z osadów ściekowych, pomimo że badane kanały zostały ułożone zgodnie z wytycznymi projektowania sieci kanalizacyjnej. W związku z powyższym kanał ulega zamuleniu, a zalegający osad niekorzystnie wpływa na warunki hydrauliczne w przewodzie, na co jednoznacznie wskazują powtarzane w ciągu ostatniego roku badania.

Słowa kluczowe: kanalizacja grawitacyjna, osady ściekowe, samooczyszczanie kanałów, pomiar prędkości przepływu

Wymogiem dla prawidłowej eksploatacji sieci kanalizacyjnej jest zapewnienie występowania w niej warunków hydraulicznego samooczyszczania z osadów. Warunki takiego rodzaju występują z odpowiednią częstotliwością przy prawidłowym doborze spadków kanału. Wskazane jest, aby prędkości samooczyszczania występowały nawet przy minimalnych przepływach i minimalnych napełnieniach. Jednakże ścisłe dostosowanie się do zasady utrzymania prędkości na poziomie minimum $0,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ przy najmniejszych przepływach prowadziłoby w niektórych przypadkach do zbyt dużych spadków kanałów, a co za tym idzie - do zbyt dużego i nieekonomicznego zagłębienia sieci. Stąd też ze względów ekonomicznych niekiedy projektowane są spadki dna kanałów w sposób, który nie eliminuje całkowicie problemu odkładania się osadów i nie zapewnia ich transportu przez całą dobę. W takich sytuacjach przyjmowane zasady projektowania sieci kanalizacyjnych mają zapewnić okresowy transport większości rocznych natężeń przepływu (przynajmniej raz w ciągu doby), a jednocześnie odprowadzenie maksymalnych rocznych natężeń przepływu oraz skuteczną wentylację kanałów [1-3]. Tak więc w rzeczywistych warunkach pracy sieci kanalizacyjnej osady są okresowo akumulowane w kanałach, a następnie wymywane podczas przepływów o większych wartościach natężenia.

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

Należy jednak pamiętać, iż prędkość przepływu w kanałach ściekowych i kanałach deszczowych systemu rozdzielczego przy całkowicie wypełnionym przekroju nie powinna być mniejsza niż $0,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Gdy takiej prędkości nie można zapewnić, powinna być przewidziana możliwość płukania sieci.

Przeprowadzone badania pokazują rzeczywistą prędkość średnią przepływu ścieków po wieloletniej eksploatacji w wybranych przewodach kanalizacyjnych. W pracy zaprezentowano wyniki badań przeprowadzonych w 2009 r. w kolektorach kanalizacji sanitarnej miasta Chełm oraz porównano je z wartościami pomiarów wykonanych w 2008 roku [4].

Charakterystyka sieci kanalizacyjnej miasta Chełm

Sieć kanalizacyjną w mieście Chełm tworzą kanały kołowe o średnicy od 200 do 1400 mm. W przeważającej mierze są to przewody o średnicy 200 mm wykonane z kamionki i PVC. Za ich pomocą ścieki odprowadzane są do oczyszczalni ścieków głównie w sposób grawitacyjny. Dominującymi kanałami w chełmskiej sieci kanalizacyjnej są przewody wykonane z kamionki, stanowiące 40% całkowitej długości sieci. Drugim co do udziału procentowego materiałem, z którego wykonana jest sieć, jest beton stanowiący 30% przewodów. Trzecie miejsce zajmują dopiero od niedawna wykorzystywane przewody z PVC, które coraz częściej znajdują zastosowanie w sieciach kanalizacyjnych. Wśród przewodów kamionkowych największą część stanowią przewody o średnicy do 250 mm (57%), przewody o średnicy 250-600 mm stanowią 43%, nie odnotowano natomiast w tej grupie przewodów powyżej średnicy 600 mm. W grupie przewodów wykonanych z PVC dominują te o średnicy do 250 mm, a tylko jedną czwartą stanowią przewody powyżej tej średnicy. Przewody wykonane z betonu obejmują prawie wszystkie średnice, z czego średnice do 250 mm to 9% długości wszystkich przewodów betonowych, od 250 do 600 mm to 29%, zaś najczęściej występujące w tej grupie to średnice powyżej 600 mm (62%) [4, 5].

Analizując wiek sieci sanitarnej w Chełmie, należy zauważyć, że największą część sieci, bo aż 43%, stanowią przewody w wieku od 11 do 20 lat. Najmniejszy odsetek 14% stanowią przewody oddane do eksploatacji nie później niż 5 lat temu. Rozpatrując okres eksploatacji przewodów powyżej 20 lat, można zauważyć, że najwięcej jest przewodów w wieku od 21 do 30 lat. Stanowią one 66%. Kanały w wieku od 31 do 50 lat stanowią 20%, a 14% to przewody użytkowane więcej niż 50 lat [4, 5].

Materiał i metody

Dzięki uprzejmości Miejskiego Przedsiębiorstwa Gospodarki Komunalnej wykonano pomiary terenowe na obiektach sieci kanalizacji sanitarnej w Chełmie. Pomiary te prowadzone były w latach 2008-2009 i polegały na wyznaczeniu prędkości ścieków w wybranych kanałach, pomiarze wysokości napełnienia kanału ściekami oraz wysokości złogów osadu zalegających dna przewodu. Jako główne kryterium w wyborze przewodów do prac pomiarowych przyjęto wyznaczenie prędkości przepływu ścieków w przewodach w różnym wieku. Dlatego też wybrano: kanał na ulicy 3 Maja (\varnothing 600; $i = 2,5\%$, beton), oddany do eksploatacji w latach 80., gdzie w pierwszej serii (2008 rok) pomiary wykonano na dwu odcinkach, kanał w ulicy Pilarskiego (\varnothing 800; $i = 2,0\%$, beton), oddany do

eksploatacji w latach 70. oraz kanał w ulicy Karłowicza (\varnothing 400; $i = 5,0\%$, PVC), eksploatowany od 2007 roku.

Za pomocą przymiaru liniowego mierzono napełnienie kanału ściekami oraz wysokość złogów osadu. Do pomiaru prędkości ścieków użyto metody pływakowej [4, 6]. W celu potwierdzenia wiarygodności danych prędkość ścieków dodatkowo pomierzono metodą dynamometryczną za pomocą rurki Pitota-Darcy'ego. Odcinek kanału, na którym przeprowadzany był pomiar pływakowy, dobrano tak, aby prąd cieczy przebiegał równolegle do kierunku przewodu.

Pomiary prowadzone były w tym samym czasie - około godziny 10, o której to porze dnia poziom zwierciadła ścieków w badanych przewodach pozostawał na relatywnie stałym poziomie. W takiej sytuacji założenie stałego strumienia ścieków było bliskie rzeczywistości, co z kolei pozwalało przyjąć stałe pole czynne przepływu oraz równoległe ułożenie lustra ścieków i dna kanału.

Pozostałe dane, czyli: długość i spadek dna kanału, odczytane zostały dzięki uprzejmości pracowników Zakładu z programu GeoMapa.

Wyniki i ich omówienie

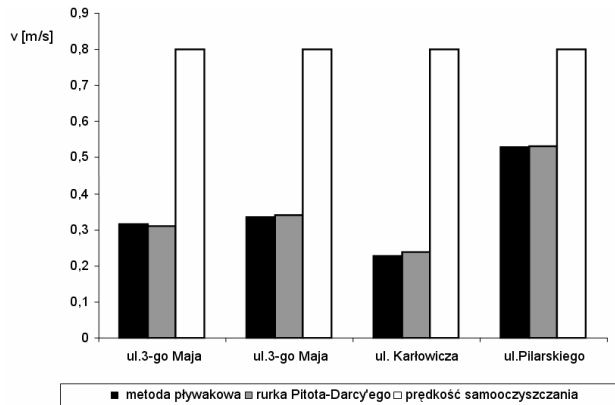
Tabela 1 oraz rysunek 1 przedstawiają wyniki pomiarów prędkości przepływu ścieków metodą pływakową i za pomocą rurki Pitota-Darcy'ego, które wykonano 25 lutego 2008 roku [4]. Średnią wartość prędkości mierzonej metodą pływakową uzyskano, uśredniając każdorazowo wynik pięciu pomiarów dla każdego z odcinków. Analogiczną wartość dla metody dynamometrycznej uzyskano z uśrednienia wyników z trzech pomiarów.

Tabela 1
Zestawienie wyników pomiarów prędkości metodą pływakową i rurką Pitota-Darcy'ego z dnia 25.02.2008 [4]

Table 1
Sewage flow velocity measurements by floating object method and Pitot-Darcy probe measured 25.02.2008 [4]

Ulica	Wysokość osadu	Metoda pływakowa	Rurka Pitota-Darcy'ego	Prędkość średnia
	[m]	v [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	v [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	v_{sr} [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
3 Maja (I)	0,09	0,317	0,311	0,314
3 Maja (II)	0,09	0,336	0,341	0,339
Karłowicza	0,015	0,226	0,238	0,332
Pilarskiego	0,08	0,528	0,532	0,530

Wyniki badań przeprowadzonych w 2008 roku wykazały, iż obie stosowane metody dają zbliżone wartości mierzonego parametru [4]. Stąd też w 2009 roku wykonywano pomiary tylko metodą pływakową ze względu na łatwiejsze wykonanie odczytów. Przy metodzie dynamometrycznej istniała bowiem konieczność każdorazowego schodzenia na dno studzienki w celu odczytu wartości z rurki Pitota-Darcy'ego, co z kolei wiązało się z czasochłonnymi procedurami BHP i wykorzystaniem odpowiedniego sprzętu (GasHunter - urządzenie do badania składu powietrza, ubiór ochronny oraz wyciągarka i linki zabezpieczające).



Rys. 1. Wyniki pomiaru prędkości przepływu ścieków w zestawieniu z prędkością samooczyszczania [4]

Fig. 1. Results of sewage flow velocity measurements with self-cleansing velocity [4]

Mierząc prędkość ścieków metodą pływakową na poszczególnych odcinkach kanałów uzyskano wartości zaprezentowane w tabeli 2.

Tabela 2

Wyniki pomiaru prędkości metodą pływakową
w wybranych przewodach kanalizacyjnych miasta Chełm (31.07.2009)

Table 2

Flow velocity measured by floating object method, at the chosen conduit of Chełm sanitation system (31.07.2009)

Lp.	Czas przepływu			Długość odcinka [m]	Napężnienie [m]	Wysokość osadu [m]	Prędkość [m · s ⁻¹]	Średnia prędkość [m · s ⁻¹]
	[min]	[s]	[ms]					
ul. 3. Maja (I), Ø 600; i = 2,5‰, beton								
1	6	57	29	142,22	0,1	0,07	0,341	0,344
2	7	13	11				0,328	
3	6	45	53				0,351	
4	7	03	36				0,336	
5	6	30	17				0,365	
ul. Karłowicza, Ø 400; i = 5,0‰, PVC								
1	2	45	16	46,22	0,06	0,04	0,280	0,246
2	3	09	03				0,245	
3	2	59	13				0,258	
4	3	22	30				0,229	
5	3	30	02				0,220	
ul. Pilarskiego, Ø 800; i = 2,0‰, beton								
1		30	03	15,1	0,16	0,08	0,503	0,491
2		29	04				0,521	
3		30	53				0,503	
4		33	00				0,458	
5		32	74				0,472	

W identyczny sposób przeprowadzono również serie badań w maju oraz październiku 2009 roku. Uzyskane w ich trakcie wyniki były zbieżne z prezentowanymi w tabeli 2. Podobnie kształtuje się sytuacja w innych przebadanych odcinkach systemu kanalizacyjnego miasta Chełm, między innymi na ulicy Wołyńskiej i Piłsudskiego.

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, iż w kanałach o długim czasie eksploatacji prędkości samooczyszczania $\geq 0,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ nie są aktualnie zapewnione [4]. W badanych kanałach zaobserwowano zaleganie złożeń osadów o grubościach od 0,015 m dla kanału użytkowanego od roku 2007 do $0,08\pm 0,09$ m dla kanałów użytkowanych około 20-30 lat.

Podsumowanie i wnioski

Głównym zadaniem projektanta sieci kanalizacji grawitacyjnej jest takie dobranie średnic i spadków przewodów, aby zapewnione zostały prędkości przepływu umożliwiające samooczyszczanie się kanału [2-4, 7-12]. W przypadku niezapewnienia takich prędkości w przewodzie kanalizacyjnym będzie zachodził proces sedymentacji transportowanych osadów prowadzący do wytworzenia się złoża osadowego, które z kolei powoduje zmniejszenie powierzchni czynnej kanału, wzrost oporów ruchu, a zarazem zmniejsza przepustowość danego odcinka sieci [12, 13].

W przypadku jednego z analizowanych kanałów (ulica Karłowicza) odnotowano wyraźny wzrost wysokości warstwy nagromadzonych osadów - z poziomu 0,015 m w roku 2008 do wartości 0,04 m w roku 2009. W pozostałych badanych przewodach wysokość warstwy osadów utrzymywała się na poziomie zbliżonym do odnotowanego w roku ubiegłym. Według informacji uzyskanych od eksploatatora ubytek osadu zanotowany w kanale w ulicy 3 Maja został spowodowany zjawiskami ekstremalnymi nie zaś celowym płukaniem odcinka sieci.

Zaobserwowano nieznaczne wahania pomierzonej średniej prędkości przepływu ścieków w badanych kanałach sanitarnych. Prędkości pomierzone w 2008 roku kształtowały się w zakresie $0,226\pm 0,528 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, zaś uzyskane w roku następnym $0,246\pm 0,491 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Niezależnie od nieznacznych wahań zaobserwowane wartości prędkości przepływu podczas podwyższonych ustabilizowanych napełnień należy uznać za niewystarczające do zapewnienia samooczyszczania się kanałów.

Przeprowadzone w 2008 i 2009 roku pomiary prędkości ścieków oraz wysokości złożeń osadowych wykazały, iż w przypadku zbyt niskiej prędkości przepływu ścieków we wszystkich trzech badanych przewodach wystąpiło odkładanie się osadów. W kanałach eksploatowanych od ok. 30 lat grubość warstwy osadów osiągnęła 15% średnicy, dla kanału użytkowanego przez okres ok. 20 lat 10%. Stan ten z pewnością niekorzystnie wpływa na warunki hydrauliczne pracy rozpatrywanych odcinków kanalizacji grawitacyjnej.

Podziękowania

Dziękujemy panu Grzegorzowi Buczko oraz pracownikom technicznym Miejskiego Przedsiębiorstwa Gospodarki Komunalnej w Chełmie za pomoc w prowadzeniu badań oraz udostępnienie danych dotyczących sieci kanalizacyjnej miasta Chełm.

Literatura

- [1] Błaszczak W, Stomatello H, Błaszczak P. *Kanalizacja. Tom 1, sieci i pompownie*. Warszawa: Arkady; 1983.
- [2] Dąbrowski W. *Oddziaływanie sieci kanalizacyjnych na środowisko*. Kraków: Wyd Politech Krakowskiej; 2004.
- [3] Jililati A, Jaromin K, Widomski M, Łagód G. Charakterystyka osadów w wybranym systemie kanalizacji grawitacyjnej. *Proc ECOpole*. 2009;3(1):147-152.
- [4] Jaromin K, Borkowski T, Łagód G, Widomski M. Analiza wpływu rodzaju materiału oraz czasu i sposobu eksploatacji kolektorów kanalizacji grawitacyjnej na prędkość przepływu ścieków. *Proc ECOpole*. 2009;3(1):139-145.
- [5] Jaromin K, Koza S, Jililati A, Łagód G. Analiza pracy wybranych odcinków sieci kanalizacyjnej miasta Chełm w zależności od materiału i czasu eksploatacji. *XXIX Międzynarodowe Sympozjum im. B. Krzysztofika, AQUA 2009, Problemy Inżynierii Środowiska*. 2009:89-93.
- [6] Dębski K. *Hydrologia*. Warszawa: Arkady; 1970.
- [7] Heinrich Z. *Kanalizacja*. Warszawa: WSiP; 1999.
- [8] Błaszczak W, Roman M, Stamatello H. *Kanalizacja, Tom 1*. Warszawa: Arkady; 1974.
- [9] ATV - DVWK - A110P: *Wytyczne do hydraulicznego wymiarowania i sprawdzania przepustowości kanałów i przewodów ściekowych*. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfälle. V., GfA. Warszawa: Wyd Seidel-Przywecki; 1988.
- [10] May RWP, Ackers JC, Butler D, John S. Development of design methodology for self-cleansing sewers. *Water Sci Technol*. 1996;33(9):195-205. DOI: 10.1016/0273-1223(96)00387-3.
- [11] Nalluri C, Ghani AA. Design options for self-cleansing storm sewers. *Water Sci Technol*. 1996;33(9):215-220. DOI: 10.1016/0273-1223(96)00389-7.
- [12] Jililati A, Jaromin K, Widomski M, Łagód G. Some models of sediments transport in gravitational sanitation systems. *Ecol Chem Eng A*. 2011;18(11):1467-1476.
- [13] Jililati A, Widomski M, Łagód G. Influence of conduit geometrical characteristics on sewage flow parameters. *Proc ECOpole*. 2008;2(2):329-335.

INFLUENCE OF DURATION AND EXPLOITATION MANNER OF SANITATION CONDUITS ON SEWAGE FLOW VELOCITY

Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: The assumptions of channel inclination, as well as constancy of cross section and roughness are close to reality. Accomplishment of these assumptions depends on pipes quality and conduits execution. The all mentioned elements influence the sewage flow mean velocity in gravitational sanitation systems and they are match to ensure hydraulic self purification of the conduits. Our research shows the real mean velocity of sewage flow after long lasting exploitation of the selected conduits. This paper presents also the results of research conducted in 2009 on sanitation system in Chelm city, as well as their comparison with results obtained one year earlier in these same conduits. In order of gained results validation the two methods of flow measurements were used - floating object and dynamometric. It was shown that existed velocities of sewage flow in chosen sanitation channels in Chelm, Poland, do not ensure the purification of the pipe - despite of the fact that examined channels fulfilling the binding guidelines. Consequently channel is silted and sediments are unfavorably influencing the hydraulic conditions of the flow, what is proven by conducted during last year researches.

Keywords: gravity sewerage, sewer sediments, sewer self-purification, flow velocity measurement

Mariola RAJCA¹

EFEKTYWNOŚĆ OCZYSZCZANIA WÓD W ZINTEGROWANYM PROCESIE FOTOKATALIZA-ULTRAFILTRACJA

EFFECTIVENESS OF WATER TREATMENT BY MEANS OF INTEGRATED PHOTOCATALYSIS AND ULTRAFILTRATION PROCESSES

Abstrakt: Alternatywną metodą uzdatniania wody w stosunku do metod klasycznych jest zaawansowana technika utleniania - fotokataliza, w której zanieczyszczenia są degradowane do odpowiednich produktów pośrednich, a następnie mineralizowane do ditlenku węgla i wody przy odpowiednim czasie naświetlania. W pracy omówiono wyniki badań wpływu dawki katalizatora, czasu ekspozycji oraz jakości wody na efektywność fotodegradacji naturalnych substancji organicznych (NOM).

Słowa kluczowe: NOM, fotokataliza, ultrafiltracja, oczyszczanie wód

Wzrastający poziom zanieczyszczenia wód oraz kurczące się zasoby wody do picia powodują, że dąży się do poszukiwania, a następnie wdrażania coraz to nowszych i zarazem efektywniejszych metod oczyszczania wód. Konwencjonalne metody (koagulacja, sedymentacja, filtracja, adsorpcja na węglu aktywnym) nie prowadzą do całkowitego usunięcia zanieczyszczeń, a jedynie przenoszą je do innej fazy. Zastosowanie zaś nowoczesnych zaawansowanych technik utleniania (fotokataliza) może prowadzić do całkowitej degradacji zanieczyszczeń w wodzie, rozkładając je na ditlenek węgla i wodę. Uzupełnieniem procesu fotokatalizy może być mikrofiltracja lub ultrafiltracja. W procesie fotokatalizy, w którym katalizator jest stosowany w formie zawiesiny w roztworze, membrana może stanowić skuteczną barierę dla cząstek katalizatora, umożliwiając jego odzysk i ponowne zawrócenie do fotoreaktora [1, 2].

Celem badań było określenie skuteczności pracy układu łączącego proces fotoutleniania (fotokatalizę) z procesem membranowym (ultrafiltracją) w usuwaniu naturalnych substancji organicznych (NOM) z wód.

Metodyka badań

Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej, a obiektem badań była woda modelowa, zawierająca kwasy fulwowe (KF) chińskiej firmy Beijing Multigrass Formulation Co. Ltd. i kwasy humusowe (KH) firmy Sigma-Aldrich, oraz woda powierzchniowa z jeziora zlokalizowanego w pobliżu Chełma Śląskiego. Charakterystykę badanych wód przedstawiono w tabeli 1. Układ zintegrowany fotokataliza-ultrafiltracja polegał na sekwencyjnym przeprowadzeniu procesu fotokatalizy, po którym wykonano ultrafiltrację. Fotodegradację NOM prowadzono w stałej temperaturze $25 \pm 2^\circ\text{C}$ w reaktorze Heraeus z multifalową lampą UV o mocy 150 W. Jako fotokatalizator stosowano ditlenek tytanu TiO_2 niemieckiej firmy Degussa o symbolu P25.

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 29 81, 32 237 22 60, email: Mariola.Rajca@polsl.pl

Fotokatalityczne utlenianie naturalnych substancji organicznych z wód prowadzono dla przedziałów czasowych, wynoszących od 30 do 180 min, mierzonych co 30 min. Proces ultrafiltracji mieszaniny poreakcyjnej prowadzono w układzie *dead-end* z wykorzystaniem membrany UF z polietosulfonu (dla wody modelowej) i z polifluorku winylidenu (dla wody powierzchniowej) o cut-off 30 kDa. Filtrację membranową prowadzono pod ciśnieniem transmembranowym 0,1 MPa przy zastosowaniu zestawu badawczego Millipore CDS-10 System, który przedstawiono w pracy [3]. Badano wpływ dawki katalizatora TiO₂ (0,25; 0,50; 0,75 g/dm³) i czasu ekspozycji (30÷180 min) na efektywność fotodegradacji NOM. Efektywność procesów określano za pomocą pomiarów rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) analizatorem HiperTOC firmy Thermo Electron Corporation, absorbancji przy długości fali $\lambda = 254$ nm spektrofotometrem UV-VIS CE 1021 firmy Cecil oraz barwy fotometrem NOVA 400 firmy Merck.

Tabela 1

Charakterystyka wód

Table 1

Characteristic of waters

Parametr	Woda modelowa	Woda powierzchniowa
Odczyn pH	5,52	5,50
Przewodnictwo [mS/cm]	0,562	0,261
Mętność NTU	2,49	1,60
Absorbancja UV 1 m przy $\lambda = 254$ nm	48,9	29,30
OWO [g C/m ³]	12,45	13,46
RWO* [g C/m ³]	10,01	12,70
Barwa* [g Pt/m ³]	75	33
Zasadowość [g CaCO ₃ /m ³]	10	10
NO ₃ ⁻ [g/m ³]	-	18,63
SO ₄ ²⁺ [g/m ³]	-	98,23
Cl ⁻ [g/m ³]	-	309,1
SUVA** [m ³ /g C·m]	4,88	2,31

* próbki przefiltrowane przez filtr 0,45 μ m,** absorbancja specyficzna w nadfiolecie UV₂₅₄/RWO

Wyniki i ich omówienie

Woda modelowa

Na efektywność procesu utleniania fotokatalitycznego wpływa szereg parametrów operacyjnych [2, 4-6], z których do najważniejszych należy zaliczyć dawkę katalizatora, czas naświetlania, jakość, temperaturę i pH wody oraz zawartość rozpuszczonego tlenu w wodzie. W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań usunięcia naturalnych substancji organicznych z wody modelowej (kwasy humusowe i fulwowe) w procesie fotokatalizy i układzie zintegrowanym fotokataliza-ultrafiltracja. Badano wpływ dawki katalizatora oraz czasu naświetlania na fotokatalityczne utlenianie substancji organicznych z wody.

Tabela 2

Skuteczność usuwania substancji organicznych [%] w procesie fotokatalizy i w procesie zintegrowanym fotokataliza-ultrafiltracja (*woda modelowa*)

Table 2

The efficiency of natural organic matter removal from water by the photocatalysis and integrated photocatalysis-ultrafiltration process (*synthetic water*)

Czas naświetlania [h]	Redukcja wartości [%]								
	Dawka katalizatora [g TiO ₂ /dm ³]								
	0,25	0,5	0,75	0,25	0,5	0,75	0,25	0,5	0,75
	Barwa			RWO			UV ₂₅₄		
0,5	87,5	-	92,9	50,8	62,1	76,8	83,6	93,3	98,1
1	93,8	-	92,9	70,5	86,8	95,4	97,3	99,1	99,2
UV 1 - UF*	-	-	-	72,5	93,6	95,2	97,7	98,8	98,7
1,5	100	-	92,9	92,2	89,6	100	99,8	99,5	99,4
2	100	-	100	94,1	93,1	100	99,3	99,8	100
UV 2 - UF*	-	-	-	95,1	95,5	100	99,1	99,5	100
2,5	100	-	100	97,2	91,2	100	99,8	98,8	100
3	100	-	100	97,8	95,3	100	100	99,8	100
UV 3 - UF*	-	-	-	98,4	96,1	100	100	100	100

* naświetlanie UV + ultrafiltracja

Woda powierzchniowa

Analogicznie jak dla wody modelowej, w tabeli 3 przedstawiono wyniki badań usunięcia naturalnych substancji organicznych z wody powierzchniowej w procesie fotokatalizy i układzie zintegrowanym fotokataliza-ultrafiltracja.

Tabela 3

Skuteczność usuwania substancji organicznych [%] w procesie fotokatalizy i w procesie zintegrowanym fotokataliza-ultrafiltracja (*woda powierzchniowa*)

Table 3

The efficiency of natural organic matter removal from water by the photocatalysis and integrated photocatalysis-ultrafiltration process (*surface water*)

Czas naświetlania [h]	Redukcja wartości [%]								
	Dawka katalizatora [g TiO ₂ /dm ³]								
	0,25	0,5	0,75	0,25	0,5	0,75	0,25	0,5	0,75
	Barwa			RWO			UV ₂₅₄		
0,5	28,4	60,6	54,5	40,1	48,2	41,5	77,4	83,7	79,0
1	55,3	72,7	69,7	53,5	65,9	57,5	86,3	89,9	90,6
UV 1 - UF*	68,4	72,7	72,7	56,7	68,0	67,9	86,3	98,4	91,9
1,5	47,4	69,7	66,6	64,1	67,8	67,2	91,1	94,8	89,1
2	50,0	66,6	66,6	71,4	69,3	83,1	91,1	96,7	96,8
UV 2 - UF*	68,4	72,7	70,4	71,8	79,2	90,4	93,5	98,7	97,3
2,5	55,3	72,7	69,7	69,8	76,7	81,2	92,5	99,7	91,6
3	68,4	72,7	66,6	70,5	83,2	89,6	95,6	99,6	94,4
UV 3 - UF*	73,7	84,8	78,8	73,1	88,0	94,5	95,2	99,9	98,3

* naświetlanie UV + ultrafiltracja

Utlenianie fotokatalityczne naturalnych substancji organicznych prowadzone w wodzie modelowej i powierzchniowej wykazało wpływ matrycy wody (składu fizyczno-chemicznego) na efektywność procesu fotoutleniania. W przypadku wody

modelowej już po 30 minutach prowadzenia procesu fotokatalizy uzyskano obniżenie RWO na poziomie 51÷77% i absorbancji 84÷98% w zależności od dawki katalizatora, podczas gdy w wodzie powierzchniowej obniżenie RWO i absorbancji było mniejsze i wynosiło odpowiednio 40÷48% i 77÷84%. Całkowite usunięcie barwy wody po czasie 90 min naświetlania uzyskano również dla wody modelowej, zaś w wodzie powierzchniowej redukcja barwy wyniosła maksymalnie 70%, przy czym wartość tego parametru nie przekraczała normy dla wody do picia (15 mg Pt/dm³) [7]. Prawdopodobnie jest to związane z jakością oczyszczanych wód. Jakość wody z pewnością wpływa na efektywność zaawansowanych procesów fotokatalitycznych z TiO₂. Badane wody cechowała jednakowa wartość zasadowości, ale różna wartość parametru SUVA, który jest wyznacznikiem składu jakościowego wód. Wody, zawierające znaczne ilości substancji humusowych, o cechach hydrofobowych, aromatycznych i makromolekularnych związków organicznych, wykazują wartość SUVA ≥ 4 m²/g C. Natomiast wody, zawierające głównie substancje niehumusowe, hydrofilowe oraz o małych masach molekularnych, wykazują SUVA ≤ 2 m²/g C. Wartości SUVA₂₅₄ w zakresie 2÷4 m²/g C wskazują, że w wodzie występuje mieszanina hydrofilowych i hydrofobowych substancji [8]. Wartość SUVA dla wody modelowej wynosiła 4,88, dla której efektywność procesu fotokatalizy była większa w porównaniu z wodą powierzchniową. Świadczy to o tym, że związki humusowe ulegają znacznej degradacji w procesie fotokatalizy. Naświetlanie promieniami UV w obecności ditlenku tytanu prowadzi do rozbijania pierścieni aromatycznych kwasów humusowych i fulwowych oraz częściowo do ich mineralizacji.

Wyższa efektywność procesu fotokatalizy w wodzie modelowej niż w wodzie powierzchniowej związana jest z tym, iż wody naturalne w swoim składzie zawierają jony nieorganiczne, które mogą wpływać na wydajność procesu fotokatalitycznego. W pracy [6] stwierdzono, że zastosowanie katalizatora w formie zawiesiny w obecności jonów nieorganicznych w wodzie może powodować dezaktywację powierzchni katalizatora. Niektóre jony przy pewnych stężeniach (Cu²⁺, Fe²⁺, Al³⁺, PO₄³⁻) zmniejszają efektywność reakcji fotokatalitycznej, podczas gdy inne (Ca²⁺, Mg²⁺) nie wpływają na wydajność procesu. Literatura donosi również [6], że aktywność powierzchni katalizatorów może być inhibitowana obecnością w wodzie jonów NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻. Mechanizm inhibicji polega wtedy głównie na konkurencji w adsorpcji na powierzchni cząstek katalizatora, „zmiataniu” rodników i „dziur elektronowych” oraz bezpośredniej reakcji z fotokatalizatorem. Badana woda powierzchniowa zawierała w składzie jony azotanowe, siarczanowe i chlorkowe, które prawdopodobnie zmniejszyły efektywność procesu fotokatalizy w porównaniu do procesu prowadzonego w wodzie modelowej.

Zaobserwowano wzrost efektywności procesu fotokatalizy wraz ze wzrostem dawki katalizatora, przy czym należy pamiętać, iż zbyt wysoka dawka katalizatora może być przyczyną zjawiska ekranowania, czyli blokowania dostępu promieni UV do głębszych warstw roztworu. Szybkość reakcji fotokatalitycznej zależy zatem od dawki katalizatora i czasu naświetlania promieniami UV. Przebieg procesu fotokatalitycznego utleniania naturalnych substancji organicznych można opisać, wyznaczając stałe szybkości reakcji (k [1/min]) z równania Langmuira-Hinshelwooda [9]:

$$r = \frac{dC}{dt} = k \left(\frac{KC}{1 + KC} \right) \quad (1)$$

Przyjmując, że rozkład związków organicznych w procesie fotokatalizy jest reakcją I rzędu, stałą szybkości reakcji można wyznaczyć, korzystając z zależności [9]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kt \quad (2)$$

gdzie: k - szybkość reakcji utlenienia związków organicznych wg modelu „L-H” [$\text{mg}/\text{dm}^3 \cdot \text{min}$], K - stała równowagi adsorpcji związków organicznych, C_0/C_t - stężenie związków organicznych w chwili $t = 0$ i po czasie t .

W tabeli 4 przedstawiono wartości stałych szybkości reakcji (k) oraz czasów połowicznego rozkładu zanieczyszczeń w wodach modelowej i powierzchniowej. Analizując uzyskane wyniki stałych szybkości reakcji, potwierdzono, iż utlenianie naturalnych związków organicznych w wodzie modelowej przebiega znacznie szybciej niż w wodzie powierzchniowej. Stała szybkości reakcji jest skorelowana z czasem połowicznego rozkładu naturalnych związków organicznych. W wodzie powierzchniowej czas połowicznego rozkładu związków organicznych jest znacznie dłuższy niż w wodzie modelowej.

Tabela 4

Stałe szybkości rozkładu fotokatalizy NOM w zależności od dawki katalizatora

Table 4

Rate constants of NOM photocatalytic degradation, calculated for different dose of catalyst

Dawka katalizatora [g/dm^3]	Stałe szybkości reakcji k [min^{-1}]		Czasy połowicznego rozkładu [min]	
	Woda modelowa	Woda powierzchniowa	Woda modelowa	Woda powierzchniowa
0,25	0,023	0,009	30,1	77,0
0,50	0,022	0,010	31,5	69,3
0,75	0,050	0,013	13,9	53,3

Podsumowanie

Stwierdzono wysoką efektywność usuwania NOM w procesie fotokatalizy, przy czym zaobserwowano wyższe stopnie redukcji NOM dla wody modelowej niż powierzchniowej. Świadczą o tym stałe szybkości reakcji oraz czasy połowicznego rozkładu. Jest to związane ze zróżnicowanym składem wód naturalnych, w których niektóre zanieczyszczenia mogą inhibować proces fotokatalizy. Zastosowanie procesu ultrafiltracji pozwoliło na zatrzymanie (odzyskanie) katalizatora oraz zwiększenie efektywności procesu oczyszczania wód.

Podziękowania

Praca naukowa sfinansowana ze środków przeznaczonych na naukę w latach 2010-2013 jako projekt badawczy nr N N523 61 5839.

Literatura

- [1] Mozia S. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. Sep Purif Technol. 2010;73:71-91. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.03.021.
- [2] Bodzek M, Rajca M. Photocatalysis in the treatment and disinfection of water. Part I. Theoretical backgrounds. Ecol Chem and Eng S. 2012;19(4):489-512. DOI: 10.2478/v10216-011-0036-5.

- [3] Rajca M, Bodzek M. Usuwanie kwasów fulwowych z wody metodami fotokatalitycznymi wspomaganymi ultrafiltracją. *Inż Ochr Środow.* 2011;14(2):101-110.
- [4] Erdim E, Soyer E, Tasiyici S, Koyuncu I. Hybrid photocatalysis/submerged microfiltration membrane system for drinking water treatment. *Desalin Water Treatm.* 2009;9:165-174.
- [5] Choo K-H, Tao R, Kim M-J. Use of a photocatalytic membrane reactor for the removal of natural organic matter in water: Effect of photoinduced desorption and ferrihydrite adsorption. *J Membr Sci.* 2008;322:368-374. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.05.069.
- [6] Chong MN, Jin B, Chow CWK, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.* 2010;44:2997-3027. DOI: 10.1016/j.watres.2010.02.039.
- [7] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *DzU*, Nr 61, poz. 417 i zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi z dnia 20 kwietnia 2010 r.
- [8] Mołczan M, Szlachta M, Karpińska A, Biłyk A. Zastosowanie absorpcji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody. *Ochr Środow.* 2006;28:11-16.
- [9] Fu J, Ji M, Wang Z, Jin L, An D. A new submerged membrane photocatalysis reactor (SMPR) for fulvic acid removal using a nano-structured photocatalyst. *J Hazard Mater.* 2006;B131:238-242. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.09.039.

THE EFFECTIVENESS OF WATER TREATMENT BY MEANS OF INTEGRATED PHOTOCATALYSIS AND ULTRAFILTRATION PROCESSES

Department of Environmental and Energy Engineering, Institute of Water and Wastewater Engineering
Silesian University of Technology

Abstract: Photocatalysis is an advanced oxidation method which becomes an alternative water treatment method for classical processes. The application of photocatalysis results in total degradation of contaminants present in water which are decomposed to carbon dioxide and water. The results of the study presenting the dependence of catalyst dose, exposition time and feed water quality on the effectiveness of natural organic matter (NOM) photodegradation are discussed in this article.

Keywords: NOM, photocatalysis, ultrafiltration, water treatment

Szymon RÓŻAŃSKI¹

OCENA MOBILNOŚCI I FITODOSTĘPNOŚCI PIERWIĄSKÓW ŚLADOWYCH W GLEBACH PRZY ZASTOSOWANIU EKSTRAKCJI BCR

ASSESSMENT OF TRACE METAL MOBILITY AND PHYTOAVAILABILITY IN SOILS USING THE BCR EXTRACTION PROCEDURE

Abstrakt: Zawartość pierwiastków śladowych w glebach waha się w szerokich granicach, a ich mobilność i dostępność uzależniona jest nie tylko od ich całkowitej zawartości, lecz również od formy, w jakiej występują. Celem niniejszej pracy było poznanie zawartości całkowitej niklu, ołowiu, cynku i miedzi w glebach użytkowanych rolniczo oraz ocena mobilności i fitodostępności tych metali na tle właściwości fizykochemicznych tych gleb. W próbkach pobranych z 3 profili glebowych (czarna ziemia i 2 profile mad rzecznych) oznaczono zawartość Pb, Ni, Zn i Cu, zgodnie z protokołem zmodyfikowanej procedury ekstrakcji sekwencyjnej BCR, uzupełnionej digestią *aqua regia*. Zawartość całkowita badanych metali odpowiadała w większości przypadków wartościom naturalnym, często nie przekraczając poziomu tła geochemicznego. Jedynie w przypadku jednej z badanych mad stwierdzono podwyższoną zawartość cynku i ołowiu, szczególnie w poziomie powierzchniowym, przekraczającą nieznacznie dopuszczalne normy. Najniższą fitodostępnością spośród badanych metali charakteryzowała się miedź (formy wymienne średnio na poziomie 4,73% zawartości całkowitej), a najwyższą cynk (11,49%). Najtrwalej z fazą stałą gleby związany był nikiel, którego zawartość we frakcji rezydualnej sięgała 84,46% zawartości całkowitej. Średnio połowa zawartości całkowitej ołowiu oznaczona została jako frakcja związana z tlenkami żelaza i manganu, jednocześnie w przypadku tego metalu znaczącą rolę w jego wiązaniu odgrywała materia organiczna (frakcja związana z materią organiczną - średnio 27,5%). Wyraźnie znaczącą rolę w wiązaniu wszystkich badanych metali odgrywały związki żelaza i manganu.

Słowa kluczowe: nikiel, ołów, cynk, miedź, BCR, analiza sekwencyjna, gleby uprawne

Określanie takich parametrów pierwiastków, jak np. biodostępność, toksyczność czy mobilność, z całą pewnością nie może być dokonywane na podstawie ich zawartości całkowitej. Wiedza na temat interakcji pomiędzy pierwiastkami śladowymi (ich formami) i składnikami gleby jest niezbędna, aby ocenić ich zachowanie w środowisku. Istnieje wiele analitycznych procedur oznaczania metali w glebie polegających na pojedynczej lub sekwencyjnej ekstrakcji. Najwięcej informacji o formach występowania metali w glebach i osadach dostarczają wyniki analiz sekwencyjnych, lecz ze względu na ich liczbę i wprowadzane przez badaczy modyfikacje wyniki te są trudne do porównywania [1-5]. Jedną z najpopularniejszych metod analizy sekwencyjnej stosowanych obecnie do oznaczania pierwiastków śladowych w badaniach osadów i gleb jest trój etapowa ekstrakcja opracowana przez *European Community Bureau of Reference - BCR* w celu ujednoczenia metodyki w tym zakresie w całej Unii Europejskiej.

Celem niniejszej pracy było poznanie zawartości całkowitej niklu, ołowiu, cynku i miedzi w glebach użytkowanych rolniczo oraz ocena mobilności i fitodostępności tych metali na tle właściwości fizykochemicznych tych gleb.

¹ Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, ul. Bernardyńska 6, 85-029 Bydgoszcz, tel. 52 374 95 12, email: szymi@utp.edu.pl

Material i metody

Obiektem badań były gleby z obszaru Wysoczyzny Świeckiej i Doliny Fordońskiej. Są to sąsiadujące ze sobą mezoregiony położone na północ od Bydgoszczy. Badaniami w niniejszej pracy objęto 3 profile glebowe: czarną ziemię glejową - *Endogleyic Phaeozem* (profil nr 1 z miejscowości Żołędowo), dwa profile mad rzecznych właściwych - *Endogleyic Luvisol* i *Haplic Luvisol* [6] (profile nr 2 i 3 z miejscowości Zła Wieś i Grabowo). W pobranych próbkach: skład granulometryczny, odczyn, zawartość węglanów, zawartość węgla organicznego, zawartość wolnych i amorficznych tlenków żelaza oraz kationową pojemność wymienną oznaczono metodami ogólnie przyjętymi w gleboznawstwie. Zawartość Pb, Ni, Zn i Cu oznaczono metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej w płomieniu powietrze-acetylen w roztworach otrzymanych zgodnie z protokołem zmodyfikowanej procedury ekstrakcji sekwencyjnej BCR [3], uzupełnionej digestią *aqua regia* [7]. Oznaczenia zawartości metali w próbkach glebowych weryfikowane były przy użyciu materiału certyfikowanego TILL-3 (Certificate of Analysis 2003 Reference soil sample TILL-3, Canada Center for Mineral and Energy Technology).

Wyniki i ich omówienie

Badane profile reprezentują dwa typy gleb o zróżnicowanym uziarnieniu, które było wynikiem głównie procesów litogenezy. Czarna ziemia (profil nr 1) powstała z gliny zwałowej, w której zawartość frakcji ilastej mieściła się w granicach od 19 do 23% (tab. 1). Jedynie poziom powierzchniowy wykazywał wyraźne spiaszczenie (frakcja < 0,002 mm - 8%). Bardzo zróżnicowane uziarnienie badanych mad było wynikiem odmiennych warunków sedimentacji, w jakich powstały. Pierwsza z nich (profil nr 2) charakteryzowała się względnie wyrównanym uziarnieniem w całym profilu. Wyróżnione poziomy sklasyfikowano jako pył ilasty, glinę pylasto-ilastą, a poziom powierzchniowy jako ił pylasty. Druga z badanych mad (profil nr 3) charakteryzowała się zróżnicowanym uziarnieniem w całym profilu. Poszczególne poziomy miały uziarnienie piasku gliniastego, gliny piaszczystej, gliny zwykłej oraz piasku luźnego [8].

Zawartość węgla organicznego w poziomach powierzchniowych badanych gleb wynosiła 18,75 g·kg⁻¹ - czarna ziemia oraz 23,45 i 18,00 g·kg⁻¹ - mady (nr 2 i 3), w poziomach skały macierzystej - 0,10, 11,65 i 7,30 g·kg⁻¹ odpowiednio (tab. 1). Zarówno stwierdzone zawartości, jak i rozmieszczenie profilowe materii organicznej było cechą typologiczną badanych gleb.

Kwasowość czynna mieściła się w granicach od 6,22 do 7,85 pH, a kwasowość wymienna od 5,78 do 7,42 pH (tab. 1). Wartości te w obrębie badanych profili uzależnione były głównie od zawartości węglanu wapnia. Jego zawartość przekraczającą 1% stwierdzono tylko w części poziomów genetycznych badanych profili glebowych, a tylko w profilu mady rzecznej właściwej ze Złej Wsi (profil nr 2) odnotowano obecność CaCO₃ we wszystkich poziomach genetycznych (3,49÷7,16%).

Całkowita kationowa pojemność wymienna gleb (PWK) mieściła się w granicach od 19,63 do 317,22 mmol(+)-kg⁻¹ (tab. 1). Glebą o wyjątkowo dużej całkowitej kationowej pojemności wymiennej była mada rzeczna ze Złej Wsi (profil nr 2). W poziomie powierzchniowym tej gleby PWK wynosiła 317,22 mmol(+)-kg⁻¹ i malała wraz z głębokością do 196,94 mmol(+)-kg⁻¹.

Właściwości fizykochemiczne badanych gleb

Tabela 1

Physico-chemical properties of the analysed soils

Table 1

Nr profilu	Wartość	< 0,002 mm	C _{org.}	pH		PWK CEC	CaCO ₃	Fe _d	Fe _o
Profile No.	Value	[%]	[g · kg ⁻¹]	H ₂ O	KCl	[mmol(+)·kg ⁻¹]	[%]	[g·kg ⁻¹]	
1	min.	8	0,10	6,22	5,78	106,83	p.d.	1,83	0,26
	max	23	18,75	7,85	7,31	150,93	5,00	10,54	0,67
2	min.	20	11,65	7,48	7,02	196,94	3,49	10,13	3,42
	max	42	23,45	7,81	7,21	317,22	7,16	18,90	8,05
3	min.	2	7,30	7,04	6,70	19,63	p.d.	0,93	0,43
	max	15	18,00	7,82	7,42	153,07	2,03	6,96	3,78

C_{org.} - węgiel organiczny, PWK - całkowita kationowa pojemność wymienna, Fe_d - żelazo wolne, Fe_o - żelazo amorficzne, p.d. - poniżej granicy detekcji

Zawartość żelaza wolnego wahała się w granicach od 0,93 do 18,90 g·kg⁻¹ i uzależniona była głównie od zawartości frakcji ilastej. Zawartość żelaza amorficznego była na poziomie 0,26÷8,05 g·kg⁻¹ i nie wykazywała większego zróżnicowania profilowego.

Zawartość całkowita niklu w badanych glebach mieściła się w zakresie od 2,776 do 39,118 mg·kg⁻¹. Zawartość ta w czarnej ziemi i w drugiej z badanych mad (profile nr 1 i 3) była charakterystyczna dla niezanieczyszczonych gleb północnej Polski [9] i zbliżona do wartości tła geochemicznego [10]. Dwukrotnie wyższą zawartością całkowitą Ni charakteryzowała się mada o cięższym uziarnieniu (profil nr 2 - 39,118 mg·kg⁻¹ w poziomie powierzchniowym). Spośród badanych metali nikiel był najtrwalej związany z fazą stałą gleby, jego formy rezydualne (F4) stanowiły od 48,83 do 84,84% zawartości całkowitej. Bardzo istotną rolę w wiązaniu tego pierwiastka odgrywały związki żelaza i manganu (F2 średnio 20,18%), natomiast formy wymienne i rozpuszczalne w wodzie (F1) oraz związane z materią organiczną (F3) stanowiły kilka procent zawartości całkowitej niklu (tab. 2).

Całkowita zawartość niklu oraz jego frakcji w badanych glebach

Tabela 2

The total content of nickel and its fractions in analysed soils

Table 2

Nr profilu	Wartość	F1	F2	F3	F4	Cał./Tot.
Profile No.	Value	[mg·kg ⁻¹]				
1	min.	0,201	0,551	0,458	4,176	6,332
	max	0,739	2,154	1,584	12,988	15,379
2	min.	1,192	5,836	1,012	14,143	22,611
	max	2,489	15,119	2,408	19,291	39,118
3	min.	0,651	p.d.	p.d.	2,125	2,776
	max	1,394	4,422	p.d.	11,708	16,692

F1 - formy wymienne i rozpuszczalne w wodzie, F2 - formy związane z tlenkami żelaza i manganu, F3 - formy związane z materią organiczną, F4 - formy rezydualne, Cał./Tot. - zawartość całkowita, p.d. - poniżej granicy detekcji

Zawartość całkowita ołowiu mieściła się w granicach od 11,611 do 105,297 mg·kg⁻¹. Ilości te są charakterystyczne dla gleb niezanieczyszczonych tym metalem z wyjątkiem próbki z poziomu powierzchniowego mady ze Złej Wsi (profil nr 2), w której zawartość Pb nieznacznie przekroczyła dopuszczalną normę [11]. Jednocześnie w tej samej próbce stwierdzono podobne przekroczenie w zawartości całkowitej cynku. Główną rolę w wiązaniu ołowiu w badanych glebach odgrywały związki żelaza i glinu (F2 średnio 51,31%) oraz materia organiczna (F3 średnio 27,50%). Niewielka część tego metalu pozostawała trwale związana z fazą stałą gleby (F4 średnio 15,73%), a jeszcze mniejsza była potencjalnie dostępna dla roślin (F1 średnio 5,46%, tab. 3). Podobny stan stwierdzono w glebach Słowacji i Wielkiej Brytanii [12, 13], a niewielkie zróżnicowanie w dominującej roli tlenków żelaza przemienne ze związkami organicznymi w wiązaniu tego metalu związane były głównie ze zróżnicowaniem typologicznym tych gleb.

Tabela 3

Całkowita zawartość ołowiu oraz jego frakcji w badanych glebach

Table 3

The total content of lead and its fractions in analysed soils

Nr profilu	Wartość	F1	F2	F3	F4	Cał./Tot.
Profile No.	Value	[mg·kg ⁻¹]				
1	min.	0,201	3,609	5,053	1,604	11,611
	max	1,584	5,507	6,984	2,737	14,469
2	min.	0,331	16,158	4,499	4,269	26,078
	max	1,131	88,878	7,175	8,679	105,292
3	min.	0,909	1,541	4,634	3,014	14,594
	max	1,905	19,737	6,163	5,301	23,079

F1 - formy wymienne i rozpuszczalne w wodzie, F2 - formy związane z tlenkami żelaza i manganu, F3 - formy związane z materią organiczną, F4 - formy rezydualne, Cał./Tot. - zawartość całkowita

Tabela 4

Całkowita zawartość cynku oraz jego frakcji w badanych glebach

Table 4

The total content of zinc and its fractions in analysed soils

Nr profilu	Wartość	F1	F2	F3	F4	Cał./Tot.
Profile No.	Value	[mg·kg ⁻¹]				
1	min.	0,347	5,274	1,607	14,917	26,347
	max	2,866	12,132	2,308	27,575	41,350
2	min.	8,881	42,301	11,148	44,199	105,886
	max	84,095	112,561	52,856	154,891	386,925
3	min.	2,460	2,349	0,917	2,151	7,877
	max	29,152	39,033	6,488	31,348	106,021

F1 - formy wymienne i rozpuszczalne w wodzie, F2 - formy związane z tlenkami żelaza i manganu, F3 - formy związane z materią organiczną, F4 - formy rezydualne, Cał./Tot. - zawartość całkowita

Całkowita zawartość cynku w badanych glebach mieściła się w granicach od 7,877 do 386,925 mg·kg⁻¹. Wzrost zawartości Zn we wszystkich kolejnych poziomach profilu glebowego stwierdzono tylko w czarnej ziemi (profil nr 1), w badanych madach zawartość ta malała wraz z głębokością. Niemal połowa zawartości całkowitej tego metalu oznaczona została w formie rezydualnej (F4 średnio 47,16%), a jedna trzecia związana była ze

związkami Fe i Mn (F2). Stosunkowo niewielka ilość cynku związana była z materią organiczną (średnio 7,87%), a jego formy mobilne stanowiły średnio 11,49% zawartości całkowitej tego metalu (tab. 4). Z badań dostępnych w literaturze wynika, że podobny udział poszczególnych składników gleby w wiązaniu tego metalu stwierdzono w glebach o zbliżonych właściwościach fizykochemicznych [4, 13].

Koncentracja miedzi przyjmowała znacznie niższe wartości w porównaniu z zawartością cynku i wahała się od 6,238 do 52,614 mg·kg⁻¹ (tab. 5). Dystrybucja w profilach glebowych była zbliżona do rozmieszczenia cynku. Również udział oznaczonych form tego metalu był podobny, układając się w następujący szereg: F4 > F2 > F3 > F1. W porównaniu z wynikami innych badaczy [12, 14, 15] zwraca uwagę niewielki udział materii organicznej w wiązaniu miedzi w badanych glebach.

Tabela 5

Całkowita zawartość miedzi oraz jego frakcji w badanych glebach

Table 5

The total content of copper and its fractions in analysed soils

Nr profilu	Wartość	F1	F2	F3	F4	Cał./Tot.
Profile No.	Value	[mg·kg ⁻¹]				
1	min.	0,031	1,593	0,274	3,341	6,238
	max	0,481	4,129	0,441	6,786	10,222
2	min.	0,734	9,205	1,465	8,136	19,955
	max	1,149	27,268	5,491	18,706	52,614
3	min.	0,625	2,606	1,007	3,871	3,871
	max	1,515	7,091	1,942	8,011	8,011

F1 - formy wymienne i rozpuszczalne w wodzie, F2 - formy związane z tlenkami żelaza i manganu, F3 - formy związane z materią organiczną, F4 - formy rezydualne, Cał./Tot. - zawartość całkowita

Wnioski

1. Zawartość całkowita badanych metali odpowiadała w większości przypadków wartościom naturalnym, często nie przekraczając poziomu tła geochemicznego. Jedynie w przypadku jednej z badanych mad stwierdzono podwyższoną zawartość cynku i ołowiu, w poziomie powierzchniowym przekraczającą nieznacznie dopuszczalne normy.
2. Najtrwalej z fazą stałą gleby związany był nikiel (do 84,46% we frakcji rezydualnej), jednocześnie istotną rolę w jego wiązaniu odgrywały związki Fe i Mn.
3. Średnio połowa zawartości całkowitej ołowiu związana była z tlenkami żelaza i manganu, a około jedna trzecia z materią organiczną.
4. Cynk i miedź w dużej mierze występował w formie rezydualnej (ok. 50%), a pozostałość związana była głównie z tlenkami żelaza i manganu.
5. Badane metale generalnie charakteryzowały się niewielką mobilnością i fitodostępnością, co szczególnie w przypadku miedzi może skutkować jej niedoborem dla bytującej rośliny.

Literatura

- [1] Hall GEM, Gauthier G, Pelchat JC, Pelchat P, Vaive JE. J Anal At Spectrom. 1996;11:787-796.
- [2] Miller WP, Martens DC, Zelazny LW. Soil Sci Soc J Amer. 1986;50:598-601.

- [3] Rauret G, López-Sánchez JF, Sahuquillo A, Rubio R, Davidson C, Ure A, Quevauviller Ph. *J Environ Monit.* 1999;1:57-61.
- [4] Sutherland RA, Tack FMG. *Adv Environ Res.* 2003;8:37-50.
- [5] Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. *Anal Chem.* 1979;51(7):844-850.
- [6] IUSS Working Group WRB.: 2007, 103, FAO, Rome.
- [7] Polska Norma PN-ISO 11466: 2002.
- [8] Polskie Towarzystwo Gleboznawcze: *Roczn Glebozn.* 2009;60(2):5-16.
- [9] Czarnowska K, Gworek B. *Roczn Glebozn.* 1987;38(2):41-57.
- [10] Czarnowska K. *Roczn Glebozn.* 1996;47:43-50.
- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi z dnia 9 września 2002 r. *DzU*, Nr 165, poz. 1359.
- [12] Bacon JR, Hewitt IJ, Cooper P. *Sci. Tot Environ.* 2005;337:191-205.
- [13] Žemberyová M, Barteková J, Hagarová I. *Talanta.* 2006;70:973-978.
- [14] Alvarez JM, Lopez-Valdivia LM, Novillo J, Obrador A, Rico MI. *Geoderma.* 2006;132:450-463.
- [15] Tokalioglu Ş, Kartal Ş, Birol G. *Turk J Chem.* 2003;27:333-346.

ASSESSMENT OF TRACE METAL MOBILITY AND PHYTOAVAILABILITY IN SOILS USING THE BCR EXTRACTION PROCEDURE

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

Abstract: The content of trace elements in soils varies widely and their mobility and availability depends not only on the total content but also on the form of their occurrence. The aim of this study was to determine the total content of nickel, lead, zinc and copper in soils used for agriculture, and mobility and phytoavailability assessment of these metals against a background of physical and chemical properties of these soils. In samples taken from three soil profiles (black earth and 2 alluvial soils) according to the protocol of modified BCR sequential extraction procedure supplemented with *aqua regia* digestion the contents of Pb, Ni, Zn and Cu were determined. The total content of analyzed metals in most cases corresponded to the natural values, often not exceeded the geochemical background level. Only in the one profile of the alluvial soils higher concentration of zinc and lead was noticed (especially in the surface horizon), slightly exceeding the legal limit. Among the studied metals the lowest phytoavailability was characterized by a copper (exchangeable forms on average 4.73% of the total), and the highest by a zinc (11.49%). Nickel was the most permanently bound with soil solid phase, and its content in the residual fraction reached 84.46% of the total. Approximately half of the total lead content was determined as a fraction bound with iron and manganese oxides, while in the case of this metal a significant role in the binding of this metal was playing organic matter (fraction bound with organic matter - an average of 27.5%). Significant role in the binding of all investigated metals was playing an iron and manganese compounds.

Keywords: nickel, lead, zinc, copper, BCR, sequential extraction procedure, agricultural soils

Paweł WOLSKI¹, Lidia WOLNY¹ i Mariusz MAŁKOWSKI¹

ZMIANY FIZYCZNYCH PARAMETRÓW PRZEFERMENTOWANYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH PODDANYCH WSTĘPNEMU KONDYCJONOWANIU

CHANGES IN PHYSICAL PARAMETERS OF DIGESTED SLUDGE SUBMITTED PRECONDITIONING

Abstrakt: Osady ściekowe to główny odpad powstający w procesie oczyszczania ścieków. Ich skład fizykochemiczny jest bardzo zróżnicowany, zależny od wielu czynników. Uwodnienie osadów jest jednym z parametrów, mających istotny wpływ na proces technologiczny oraz koszty ich dalszej przeróbki. W celu uzyskania jak najlepszych efektów odwadniania osady poddaje się wstępnemu przygotowaniu, co oddziałuje na strukturę oraz ich końcowe właściwości. W artykule przedstawiono badania podatności osadów ściekowych na odwadnianie poddanych wstępnemu kondycjonowaniu fizycznemu, a następnie procesowi stabilizacji. Do badań wykorzystano osad nadmierny, pochodzący z komunalnej oczyszczalni ścieków, do którego dodano osadów przefermentowanych (10%), pełniących rolę zaszczeputu. Kondycjonowanie prowadzono za pomocą metod termicznych oraz pola ultradźwiękowego. Proces stabilizacji osadów przebiegał w bioreaktorze w warunkach mezofilowych przez okres 25 dni. Zarówno przed procesem, jak i po procesie fermentacji oznaczano dla badanych osadów suchą masę, wartości czasu ssania kapilarnego (CSK), stopień zagęszczania oraz prowadzono obserwacje struktury mikroskopowej.

Słowa kluczowe: osady nadmierne, fermentacja metanowa, kondycjonowanie, odwadnianie

Prowadzone obecnie badania na świecie zmierzają do unowocześnienia dotychczas znanych metod utylizacji osadów oraz do znalezienia nowych rozwiązań, które dzięki niskim nakładom finansowym pozwoliłyby w maksymalny sposób chronić środowisko przed szkodliwością produktów końcowych, a jednocześnie na odzyskanie surowców i energii [1]. Dotychczas znane i najczęściej stosowane w praktyce metody unieszkodliwiania odpadów nie wykorzystują potencjału energii, jaka jest w nich zawarta, tym samym wtórnie zanieczyszczają środowisko. Składowanie osadów ściekowych lub ich przyrodnicze wykorzystanie należy poprzedzić procesami, które wyeliminują uciążliwości wynikające z ich rozkładu (np. proces stabilizacji lub kofermentacji) [2].

Proces stabilizacji beztlenowej jest powszechnie stosowaną metodą utylizacji osadów ściekowych. W ostatnich latach odnotowano znaczący i rzeczywisty postęp w zakresie poznawania mechanizmów procesu fermentacji beztlenowej. Wprowadzenie wielu nowoczesnych technologii oczyszczania ścieków jest przyczyną powstania znacznych ilości osadów nadmiernych, które trudno ulegają biochemicznemu rozkładowi w warunkach beztlenowych [3]. Poddanie osadów dezintegracji wpływa bezpośrednio na wzrost podatności osadów na biodegradację, warunkując intensyfikację procesu stabilizacji beztlenowej. Ingerencja w przebieg procesu fermentacji metanowej poprzez modyfikację osadów przed procesem stabilizacji wpływa na ich końcową podatność na odwadnianie [4, 5].

¹ Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, tel. 34 325 09 17, fax 34 372 13 04, email: pwolski@is.pcz.czyst.pl

Istotne znaczenie podczas wstępnej obróbki osadów, oprócz rozdrobnienia biomasy, ma także zniszczenie komórek mikroorganizmów, niebiorących udziału w rozkładzie beztlenowym. Uwolniona z martwych komórek substancja organiczna i enzymy są cennym substratem dla mikroorganizmów beztlenowych. Z tego względu obok dezintegracji mechanicznej są stosowane inne sposoby obróbki osadu - termiczne, chemiczne, ciśnieniowe, enzymatyczne i kombinowane [6, 7].

Celem prowadzonych badań było określenie wpływu kondycjonowania osadów ściekowych metodami fizycznymi na ich podatność do odwadniania. Kondycjonowane osady poddawano stabilizacji beztlenowej w bioreaktorze w warunkach mezofilowych przez 25 dni. Badania miały charakter rozpoznawczy, których rezultaty mogą prowadzić do dalszych doświadczeń.

Metodyka badań

Substratem użytym do badań był osad nadmierny pobrany z Centralnej Oczyszczalni Ścieków w Częstochowie. Osady stanowiły mieszaninę osadów nadmiernych (90%) oraz osadów prefermentowanych (10%) spełniających rolę zaszczeput.

Proces stabilizacji osadów prowadzono w komorze fermentacyjnej o pojemności 5 dm³ w temperaturze 37°C.

Stabilizacji beztlenowej poddano następujące mieszaniny:

- Mieszaninę A (osad nadmierny niekondycjonowany + osad prefermentowany),
- Mieszaninę B (osad nadmierny kondycjonowany termicznie w temperaturze 70°C przez 1,5 h + osad prefermentowany),
- Mieszaninę C (osad nadmierny kondycjonowany polem ultradźwiękowym o amplitudzie drgań 80% wychylenia maksymalnego przez 10 min + osad prefermentowany),
- Mieszaninę D (osad nadmierny kondycjonowany hybrydowo (osad nadmierny kondycjonowany termicznie w temperaturze 70°C przez 1,5 h i osad nadmierny kondycjonowany polem UD o amplitudzie drgań 80% przez czas 10 min + osad prefermentowany).

Czas wstępnego kondycjonowania termicznego osadów został dobrany na podstawie badań wstępnych, dla których otrzymano najbardziej korzystne wartości LKT i ChZT. Osady poddawano kondycjonowaniu termicznemu w łaźni wodnej, natomiast kondycjonowanie polem UD prowadzono przy użyciu dezintegratora SONICS o częstotliwości 20 kHz, długości fali 39,42 μm (co odpowiadało amplitudzie równej 100%) i mocy 1500 W.

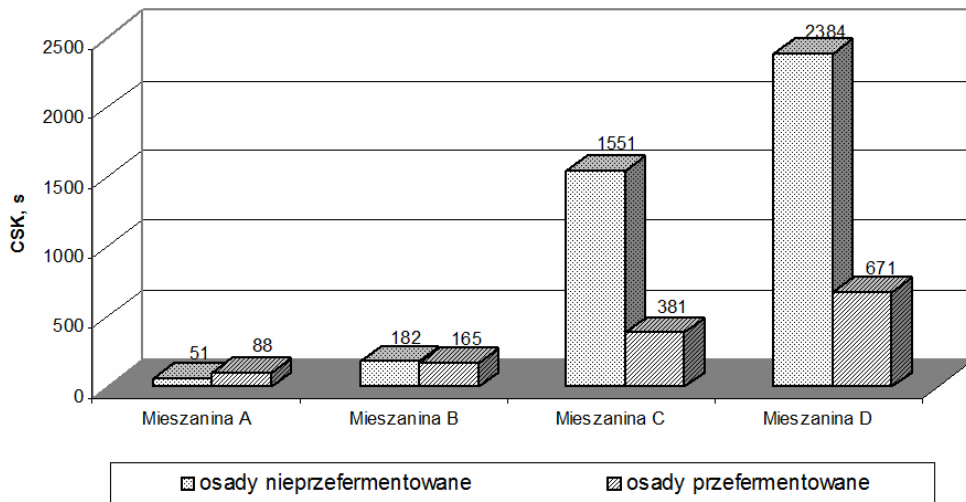
Pomiar *czasu ssania kapilarnego* (CSK) prowadzono wg metody Baskerville'a i Galle'a, opartej na mierzeniu przejścia czołowej granicznej warstwy filtratu w wyniku działania sił ssących z zastosowaniem bibuły Whatman 17.

Zagęszczanie grawitacyjne prowadzono w cylindrach miarowych o objętości 1000 cm³. Badane próbki osadów poddawano procesowi sedymentacji, odczytując w odpowiednich przedziałach czasowych (5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90, 120 minut) ilość osadu zagęszczonego. Na podstawie pomiarów objętości osadów wyznaczono krzywe zagęszczania. Suchą masę oznaczono metodą wg Hermanowicza.

Do badań obserwacji struktury posłużył mikroskop Olympus BX 41 z oprzyrządowaniem do wykonywania zdjęć. Obserwacje prowadzono przy 10-krotnym powiększeniu.

Wyniki badań

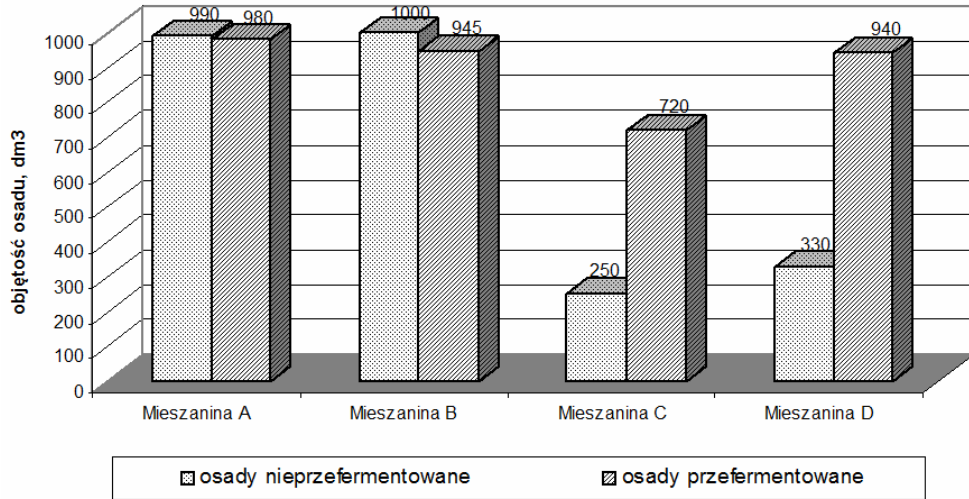
Przeprowadzone badania wykazały, że poddanie osadów ściekowych wstępnemu kondycjonowaniu przed procesem stabilizacji powoduje wzrost wartości czasu ssania kapilarnego (rys. 1). CSK osadów niekondycjonowanych przed procesem stabilizacji wynosił 51 sekund, natomiast najwyższe wartości odnotowano dla osadów poddanych kondycjonowaniu metodami hybrydowymi, dla których wartość CSK wyniosła 2384 s. Stabilizacja osadów spowodowała znaczne zmniejszenie wartości omawianego parametru, uzyskując dla mieszanin C oraz D prawie 4-krotnie niższe wartości w porównaniu do osadów niepoddanych stabilizacji.



Rys. 1. Wartości CSK kondycjonowanych osadów ściekowych przed i po bioreaktorze

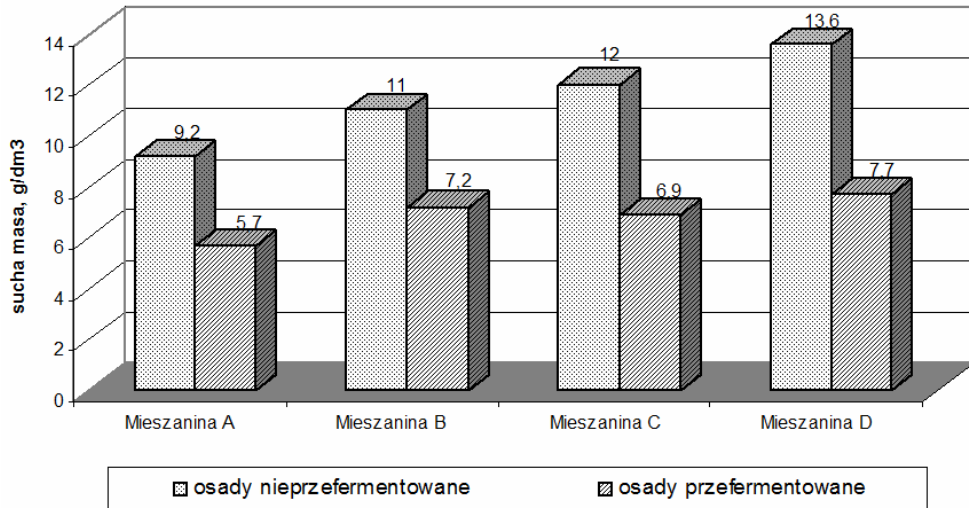
Fig. 1. CST values of conditioned sewage sludge before and after the bioreactor

Poddając badane osady procesowi sedymentacji, stwierdzono zwiększenie stopnia zagęszczenia dla osadów poddanych wstępnemu kondycjonowaniu (mieszanki C, D). Po 30 minutach sedymentacji (rys. 2) osady kondycjonowane polem ultradźwiękowym oraz metodami mieszanymi 4-krotnie lepiej ulegały zagęszczeniu w porównaniu do osadów niekondycjonowanych, uzyskując odpowiednio wartości 250 oraz 330 dm³. Stabilizacja przyczyniła się do zmniejszenia stopnia sedymentacji, jednakże wartości były niższe w odniesieniu dla osadów niekondycjonowanych. Zmiany wartości korelowały ze strukturą badanych osadów (rys. 3).



Rys. 2. Objętości kondycjonowanych osadów ściekowych przed i po bioreaktorze poddanych 30-minutowej sedymentacji

Fig. 2. Volume of conditioned sewage sludge before and after bioreactor submitting 30-minute settling



Rys. 3. Sucha masa kondycjonowanych osadów ściekowych przed i po bioreaktorze

Fig. 3. Dry mass of conditioned sewage sludge before and after the bioreactor

Poddając osady procesowi stabilizacji, w przypadku każdej z próbek stwierdzono spadek wartości suchej masy, wynikający z biodegradacji badanych osadów. Najwyższy stopień redukcji odnotowano dla osadów kondycjonowanych metodami hybrydowymi.

Wynosił on odpowiednio: dla mieszaniny A - 38,04%, dla mieszaniny B - 34,55%, dla mieszaniny C - 42,50%, dla mieszaniny D - 43,38%.

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że wstępne kondycjonowanie osadów nadmiernych, niezależnie od metody preparowania, przyczynia się do obniżenia ich zdolności do odwadniania poprzez wzrost wartości CSK. Rozdrobnienie kłaczków osadu w wyniku kondycjonowania, powodowało zatykanie porów w bibule filtracyjnej, co zmniejszało zdolność filtracyjną badanych próbek. Stabilizacja osadów zmniejszała natomiast wartości CSK, co wyraźnie zaobserwowano dla osadów po procesie hydrolizy.

Wstępna modyfikacja osadów wpłynęła na poprawę ich zdolności sedymentacyjnych. Zwiększenie stopnia zagęszczania odnotowano w szczególności dla mieszanin C oraz D, dla których stwierdzono prawie 4-krotny wzrost sedymentacji w odniesieniu do osadów niekondycjonowanych (mieszanina A). Również dla osadów wstępnie modyfikowanych odnotowano wyższy stopień redukcji suchej masy w szczególności dla mieszanin C oraz D (42,5 oraz 43,38%).

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

- Zastosowanie wstępnych fizycznych metod kondycjonowania osadów nadmiernych powoduje zwiększenie czasu ssania kapilarnego. Największy wzrost odnotowano dla osadów kondycjonowanych metodami hybrydowymi.
- Wstępna modyfikacja osadów wpłynęła na zwiększenie stopnia sedymentacji. Dyspersja kłaczków osadowych wpływała na ich upakowanie podczas zagęszczania, co było szczególnie zauważalne dla mieszanin C oraz D.
- Osady poddane kondycjonowaniu miały wyższy stopień redukcji suchej masy. Dla kondycjonowania osadów polem ultradźwiękowym oraz kondycjonowania hybrydowego odnotowano najwyższe wartości stopnia redukcji (42,50 oraz 43,38%).

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków BS/MN-401-319/11.

Literatura

- [1] Chu CP, Lee DJ, Chang CY. Energy demand in sludge dewatering. *Water Res.* 2005;39:1858-1869.
- [2] Zawieja I, Wolski P, Wolny L. Pozyskiwanie biogazu z odpadów deponowanych na składowiskach. *Proc ECOpole.* 2010;4(2):535-539.
- [3] Bień JB, Szparkowska I. Wpływ dezintegracji ultradźwiękowej osadów ściekowych na przebieg procesu stabilizacji beztlenowej. *Inż Ochr Środow.* 2004;7:341-352.
- [4] Jaroszyński T, Socha Ł. Aktualny stan gospodarki osadowej w Polsce. *Mat Konf. nt. Nowe spojrzenie na osady ściekowe - odnawialne źródła energii - część 1.* Częstochowa: Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej; 2003:230-242.
- [5] Wolski P, Wolny L, Zawieja I. Kondycjonowanie osadów nadmiernych poddanych stabilizacji na ich odwadnianie. *Inż Ochr Środow.* 2010;13:67-77.
- [6] Bień J, Zawieja I, Worwąg M. Przebieg procesu hydrolizy w stabilizacji beztlenowej osadów ściekowych. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna.* 2009;7-8:44-46.
- [7] Zielewicz-Madej E, Fukas-Płonka Ł. Wpływ dezintegracji ultradźwiękowej osadu na efekty fermentacji metanowej. *Mat. Konf. nt. Osady ściekowe - problem aktualny.* Częstochowa - Ustroń: Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej; 2001:149-154.

CHANGES IN PHYSICAL PARAMETERS OF DIGESTED SLUDGE SUBMITTED PRECONDITIONING

Faculty of Environmental Engineering and Biotechnology, Czestochowa University of Technology

Abstract: Sewage sludge is the main waste arising in the process of wastewater treatment. The physico-chemical composition varies widely, depending on many factors. Water content of sludge is one of the parameters that have a significant impact on the technological process and the costs of further processing. In order to obtain the best results dewatering sludge is pre-prepared, which affects the final structure, and their properties. The article presents a study on the sewage sludge susceptibility to the drainage undergone initial physical conditioning, and then stabilized. The study used excess sludge originating from municipal wastewater treatment plant sludge which has been fermented (10%) to act as inoculum. Conditioning was carried out by methods of thermal and ultrasonic fields. The stabilization of sewage ran in the bioreactor under mesophilic condition for a period of 25 days. Both the process before and after fermentation was determined for the studied sludge dry mass, capillary suction time value (CSK), the degree of compaction as well as the microscopic structure was performed.

Keywords: excess sludge, methane fermentation, conditioning, dewatering

Łukasz WRÓBEL¹, Agnieszka DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA¹, Andrzej KŁOS¹
i Maria WACŁAWEK¹

PROMIENIOWANIE GAMMA NA WYBRANYCH ZWAŁOWISKACH KOPALNIANYCH GÓRNEGO ŚLĄSKA

GAMMA RADIATION IN SELECTED MINE WASTE DUMPS AT UPPER SILESIA

Abstrakt: Przedstawiono wyniki badań promieniowania gamma przeprowadzonych na 5 zwałowiskach kopalnianych znajdujących się na terenie Górnego Śląska. Wyniki te wskazują, że nie występuje na nich niebezpieczny poziom promieniowania. Wartości pochłoniętej dawki promieniowania także mieściły się w pobliżu wartości średniej (95 nGy/h), przy czym w odniesieniu do średniej światowej, wynoszącej 57 nGy/h, wartości dawki promieniowania znacząco ją przekraczały. Biorąc pod uwagę normy radiologiczne, stwierdzono, że kruszywo składowane na zwałowiskach nie stanowi zagrożenia dla środowiska i pod tym względem może być wykorzystane jako materiał budowlany. Dokonano także porównania pomiędzy zmierzoną *in situ* a obliczoną dawką promieniowania gamma.

Słowa kluczowe: promieniowanie jonizujące, dawka pochłonięta, odpady kopalniane

Narażenie ludzi na działanie promieniowania jonizującego ze źródeł naturalnych jest nieuniknionym składnikiem życia na Ziemi. Na wartość dawki promieniowania gamma składa się promieniowanie radionuklidów obecnych we wszystkich komponentach środowiska. Około 85% całkowitej rocznej dawki promieniowania pochodzi od radionuklidów obecnych w skorupie ziemskiej oraz radionuklidów kosmogennych [1-3], w czym decydujący udział ma promieniowanie radionuklidów znajdujących się w glebie i osadzonych na jej powierzchni. Są to głównie produkty rozpadu toru Th i uranu U, a także promieniotwórczy potas ⁴⁰K. Około dwie trzecie trzeciej naturalnej promieniotwórczości, na którą narażony jest człowiek, pochodzi od radu ²²²Rn.

Poziom radioaktywności może być różny w zależności od warunków geologicznych i geograficznych. Niektóre obszary na świecie mają stosunkowo wysokie poziomy tła z uwagi na względnie duże stężenia naturalnych izotopów występujących w skorupie ziemskiej.

Procesy geologiczne, interakcja z wodą oraz sorbującymi jony minerałami ilastymi zmieniają rozkład radionuklidów w środowisku naturalnym. Eksploatacja złóż węgla kamiennego powoduje produkcję dużych ilości odpadów, które składowane na zwałowiskach w znaczący sposób mogą zmieniać rozkład naturalnie występujących radionuklidów w otaczającym je środowisku.

Celem badań była ocena zagrożenia radiologicznego pochodzącego z 5 wybranych zwałowisk stanowiących odpad kopalniany na Górnym Śląsku. Według raportu Państwowej Agencji Atomistyki z 2011 r., takie zagrożenie istnieje w 14 kopalniach na

¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, tel. 77 401 60 46, email: wrobel.lukasz.86@gmail.com

terenie Polski [4]. Ponadto dokonano wstępnych porównań pomiędzy obliczoną dawką promieniowania gamma a dawką zmierzoną *in situ*.

Metodyka badań

Badania wykonywano na zwałowiskach umiejscowionych w pobliżu następujących kopalń: KWK „Jankowice”, KWK „Chwałowice”, KWK „Marcel” oraz KWK „Pniówek”, znajdujących się na terenie powiatów pszczyńskiego, rybnickiego oraz wodzisławskiego.

Do pomiaru mocy dawki promieniowania gamma *in situ* użyto przenośnego rentgenoradiometru DP-75. Miernik ten umożliwia pomiar dawki promieniowania gamma w zakresie od 0,05 mR/h do 500 R/h (R/h - *rentgen na godzinę*). Błąd pomiaru dla normalnych warunków klimatycznych (temperatura $+20\pm 5^\circ\text{C}$, wilgotność względna $65\pm 15\%$, ciśnienie atmosferyczne 1013 ± 50 hPa) nie przekracza 20% mierzonej wartości. Dla używanego VII podzakresu czas ustalenia wskazań wynosi 40 sekund [5]. Urządzenie zostało poddane kalibracji w 2012 roku w Wojskowym Ośrodku Metrologii.

Wyniki pomiarów wykonane za pomocą miernika DP-75 wyrażone są w mR/h, w celu możliwości porównania z dawką obliczoną zostały przeliczone na Gy/h (Gy/h - *grey na godzinę*). Wartości R/h przeliczono na Gy/h zgodnie z zależnością: $1\text{R} = 0,88\text{ rad} = 8,8\text{ mGy}$, gdzie: rad to jednostka dawki pochłoniętej promieniowania jonizującego, wszystkie dane pomiarowe przeliczono według równania: $1\text{R/h} = 8,8 \cdot 10^{-3}\text{ Gy/h}$.

Pochłoniętą z powietrza dawkę promieniowania gamma [nGy/h] obliczono z wyników pomiarów aktywności izotopów promieniotwórczych w próbkach zebranych na zwałowiskach Górnego Śląska według zależności:

$$D = (R_K \cdot A_K) + (R_U \cdot A_U) + (R_{Th} \cdot A_{Th}) \quad (1)$$

gdzie: D - pochłonięta z powietrza dawka promieniowania gamma [nGy/h], R_K - współczynnik konwersji dla ^{40}K wynoszący 0,043, R_U - współczynnik konwersji dla szeregu uranowego wynoszący 0,427, R_{Th} - współczynnik konwersji dla szeregu torowego wynoszący 0,662, A_K - aktywność właściwa ^{40}K [Bq/kg], A_U - aktywność właściwa szeregu uranowego [Bq/kg] i A_{Th} - aktywność właściwa szeregu torowego [Bq/kg].

Do badań aktywności radionuklidów w zebranych próbkach użyto spektrometru półprzewodnikowego gamma firmy Canberra z germanowym detektorem koaksjalnym o dużej rozdzielczości (HPGe). Zdolność rozdzielcza dla linii 1,33 MeV wynosi 1,70 keV, a dla linii 0,662 MeV wynosi 1,29 keV. Kalibracji urządzenia dokonano w naczyniu Marinelli o objętości $447,7\pm 4,48\text{ cm}^3$. Gęstość źródła do kalibracji wynosiła $0,985\pm 0,01\text{ g/cm}^3$. Źródło użyte do kalibracji zawierało mieszaninę radionuklidów promieniotwórczych, takich jak: ^{241}Am , ^{109}Cd , ^{139}Ce , ^{57}Co , ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{113}Sn , ^{85}Sr , ^{88}Y , ^{203}Hg i pochodziło z Czeskiego Instytutu Metrologii w Pradze [6].

Objętość pobranych i poddanych badaniu próbek była porównywalna ze źródłem kalibracji, co nie wymagało wniesienia poprawek przy obliczaniu aktywności właściwej. Analiza widma promieniowania wykonana była za pomocą oprogramowania GENIE-2000 (Gamma Analysis Option model S501C) [6].

Przed pomiarem gamma-spektrometrycznym próbki zostały wysuszone, zważone, a następnie umieszczone w pojemnikach typu Marinelli na okres 4 tygodni w celu osiągnięcia równowagi radioaktywnej. W tym czasie nastąpił rozpad ^{222}Rn , ^{220}Rn oraz ich

krótkożyciowych produktów rozpadu [7]. Średnia objętość badanych próbek wynosiła 450 cm^3 .

Wyniki badań i ich analiza

W tabeli 1 przedstawiono wyniki pomiarów *in situ* oraz obliczonej dawki promieniowania gamma na badanym obszarze.

Tabela 1

Wyniki pomiarów *in situ* oraz obliczonej dawki promieniowania gamma na badanym obszarze: *D* - obliczona na podstawie zależności 1 pochłonięta dawka promieniowania [nGy/h], *MDP* - moc dawki promieniowania *in situ* [nGy/h]

Table 1

Results of *in situ* measurements and calculated gamma dose rate in the study area: *D* - calculated absorbed dose of radiation [nGy/h], *MDP* - radiation dose *in situ* [nGy/h]

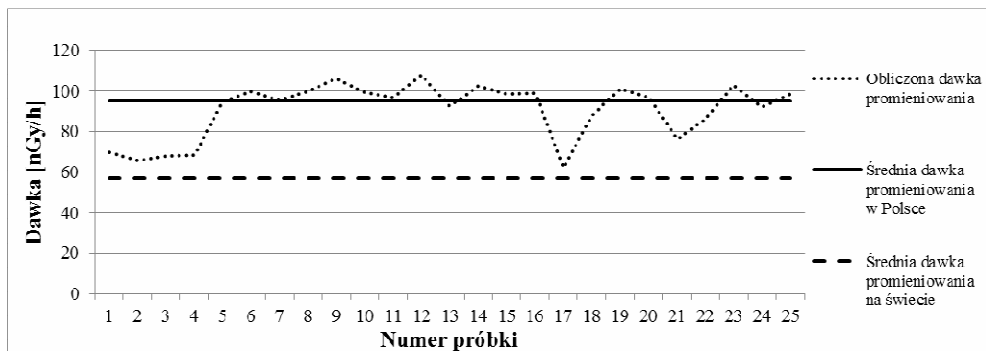
Nr próbki	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>D</i> [nGy/h]	70	66	68	68	95	100	96	100	106
<i>MDP</i> [nGy/h]	176	176	176	176	176	176	264	176	176
Nr próbki	10	11	12	13	14	15	16	17	18
<i>D</i> [nGy/h]	100	97	108	92	103	99	99	62	88
<i>MDP</i> [nGy/h]	352	264	352	352	264	352	352	264	352
Nr próbki	19	20	21	22	23	24	25		
<i>D</i> [nGy/h]	101	97	76	86	103	92	99		
<i>MDP</i> [nGy/h]	352	352	176	176	176	176	176		

Wyniki przedstawione w tabeli 1 wskazują na różnice pomiędzy dawką zmierzoną *in situ* a dawką obliczoną. Różnice te wynikają prawdopodobnie z faktu, że do obliczeń zostały wzięte tylko izotopy pochodzenia naturalnego oraz że obliczona dawka promieniowania jest dawką na wysokości 1 metra od powierzchni ziemi. Dodatkowymi czynnikami wpływającymi na różnice w pomiarach laboratoryjnych oraz w pomiarach *in situ* są: wpływ promieniowania kosmicznego, nierejestrowana aktywność radonu w powietrzu oraz aktywność dodatkowych sztucznych źródeł promieniowania [5]. Biorąc pod uwagę aspekty praktyczne, rozpoznanie tych czynników umożliwi określenie dawki promieniowania na podstawie badań aktywności nuklidów promieniotwórczych w warunkach laboratoryjnych z wykorzystaniem teoretycznych współczynników konwersji. Obliczenia takie znalazły potwierdzenie w wielu pracach badawczych i charakteryzowały się małymi błędami w odniesieniu do badań przeprowadzonych w terenie [7, 8].

Pochłonięta dawka promieniowania *D* obliczona na podstawie aktywności właściwych oznaczanych radionuklidów (zależność (1)) mieściła się w zakresie $62 \div 108 \text{ nGy/h}$ (średnia 97 nGy/h). Według danych przedstawionych w raporcie PAA z 2011 r., zmierzona moc dawki promieniowania gamma na obszarze Polski wynosiła od 60 do 179 nGy/h (średnia 95 nGy/h) [4], natomiast średnie roczne wartości mocy dawki promieniowania na świecie, według raportu UNSCEAR z 2000 roku, wynosiły 57 nGy/h [3]. Porównanie obliczonej dawki promieniowania ze średnią dawką promieniowania w Polsce i na świecie przedstawiono na rysunku 1.

Wyniki zaprezentowane na rysunku wskazują, że dawki promieniowania gamma na badanych zwalówiskach mieszczą się w zakresie dawek przedstawionych w raporcie PAA

oraz przekraczają średnią światową. Także najniższa obliczona wartość dawki pochłoniętej promieniowania gamma jest powyżej średniej światowej.



Rys. 1. Porównanie obliczonej dawki promieniowania ze średnią dawką promieniowania w Polsce i na świecie

Fig. 1. Comparison of the calculated radiation dose D with an average dose of radiation in Poland and around the world

Można stwierdzić, że promieniowanie jonizujące występujące na terenie badanych zwałowisk nie przekracza dopuszczalnych norm, a zatem eksploatowane przez kopalnie złoża, których zwałowiska podlegały badaniom, nie zawierają zwiększonej aktywności radionuklidów. Tym samym wykorzystanie ich w celach budowlanych nie będzie miało negatywnego skutku w miejscu ich zastosowania. Rekultywacja zwałowisk nie niesie za sobą zagrożenia dla zwierząt i roślin zasiedlających nowe tereny.

Wnioski

Z przeprowadzonych badań wynika, że na wybranych zwałowiskach kopalnianych Górnego Śląska nie występuje niebezpieczny poziom promieniowania. Wszystkie aktywności badanych próbek były bliskie wartości średniej dla obszaru Polski. Obliczona wartość dawki pochłoniętej przekracza wartość średniej światowej (57 nGy/h), czego główną przyczyną są uwarunkowania geologiczne. Dalszych badań wymaga poszukiwanie korelacji pomiędzy zmierzoną *in situ* a obliczoną dawką promieniowania gamma.

Literatura

- [1] Belivermis M, Kılıç Ö, Çotuk Y, Topcuoğlu S. The effects of physicochemical properties on gamma emitting natural radionuclide levels in the soil profile of Istanbul. *Environ Monit Assess.* 2010;163:15-26. DOI: 10.1007/s10661-009-0812-1.
- [2] NCRP, National Council on Radiation Protection and Measurements. Exposure of the population in the United States and Canada from Natural Background Radiation. NCRP Report No.: 94. Bethesda, Maryland: NCRPM; 1994.
- [3] UNSCEAR, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Sources effects and risks of ionizing radiation, Report to the General Assembly, with Annexes. New York: United Nations; 2000.
- [4] PAA, Państwowa Agencja Atomistyki. Działalność prezesa Państwowej Agencji Atomistyki oraz ocena stanu bezpieczeństwa jądrowego i ochrony radiologicznej w Polsce w 2011 roku. Warszawa: 2012.
- [5] Rentgenoradiometr DP-75: Opis i obsługa. Warszawa: Wyd MON; 1980.

- [6] Dolhańczuk-Śródka A, Ziembik Z, Waclawek M, Hyšplerová L. Badanie aktywności radiocezu na obszarze transgranicznym polsko-czeskim, monografia wydana w ramach Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Inicjatywy Wspólnotowej INTERREG IIIA Czecho-Polska. Opole: TChIE; 2007.
- [7] Quindos LS, Fernandez PL, Rodenas C, Gomez-Arozamena J, Arteché J. Conversion factors for external gamma dose derived from natural radionuclides in soils. *J Environ Radioactiv.* 2004;71:139-145. DOI: 10.1016/S0265-913X(03)00164-4.
- [8] Harb S, El-Kamel AH, Abd El-Mageed AI, Abbady A, Rashed W. Concentration of ^{238}U , ^{235}U , ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K for some granite samples in eastern desert of Egypt. *Proceedings of the 3th Environmental Physics Conference*, 19-23 Feb. 2008, Aswan, Egypt, 109-117.

GAMMA RADIATION IN SELECTED MINE WASTE DUMPS AT UPPER SILESIA

Independent Chair of Biotechnology and Molecular Biology, Opole University

Abstract: The results of investigations carried out on gamma rays at 5 mine dumps located in Upper Silesia. These results indicate that there is no one dangerous levels of radiation. The values of the absorbed radiation dose ranged around the mean value (95 nGy/h), and in relation to a global average of 57 nGy/h, the dose of radiation significantly exceeded it. Taking into account the radiological standard, it was found that the aggregates stored in the dumps is not a threat to the environment and as such can be used as a building material. There have also been comparisons between measured in situ, and the calculated dose of gamma radiation.

Keywords: ionizing radiation, absorbed dose, mining waste

Aleksander ZAREMBA¹, Tadeusz RODZIEWICZ² i Maria WACŁAWEK²

ALGORYTMY ŚLEDZENIA PUNKTU MOCY MAKSYMALNEJ (MPPT) W SYSTEMACH FOTOWOLTAICZNYCH

ALGORITHMS OF MAXIMUM POWER POINT TRACKING (MPPT) IN PHOTOVOLTAIC SYSTEMS

Abstrakt: Przedstawiono przegląd podstawowych metod śledzenia punktu mocy maksymalnej w systemach fotowoltaicznych, tj.: metody pośrednie oraz bezpośrednie. Zagadnienie to jest bardzo ważne w nowoczesnych systemach fotowoltaicznych, ponieważ pozwala ono na zoptymalizowanie uzysku energii przy danych parametrach wejściowych (napromieniowanie, warunki pogodowe, temperatura itp.). Pokazano sposób działania poszczególnych algorytmów, a dla wybranych podano wzory opisujące ich działanie. Przeanalizowano słabe i silne strony wybranych metod oraz możliwości ich zastosowania w nowoczesnych systemach fotowoltaicznych.

Słowa kluczowe: metody śledzenia, punkt mocy maksymalnej, systemy fotowoltaiczne

Bardzo ważnym zagadnieniem w pracy falownika jest znalezienie miejsca na charakterystyce prądowo-napięciowej modułu (modułów), w którym generuje on największą moc [1]. Ten punkt jest nazywany punktem mocy maksymalnej MPP (*Maximum Power Point*). Jego położenie jest zależne od wielu zmiennych parametrów: natężenia promieniowania słonecznego, temperatury otoczenia, płaszczyzny położenia modułu itp. Często są to parametry trudne do zmierzenia, np. wzmagaający się wiatr powoduje zmniejszenie temperatury modułu, ale nie ma wpływu na jego oświetlenie. Dlatego też powstało wiele metod, które pozwalają znaleźć punkt mocy maksymalnej, gdy do dyspozycji jest tylko zmieniająca się charakterystyka I-V lub P-V. Zagadnienie to często określane jest skrótem MPPT (*Maximum Power Point Tracking*).

Do tego typu poszukiwań nie wystarczają tradycyjne falowniki, muszą one zostać ulepszone poprzez instalację aparatury pomiarowej oraz kontrolera pozwalającego manipulować charakterystyką prądowo-napięciową lub położeniem punktu pracy modułu na niej. Jako metoda symulacji zmiennej impedancji jest często używana modulacja szerokości impulsu przy wysokiej częstotliwości PWM (*Pulse Width Modulation*), połączona z kontrolą sygnału przez mikroprocesor.

Metody MPPT dzielimy na metody pośrednie, bezpośrednie oraz metody wykorzystujące sztuczną inteligencję [2, 3].

Metody pośrednie

Do metod pośrednich należą:

Metoda wykorzystująca pomiary napięcia obwodu otwartego generatora fotowoltaicznego (*Open-circuit voltage photovoltaic generator method*) - algorytm ten

¹ Instytut Elektrotechniki Przemysłowej, Wydział Elektryczny, Politechnika Częstochowska, al. Armii Krajowej 17, 42-200 Częstochowa, email: zaremba@el.pcz.czyst.pl

² Zakład Badań Fizykochemicznych, Wydział Przyrodniczo-Techniczny, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, tel. 77 453 89 76, fax 77 455 91 49, email: trodziewicz@wp.pl, maria.waclawek@uni.opole.pl

korzysta z liniowej (w przybliżeniu) zależności między wartością napięcia w punkcie mocy maksymalnej i napięciem obwodu otwartego. Współczynnik proporcjonalności zależy od materiału i technologii, w jakiej wykonano moduł, oraz od warunków klimatycznych:

$$\frac{V_{MPP}}{V_{OC}} = \text{const} \quad (1)$$

Metoda ta polega na chwilowym przerwaniu pracy generatora PV, pomiarze V_{OC} , obliczeniu V_{MPP} z ww. zależności oraz dostosowaniu napięcia pracy do obliczonego V_{MPP} . Wadami tej metody są: potrzeba przerywania pracy generatora na czas pomiaru (i towarzyszące temu straty energii) oraz związane ze starzeniem się zmiany wpływu temperatury i napromieniowania na charakterystykę modułów. Z drugiej strony jest to metoda prosta (wykorzystuje tylko jedną pętlę sprzężenia zwrotnego) i tania.

Metoda wykorzystująca pomiary prądu zwarcia generatora fotowoltaicznego (*Short-circuit photovoltaic generator method*) - ta metoda wykorzystuje podobną zależność jak wcześniejsza, tylko odnoszącą się do prądu w punkcie mocy maksymalnej i prądu zwarcia. Zalety, wady oraz ograniczenia tych metod są bardzo podobne.

Istnieją również sposoby na ominięcie ograniczeń dwóch poprzednich metod, np. zastosowanie do pomiarów napięcia obwodu otwartego dodatkowego ogniwa wykonanego w tej samej technologii i z tych samych materiałów co generator PV. W związku z tym nie istnieje potrzeba wyłączania całego generatora na czas pomiaru. Jednak metoda ta powoduje dodatkowe trudności w przypadku „rozregulowania” charakterystyki ogniwa testowego lub choćby minimalnie innych warunków napromieniowania (spowodowane to może być złym zamocowaniem lub nawet zabrudzeniem).

Metoda dopasowania krzywej (*Curve-fitting method*) - korzysta z zależności mocy modułu P_{PV} od napięcia modułu V_{PV} :

$$P_{PV} = aV_{PV}^3 + bV_{PV}^2 + cV_{PV} + d \quad (2)$$

gdzie: a, b, c, d - parametry uzyskane eksperymentalnie.

Wtedy napięcie w punkcie mocy maksymalnej wynosi:

$$V_{MPP} = \frac{-b\sqrt{b^2 - 3ac}}{3a} \quad (3)$$

Dokładność tej metody zależy od jak najczęściej dokonywanych pomiarów parametrów generatora PV (nawet co kilka milisekund), co może być problematyczne. Wadami tej metody są: potrzeba dokładnej znajomości parametrów opisujących ogniwo (zarówno związanych z materiałem, jak i z technologią wykonania ogniwa) oraz to, że nie można jej stosować do dowolnych warunków klimatycznych. Poza tym metoda wymaga zarezerwowania dużej ilości pamięci na wykonywanie operacji matematycznych.

Metoda porównywania z tabelą (*Lookup table*) - metoda ta polega na pomiarze prądu oraz napięcia ogniwa i porównaniu ich z wartościami zapisanymi wcześniej w tabeli (a odpowiadającymi pracy w MPP dla danych warunków klimatycznych). Wadą tej metody jest konieczność przechowywania dużej bazy danych dla konkretnego modułu (modułów). Dodatkowo nie da się przewidzieć wszystkich warunków klimatycznych.

Metody pośrednie wykorzystują wcześniej zdefiniowane wartości, co powoduje, że nie są odporne ani na zmiany warunków klimatycznych (należy pamiętać, że czas życia systemu fotowoltaicznego to około 25 lat), ani na zmiany zachodzące w samych generatorach PV (procesy starzenia, potrzeba wymiany uszkodzonych modułów itp.). Jest to podstawowa wada tych metod, jednak są one stosunkowo proste w implementacji i tanie.

Metody bezpośrednie

Metody bezpośrednie polegają na pomiarach parametrów generatora oraz ich zmianach w ten sposób, aby znaleźć optymalny punkt pracy. Mają one przewagę nad metodami pośrednimi, ponieważ nie wymagają wcześniejszej znajomości charakterystyk generatora. Działają one w danych warunkach na danej charakterystyce, a ich założenia są zazwyczaj niezależne od warunków klimatycznych oraz zmian zachodzących w generatorze. Do metod tych można zaliczyć:

Metodę różnicową (*Differentiation method*) - znalezienie punktu mocy maksymalnej w tej metodzie polega na rozwiązaniu dwóch równań:

$$\frac{dP_{PV}}{dt} = V_{PV} \quad (4)$$

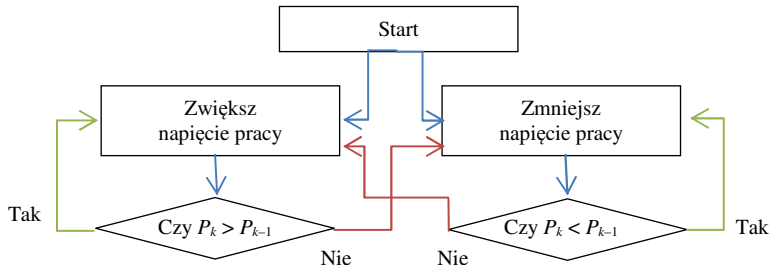
$$\frac{dI_{PV}}{dt} + I_{PV} \frac{dV_{PV}}{dt} = 0 \quad (5)$$

W metodzie tej, jeśli wynikiem drugiego równania nie jest zero, sprawdzamy znak tego rozwiązania i w zależności od niego zmieniamy punkt pracy generatora (jeśli dodatni, to należy zwiększyć napięcie pracy, jeśli ujemny, to zmniejszyć). W metodzie tej wymagane jest jak najszybsze znalezienie rozwiązania równań, co może być problematyczne ze względu na ich komplikację oraz to, że muszą zostać wykonane najpierw pomiary prądu, napięcia, mocy generatora, ich zmiany w czasie i samego czasu.

Metodę zaburzania i obserwacji - P&O (*Perturbation and observe method*) - polega ona na wymuszonych zmianach napięcia pracy generatora fotowoltaicznego i obserwacji odpowiadających im zmian mocy tego generatora. Jeżeli moc wzrasta, to zmiany napięcia należy kontynuować w tym samym kierunku (zwiększać lub zmniejszać), natomiast jeżeli moc maleje, należy zmienić kierunek zmian napięcia pracy (jeżeli zwiększaliśmy napięcie, należy zacząć je zmniejszać i analogicznie dla drugiego przypadku) (rys. 1). Problemem tej metody [4] jest bardzo szybka zmiana wartości napromieniowania (w stosunku do czasu pomiaru), która może powodować, że generator będzie działał na nieaktualnych danych. Z drugiej strony skrócenie okresu zmian i obserwacji wymagać będzie użycia bardziej skomplikowanych metod obliczeniowych oraz urządzeń pomiarowych. Dodatkową trudnością jest to, że przy stałym napromieniowaniu moc generatora oscyluje wokół punktu MPP. Mimo tych zastrzeżeń metoda ta jest szeroko stosowana, ponieważ można ją implementować zarówno w rozwiązaniach z falownikami, jak i w systemach stałoprądowych. Wydaje się, że jest to metoda najbardziej rozpowszechniona w systemach obecnie projektowanych i budowanych.

Metoda ta doczekała się wielu poprawek i ulepszeń, np. zaproponowana przez Junga, So i in. [6] (*Improved perturbation and observation method (IP&O)*), polegająca na

zastosowaniu algorytmu adaptacyjnego, który dostosowuje wielkość zmian do szerokości pasma histerezy badanej mocy. Zastosowano procesor sygnałowy, który kontroluje konwerter DC/DC w systemie. Zastosowanie tej metody spowodowało wzrost mocy o 0,5% i lepsze dostosowanie do zmiennych warunków klimatycznych.



Rys. 1. Schemat działania metody P&O (P_k - moc w danej chwili, P_{k-1} - moc w chwili poprzedniej) [5]

Fig. 1. Diagram of operation of P&O method (P_k - power at a given moment, P_{k-1} - power at a previous moment) [5]

Innym ulepszeniem tej metody jest zaproponowana przez Hohna i in. [7] tzw. zmodyfikowana metoda (*Modified P&O (MP&O)*). Modyfikacja polega na wprowadzeniu, w co drugim kroku sprawdzenia, zmiany mocy przy poprzedniej zmianie napięcia i warunków atmosferycznych (w tym kroku napięcie nie jest zmieniane). Wadą tej metody jest dwukrotne spowolnienie pracy (co drugi krok tylko sprawdza moc), jednak ta metoda lepiej działa przy szybko zmieniającym się napromieniowaniu. W celu przyspieszenia można sprawdzania dokonywać w co trzecim kroku [8].

Metoda przyrostów przewodności - C.I. (*Conductance incremental method*) [2, 9] - w metodzie tej wychodząc z równania na moc jako funkcji napięcia i przyrównując jej różniczkę do zera (charakterystyka ta ma maksimum):

$$\frac{dP_{PV}}{dV_{PV}} = I_{PV} \frac{dV_{PV}}{dV_{PV}} + V_{PV} \frac{dI_{PV}}{dV_{PV}} = I_{PV} + V_{PV} \frac{dI_{PV}}{dV_{PV}} = 0 \quad (6)$$

otrzymuje się równanie

$$-\frac{I_{PV}}{V_{PV}} = \frac{dI_{PV}}{dV_{PV}} \quad (7)$$

Lewa strona równania jest chwilową konduktancją, a prawa „powiększoną” konduktancją. Zastępując wyrażenia różniczkowe dV , dI różnicowymi $\Delta V = V(t_2) - V(t_1)$, $\Delta I = I(t_2) - I(t_1)$, uzyskujemy wyniki działania zapisane w tabeli 1.

Metoda ta w porównaniu z metodą P&O znacznie lepiej radzi sobie z szybkimi zmianami napromieniowania oraz ma o wiele mniejsze oscylacje wokół punktu MPP przy stałych warunkach klimatycznych. Jednak jej wadą jest potrzeba kompleksowych pomiarów systemu, co związane jest z dużymi kosztami. Istnieją również ulepszenia tej metody zwiększające jej dokładność, jak np. metoda pojemności pasożytniczej, która, jak nazwa wskazuje, bierze jeszcze pod uwagę pojemność pasożytniczą ogniwa.

Sposób działania metody C.I.

Tabela 1

Principle of operation of C.I. method

Table 1

Wartość różniczki mocy	Napięcie pracy
$\frac{dP_{PV}}{dV_{PV}} < 0$	$V_{PV} > V_{MPP}$
$\frac{dP_{PV}}{dV_{PV}} = 0$	$V_{PV} = V_{MPP}$
$\frac{dP_{PV}}{dV_{PV}} > 0$	$V_{PV} < V_{MPP}$

Metoda tzw. wymuszonych oscylacji (*Forced oscillations methods*) - polega ona na dodaniu do sygnału z generatora PV napięcia o małej amplitudzie oraz częstotliwości (np. 100 Hz [10]) i obserwacji odpowiedzi na charakterystyce mocy w funkcji napięcia. Jeżeli zmiany w charakterystyce mocy są w fazie z dodanym sygnałem, to należy zwiększyć napięcie pracy, jeżeli są przesunięte o 180°, to napięcie należy zmniejszyć. Natomiast w punkcie mocy maksymalnej częstotliwość zmian jest dwa razy większa niż zadanego sygnału. Wpływ na szybkość przesuwania się do punktu MPP ma też amplituda zmian charakterystyki P - V (im bliżej MPP, tym zmiany są mniejsze, przy stałym sygnale zadanym). Zaletą tej metody jest to, że analiza fazy i amplitudy daje nam informację o położeniu MPP oraz to, że pozwala zbliżać się do punktu bardzo powoli. Ponadto nie występują oscylacje wokół MPP, które mają miejsce przy poprzednich metodach. Wadą są trudności pracy przy niskiej mocy generatora (słabe napromieniowanie) oraz komplikacja układu generującego i mierzącego oscylacje.

Metody wykorzystujące sztuczną inteligencję - metody te pozwalają na nieużywanie dokładnych modeli matematycznych, ale poprzez wcześniej zaimplementowane wagi starają się dopasować do zmieniających warunków pracy systemu. Metody te, wykorzystując różne zmierzone parametry (napięcie, prąd, moc itp.) oraz dzięki możliwości adaptacji, dążą do znalezienia jak najszybszej drogi do osiągnięcia MPP. Dzięki zastosowaniu sieci neuronowych oraz logiki rozmytej kontrolery wykorzystujące te algorytmy osiągają o wiele dokładniejsze odwzorowanie punktu mocy maksymalnej niż konwencjonalne metody (tak pośrednie, jak i bezpośrednie).

Podsumowanie

Metody śledzenia MPP są cały czas ulepszone, jednak dwie grupy: pośrednie i bezpośrednie świetnie się uzupełniają (metody pośrednie, których zaletą jest niski koszt implementacji, a wadą niezbyt dokładne znajdowanie punktu mocy maksymalnej oraz bezpośrednie, droższe, natomiast zdecydowanie lepiej radzące sobie z lokalizacją tego punktu). Jednak zawsze zastosowanie tych metod przynosi wymierne efekty w postaci zwiększenia uzysku energii z generatora PV. Ciągłe zmniejszanie cen urządzeń do kontroli i śledzenia MPP tylko polepsza ich wyniki. Oczywiście w zależności od spodziewanej produkcji energii fotowoltaicznej należy zastosować odpowiednią metodę (koszty muszą się zwrócić, a zysk jest zawsze procentem od zainstalowanej mocy). Dlatego też stosowanie

tych metod jest opłacalne nie tylko ze względów technologicznych, ale przy odpowiednim dobraniu metody także finansowych.

Literatura

- [1] Grzesiak W, Radziemska E. Technika MPPT sposobem maksymalizacji wykorzystania energii elektrycznej generowanej przez moduły fotowoltaiczne. *Elektronika - konstrukcje, technologie, zastosowania*. 2010;51(5):42-49.
- [2] Salas V, Olías E, Barrado A, Lázaro A. Review of the maximum power point tracking algorithms for stand-alone photovoltaic systems. *Solar Energy Mater and Solar Cells*. 2006;90(11):1555-1578. DOI: 10.1016/j.solmat.2005.10.023.
- [3] Chao KH, Li CJ. An intelligent maximum power point tracking method based on extension theory for PV systems. *Expert Systems with Applications*. 2010;37(2):1050-1055. DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031.
- [4] Hussein KH, Muta I, Hoshino T, Osakada M. Maximum photovoltaic power tracking: an algorithm for rapidly changing atmospheric conditions. *IEE Proc. Generation Transmission Distrib*. 1995;142(1):59-64. DOI: 10.1049/ip-gtd:19951577.
- [5] <http://zone.ni.com/devzone/cda/tut/p/id/8106>.
- [6] Jung Y, So J, Yu G, Choi J. Improved perturbation and observation method (IP&O) of MPPT control for photovoltaic power systems. *Photovoltaic Specialists Conference. Conference Record of the Thirty-first IEEE*. 2005;1788-1791.
- [7] Hohm DP, Ropp ME. Comparative Study of Maximum Power Point Tracking Algorithms. *Progress in Photovoltaics: Res and Applicat*. 2003;11:47-62. DOI: 10.1002/pip.459.
- [8] Liu C, Wu B, Cheung R. Advanced algorithm for MPPT control of photovoltaic systems. *Canadian Solar Buildings Conference, Montreal, August 20-24, 2004*.
- [9] Hua C, Shen C. Comparative study of peak power tracking techniques for solar storage systems. *Proc IEEE Applied Power Electronics Conf. and Expo. (APEC'98) 1998;697-685*.
- [10] Tse KK, Chung HSH, Hui SYR, Ho MT. A novel maximum power point tracking technique for PV panels. *IEEE Power Electronics Specialists Conference, PESC 2001 IEEE*. 2001;4:1970-1975. DOI: 10.1109/PESC.2001.954410.

ALGORITHMS OF MAXIMUM POWER POINT TRACKING IN PHOTOVOLTAIC SYSTEMS

¹Institute of Industrial Electrotechnics, Faculty of Electrical Engineering, Czestochowa University of Technology
²Division of Physicochemical Research, Faculty of Natural and Technical Sciences, Opole University

Abstract: Paper shows an overview of the basic algorithms of maximum power point tracking (MPPT) in the photovoltaic systems, *ie* the direct and indirect methods. This issue is very important in modern photovoltaic systems because it allows to optimize the energy yield for given input parameters (irradiation, weather conditions, temperature, etc.). Paper shows how the different algorithms work, and for selected models gives equations describing their results. Also examines the strengths and weaknesses of selected methods and their applicability in modern photovoltaic systems.

Keywords: tracking algorithms, maximal power point, photovoltaic systems

Małgorzata ŻŁOTUCHA¹, Agnieszka ROŻEJ¹ i Grzegorz ŁAGÓD¹

WPLYW BIOSURFAKTANTA RECO 10 NA MORFOLOGIE KŁACZKÓW OSADU CZYNNEGO

EFFECT OF BIOSURFACTANT RECO 10 ON THE MORPHOLOGY OF ACTIVATED SLUDGE

Abstrakt: Końcowy efekt oczyszczania biologicznego ścieków w znacznej mierze zależy od skuteczności oddzielania osadu czynnego od oczyszczonych ścieków. Właściwości sedymentacyjne osadu czynnego związane z wielkością, kształtem i gęstością kłaczków mogą ulec pogorszeniu w wyniku nadmiernego rozrostu bakterii nitkowatych lub kumulacji zewnątrzkomórkowych polimerów o znacznym uwodnieniu. W poszukiwaniu działającego wybiórczo i bezpiecznego dla środowiska środka redukującego liczebność organizmów nitkowatych przebadano wpływ biosurfaktanta Reco 10 na morfologię osadu czynnego. Bezpośrednio po wprowadzeniu roztworów biopreparatu do zawiesiny osadu czynnego nie wystąpiły zmiany w indeksie objętościowym osadu. Jednak po 24 godzinach inkubacji liczebność bakterii nitkowatych w kłaczkach osadu czynnego zmniejszyła się w porównaniu z kontrolą o 39 do 67% w zależności od stężenia środka powierzchniowo czynnego. Przy stężeniach 20 i 50 mg dm⁻³ biopreparatu obserwowano prawie 20% spadek aktywności oddechowej osadu mierzonej na podstawie ilości wydzielonego CO₂. Mimo tego hamującego aktywność oddechową działania, po 24 godzinach od dodania Reco 10 morfologia osadu czynnego uległa wyraźnej poprawie. Zaobserwowano poprawę spójności kłaczków, wzrost ich gęstości i regularności kształtów, mimo zmniejszenia średnich rozmiarów skupisk nawet o odpowiednio 21 i 17% nie doszło również do zaniku mikrofauny.

Słowa kluczowe: osad czynny, morfologia kłaczków, biosurfaktanty

W oczyszczaniu ścieków metodą osadu czynnego może występować szereg trudnych do usunięcia problemów, w tym pęcznienie osadu i powstawanie piany. W wyniku masowego rozwoju organizmów nitkowatych lub *Zoogloea* powstaje osad o złych właściwościach sedymentacyjnych, a w oczyszczonych ściekach mogą występować nitkowate kłaczkowate [1].

Kontrolę liczebności bakterii nitkowatych można prowadzić poprzez modyfikacje systemu oczyszczania ścieków, metody mechaniczne, chemiczne (silne utleniacze, m.in. chlor, H₂O₂ czy O₃) lub fizyczne (stosowanie koagulantów i flokulantów jako obciążników kłaczków). Większość z tych metod obniża przejściowo aktywność metaboliczną osadu czynnego. Dlatego uzasadnione jest poszukiwanie bezpiecznych dla środowiska i wybiórczo działających substancji regulujących liczebność bakterii nitkowatych. Do takich niekonwencjonalnych metod zalicza się również stosowanie substancji powierzchniowo czynnych.

Biosurfaktanty w przeciwieństwie do odpowiedników syntetycznych mają wiele zalet, wynikających między innymi z niskiej toksyczności, szybkiej biodegradacji oraz bardzo zróżnicowanych właściwości fizykochemicznych [2-6], a ich budowę chemiczną można modyfikować, dobierając skład pożywki oraz warunki hodowli drobnoustrojów [7]. Biologiczne surfaktanty działają w szerokim zakresie pH, temperatury oraz zasolenia środowiska [2, 4, 8].

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 81 538 43 03, email: A.Rozej@wis.pol.lublin.pl

Niektóre surfaktanty pochodzenia mikrobiologicznego wykazują działanie lityczne w stosunku do organizmów żywych. Najwyższą aktywność lityczną w stosunku do bakterii nitkowatych przejawiały szczepy *Bacillus polymyxa*, wytwarzające substancje przypominające surfaktynę [9].

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu biopreparatu Reco 10 na morfologię osadu czynnego i liczebność bakterii nitkowatych w kłaczkach osadu.

Materiał i metody

Badania prowadzono w maju 2009 roku z wykorzystaniem osadu czynnego pochodzącego z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków bytowo-gospodarczych Hajdów w Lublinie o średnim strumieniu ścieków około $60\,000\text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$. Osad czynny pracował w następujących warunkach: obciążenie $0,104\text{ kg BZT}_5\text{ kg}^{-1}\text{ s.m.d}^{-1}$, wiek 10 d, zawartość suchej masy $7,06\text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, indeks objętościowy $88,4\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{ s.m.}$

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano biosurfaktant Reco 10 (Jeneil Biosurfactant Company), złożony z pozakomórkowych ramnolipidów bakterii *Pseudomonas aeruginosa*, charakteryzujący się niską toksycznością w stosunku do organizmów żywych oraz wysoką podatnością na biodegradację [10].

Opis doświadczenia. Do pięciu cylindrów miarowych o pojemności 250 cm^3 każdy wprowadzono po 250 cm^3 dobrze wymieszanej zawiesiny osadu czynnego. Jeden cylinder stanowił kontrolę bez dodatku surfaktanta, do pozostałych czterech cylindrów dodano odpowiednie ilości Reco 10, uzyskując stężenia 5, 10, 20 i $50\text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Próbkę osadu do analiz mikroskopowych pobierano po 30, 60 i 90 minutach sedymentacji oraz po 24 godzinach wytrząsania.

Pomiary średnic kłaczek osadu oraz liczebności bakterii nitkowatych wykonywano w preparatach mikroskopowych barwionych metodą Grama. Analizę obrazu mikroskopowego przeprowadzono z użyciem programu MultiScan.

Aktywność oddechową zawiesiny osadu czynnego wyznaczono na podstawie przyrostu stężenia CO_2 wydzielonego w jednostce czasu. Stężenie gazu oznaczono przy użyciu chromatografu gazowego, wyposażonego w detektor przewodnictwa cieplnego TCD.

Wyniki i ich dyskusja

Osad użyty w doświadczeniu charakteryzował się znaczną liczbą bakterii nitkowatych (15 szt/kłaczek), dużymi rozmiarami nieregularnych kłaczek (średnio $238,5\text{ }\mu\text{m}$) oraz istnieniem licznych połączeń między kłaczkami za pomocą długich nitki z delikatnym porostem (rys. 1). W osadzie licznie występowały ameby skorupkowe z rodzaju *Arcella* [11].

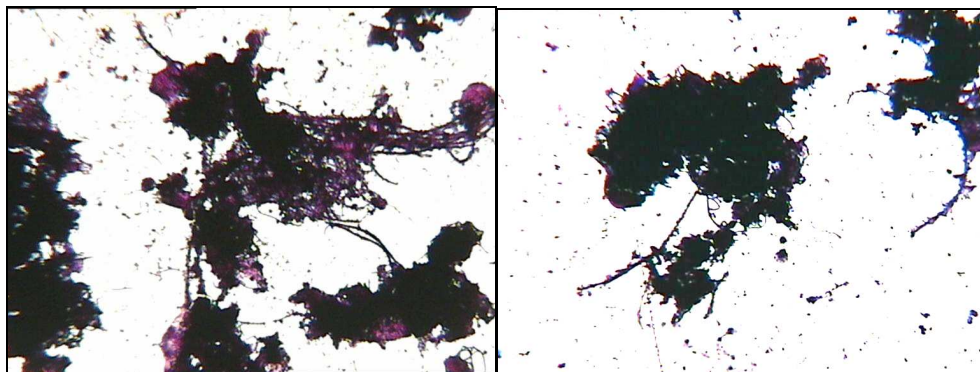
Biopreparat Reco 10 nie spowodował w czasie 30 minut po dodaniu znaczącej zmiany indeksu objętościowego osadu czynnego w porównaniu do próbki kontrolnej. W preparatach mikroskopowych nie zaobserwowano wyraźnych zmian morfologicznych podczas pierwszych dwóch godzin po dodaniu środka powierzchniowo czynnego.



Rys. 1. Osad czynny przed dodaniem biosurfaktanta Reco 10

Fig. 1. Activated sludge before biosurfactant Reco 10 amendment

Po 24 godzinach wytrząsania zaobserwowano poprawę spójności kłaczków osadu, przede wszystkim wzrost ich gęstości. W próbce kontrolnej bez dodatku biosurfaktanta w kłaczkach nadal licznie występowały bakterie nitkowate (rys. 2 - po lewej). W próbkach zawierających preparat Reco 10 zaobserwowano mniej bakterii nitkowatych, szczególnie tych wystających poza kłaczek i tworzących pomosty między sąsiednimi skupiskami bakterii zooglealnych. Najbardziej regularne kształty i największą gęstość kłaczków zaobserwowano w próbce z dodatkiem Reco 10 w stężeniu $50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (rys. 2 - po prawej). Poza granicą kłaczków w tle widoczne były liczne krótkie fragmenty zdegradowanych nitek.



Rys. 2. Osad czynny po 24 godzinach wytrząsania bez dodatku biosurfaktanta (po lewej), osad czynny po 24 godzinach wytrząsania z dodatkiem Reco10 ($50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) (po prawej)

Fig. 2. Activated sludge after 24 h incubation without biosurfactant (at the left), activated sludge after 24 h incubation with $50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ of Reco 10 (at the right side)

Wraz ze wzrostem stężenia biosurfaktanta zaobserwowano spadek liczby bakterii nitkowatych liczonych wzdłuż obrysu kłaczków osadu czynnego (tab. 1) odpowiednio o: 39% ($5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), 45% ($10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), 61% ($20 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) i 67% ($50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Działanie lityczne wobec bakterii nitkowatych osadu czynnego obserwowali wcześniej Kitatsuji i in. [9], stosując związki powierzchniowo czynne produkowane przez *Bacillus polymyxa*. Natomiast destrukcyjne działanie ramnolipidu na błony plazmatyczne bruzdnicy (*Dinoflagellata*) wykazali Wang i in. [5].

Tabela 1
Charakterystyka kłaczków osadu czynnego po 24 godzinach inkubacji z biosurfaktantem Reco 10

Table 1
Characteristic of activated sludge fock after 24h incubation with biosurfactant Reco 10

Stężenie Reco 10 [mg · dm ⁻³]	Średnica kłaczków [μm]		Liczba bakterii nitkowatych w kłaczkach		Aktywność oddechowa osadu czynnego [mg CO ₂ · g ⁻¹ s.m. · h ⁻¹]
	Średnia	SD	Średnia	SD	Średnia
0	227,1	90,2	18	8,7	4,738
5	228,9	87,1	11	4,97	5,236
10	234,8	119,6	10	4,26	6,074
20	179,6	106,2	7	4,36	3,944
50	189,2	80,0	6	3,45	4,142

Biosurfaktant Reco 10 użyty w niniejszym doświadczeniu spowodował zmniejszenie rozmiarów kłaczków osadu czynnego po 24 godzinach od dodania (tab. 1) jedynie o 21 i 17% (przy stężeniach Reco 10 odpowiednio 20 i 50 mg · dm⁻³), podczas gdy syntetyczne surfaktanty wywoływały saponifikację kłaczków w badaniach Liwarskiej-Bizukojć i in. [12] oraz Liwarskiej-Bizukojć i Bizukojć [13-16] na poziomie 32,4 do 38,7%, a nawet 52%.

Dodatek substancji powierzchniowo czynnych wywoływał spadek aktywności oddechowej osadu o 15,5 i 16,5% przy stężeniach odpowiednio 20 i 50 mg · dm⁻³ (tab. 1). Mimo tego hamującego działania, po 24 godzinach od dodania surfaktantów morfologia osadu czynnego uległa wyraźnej poprawie, nie doszło również do zaniku mikrofauny, która odgrywa istotną rolę w procesach realizowanych przez osad czynny i może stanowić obiekt badań bioindykacyjnych [17-19]. Wpływ środków powierzchniowo czynnych na aktywność oddechową osadu czynnego badali wcześniej Liwarska-Bizukojć i in. [12], którzy zaobserwowali hamowanie aktywności dehydrogenaz biomasy osadu czynnego zarówno przez anionowe, jak i niejonowe surfaktanty.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonej serii eksperymentów można stwierdzić, iż:

1. Wprowadzenie roztworu biosurfaktanta Reco 10 do zawiesiny osadu czynnego nie spowodowało zmian w indeksie objętościowym osadu.
2. Dodatek biosurfaktanta spowodował po 24 godzinach poprawę spójności kłaczków, wzrost ich gęstości i regularności kształtów.
3. Biosurfaktant Reco 10 wykazał silne lityczne oddziaływanie na bakterie nitkowate. Liczebność bakterii nitkowatych w kłaczkach osadu czynnego w wyniku działania biosurfaktanta Reco 10 zmniejszyła się w porównaniu z kontrolą po 24 godzinach działania biopreparatu o 39 do 67% w zależności od stężenia surfaktanta.

4. Biosurfaktant Reco 10 zmniejszył średnie wymiary kłaczków osadu czynnego o 21 i 17% (odpowiednio 20 i 50 mg · dm⁻³).
 5. Dodatek substancji powierzchniowo czynnej w stężeniu 20 i 50 mg · dm⁻³ spowodował spadek aktywności oddechowej osadu o kilkanaście procent. Mimo tego hamującego aktywność oddechową działania po 24 godzinach od dodania surfaktantów morfologia osadu czynnego uległa wyraźnej poprawie, nie doszło również do zaniku mikrofauny.
- Wyniki badań potwierdzają, że możliwe jest zastosowanie biodegradowalnych środków powierzchniowo czynnych do poprawy struktury i funkcjonowania osadu czynnego. Dobór najskuteczniejszych substancji oraz opracowanie metody ich dawkowania wymaga prowadzenia dalszych badań w tym temacie.

Literatura

- [1] Eikelboom DH, van Buijsen HJJ. Podręcznik mikroskopowego badania osadu czynnego. Szczecin: Wyd Seidel-Przywecki; 1999.
- [2] Joshi S, Bharucha C, Jha S, Yadav S, Nerurkar A, Desai AJ. Biosurfactant production using molasses and whey under thermophilic conditions. *Bioresour Technol.* 2008;99:195-199. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.12.010.
- [3] Cha M, Lee N, Kim M, Kim M, Lee S. Heterologous production of *Pseudomonas aeruginosa* EMS1 biosurfactant in *Pseudomonas putida*. *Bioresour Technol.* 2008;99:2192-2199. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.05.035.
- [4] Davis DA, Lynch HC, Varley J. The production of Surfactin in batch culture by *Bacillus subtilis* ATCC 21332 is strongly influenced by the conditions of nitrogen metabolism. *Enzyme and Microbial Technol.* 1999;25:322-329. DOI: 10.1016/S0141-0229(99)00048-4.
- [5] Wang X, Gong L, Liang S, Han X, Zhu C, Li Y. Algicidal activity of rhamnolipid biosurfactants produced by *Pseudomonas aeruginosa*. *Harmful Algae.* 2005;4:433-443. DOI: 10.1016/j.hal.2004.06.001.
- [6] Huang X, Liu J, Lu L, Wen Y, Xu J, Yang D, Zhou Q. Evaluation of screening methods for demulsifying bacteria and characterization of lipopeptide bio-demulsifier produced by *Alcaligenes* sp. *Bioresour Technol.* 2009;10:1358-1365. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.08.004.
- [7] Bednarski W. Co wiemy o biosurfaktantach? *Wiadomości Uniwersyteckie UWM.* 2007;4(94):10.
- [8] Uysal A, Türkman A. Effect of biosurfactant on 2,4-dichlorophenol biodegradation in an activated sludge bioreactor. *Process Biochem.* 2005;40:2745-2749. DOI: 10.1016/j.procbio.2004.12.026.
- [9] Kitatsuji K, Miyata H, Fukase T. Isolation of microorganisms that lyse filamentous bacteria and characterization of the lytic substance secreted by *Bacillus polymyxa*. *J Ferment Bioeng.* 1996;82:323-327. DOI: 10.1016/0922-338X(96)89144-6.
- [10] Jeneil Biosurfactant CO., LLC, Surfactant Data sheet for Reco-15, 6/29/2006.
- [11] Fiałkowska E, Fyda J, Pajdak-Stós A, Wiąckowski K. Osad czynny: biologia i analiza mikroskopowa. Kraków: Oficyna Wydawnicza „Impuls”; 2005.
- [12] Liwarska-Bizukojć E, Drews A, Kraume M. Effect of selected nonionic surfactants on the activated sludge morphology and activity in a batch system. *J Surfact. Deterg.* 2008;11:159-166. DOI: 10.1007/s11743-008-1066-6.
- [13] Liwarska-Bizukojć E. Oddziaływanie anionowych i niejonowych surfaktantów na osad czynny. *Zesz Nauk Rozprawy Nauk Politech Łódzka.* 2008;370:6-166.
- [14] Liwarska-Bizukojć E, Bizukojć M. Estimation of the impact of anionic surfactants on activated sludge flocs morphology in batch system. *Arch Environ Protect.* 2008;34(4):25-34.
- [15] Liwarska-Bizukojć E, Bizukojć M. Effect of selected anionic surfactants on activated sludge flocs. *Enzyme Microbial Technol.* 2006;39:660-668. DOI: 10.1016/j.enzmictec.2005.11.020.
- [16] Liwarska-Bizukojć E, Bizukojć M. The influence of the selected nonionic surfactants on the activated sludge morphology and kinetics of the organic matter removal in the flow system. *Enzyme Microbial Technol.* 2007;41:26-34. DOI: 10.1016/j.enzmictec.2006.11.016.
- [17] Klimowicz H. Znaczenie mikrofauny przy oczyszczaniu ścieków osadem czynnym. Warszawa: IKS; 1983.
- [18] Chomczynska M, Montusiewicz A, Malicki J, Łagód G. Application of Saprobes for bioindication of wastewater quality. *Environ Eng Sci.* 2009;26(2):289-295. DOI: 10.1089/ees.2007.0311.

- [19] Łagód G, Chomczynska M, Montusiewicz A, Malicki J, Bieganski A. Proposal of measurement and visualization methods for dominance structures in the saprobe communities. *Ecol Chem Eng S.* 2009;16(3):369-377.

EFFECT OF BIOSURFACTANT RECO 10 ON THE MORPHOLOGY OF ACTIVATED SLUDGE

Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: The final effect of biological treatment plant operation depends on the separation efficiency of the activated sludge from treated wastewater. Sludge sedimentation properties related to size, shape and density of flocs, may be deteriorated as a result of excessive growth of filamentous bacteria or accumulation of hydrated extracellular polymers. In search of selectively and environmentally safe substances able to reduce the size of filamentous organisms the impact of biosurfactant Reco 10 on the morphology of activated sludge was examined. Immediately after application of surfactant into the activated sludge suspension, there were no changes in the index of sludge volume. However, after 24 hours of incubation, the number of filamentous bacteria per activated sludge floc decreased by 39 to 67% depending on the surfactant concentration. At concentrations 20 and 50 mg · dm⁻³ of Reco 10 almost 20% inhibition of respiration calculated on the base of the increase of CO₂ concentration was observed. Nevertheless after 24 hours of incubation with 10 Reco the activated sludge morphology (the increase of cohesion, density and regularity of flocs shape) has been significantly improved, despite a reduction in medium-sized clusters of up to 21 and 17%. No losses of microfauna (protozoa and rotifers) were observed. The results confirm that it is possible to use biodegradable surfactant to improve the structure of activated sludge.

Keywords: activated sludge, flock morphology, biosurfactant

Indexes

Contents of volume 6 of „Proceedings of ECOpole”

Spisy treści tomu 6 półrocznika „Proceedings of ECOpole”

1

1. Stanisław LEDAKOWICZ and Lucyna BILIŃSKA Application of Fenton reagent in the textile wastewater treatment under industrial conditions	13
2. Mariusz BARAŃSKI, Iwona ZAWIEJA and Lidia WOLNY Effect of thermo-ultrasonic disintegration of excess sludge on the effectiveness of anaerobic stabilization process	21
3. Joanna MARSZAŁEK and Władysław KAMIŃSKI Concentration of butanol-ethanol-acetone-water using pervaporation	31
4. Jolanta BOHDZIEWICZ and Gabriela LISZCZYK Evaluation of effectiveness of bisphenol A removal on domestic and foreign activated carbons	37
5. Aleksandra PŁATKOWSKA-SIWIEC and Michał BODZEK Influence of natural organic matter (NOM) on fouling and ultrafiltration membranes properties - AFM analysis	43
6. Anna KWIECIŃSKA and Krystyna KONIECZNY Application of membrane processes in treatment of slurry from high-density pig farming	51
7. Michał KOZIOŁ Functional relationships between selected fuel parameters of sewage sludge and the time of its storage	57
8. Sebastian WERLE Analysis of the possibility of the sewage sludge thermal treatment	65
9. Andrzej GROSICKI and Wojciech KOZACZYŃSKI Influence of copper on superoxidase dysmutase activities in rats exposed to cadmium	71
10. Jadwiga PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA, Szczepan MIKOŁAJCZYK Sebastian MASZEWSKI, Małgorzata WARENIK-BANY and Łukasz GÓRAJ Study of dioxin levels in raw milk of cows and goats in Poland	77
11. Marta GMUREK, Magdalena OLAK and Jacek S. MILLER Endocrine disrupting compounds (EDCs) - environmental hazards and their photochemical degradation	85
12. Justyna ZIEMIAŃSKA, Ewa ADAMEK, Wojciech BARAN Andrzej MAKOWSKI and Andrzej SOBCZAK Photocatalytic degradation of the selected sulfonamides in wastewater	91

13. Justyna KOZLOVSKA, Egidijus PETRAITIS and Vaida ŠEREVIČIENĖ Research of heavy metals distribution in bottom sediment of Lake Talkša (Lithuania)	99
14. Andrzej GREINERT, Jakub KOSTECKI, Róża FRUZIŃSKA and Karolina BEDNARZ Mobility and phytoavailability of lead in urban soils	105
15. Roman SLAVÍK, Markéta JULINOVÁ and Martina LABUDÍKOVÁ Screening of the spatial distribution of risk metals in topsoil from an industrial complex	113
16. Markéta JULINOVÁ, Jan KUPEC, Roman SLAVÍK and Maria VASKOVA Initiating biodegradation of polyvinylpyrrolidone in an aqueous aerobic environment	121
17. Andrzej ŻARCZYŃSKI, Marcin ZABOROWSKI Zbigniew GORZKA and Marek KAŻMIERCZAK Utilization of light ends of chloroorganic wastes from PVC production with application of ferric-chromic catalyst	129
18. Volodymyr LUNOV, Larisa SABLIY, Katarzyna JAROMIN and Grzegorz ŁAGÓD Wastewater purification from colorant by flotation and bio-coagulation	135
19. Janina GOSPODAREK, Henryk KOŁOCZEK and Przemysław PETRYSZAK Dynamics of <i>Opiliones</i> and <i>Acarina</i> occurrence in soil contaminated with oil derivatives during bioremediation process	143
20. Katarzyna GRATA and Małgorzata NABRDALIK Antifungal activity of <i>Bacillus</i> spp. against <i>Fusarium</i> spp.	151
21. Marina KIRICHENKO, Roman BABKO and Grzegorz ŁAGÓD Distribution of carabid beetles (<i>Coleoptera</i> , <i>Carabidae</i>) in the urban area of Lublin	157
22. Jarosław SŁAWIŃSKI and Elżbieta GOŁĄBEK Influence of intensive farming on number and vertical division of <i>Galinsoga parviflora</i> Cav. seeds in arable soil layer	165
23. Magdalena BANACH-SZOTT, Bożena DĘBSKA i Grzegorz MROZIŃSKI Zmiany zawartości wybranych WWA w glebach płowych	173
24. Robert BICZAK, Piotr BAŁCZEWSKI, Barbara PAWŁOWSKA Barbara HERMAN i Piotr RYCHTER Fitotoksyczność cieczy jonowej, pochodnej imidazolu	183
25. Agnieszka BARAN i Jerzy WIECZOREK Zawartość cynku w różnych elementach środowiska w strefie potencjalnego oddziaływania cynkowni	193
26. Barbara HERMAN, Robert BICZAK i Piotr RYCHTER Reakcja fasoli szparagowej na herbicyd 1,10-fenantrolinę	199
27. Krystyna HOFFMANN, Emilia GREK i Marta HUCULAK-MĄCZKA Zastosowanie metody analizy termicznej w badaniu kwasów huminowych pozyskanych z polskich złóż węgla brunatnego	207

28. Krystyna HOFFMANN, Agnieszka KASPRZYSZAK Józef HOFFMANN i Jakub SKUT Oznaczanie ołowiu w preparatach nawozowych typu PAPP metodą voltamperometrii pulsowej różnicowej	213
29. Andrzej JAGUŚ, Victoria KHAK, Martyna A. RZĘTAŁA i Mariusz RZĘTAŁA Skład chemiczny osadów dennych Zbiornika Irkuckiego	219
30. Anna KRZEPIŁKO i Iwona ZYCH-WĘŻYK Wpływ wzbogacenia jadalnych siewek brokołu selenem na aktywność antyoksydacyjną oraz zawartość chlorofilu	225
31. Magdalena KRZYŻANIAK i Jacek DŁUGOSZ Zmienność sezonowa i przestrzenna sodu i chloru w glebach inowrocławskiego parku zdrojowego	233
32. Joanna LEMANOWICZ i Jan KOPER Aktywność fosfatazy i zawartość fosforu w glebie spod wybranych roślin uprawnych nawożonych gnojowicą	239
33. Roksana MUZYKA, Małgorzata PIECHACZEK Grażyna ŚWIECA i Teresa TOPOLNICKA Parametry jakościowe ciekłej biomasy przeznaczonej do spalania	245
34. Katarzyna PAWĘSKA, Beata MALCZEWSKA i Barbara ZYGLIŃSKA Charakterystyka wód ze studni ze szczególnym uwzględnieniem związków azotu na przykładzie wsi Przeździeca	253
35. Andrzej PŁAK, Piotr BARTMIŃSKI Lesia LATA i Ryszard DĘBICKI Akumulacja metali ciężkich w runi trawiastej rosnącej w sąsiedztwie głównych arterii komunikacyjnych Lublina	261
36. Monika SKOWROŃSKA i Tadeusz FILIPEK Nawozowe wykorzystanie wywaru gorzelnianego	267
37. Barbara SYMANOWICZ i Stanisław KALEMBASA Dynamika pobierania wapnia i magnezu przez biomasę rutwicy wschodniej (<i>Galega orientalis</i> Lam.)	273
38. Ilona Joanna ŚWITAJSKA i Sławomir SZYMCZYK Obciążenie biogenami wód gruntowych po przywróceniu gleb do użytkowania rolniczego	279
39. Stefan TUCHOLSKI i Marcin SIDORUK Wpływ zasilania stawów hodowlanych biologicznie oczyszczonymi ściekami na jakość wody w stawach	287
40. Joanna MATUSKA-ŁYŻWA, Stanisław HURUK i Monika WIATR Możliwości wykorzystania rodzimych populacji nicieni entomopatogennych w zwalczaniu pędraków chrabąszczowatych (<i>Melolonthinae</i>)	293
41. Grzegorz ŁAGÓD, Roman BABKO, Katarzyna JAROMIN i Tatyana KUZMINA Zmiany w strukturze zbiorowiska pierwotniaków osadu czynnego w zróżnicowanych warunkach tlenowych	297

42. Marek TARNAWSKI, Agnieszka BARAN i Czesława JASIEWICZ Ocena właściwości fizyczno-chemicznych osadów dennych zbiornika Chańcza	305
43. Wojciech BARAN, Ewa ADAMEK, Justyna ZIEMIAŃSKA Andrzej MAKOWSKI i Andrzej SOBCZAK Zmiany ekotoksyczności roztworów zawierających sulfonamidy w trakcie procesu zaawansowanego utleniania	313
44. Jarosław GAWDZIK i Jolanta LATOSIŃSKA Analiza mobilności metali ciężkich w wybranych osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków o różnej przepustowości	319
45. Ryszard Marian JANKA Ocena ekologiczno-energetyczna wybranych technologii spalania słomy	325
46. Barbara PIECZYKOLAN, Magdalena AMALIO-KOSEL i Izabela PŁONKA Podczyszczanie odcieków składowiskowych za pomocą CaO	331
47. Izabela PŁONKA, Barbara PIECZYKOLAN Magdalena AMALIO-KOSEL i Krzysztof LOSKA Metale ciężkie w osadach powstających przy uzdatnianiu wody	337
48. Lidia DĄBEK, Ewa OZIMINA i Anna PICHETA-OLEŚ Zastosowanie połączonych procesów sorpcji i utleniania do usuwania <i>p</i> -chlorofenolu ze środowiska wodnego	343
49. Małgorzata KOWALSKA, Mariusz DUDZIAK i Jolanta BOHDZIEWICZ Kwasy halogenooctowe - usuwanie w bioreaktorze z poliamidową, enzymatyczną membraną ultrafiltracyjną	349
50. Elwira TOMCZAK i Dominika SZCZERKOWSKA Wpływ modyfikacji chemicznej włókna kokosowego na zdolność sorpcyjną wybranych metali ciężkich	357
51. Lidia OSIEWAŁA, Adam SOCHA, Aleksandra PEREK i Jacek RYNKOWSKI Optymalizacja reakcji unieszkodliwiania soli sodowej kwasu <i>p</i> -metylobenzenosulfonowego	367
52. Tomasz OLSZOWSKI Koncentracje i korelacje współwystępowania lotnych związków organicznych (BTEX) w powietrzu na obszarze wiejskim	375
53. Stanisław KALEMBASA, Andrzej WYSOKIŃSKI Dawid JAREMKO i Maria POPEK Fracje kadmu w świeżych i kompostowanych mieszaninach osadów ściekowych z CaO i popiołami z elektrowni	383
54. Katarzyna JAROMIN, Anna M. GIROL i Piotr WOŚ Badania bioindykacyjne procesów oczyszczania ścieków miejskich na przykładzie oczyszczalni „Hajdów” w Lublinie	389
55. Justyna STEFANIAK, Agnieszka ŻELAZNA i Artur PAWŁOWSKI Aspekty środowiskowe zastosowania chłodziarki absorpcyjnej w układach klimatyzacyjnych	395
56. Lech SMOCZYŃSKI, Kamilla Teresa MUŃSKA Bogusław PIEROŻYŃSKI i Marta KOSOBUCKA Elektrokoagulacja ścieków modelowych na elektrodach żelaznych	401

57. Daniel SŁYŚ i Agnieszka STEC
Analiza LCC wariantów zagospodarowania wód deszczowych
w budynku wielorodzinnym 409

2

58. Elena MASAROVÍČOVÁ and Katarína KRÁĽOVÁ
Occurrence, characterization and action of metal nanoparticles 445
59. Ewa ADAMEK, Wojciech BARAN, Justyna ZIEMIAŃSKA
Andrzej MAKOWSKI and Andrzej SOBCZAK
Use of a TiO₂/FeCl₃ mixture in environmental cleaning technology 451
60. Magdalena OLAK, Marta GMUREK and Jacek S. MILLER
Phenolic compounds in the environment - occurrence and effect
on living organisms 459
61. Sebastian WERLE
Sewage sludge as an environmental friendly energy source 467
62. Andrzej BIEGANOWSKI, Grzegorz ŁAGÓD, Magdalena RYŻAK
Agnieszka MONTUSIEWICZ, Mariola CHOMCZYŃSKA
and Agata SOCHAN
Ultrasonic stabilization of the activated sludge samples
for particle size distribution PSD measurements
using laser diffraction method 475
63. Katarzyna BOROWSKA, Jan KOPER and Karolina KOZIK
Accumulation of selenium by winter wheat (*Triticum aestivum* L.)
as the result of long-term farmyard manure fertilization 481
64. Agnieszka CHMIELEWSKA, Marcin K. WIDOMSKI, Anna MUSZ
Grzegorz ŁAGÓD and Wojciech MAZUREK
Numerical modeling in quantitative and qualitative analysis
of storm sewage system operational conditions 487
65. Tomasz CIESIELCZUK and Teresa KRZYŚKO-ŁUPICKA
Kinetics of degradation of mineral oil and diesel fuel in soil contaminated
with petroleum substances after stimulation with Fyre-Zyme enzyme reagent
and hydrogen peroxide 493
66. Agnieszka DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA, Zbigniew ZIEMBIK, Jan KŘÍŽ
Lidmila HYŠPLEROVÁ and Maria WACŁAWEK
Estimation of radioactivity dose rate absorbed
with ingested mushrooms and related health risk 499
67. Vladimír DVOŘÁK, Jana CALDOVÁ and Lucie TRNKOVÁ
Differential sensitivity of the *Lemmaceae* species to chromium and zinc 505
68. Kazimierz GAJ and Hanna CYBULSKA-SZULC
Changeability model of the bog ore hydrogen sulfide sorption ability 511
69. Justyna HACHOŁ and Elżbieta BONDAR-NOWAKOWSKA
Ecological risk classification in the regulated and conserved watercourses 517
70. Dorota KALEMBASA, Dawid JAREMKO, Marcin BECHER
Krzysztof PAKUŁA and Kamil STEFAŃSKI
Chemistry of tap water in selected localities on South Podlasie Lowland 523

71. Irena KORUS and Krzysztof PIOTROWSKI Modeling of chromium(III) and chromium(VI) retention coefficient in polyelectrolyte enhanced ultrafiltration	529
72. Joanna KOSTECKA and Mariola GARCZYŃSKA Influence of chosen insecticides on the characteristics of vermicompost produced from kitchen waste	535
73. Małgorzata NABRDALIK and Katarzyna GRATA Antifungal activity of bacterial species <i>Pseudomonas</i> against <i>Alternaria</i> sp.	541
74. Monika SPOREK Diversity of needles of the Scots Pine (<i>Pinus sylvestris</i> L.)	547
75. Mirosław WIATKOWSKI and Robert KASPEREK Initial assessment of the power generation potential of selected hydropower plants in the Dolnoslaskie and Opolskie Provinces	553
76. Zbigniew ZIEMBIK, Agnieszka DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA and Grzegorz KUSZA Preliminary results of studies on radioisotopes activity concentrations in vicinity of cement works	559
77. Andrzej SKWIERAWSKI Stan zanieczyszczenia renaturyzowanego jeziora Sawąg związkami azotu i fosforu	567
78. Ewa ADAMEK, Wojciech BARAN, Ilona LIPSKA i Andrzej SOBCZAK Optymalizacja fotokatalitycznego rozkładu środków promieniochronnych w obecności TiO ₂	577
79. Joanna DŁUGOSZ i Jarosław GAWDZIK Ocena skuteczności funkcjonowania oczyszczalni ścieków w Barczy (województwo świętokrzyskie)	585
80. Małgorzata RAJFUR, Wioletta RAMBAU, Dominik JERZ i Andrzej KŁOS Biomonitoring Jeziora Otmuchowskiego (południowo-zachodnia Polska) z wykorzystaniem sinic	593
81. Agnieszka STEC i Daniel SŁYŚ Wpływ rozwoju terenów miejskich na funkcjonowanie systemu kanalizacyjnego miasta Przemysła	601
82. Barbara TOMASZEWSKA i Tomasz OLSZOWSKI Ilościowa i jakościowa ocena depozycji pyłu na obszarze wsi	609
83. Barbara BREZA-BORUTA Emisja drobnoustrojów przez składowisko odpadów komunalnych jako czynnik zagrożenia zdrowotnego	617
84. Bożena DĘBSKA, Magdalena BANACH-SZOTT i Małgorzata DRAĞ Wpływ zanieczyszczenia gleb pólowych WWA na wybrane parametry jakościowe kwasów huminowych	625
85. Teresa KRZYŚKO-ŁUPICKA, Łukasz KRĘCIDŁO i Magdalena KOSZAŁKOWSKA Ocena stopnia biodegradacji substancji tłuszczowej w obecności autochtonicznego szczepu <i>Penicillium citrinum</i> o aktywności lipolitycznej	633
86. Krzysztof PAKUŁA, Dawid JAREMKO i Marcin BECHER Zn, Cu i Ni we frakcjach wydzielonych metodą BCR w osadach dennych	641

87. Aleksandra PEREK, Adam SOCHA, Lidia OSIEWAŁA i Jacek RYNKOWSKI Optymalizacja reakcji fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania benzyldienoacetonu	647
88. Anna PIOTROWSKA i Przemysław CHARZYŃSKI Zmienność czasowo-przestrzenna zawartości i aktywności glebowej biomasy mikrobiologicznej	655
89. Elwira TOMCZAK i Władysław KAMIŃSKI Zastosowanie SSN w modelowaniu równowagi sorpcyjnej jonów metali ciężkich na klinoptylolite	663
90. Agnieszka BARAN i Marek TARNAWSKI Zawartość metali ciężkich w wyciągach wodnych sporządzonych z osadów dennych zbiornika rzeszowskiego	671
91. Agata BARTKOWIAK Ocena zawartości niklu w aluwialnych glebach uprawnych wytworzonych na gytach równiny biogennej	677
92. Elżbieta BEZAK-MAZUR i Dagmara ADAMCZYK Adsorpcja zieleni naftolowej B na węglu aktywnym F-300	683
93. Jolanta BOHDZIEWICZ i Anna ŚWIERCZYŃSKA Ocena efektywności współczyszczania odcieków ze składowiska odpadów komunalnych ze ściekami mleczarskimi w sekwencyjnym bioreaktorze membranowym	689
94. Joanna CEBULSKA, Magdalena GEMBAL, Beata FURGA Paweł MAŁAGOCKI i Jadwiga PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA Zawartość dioksyn i związków pokrewnych w mleku i produktach mlecznych oznaczona biologiczną metodą przesiewową	695
95. Anna CHRZAN i Grzegorz FORMICKI Zawartość metali ciężkich w glebach w różnych porach roku	701
96. Klaudiusz GRŪBEL, Alicja MACHNICKA i Stanisław WACŁAWEK Wpływ alkalizacji osadu czynnego nadmiernego na produkcję biogazu	707
97. Łukasz GUZ i Ewa TARGOSIŃSKA Korekcja pomiarów termoparowej sondy psychrometrycznej za pomocą współczynnika temperaturowego	713
98. Krystyna HOFFMANN, Maciej ROLEWICZ, Jakub SKUT i Józef HOFFMANN Badanie wpływu czynnika granulującego przy zmiennej wilgotności na proces granulacji nawozów fosforowych typu PAPR	719
99. Katarzyna M. JAROMIN-GLEŃ, Marcin K. WIDOMSKI Grzegorz ŁAGÓD i Wojciech MAZUREK Stężenia zanieczyszczeń w ściekach deszczowych dla wybranej zlewni miasta Lublin	725
100. Hanna JAWORSKA Mangan całkowity oraz jego formy mobilne w wybranych glebach płowych z okolic Huty Miedzi Głogów	731
101. Dominik JERZ, Małgorzata RAJFUR i Andrzej KŁOS Biomonitoring Borów Dolnośląskich	737

102. Danuta LESZCZYŃSKA i Jolanta KWIATKOWSKA-MALINA Wpływ zanieczyszczenia gleb na plon i zawartość głównych makroelementów w pszenicy ozimej	743
103. Elżbieta MALINOWSKA i Dorota KALEMBASA Pobranie pierwiastków śladowych przez miskanta cukrowego nawożonego osadem ściekowym	749
104. Joanna MATUSKA-ŁYŻWA Aktywność biologiczna i rozrodczość nicieni entomopatogennych wybranej agrocenozy	755
105. Marcin NIEMIEC Zawartość wapnia, magnezu, sodu, fosforu i potasu w wodzie spływającej z dachów o różnych pokryciach	763
106. Damian PANASIUK, Anna GŁODEK i Józef M. PACYNA Scenariusze emisji rtęci do powietrza, wód i gleby w Polsce do roku 2020	769
107. Oktawia PLIŻGA, Alia W. JLILATI-ZGARDZIŃSKA, Monika FLOREK Jacek HANZEL, Katarzyna M. JAROMIN-GLEŃ i Grzegorz ŁAGÓD Analiza wpływu czasu i sposobu eksploatacji kolektorów kanalizacji grawitacyjnej na prędkość przepływu ścieków	775
108. Mariola RAJCA Efektywność oczyszczania wód w zintegrowanym procesie fotokataliza-ultrafiltracja	781
109. Szymon RÓŻAŃSKI Ocena mobilności i fitodostępności pierwiastków śladowych w glebach przy zastosowaniu ekstrakcji BCR	787
110. Paweł WOLSKI, Lidia WOLNY i Mariusz MAŁKOWSKI Zmiany fizycznych parametrów przefermentowanych osadów ściekowych poddanych wstępnemu kondycjonowaniu	793
111. Łukasz WRÓBEL, Agnieszka DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA, Andrzej KŁOS i Maria WACŁAWEK Promieniowanie gamma na wybranych zwałowiskach kopalnianych Górnego Śląska	799
112. Aleksander ZAREMBA, Tadeusz RODZIEWICZ i Maria WACŁAWEK Algorytmy śledzenia punktu mocy maksymalnej (MPPT) w systemach fotowoltaicznych	805
113. Małgorzata ZŁOTUCHA, Agnieszka ROŻEJ i Grzegorz ŁAGÓD Wpływ biosurfaktanta Reco 10 na morfologię kłaczków osadu czynnego	811

**Author index of volume 6
of „Proceedings of ECOpole”**

**Wykaz autorów publikacji
zamieszczonych w tomie 6 półrocznika
„Proceedings of ECOpole”**

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

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

- ADAMCZYK Dagmara (2) 683, 92
ADAMEK Ewa (1) 91, 12, (1) 313, 43,
(2) 451, 59, (2) 577, 78
AMALIO-KOSEL Magdalena (1) 331,
46, (1) 337, 47
BABKO Roman (1) 157, 21, (1) 297, 41
BAŁCZEWSKI Piotr (1) 183, 24
BANACH-SZOTT Magdalena (1) 173,
23, (2) 625, 84
BARAN Agnieszka (1) 193, 25, (1) 305,
42, (2) 671, 90
BARAN Wojciech (1) 313, 43, (1) 91,
12, (2) 451, 59, (2) 577, 78
BARAŃSKI Mariusz (1) 21, 2
BARTKOWIAK Agata (2) 677, 91
BARTMIŃSKI Piotr (1) 261, 35
BECHER Marcin (2) 523, 70, (2) 641,
86
BEDNARZ Karolina (1) 105, 14
BEZAK-MAZUR Elżbieta (2) 683, 92
BICZAK Robert (1) 183, 24, (1) 199, 26
BIEGANOWSKI Andrzej (2) 475, 62
BILIŃSKA Lucyna (1) 13, 1
BODZEK Michał (1) 43, 5
BOHDZIEWICZ Jolanta (1) 37, 4, (1)
349, 49, (2) 689, 93
BONDAR-NOWAKOWSKA Elżbieta
(2) 517, 69
BOROWSKA Katarzyna (2) 481, 63
BREZA-BORUTA Barbara (2) 617, 83
CALDOVÁ Jana (2) 505, 67
CEBULSKA Joanna (2) 695, 94
CHARZYŃSKI Przemysław (2) 655, 88
CHMIELEWSKA Agnieszka (2) 487, 64
CHOMCZYŃSKA Mariola (2) 475, 62
CHRZAN Anna (2) 701, 95
CIESIELCZUK Tomasz (2) 493, 65
CYBULSKA-SZULC Hanna (2) 511, 68
DĄBEK Lidia (1) 343, 48
DĘBICKI Ryszard (1) 261, 35
DĘBSKA Bożena (1) 173, 23, (2) 625,
84
DŁUGOSZ Jacek (1) 233, 31
DŁUGOSZ Joanna (2) 585, 79
DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA Agnieszka
(2) 499, 66, (2) 559, 76, (2) 799, 111
DRAĞ Małgorzata (2) 625, 84
DUDZIAK Mariusz (1) 349, 49
DVOŘÁK Vladimír (2) 505, 67
FILIPEK Tadeusz (1) 267, 36
FLOREK Monika (2) 775, 107
FORMICKI Grzegorz (2) 701, 95
FRUZIŃSKA Róża (1) 105, 14
FURGA Beata (2) 695, 94
GAJ Kazimierz (2) 511, 68
GARCZYŃSKA Mariola (2) 535, 72
GAWDZIK Jarosław (1) 319, 44, (2)
585, 79
GEMBAL Magdalena (2) 695, 94
GIROL Anna M. (1) 389, 54
GŁODEK Anna (2) 769, 106
GMUREK Marta (1) 85, 11, (2) 459, 60
GOŁĄBEK Elżbieta (1) 165, 22
GORZKA Zbigniew (1) 129, 17
GOSPODAREK Janina (1) 143, 19
GÓRAJ Łukasz (1) 77, 10
GRATA Katarzyna (1) 151, 20, (2) 541,
73
GREINERT Andrzej (1) 105, 14
GREK Emilia (1) 207, 27
GROSICKI Andrzej (1) 71, 9
GRŪBEL Klaudiusz (2) 707, 96
GUZ Łukasz (2) 713, 97
HACHOŁ Justyna (2) 517, 69
HANZEL Jacek (2) 775, 107
HERMAN Barbara (1) 183, 24, (1) 199,
26
HOFFMANN Józef (1) 213, 28, (2) 719,
98

- HOFFMANN Krystyna (1) 207, 27, (1) 213, 28, (2) 719, 98
HUCULAK-MĄCZKA Marta (1) 207, 27
HURUK Stanisław (1) 293, 40
HYŠPLEROVÁ Lidmila (2) 499, 66
JAGUŚ Andrzej (1) 219, 29
JANKA Ryszard Marian (1) 325, 45
JAREMKO Dawid (1) 383, 53, (2) 523, 70, (2) 641, 86
JAROMIN Katarzyna (1) 135, 18, (1) 297, 41, (1) 389, 54
JAROMIN-GLEŃ Katarzyna M. (2) 725, 99, (2) 775, 107
JASIEWICZ Czesława (1) 305, 42
JAWORSKA Hanna (2) 731, 100
JERZ Dominik (2) 593, 80, (2) 737, 101
JLILATI-ZGARDZIŃSKA Alia W. (2) 775, 107
JULINOVÁ Markéta (1) 113, 15, (1) 121, 16
KALEMBASA Dorota (2) 523, 70, (2) 749, 103
KALEMBASA Stanisław (1) 273, 37, (1) 383, 53
KAMIŃSKI Władysław (1) 31, 3, (2) 663, 89
KASPEREK Robert (2) 553, 75
KASPRZYSZAK Agnieszka (1) 213, 28
KAŹMIERCZAK Marek (1) 129, 17
KHAK Victoria (1) 219, 29
KIRICHENKO Marina (1) 157, 21
KŁOS Andrzej (2) 593, 80, (2) 737, 101, (2) 799, 111
KOŁOCZEK Henryk (1) 143, 19
KONIECZNY Krystyna (1) 51, 6
KOPER Jan (1) 239, 32, (2) 481, 63
KORUS Irena (2) 529, 71
KOSOBUEKA Marta (1) 401, 56
KOSTECKA Joanna (2) 535, 72
KOSTECKI Jakub (1) 105, 14
KOSZAŁKOWSKA Magdalena (2) 633, 85
KOWALSKA Małgorzata (1) 349, 49
KOZACZYŃSKI Wojciech (1) 71, 9
KOZIK Karolina (2) 481, 63
KOZIOŁ Michał (1) 57, 7
KOZLOVSKA Justyna (1) 99, 13
KRÁĽOVÁ Katarína (2) 445, 58
KRĘCIDŁO Łukasz (2) 633, 85
KŘÍŽ Jan (2) 499, 66
KRZEPIŁKO Anna (1) 225, 30
KRZYŚKO-ŁUPICKA Teresa (2) 493, 65, (2) 633, 85
KRZYŻANIAK Magdalena (1) 233, 31
KUPEC Jan (1) 121, 16
KUSZA Grzegorz (2) 559, 76
KUZMINA Tatjana (1) 297, 41
KWIATKOWSKA-MALINA Jolanta (2) 743, 102
KWIECIŃSKA Anna (1) 51, 6
LABUDÍKOVÁ Martina (1) 113, 15
LATA Lesia (1) 261, 35
LATOSIŃSKA Jolanta (1) 319, 44
LEDAKOWICZ Stanisław (1) 13, 1
LEMANOWICZ Joanna (1) 239, 32
LESZCZYŃSKA Danuta (2) 743, 102
LIPSKA Ilona (2) 577, 78
LISZCZYK Gabriela (1) 37, 4
LOSKA Krzysztof (1) 337, 47
LUNOV Volodymyr (1) 135, 18
ŁĄGÓD Grzegorz (1) 135, 18, (1) 157, 21, (1) 297, 41, (2) 475, 62, (2) 487, 64, (2) 725, 99, (2) 775, 107, (2) 811, 113
MACHNICKA Alicja (2) 707, 96
MAKOWSKI Andrzej (1) 91, 12, (1) 313, 43, (2) 451, 59
MALCZEWSKA Beata (1) 253, 34
MALINOWSKA Elżbieta (2) 749, 103
MAŁAGOCKI Paweł (2) 695, 94
MAŁKOWSKI Mariusz (2) 793, 110
MARSZAŁEK Joanna (1) 31, 3
MASAROVÍČOVÁ Elena (2) 445, 58
MASZEWSKI Sebastian (1) 77, 10
MATUSKA-ŁYŻWA Joanna (1) 293, 40, (2) 755, 104
MAZUREK Wojciech (2) 487, 64, (2) 725, 99
MIKOŁAJCZYK Szczepan (1) 77, 10
MILLER Jacek S. (1) 85, 11, (2) 459, 60
MONTUSIEWICZ Agnieszka (2) 475, 62
MROZIŃSKI Grzegorz (1) 173, 23
MUŃSKA Kamilla Teresa (1) 401, 56
MUSZ Anna (2) 487, 64
MUZYKA Roksana (1) 245, 33
NABRDALIK Małgorzata (1) 151, 20, (2) 541, 73
NIEMIEC Marcin (2) 763, 105
OLAK Magdalena (1) 85, 11, (2) 459, 60
OLSZOWSKI Tomasz (1) 375, 52, (2) 609, 82
OSIEWAŁA Lidia (1) 367, 51, (2) 647, 87
OZIMINA Ewa (1) 343, 48
PACYNA Józef M. (2) 769, 106
PAKUŁA Krzysztof (2) 523, 70, (2) 641, 86
PANASIUK Damian (2) 769, 106
PAWĘSKA Katarzyna (1) 253, 34
PAWŁOWSKA Barbara (1) 183, 24
PAWŁOWSKI Artur (1) 395, 55

- PEREK Aleksandra (1) 367, 51, (2) 647, 87
 PETRAITIS Egidijus (1) 99, 13
 PETRYSZAK Przemysław (1) 143, 19
 PICHETA-OLEŚ Anna (1) 343, 48
 PIECHACZEK Małgorzata (1) 245, 33
 PIECZYKOLAN Barbara (1) 331, 46, (1) 337, 47
 PIEROŻYŃSKI Bogusław (1) 401, 56
 PIOTROWSKA Anna (2) 655, 88
 PIOTROWSKI Krzysztof (2) 529, 71
 PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA Jadwiga (1) 77, 10, (2) 695, 94
 PLAK Andrzej (1) 261, 35
 PLIŻGA Oktawia (2) 775, 107
 PŁATKOWSKA-SIWIEC Aleksandra (1) 43, 5
 PŁONKA Izabela (1) 331, 46, (1) 337, 47
 POPEK Maria (1) 383, 53
 RAJCA Mariola (2) 781, 108
 RAJFUR Małgorzata (2) 593, 80, (2) 737, 101
 RAMBAU Wioletta (2) 593, 80
 RODZIEWICZ Tadeusz (2) 805, 112
 ROLEWICZ Maciej (2) 719, 98
 ROŻEJ Agnieszka (2) 811, 113
 RÓŻAŃSKI Szymon (2) 787, 109
 RYCHTER Piotr (1) 183, 24, (1) 199, 26
 RYNKOWSKI Jacek (1) 367, 51, (2) 647, 87
 RYŻAK Magdalena (2) 475, 62
 RZĘTAŁA Mariusz (1) 219, 29
 RZĘTAŁA Martyna A. (1) 219, 29
 SABLİY Larisa (1) 135, 18
 ŠEREVIČIENĖ Vaida (1) 99, 13
 SIDORUK Marcin (1) 287, 39
 SKOWROŃSKA Monika (1) 267, 36
 SKUT Jakub (1) 213, 28, (2) 719, 98
 SKWIERAWSKI Andrzej (2) 567, 77
 SLAVÍK Roman (1) 113, 15, (1) 121, 16
 SŁAWIŃSKI Jarosław (1) 165, 22
 SŁYŚ Daniel (1) 409, 57, (2) 601, 81
 SMOCZYŃSKI Lech (1) 401, 56
 SOBCZAK Andrzej (1) 91, 12, (1) 313, 43, (2) 451, 59, (2) 577, 78
 SOCHA Adam (1) 367, 51, (2) 647, 87
 SOCHAN Agata (2) 475, 62
 SPOREK Monika (2) 547, 74
 STEC Agnieszka (1) 409, 57, (2) 601, 81
 STEFANIAK Justyna (1) 395, 55
 STEFAŃSKI Kamil (2) 523, 70
 SYMANOWICZ Barbara (1) 273, 37
 SZCZERKOWSKA Dominika (1) 357, 50
 SZYMCZYK Sławomir (1) 279, 38
 ŚWIECA Grażyna (1) 245, 33
 ŚWIERCZYŃSKA Anna (2) 689, 93
 ŚWITAJSKA Ilona Joanna (1) 279, 38
 TARGOSIŃSKA Ewa (2) 713, 97
 TARNAWSKI Marek (1) 305, 42, (2) 671, 90
 TOMASZEWSKA Barbara (2) 609, 82
 TOMCZAK Elwira (1) 357, 50, (2) 663, 89
 TOPOLNICKA Teresa (1) 245, 33
 TRNKOVÁ Lucie (2) 505, 67
 TUCHOLSKI Stefan (1) 287, 39
 VASKOVA Maria (1) 121, 16
 WACŁAWEK Maria (2) 499, 66, (2) 799, 111, (2) 805, 112
 WACŁAWEK Stanisław (2) 707, 96
 WARENIK-BANY Małgorzata (1) 77, 10
 WERLE Sebastian (1) 65, 8, (2) 467, 61
 WIATKOWSKI Mirosław (2) 553, 75
 WIATR Monika (1) 293, 40
 WIDOMSKI Marcin K. (2) 725, 99, (2) 487, 64
 WIECZOREK Jerzy (1) 193, 25
 WOLNY Lidia (1) 21, 2, (2) 793, 110
 WOLSKI Paweł (2) 793, 110
 WOŚ Piotr (1) 389, 54
 WRÓBEL Łukasz (2) 799, 111
 WYSOKIŃSKI Andrzej (1) 383, 53
 ZABOROWSKI Marcin (1) 129, 17
 ZAREMBA Aleksander (2) 805, 112
 ZAWIEJA Iwona (1) 21, 2
 ZIEMBIK Zbigniew (2) 499, 66, (2) 559, 76
 ZIEMIAŃSKA Justyna (1) 313, 43, (1) 91, 12, (2) 451, 59
 ZŁOTUCHA Małgorzata (2) 811, 113
 ZYCH-WĘŻYK Iwona (1) 225, 30
 ZYGLIŃSKA Barbara (1) 253, 34
 ŻARCZYŃSKI Andrzej (1) 129, 17
 ŻELAZNA Agnieszka (1) 395, 55

Subject index

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

- AAS (1) 113, 15, (2) 609, 82
ABE fermentation (1) 31, 3
absorbed dose (2) 799, 111
absorption chiller (1) 395, 55
Acarina (1) 143, 19
accumulation of Zn (1) 193, 25
acid phosphatase (1) 239, 32
activated carbon (1) 343, 48, (2) 683, 92
activated carbons (1) 37, 4
activated sewage sludge (1) 389, 54
activated sludge (1) 121, 16, (1) 135, 18, (2) 475, 62,
(2) 689, 93, (2) 811, 113
activated sludge particles diameter (2) 475, 62
acute toxicity test (2) 505, 67
adsorption equilibrium (2) 663, 89
advanced oxidation processes (1) 85, 11, (1) 313, 43
agricultural soils (2) 787, 109
air (2) 769, 106
air pollution (1) 375, 52
alkaline extraction (1) 207, 27
alkalization (2) 707, 96
alkylphenols (2) 459, 60
alluvial soil (2) 677, 91
Alternaria sp. (2) 541, 73
ammonia stripping (1) 331, 46
anaerobic stabilization (1) 21, 2
Angara cascade (1) 219, 29
antifungal activity (1) 151, 20
antioxidant activity (1) 225, 30
aquatic vascular plants (2) 517, 69
aqueous environment (1) 121, 16
artificial neural network (2) 663, 89
ash (1) 383, 53
assimilation apparatus (2) 547, 74
atomic force microscopy (1) 43, 5
available forms of P and K (1) 267, 36
available phosphorus (1) 239, 32
- Bacillus* spp. (1) 151, 20
BCR (2) 585, 79, (2) 787, 109
behaviour (2) 445, 58
benzylideneacetone (2) 647, 87
bioaerosol (2) 617, 83
biobutanol (1) 31, 3
biocoagulation (1) 135, 18
bioconcentration factor *BCF* (2) 593, 80
biodegradation (1) 121, 16, (1) 349, 49, (2) 633, 85
biofilm (1) 389, 54
biogas (2) 511, 68, (2) 707, 96
bioindication (1) 297, 41, (1) 389, 54
bioindicators (1) 297, 41, (1) 389, 54
- biomass (1) 273, 37, (1) 325, 45
biomonitoring (2) 593, 80, (2) 737, 101
bioremediation (1) 143, 19, (2) 493, 65
biosurfactant (2) 811, 113
bisphenol A (2) 459, 60
black-earth (Phaeozems) (1) 233, 31
bottom sediments (1) 193, 25, (1) 219, 29, (1) 305, 42,
(2) 641, 86, (2) 671, 90
broccoli seedlings (1) 225, 30
BTEX (1) 375, 52
- cadmium (1) 383, 53, (1) 71, 9
calcium (1) 273, 37, (2) 763, 105
calcium oxide (1) 383, 53
Carabidae (1) 157, 21
carotenoids (1) 199, 26
cation exchange capacity (1) 267, 36
ceramic ultrafiltration (1) 51, 6
changes in time (1) 57, 7
chemical composition (1) 219, 29
chemical modification (1) 357, 50
chemical properties (1) 305, 42
chlorophyll (1) 199, 26, (1) 225, 30
chlorophyll content (1) 225, 30
chlorosis (1) 183, 24
chromium (2) 505, 67, (2) 529, 71
clinoptilolite (2) 663, 89
cluster analysis (1) 113, 15
coagulation by CaO (1) 331, 46
cockchafer grubs (1) 293, 40
co-combustion (1) 65, 8
coir (1) 357, 50
colorant (1) 135, 18
combustible properties (2) 467, 61
combustion (1) 245, 33, (2) 467, 61
common radish (1) 183, 24
comparison factor (*CF*) (2) 737, 101
composting process (1) 383, 53
conditioning (2) 793, 110
consuming straw (1) 325, 45
contamination (2) 559, 76
copper (1) 71, 9, (2) 787, 109
cows (1) 77, 10
cyanobacteria (2) 593, 80
- dairy products (2) 695, 94
dairy wastewater (2) 689, 93
decolorization (1) 13, 1
degradation (2) 577, 78
degree of sludge fermentation (1) 21, 2
dehydrogenase (2) 655, 88

- density (2) 701, 95
 desulphurization (2) 511, 68
 development of the cities (2) 601, 81
 development stage (1) 273, 37
 dewatering (2) 793, 110
 dioxins (1) 77, 10, (1) 129, 17, (2) 695, 94
 direct and indirect effects (2) 445, 58
 diversity (2) 701, 95
 dose of iron electrocoagulant (1) 401, 56
 dry mass (1) 183, 24
 dust deposition (2) 609, 82
 dye adsorption (2) 683, 92

 ecological boxes (2) 535, 72
 ecological risk (2) 517, 69
 ecological weeding (1) 165, 22
 ecotoxicity (1) 313, 43
 ecotoxicological test (2) 505, 67
 EDCs (2) 459, 60
 ED-XRF (1) 113, 15
 efficiency of the pollutants decrease (2) 585, 79
Eisenia fetida (2) 535, 72
 elemental composition (2) 625, 84
 emission (1) 325, 45, (2) 769, 106
 emission scenarios (2) 769, 106
 endocrine disrupting chemicals - EDCs (1) 85, 11
 endocrine disrupting compounds (2) 459, 60
 entomopathogenic nematodes (1) 293, 40, (2) 755, 104
 environmental cleaning technology (2) 451, 59
 enzyme activity (1) 199, 26
 enzymes (1) 199, 26, (2) 493, 65
 ethanol (1) 129, 17
 eutrophication (2) 567, 77
 excess sludge (1) 21, 2, (2) 793, 110
 exchangeable cation (1) 233, 31
 experimental research (1) 57, 7

 fallowed land (1) 279, 38
 FDA hydrolysis (2) 655, 88
 Fenton reagent (1) 13, 1, (2) 683, 92
 fermentation (2) 511, 68
 ferric-chromic catalysts (1) 129, 17
 fertilizers (2) 719, 98
 fish (1) 193, 25
 fish ponds (1) 287, 39
 flock morphology (2) 811, 113
 flotation (1) 135, 18
 flow velocity measurement (2) 775, 107
 forecasting (2) 511, 68
 fouling (1) 43, 5
 fuel properties (1) 57, 7
 full-factorial experiment design (1) 367, 51
 fungi (2) 499, 66
 fungistatic activity (2) 541, 73
 furans (1) 77, 10, (2) 695, 94

Fusarium spp. (1) 151, 20

Galleria mellonella (1) 293, 40, (2) 755, 104
 geostatistic (1) 233, 31
 GIS (1) 113, 15
 glycerine (1) 245, 33
 goat's rue (1) 273, 37
 goats (1) 77, 10
 graduation towers (1) 233, 31
 granulation (2) 719, 98
 gravity sewerage (2) 775, 107
 green synthesis (2) 445, 58
 groundwater (1) 279, 38
 growth inhibition (2) 505, 67
 growth rate index (2) 541, 73

 halogenacetic acids (1) 349, 49
 health risk (2) 617, 83
 heavy metal ions (1) 357, 50, (2) 663, 89
 heavy metals (1) 99, 13, (1) 105, 14, (1) 113, 15, (1) 213, 28, (1) 261, 35, (1) 319, 44, (1) 337, 47, (1) 357, 50, (2) 593, 80, (2) 609, 82, (2) 641, 86, (2) 663, 89, (2) 671, 90, (2) 701, 95, (2) 737, 101
 herbicides (1) 199, 26
 HMs mobility (1) 319, 44
 HPLC (1) 173, 23
 humic acids (1) 207, 27, (2) 625, 84
 hydrodynamic model (2) 601, 81
 hydrogen peroxide (1) 343, 48, (2) 493, 65

 ICP-AES (2) 523, 70
 immobilization (1) 349, 49
 industrial pollution (2) 559, 76
 industrial urban soil (1) 113, 15
 industrial zones (1) 105, 14
 inhibition (1) 13, 1
 insecticide (2) 535, 72
 ionic liquids (1) 183, 24
 ionizing radiation (2) 799, 111
 Irkutsk Reservoir (1) 219, 29
 isotopes (2) 499, 66

 lake clean (1) 99, 13
 lake renaturation (2) 567, 77
 lake sediments (1) 99, 13
 land superior plants (1) 183, 24
 landfill leachate (1) 331, 46, (2) 689, 93
 laser diffraction method (2) 475, 62
 LCA (1) 395, 55
 LCC analysis (1) 409, 57
 lead (1) 105, 14, (1) 213, 28, (2) 787, 109
Lemnaceae family (2) 505, 67
 lichen *Hypogymnia physodes* (2) 737, 101
 Life Cycle Assessment (1) 395, 55
 lipolytic activity (2) 633, 85
 liquid biomass (1) 245, 33

- liquid chloroorganic wastes (1) 129, 17
living organisms (2) 445, 58
Liwiec river (2) 641, 86
Luvissols (1) 173, 23, (2) 625, 84
- macroelements (2) 743, 102
magnesium (1) 273, 37, (2) 763, 105
maintenance works (2) 517, 69
manganese (2) 731, 100
maximal power point (2) 805, 112
meadow soils (2) 701, 95
mechanical tillage (1) 165, 22
Melolonthinae (1) 293, 40
membrane bioreactor (2) 689, 93
mercury (2) 769, 106
metal nanoparticles (2) 445, 58
methane fermentation (2) 793, 110
micropollutants (1) 37, 4
milk (1) 77, 10, (2) 695, 94
mining waste (2) 799, 111
Miscanthus sacchariflorus (2) 749, 103
model wastewater (1) 401, 56
moss *Pleurozium schreberi* (2) 737, 101
multivariate statistics (1) 113, 15
municipal landfill (2) 617, 83
naphthol green B (2) 683, 92
natural organic matter (1) 43, 5
necrosis (1) 183, 24
needles (2) 547, 74
nickel (2) 677, 91, (2) 787, 109
nitrogen (1) 239, 32, (1) 279, 38, (2) 567, 77
nitrogen compounds (1) 253, 34
NOM (2) 781, 108
numerical modeling (2) 487, 64, (2) 725, 99
- oil (2) 493, 65
oil derivatives (1) 143, 19
Opiliones (1) 143, 19
optimization (1) 367, 51, (2) 647, 87
organic fertilization (2) 481, 63
oxidation (1) 343, 48
oxygen concentration (1) 297, 41
- PAHs (1) 173, 23, (2) 625, 84
parabens (2) 459, 60
partially acidulated phosphate rock (1) 213, 28, (2) 719, 98
passive samplers (1) 375, 52
PCBs (1) 77, 10, (2) 695, 94
p-chlorophenol (1) 343, 48
pecton (1) 389, 54
pedofauna (2) 701, 95
Penicillium citrinum (2) 633, 85
1,10-phenanthroline (1) 199, 26
pervaporation (1) 31, 3
pH (1) 267, 36
phenolic compounds (2) 459, 60
phenylphenols (2) 459, 60
phosphorus (1) 239, 32, (1) 279, 38, (2) 567, 77, (2) 763, 105
photocatalysis (1) 91, 12, (2) 451, 59, (2) 577, 78, (2) 781, 108
photoelectrochemical degradation (1) 367, 51
photoelectrochemical treatment (2) 647, 87
photosensitized oxidation (1) 85, 11
photovoltaic systems (2) 805, 112
physical properties (1) 305, 42
phytotoxicity (1) 183, 24
pig slurry (1) 51, 6
plants (1) 105, 14, (1) 193, 25, (1) 261, 35, (2) 445, 58
pollution (1) 113, 15, (1) 297, 41, (2) 725, 99
pollution indicators (1) 297, 41, (2) 725, 99
poly(diallyldimethylammonium chloride) (2) 529, 71
poly(sodium 4-styrenesulfonate) (2) 529, 71
polyelectrolyte enhanced ultrafiltration (PEUF) (2) 529, 71
polyvinylpyrrolidone (1) 121, 16
post-coagulation sludge (1) 337, 47
potassium (1) 267, 36, (1) 279, 38, (2) 763, 105
protozoa (1) 297, 41
Pseudomonas sp. (2) 541, 73
- qualitative analysis (2) 487, 64
quality indicators of tap water (2) 523, 70
quality of storm wastewater (2) 725, 99
quality parameters (1) 245, 33
quantitative analysis (2) 487, 64
- radioactivity dose (2) 499, 66
radioisotopes (2) 559, 76
rainwater (1) 409, 57, (2) 763, 105
rat (1) 71, 9
readings correction (2) 713, 97
renewable energy sources (2) 553, 75
reservoir (1) 305, 42
reverse osmosis (1) 51, 6
"Row Strzala" canal (2) 641, 86
runoff from roofs (2) 763, 105
rural areas (1) 253, 34, (1) 375, 52, (2) 609, 82
rural catchment basin (2) 567, 77
- sapropel (1) 99, 13
SBR bioreactor (1) 297, 41
Sciariidae (2) 535, 72
Scots Pine (2) 547, 74
selenium (2) 481, 63
sequential analysis (2) 731, 100
sequential extraction (1) 319, 44, (2) 641, 86, (2) 787, 109
sequential extraction procedure (2) 787, 109
sewage (1) 297, 41, (2) 585, 79
sewage purification (1) 297, 41

- sewage sludge (1) 57, 7, (1) 65, 8, (1) 319, 44, (1) 383, 53, (2) 467, 61, (2) 511, 68
 sewage treatment plant (2) 585, 79
 sewer sediments (2) 775, 107
 sewer self-purification (2) 775, 107
 sewerage systems (2) 601, 81
 Siberia (1) 219, 29
 slurry (1) 51, 6, (1) 239, 32
 slurry treatment (1) 51, 6
 sodium (2) 763, 105
 sodium p-methylbenzenesulfonate (1) 367, 51
 sodium selenate (1) 225, 30
 soil (1) 143, 19, (1) 193, 25, (1) 239, 32, (2) 481, 63, (2) 493, 65, (2) 655, 88, (2) 731, 100, (2) 743, 102, (2) 769, 106
 soil contaminated with heavy metals (2) 743, 102
 soil microbial biomass (2) 655, 88
 soil respiration (2) 655, 88
 soil weed seed bank (1) 165, 22
 solar cooling system (1) 395, 55
 sorption (1) 37, 4, (1) 135, 18, (1) 343, 48, (1) 357, 50
 sorption equilibrium (1) 357, 50
 spatio-temporal variability (2) 655, 88
 species richness (1) 157, 21
 spent bleaching earth (2) 633, 85
 spring barley (1) 183, 24
 stabilisation of the activated sludge by sonication (2) 475, 62
 statistical analysis (2) 511, 68
Steinernema (1) 293, 40
Steinernema feltiae (2) 755, 104
 stillage (1) 267, 36
 storage (2) 671, 90
 storm sewer (2) 487, 64
 storm water drainage (2) 725, 99
 straw (1) 325, 45
 sulfonamides (1) 91, 12, (1) 313, 43
 superoxide dismutase (1) 71, 9
 surplus activated sludge (2) 707, 96
 sustainable development (1) 409, 57
 SWMM (2) 601, 81

 tap water chemistry (2) 523, 70
 textile wastewater (1) 13, 1
 thermal analysis (1) 207, 27
 thermal treatment (2) 467, 61

 thermocatalytic oxidation (1) 129, 17
 thermocouple psychrometer probe (2) 713, 97
 titanium dioxide (2) 451, 59, (2) 577, 78
 total contents and DTPA extractable forms (2) 677, 91
 total manganese (2) 731, 100
 trace elements (2) 749, 103
 tracking algorithms (2) 805, 112
 transport pollution (1) 261, 35

 ultrafiltration (1) 43, 5, (2) 781, 108
 ultrafiltration enzymatic membranes (1) 349, 49
 ultrasound-thermal disintegration (1) 21, 2
 unit biogas production (1) 21, 2
 urban green areas (1) 157, 21
 UV filters (2) 577, 78
 UV-VIS parameter (2) 625, 84

 vaseline plates (2) 609, 82
 vermicompost (2) 535, 72
 voltamperometry (1) 213, 28

 waste activated sludge (2) 749, 103
 wastewater (1) 91, 12, (1) 135, 18, (1) 287, 39, (1) 389, 54
 wastewater quality (1) 389, 54
 wastewater treatment (1) 135, 18
 water (1) 253, 34, (1) 287, 39, (1) 337, 47, (2) 769, 106, (2) 781, 108
 water extracts (2) 671, 90
 water intake (1) 253, 34
 water pollution (2) 763, 105
 water quality (1) 287, 39
 water solution ion (1) 233, 31
 water treatment (1) 337, 47, (2) 781, 108
 watercourse power and energy (2) 553, 75
 watercourses regulation (2) 517, 69
 weed seed emergence (1) 165, 22
 wells (1) 253, 34
 winter wheat (2) 481, 63, (2) 743, 102

 year of cultivation (1) 273, 37
 yield (1) 183, 24, (2) 743, 102

 zinc (1) 193, 25, (2) 505, 67, (2) 787, 109
 zinc factory (1) 193, 25

Indeks rzeczowy

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

- AAS (2) 609, 82
Acarina (1) 143, 19
adsorpcja barwników (2) 683, 92
aktywność antyoksydacyjna (1) 225, 30
aktywność enzymów (1) 199, 26
aktywność fungistatyczna (2) 541, 73
aktywność lipolityczna (2) 633, 85
aktywność przeciwrzybowa (1) 151, 20
akumulacja cynku (1) 193, 25
alkalizacja (2) 707, 96
alkilofenole (2) 459, 60
Alternaria sp. (2) 541, 73
analiza ilościowa (2) 487, 64
analiza jakościowa (2) 487, 64
analiza LCC (1) 409, 57
analiza sekwencyjna (2) 731, 100, (2) 787, 109
analiza statystyczna (2) 511, 68
analiza termiczna (1) 207, 27
aparat asymilacyjny (2) 547, 74
azot (1) 239, 32, (1) 279, 38, (2) 567, 77
- Bacillus* spp. (1) 151, 20
badania ekotoksykologiczne (2) 505, 67
badania eksperymentalne (1) 57, 7
badanie ostrej toksyczności (2) 505, 67
barwniki (1) 135, 18
BCR (2) 585, 79, (2) 787, 109
benzylidenoaceton (2) 647, 87
bioaerazol (2) 617, 83
biobutanol (1) 31, 3
biodegradacja (1) 349, 49, (2) 633, 85
biogaz (2) 511, 68, (2) 707, 96
bioindykacja (1) 389, 54, (1) 297, 41
bioindykatory (1) 297, 41
biokoagulacja (1) 135, 18
biomasa (1) 273, 37, (1) 325, 45
biomasa ciekła (1) 245, 33
biomonitoring (2) 593, 80, (2) 737, 101
bioreaktor membranowy (2) 689, 93
bioreaktor typu SBR (1) 297, 41
bioremediacja (1) 143, 19, (2) 493, 65
biosurfaktanty (2) 811, 113
bisfenol A (2) 459, 60
błona biologiczna (1) 389, 54
bogactwo gatunkowe (1) 157, 21
BTEX (1) 375, 52
- całkowity eksperyment czynnikowy (1) 367, 51
całkowity mangan (2) 731, 100
Carabidae (1) 157, 21
ceramiczna ultrafiltracja (1) 51, 6
- chemizm wody wodociągowej (2) 523, 70
chlorofil (1) 199, 26, (1) 225, 30
chloroza (1) 183, 24
chłodziarka absorpcyjna (1) 395, 55
chrom (2) 505, 67, (2) 529, 71
ciecze jonowe (1) 183, 24
ciekłe odpady chloroorganiczne (1) 129, 17
cyanobacterie (2) 593, 60
cynk (1) 193, 25, (2) 505, 67, (2) 787, 109
cynkownia (1) 193, 25
czarne ziemie (1) 233, 31
częściowo rozłożone fosforyty (2) 719, 98
- dawka elektrooagulantu żelazowego (1) 401, 56
dawka pochłonięta (2) 799, 111
degradacja (2) 577, 78
dehydrogenazy (2) 655, 88
dezintegracja termiczno-ultradźwiękowa (1) 21, 2
dioksyny (1) 77, 10, (1) 129, 17, (2) 695, 94
dysmutaza ponadtlenkowa (1) 71, 9
- EDCs (2) 459, 60
Eisenia fetida (2) 535, 72
ekologiczna walka z chwastami (1) 165, 22
ekotoksyczność (1) 313, 43
ekstrakcja alkaliczna (1) 207, 27
ekstrakcja sekwencyjna (1) 319, 44, (2) 641, 86
emisja (1) 325, 45
energia cieku (2) 553, 75
enzymatyczne membrany ultrafiltracyjne (1) 349, 49
enzymy (2) 493, 65
etanol (1) 129, 17
eutrofizacja (2) 567, 77
- faza rozwojowa (1) 273, 37
1,10-fenantrolina (1) 199, 26
fenylofenole (2) 459, 60
fermentacja (2) 511, 68
fermentacja ABE (1) 31, 3
fermentacja metanowa (2) 793, 110
filtry UV (2) 577, 78
fitotoksyczność (1) 183, 24
flotacja (1) 135, 18
formy całkowite i ekstrahowane DTPA (2) 677, 91
fosfataza kwaśna (1) 239, 32
fosfor (1) 279, 38, (2) 567, 77, (2) 763, 105
fosfor przyswajalny (1) 239, 32
fosforyty częściowo rozłożone (1) 213, 28
fotoelektrochemiczne unieszkodliwianie (1) 367, 51
fotokataliza (1) 91, 12, (2) 451, 59, (2) 577, 78, (2) 781, 108

- fotosensybilizowane utlenianie (1) 85, 11
 fouling (1) 43, 5
 furany (1) 77, 10, (2) 695, 94
Fusarium spp. (1) 151, 20
- Galleria mellonella* (1) 293, 40, (2) 755, 104
 geostatystyka (1) 233, 31
 gleba (1) 143, 19, (1) 193, 25, (1) 239, 32, (2) 481, 63, (2) 493, 65, (2) 731, 100, (2) 743, 102, (2) 769, 106
 gleba zanieczyszczona metalami ciężkimi (2) 743, 102
 glebowa biomasa mikrobiologiczna (2) 655, 88
 glebowy bank nasion chwastów (1) 165, 22
 gleby aluwialne (2) 677, 91
 gleby łąkowe (2) 701, 95
 gleby odlogowane i ugorowane (1) 279, 38
 gleby płowe (1) 173, 23, (2) 625, 84
 gleby uprawne (2) 787, 109
 gliceryna (1) 245, 33
 gnojowica (1) 51, 6, (1) 239, 32
 gnojowica świńska (1) 51, 6
 granulacja (2) 719, 98
 grzyby (2) 499, 66
- herbicydy (1) 199, 26
 HPLC (1) 173, 23
Hypogymnia physodes (2) 737, 101
- ICP-AES (2) 523, 70
 igliwie (2) 547, 74
 immobilizacja (1) 349, 49
 indeks tempa wzrostu (2) 541, 73
 inhibicja (1) 13, 1
 insektycydy (2) 535, 72
- jakość ścięków (1) 389, 54
 jakość wody (1) 287, 39
 jakość wód opadowych (2) 725, 99
 jednostkowa produkcja biogazu (1) 21, 2
 jęczmień (1) 183, 24
 jony metali ciężkich (2) 663, 89
 jony wodorozpuszczalne (1) 233, 31
- kadm (1) 71, 9, (1) 383, 53
 kanalizacja deszczowa (2) 487, 64, (2) 725, 99
 kanalizacja grawitacyjna (2) 775, 107
 kanał „Rów Strzała” (2) 641, 86
 karotenoidy (1) 199, 26
 kaskada Angary (1) 219, 29
 katalizatory żelazowo-chromowe (1) 129, 17
 kationowa pojemność wymienna (1) 267, 36
 kationy wymienne (1) 233, 31
 klinoptylolit (2) 663, 89
 koagulacja za pomocą tlenku wapnia (1) 331, 46
 kompostowanie (1) 383, 53
 kondycjonowanie (2) 793, 110
 korekcja pomiarów (2) 713, 97
- kozy (1) 77, 10
 krowy (1) 77, 10
 ksenoestrogeny (1) 85, 11, (2) 459, 60
 kwasy halogenooctowe (1) 349, 49
 kwasy huminowe (1) 207, 27, (2) 625, 84
- łądowe rośliny wyższe (1) 183, 24
 LCA (1) 395, 55
- magnez (1) 273, 37, (2) 763, 105
 makroelementy (2) 743, 102
 mangan (2) 731, 100
 mchy *Pleurozium schreberi* (2) 737, 101
Melolonthinae (1) 293, 40
 metale alkaliczne (2) 499, 66
 metale ciężkie (1) 99, 13, (1) 105, 14, (1) 213, 28, (1) 261, 35, (1) 319, 44, (1) 337, 47, (1) 357, 50, (2) 593, 80, (2) 609, 82, (2) 641, 86, (2) 671, 90, (2) 701, 95, (2) 737, 101
 metoda dyfrakcji laserowej (2) 475, 62
 metody śledzenia (2) 805, 112
 miedź (1) 71, 9, (2) 787, 109
 mierniki pasywne (1) 375, 52
 mikroskop sił atomowych (1) 43, 5
 mikrozanieczyszczenia (1) 37, 4
Miscanthus sacchariflorus (2) 749, 103
 mleko (1) 77, 10, (2) 695, 94
 mobilność metali ciężkich (1) 319, 44
 moc cieku (2) 553, 75
 model hydrodynamiczny (2) 601, 81
 modelowanie numeryczne (2) 487, 64, (2) 725, 99
 modyfikacja chemiczna (1) 357, 50
 morfologia kłaczek (2) 811, 113
- naczyniowe rośliny wodne (2) 517, 69
 nadtlenek wodoru (1) 343, 48, (2) 493, 65
 nanocząstki metali (2) 445, 58
 nasilenie wschodów chwastów (1) 165, 22
 naturalne substancje organiczne (1) 43, 5
 nawozy (2) 719, 98
 nekroza (1) 183, 24
 nicienie entomopatogenne (1) 293, 40, (2) 755, 104
 nikiel (2) 677, 91, (2) 787, 109
 nikiel w glebie (2) 677, 91
 NOM (2) 781, 108
- obornik (2) 481, 63
 obszary wiejskie (1) 375, 52
 Ocena Cyklu Życia (1) 395, 55
 oczyszczalnia ścieków (2) 585, 79
 oczyszczanie gnojowicy (1) 51, 6
 oczyszczanie ścięków (1) 135, 18, (1) 297, 41, (2) 585, 79
- oczyszczanie wody (1) 337, 47
 oczyszczanie wód (2) 781, 108

- oczyszczenie jeziora (1) 99, 13
 odbarwianie (1) 13, 1
 odcieki składowiskowe (1) 331, 46, (2) 689, 93
 odczynnik Fentona (1) 13, 1, (2) 683, 92
 oddychanie gleby (2) 655, 88
 odnawialne źródła energii (2) 553, 75
 odpady kopalniane (2) 799, 111
 odpędzanie amoniaku (1) 331, 46
 odsiarczanie (2) 511, 68
 odwadnianie (2) 793, 110
 odwrócona osmoza (1) 51, 6
 ołów (1) 105, 14, (1) 213, 28, (2) 787, 109
 opad pyłu (2) 609, 82
Opiliones (1) 143, 19
 optymalizacja (1) 367, 51, (2) 647, 87
 organizmy żywe (2) 445, 58
 osad czynny (1) 135, 18, (1) 389, 54, (2) 689, 93, (2) 811, 113
 osad czynny nadmierny (2) 707, 96
 osady dennie (1) 99, 13, (1) 193, 25, (1) 219, 29, (1) 305, 42, (2) 641, 86, (2) 671, 90
 osady nadmierne (1) 21, 2, (2) 793, 110
 osady pokoagulacyjne (1) 337, 47
 osady ściekowe (1) 57, 7, (1) 65, 8, (1) 319, 44, (1) 383, 53, (2) 467, 61, (2) 511, 68, (2) 749, 103, (2) 775, 107

 parabeny (2) 459, 60
 parametry jakościowe (1) 245, 33
 parametry UV-VIS (2) 625, 84
 PCB (1) 77, 10, (2) 695, 94
p-chlorofenol (1) 343, 48
 pedofauna (2) 701, 95
 pekton (1) 389, 54
Penicillium citrinum (2) 633, 85
 perwaporacja (1) 31, 3
 pędraki chrabąszczowate (1) 293, 40
 pH (1) 267, 36
 pierwiastki śladowe (2) 749, 103
 pierwotniaki (1) 297, 41
Pleurozium schreberi (2) 737, 101
 plon (1) 183, 24, (2) 743, 102
 płytki miernicze (2) 609, 82
 poli(4-styrenosulfonian sodu) (2) 529, 71
 poli(chlorek diallilodimetyloamoniowy) (2) 529, 71
 pomiar prędkości przepływu (2) 775, 107
 popiół (1) 383, 53
 porosty *Hypogymnia physodes* (2) 737, 101
 potas (1) 279, 38, (2) 763, 105
 powietrze (2) 769, 106
 poziom hydrolizy FDA (2) 655, 88
 procesy zaawansowanego utleniania (1) 313, 43
 prognozowanie (2) 511, 68
 promieniowanie jonizujące (2) 799, 111
 przetwory mleczne (2) 695, 94
 przyswajalne formy fosforu i potasu (1) 267, 36

Pseudomonas sp. (2) 541, 73
 pszenica ozima (2) 481, 63, (2) 743, 102
 punkt mocy maksymalnej (2) 805, 112

 radioizotopy (2) 559, 76
 radionuklidy (2) 499, 66
 regulacja cieków (2) 517, 69
 renaturyzacja jezior (2) 567, 77
 roboty konserwacyjne (2) 517, 69
 rodzina *Lemnaceae* (2) 505, 67
 rok uprawy (1) 273, 37
 ropopochodne (1) 143, 19, (2) 493, 65
 rośliny (1) 105, 14, (1) 193, 25, (2) 445, 58
 rozbudowa sieci (2) 487, 64
 rozwój miast (2) 601, 81
 rozwój zrównoważony (1) 409, 57
 równowaga adsorpcyjna (2) 663, 89
 równowaga sorpcyjna (1) 357, 50
 różnorodność (2) 701, 95
 rtęć (2) 769, 106
 rutwica wschodnia (*Galega orientalis* Lam.) (1) 273, 37
 ryby (1) 193, 25
 ryzyko ekologiczne (2) 517, 69
 rzeka Liwiec (2) 641, 86
 rzodkiewka (1) 183, 24

 samooczyszczanie kanałów (2) 775, 107
 sapropel (1) 99, 13
 scenariusze emisji (2) 769, 106
Sciaridae (2) 535, 72
 selen (2) 481, 63
 selenian(VI) sodu (1) 225, 30
 siewki brokuła (1) 225, 30
 skażenie gleby (2) 559, 76
 skład chemiczny (1) 219, 29
 skład pierwiastkowy (2) 625, 84
 składowanie (2) 671, 90
 składowisko odpadów komunalnych (2) 617, 83
 skrzynki ekologiczne (2) 535, 72
 skuteczność zmniejszania zanieczyszczeń (2) 585, 79
 skutki bezpośrednie i pośrednie (2) 445, 58
 słoma (1) 325, 45
 solarny system klimatyzacji absorpcyjnej (1) 395, 55
 sorpcja (1) 37, 4, (1) 135, 18, (1) 343, 48
 sosna zwyczajna (2) 547, 74
 sól (2) 763, 105
 sól sodowa kwasu *p*-metylobenzenosulfonowego (1) 367, 51
 spalanie (1) 245, 33
 spalanie słomy (1) 325, 45
 spływy z dachów (2) 763, 105
 stabilizacja beztlenowa (1) 21, 2
 stabilizacja osadu ultradźwiękami (2) 475, 62
 stawy hodowlane (1) 287, 39
Steinernema (1) 293, 40

- Steinernema feltiae* (2) 755, 104
stężenie tlenu (1) 297, 41
stopień przefermentowania osadów (1) 21, 2
strefy przemysłowe (1) 105, 14
studnie kopane (1) 253, 34
sucha masa (1) 183, 24
sulfonamidy (1) 91, 12, (1) 313, 43
SWMM (2) 601, 81
Syberia (1) 219, 29
systemy fotowoltaiczne (2) 805, 112
systemy kanalizacyjne (2) 601, 81
szczur (1) 71, 9
sztuczne sieci neuronowe (2) 663, 89
- ścieki (1) 91, 12, (1) 287, 39, (2) 585, 79
ścieki modelowe (1) 401, 56
ścieki włókiennicze (1) 13, 1
ścieki z przemysłu mleczarskiego (2) 689, 93
średnica cząstek osadu czynnego (2) 475, 62
- technologie oczyszczania środowiska (2) 451, 59
tereny wiejskie (1) 253, 34, (2) 609, 82
tereny zurbanizowane (1) 157, 21
termiczna utylizacja (2) 467, 61
termoparowa sonda psychrometryczna (2) 713, 97
tężnie (1) 233, 31
tlenek tytanu (2) 451, 59, (2) 577, 78
tlenek wapnia (1) 383, 53
- ujęcie wody (1) 253, 34
ultrafiltracja (1) 43, 5, (2) 781, 108
ultrafiltracja wspomagana polielektrolitem (PEUF) (2) 529, 71
unieszkodliwianie fotoelektrochemiczne (2) 647, 87
uprawa mechaniczna gleby (1) 165, 22
utlenianie (1) 343, 48
utlenianie termokatalityczne (1) 129, 17
- wapń (1) 273, 37, (2) 763, 105
wermikomposty (2) 535, 72
- węgle aktywne (1) 37, 4, (1) 343, 48, (2) 683, 92
własności palne (2) 467, 61
właściwości chemiczne (1) 305, 42
właściwości fizyczne (1) 305, 42
właściwości paliwowe (1) 57, 7
włókno kokosowe (1) 357, 50
woda (1) 253, 34, (2) 769, 106
woda deszczowa (1) 409, 57
wody gruntowe (1) 279, 38
wody opadowe (2) 763, 105
woltamperometria (1) 213, 28
wskaźniki jakości wody wodociągowej (2) 523, 70
wskaźniki zanieczyszczeń (1) 297, 41, (2) 725, 99
współczynnik biokoncentracji *BCF* (2) 593, 80
współczynnik porównawczy (*CF*) (2) 737, 101
współspalanie (1) 65, 8
WWA (1) 173, 23, (2) 625, 84
wyciągi wodne (2) 671, 90
wywar gorzelniany (1) 267, 36
- zaawansowane metody utleniania (1) 85, 11
zachowania (2) 445, 58
zagęszczenie (2) 701, 95
zagrożenie zdrowia (2) 617, 83
zahamowanie wzrostu (2) 505, 67
zanieczyszczenia (2) 763, 105
zanieczyszczenia komunikacyjne (1) 261, 35
zanieczyszczenia powietrza (1) 375, 52
zanieczyszczenia przemysłowe (2) 559, 76
zaolejona ziemia bieląca (2) 633, 85
zawartość chlorofilu (1) 225, 30
Zbiornik Irkucki (1) 219, 29
zieleń naftolowa B (2) 683, 92
zielona synteza (2) 445, 58
zlewnia rolnicza (2) 567, 77
zmiany w czasie (1) 57, 7
zmienność czasowo-przestrzenna (2) 655, 88
związki azotu (1) 253, 34
związki fenolowe (2) 459, 60

Varia



CENTRAL EUROPEAN CONFERENCE ECOpole'12

Invited speakers of ECOpole'12 Conference



Marina V.
FRONTASYEVA

Atmospheric deposition of trace
elements in Europe - assessment
based on moss analysis



György HELTAI
and Agnes BÁLINT

Contribution of agricultural field
production to emission of greenhouse
gases (GHG)



Elena
MASAROVÍČOVÁ

Occurrence, characterization
and action of metal nanoparticles



Manfred SAGER

Composition of apples - differences
due to varieties and cultivation
methods



Jacek WAŃKOWICZ

Polish road map towards low carbon
energy technologies



Roman ZARZYCKI

Theory of adsorption kinetics
on hydrogel chitosan granules

**HONORARY COMMITTEE and SCIENTIFIC BOARD
of the ECOpole'12 Conference**

HONORARY COMMITTEE

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

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

Prof. dr hab. Stanisław NICIEJA
Rector of the Opole University

President Zbigniew FIGAS
Provincial Fund of Environmental Protection
and Water Management, Opole

SCIENTIFIC BOARD

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

ORGANIZING COMMITTEE

Maria WACŁAWEK - Opole University, Opole - Chairperson
Agnieszka DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA - Opole University, Opole
Andrzej KŁOS - Opole University, Opole
Karel KOLÁŘ - University of Hradec Králové, Hradec Králové, CZ
Jan KRÍŽ - University of Hradec Králové, Hradec Králové, CZ
Tadeusz MAJCHERCZYK - Opole University, Opole
Małgorzata RAJFUR - Opole University, Opole
Aleksander ZAREMBA - University of Technology, Częstochowa
Zbigniew ZIEMBIK - Opole University, Opole

Short Conference Report

The Conference ECOpole'12 was held in 10-13.X.2012 at the Conference Center „Rzemieslnik” in Zakopane, PL. It was the twenty first ecological conference of the series of meetings organised by the Society of Ecological Chemistry and Engineering, Opole, PL.

Professor Barbara KUDRYCKA, Minister of Science and Higher Education took the Honorary Patronage of the Conference ECOpole'12 and became President of the Honorary Committee.

148 participants, including delegates representing 8 countries (Austria, Czech Republic, Germany, Hungary, Poland, Romania, Russian Federation and Slovakia) took part in the event and presented 18 oral contributions and 144 posters.

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

The Conference issue of the quarterly *Ecological Chemistry and Engineering S* 2012, **19**(3) containing among others keynote speakers papers, was distributed at the Conference Reception desk together with a CD-ROM (containing short info on Keynote Speakers, Abstracts of the Conference presentations as well as ECOpole'12 Conference Programme).

On Wednesday (10th October 2012) after short Opening Ceremony (prof. Maria Waclawek, Chairperson of the Organising Committee, and prof. Witold Waclawek, Chairman of the Conference Scientific Board and President of the Society of Ecological Chemistry and Engineering) at 19.00 the participants were invited for Musical Soirée realised by students of the Fryderyk Chopin State School of Music in Nowy Targ. The Programme contained works by F. Chopin, W.A. Mozart, R. Binge, C. Camilleri, R. Friml, A.L. Webber and K. Zeller. The audience applauded the players and claimed for encore.

At 20.15 started Get-Together Party.

The Conference Agenda was divided into 5 sections:

- * SI Chemical Pollution of Natural Environment and its Monitoring
- * SII Environment Friendly Production and Use of Energy
- * SIII Risk, Crisis and Security Management
- * SIV Forum of Young Scientists and Environmental Education
- * SV Health, Ecology and Agriculture

On Thursday, 11th October 2012 at 9.00 a.m. prof. **Marina V. FRONTASYEVA** (*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, RU*) initiated the First Plenary Session with the invited lecture: “Atmospheric deposition of trace elements in Europe - assessment based on moss analysis”. This contribution was met with great interest of the audience. During the conference the plenary lectures were also delivered by other invited lecturers: prof. **Gyorgy HELTAI** and prof. **Agnes BALINT** (*Department of Chemistry and Biochemistry, Szent István University, Gödöllő, HU*): “Contribution of agricultural field production to emission of greenhouse gases (GHG)”, prof. **Jacek WANKOWICZ** (*Institute of Power Engineering, R&D Centre, Warszawa, PL*): “Polish road map towards low carbon energy technologies”, prof. **Roman ZARZYCKI** and doc. **Zofia MODRZEJEWSKA** (*Higher Vocational State School in Kalisz; Lodz University of Technology, Łódź, PL*): “Theory of kinetics of adsorption on hydrogel chitosan granules” prof. **Elena MASAROVICOVA**

(Comenius University, Bratislava, SK): “Occurrence, characterization and action of metal nanoparticles” and prof. **Manfred SAGER** (*Sonderuntersuchungen Elementanalytik, AGES Wien, AT*): “Composition of apples - differences due to varieties and cultivation methods”.

There were also presented very interesting lectures, eg: **S. Franzle, R. Bertheau** and **H. Heidenreich** (*IHI Zittau, DE*): “Chitin adsorption in natural conditions - spatial distribution and chances for biomonitoring”, **J. Kriz, D. Jezbera, F. Studnicka** and **P. Seba** (*University of Hradec Kralove, Hradec Králové, CZ*): “Non-invasive continuous monitoring of heart rate”, **M. Sprynskyy** and **B. Buszewski** (*Nicolaus Copernicus University, Toruń, PL*): “Removal of uranium ions from aqueous solutions by talc and diatomite: kinetic and equilibrium studies”, **A.I. Stoica, N.C. Godja, J. Wosik, M. Polzler** and **Ch. Kleber** (*Centre of Electrochemical Surface Technology, Wiener Neustadt, AT*): “Corrosion protection of aluminium alloys by different types of silanes”, **K.J. Nowak, A.T. Solecki** and **T.J. Szadej** (*University of Wrocław, Wrocław, PL*): “Radiological risk connected with mining waste from spoil tips of the uraniumiferous coal, Okrzeszyn area (Sudetes) in the case of the landscape architecture application”, **T. Rodziejewicz, A. Zaremba** and **M. Waclawek** (*Opole University, Opole; Czestochowa University of Technology, Czestochowa, PL*): “Perspectives of photovoltaics”.

Thursday, a day of hard work, was finished with the Poster Session of the Section Analytical Methods and Energy Production. Many of the discussions started at the posters, lasted until the evening hours.

At 19.30 the Conference participants were invited for a Conference Dinner.

As usually during the ECOpole Conferences, the second day included the Session of the Young Scientists (a forum of young scientists that present and discuss local ecological problems of their countries). During the Young Scientists', Environmental Education and Renewable Energy Poster Session 39 posters were presented.

The Scientific Board (**prof. Roman Zarzycki** (*Higher Vocational State School in Kalisz, Kalisz, PL*), **prof. Marina V. Frontasyeva** (*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, RU*), **prof. Manfred Sager** (*Sonderuntersuchungen Elementanalytik, AGES Wien, AT*), **prof. Bohumil Vybiral** (*University of Hradec Kralove, Hradec Králové, CZ*) and **prof. Witold Waclawek** (*Society of Ecological Chemistry and Engineering, Opole, PL*)) granted awards (sponsored by the Society of Ecological Chemistry and Engineering) for the best presentations. The award for oral presentations were given to: **Klara PIOTROWSKA, MSc** (*Lodz University of Technology, Łódź, PL*) for the lecture **K. Piotrowska, M. Imbierowicz** and **A. Chacuk**: “Wet oxidation of dairy sewage: the kinetic study of decomposition of the compounds included in the milk product - protein, fat, lactose, and intermediate products of decomposition”, **Dr Anca STOICA** (*Centre of Electrochemical Surface Technology, Wiener Neustadt, AT*) for the presentation **A.I. Stoica, N.C. Godja, J. Wosik, M. Polzler** and **Ch. Kleber**: “Corrosion protection of aluminium alloys by different types of silanes” and **Aleksandra ZIEMINSKA-STOLARSKA, Msc** (*Lodz University of Technology, Łódź, PL*) for oral presentation **A. Zieminska-Stolarska, A. Polanczyk, I. Zbicinski** and **J. Skrzypski**: “Analysis of the impact of changes in the flux of biogenic substances on water eutrophication in the Sulejow reservoir”.

The awards for poster presentations were given to **Jakub SKUT, Msc** (*Wroclaw University of Technology, Wroclaw, PL*) for the poster: **J. Hoffmann, J. Skut and J. Zmuda**: “The content of selected phosphorus forms in PAPR-type fertilizers enriched with sulfur”, to **Katarzyna Maria JAROMIN, Msc** (*Lublin University of Technology, Lublin, PL*) for the poster: **K.M. Jaromin and G. Lagod**: “Efficiency of selected pollution removing from municipal wastewater in the laboratory bioreactor SBR type” and to **Matus PESKO, Msc** (*Comenius University, Bratislava, SK*) for the poster: **M. Pesko and K. Kralova**: “Physiological response of *Brassica napus* L. plants to Cu(II) treatment” and **Paweł KREMS, Msc** (*Opole University, Opole, PL*) for the poster: **M. Rajfur, P. Krems and A. Klos**: “Aquatic plants - a source of information about surface water pollution with heavy metals”.

Closing the conference, prof., prof. Maria and Witold Waclawek made short recapitulation. In general, ECOpole’12 was focused on monitoring of the quality of natural environment, its effects on human life, environmental education as well as application of renewable sources of energy.

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

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

At the end they invited all Colleagues to attend the ECOpole’13 Conference, which will be held in Hotel **Ziemowit in Jarnoltowek**, PL in the next October.

On Saturday morning an excursion was organised to the Tatra National Park - the Education Center.

Maria Waclawek

ACKNOWLEDGEMENT OF REVIEWERS

PODZIĘKOWANIA DLA RECENZENTÓW

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

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

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

Editorial Board

INVITATION FOR ECOpole'13 CONFERENCE

CHEMICAL SUBSTANCES IN ENVIRONMENT



We have the honour to invite you to take part in the 22nd annual Central European Conference ECOpole'13, which will be held in 23-26 X 2013 (Wednesday-Saturday) in Hotel Ziemowit in Jarnoltówek, PL.

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

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

The Conference language is English.

Contributions to the Conference will be published as:

- abstracts on the CD-ROM (0.5 page of A4 paper sheet format)
- extended Abstracts (5-8 pages) in the semi-annual journal *Proceedings of ECOpole*
- full papers will be published in successive issues of the *Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna* (Ecol. Chem. Eng.) ser. A or S.

Additional information one could find on Conference website

ecopole.uni.opole.pl

The deadline for sending the Abstracts is **15th July 2013** and for the Extended Abstracts: **1st October 2013**. The actualized list (and the Abstracts) of the Conference contributions accepted for presentation by the Scientific Board, one can find (starting from **31st July 2013**) on the Conference website.

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

At the Reception Desk each participant will obtain abstracts of the Conference contributions as well as the Conference Programme recorded on electronic media (the Programme will be also published on the ECOpole'13 website).

After the ECOpole'13 Conference it will be possible to publish electronic version of presented contributions (oral presentations as well as posters) on this site.

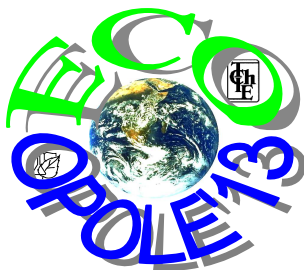
Further information is available from:

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Chairperson of the Organising Committee
of ECOpole'13 Conference
University of Opole
email: Maria.Waclawek@o2.pl
and mrajfur@o2.pl
phone +48 77 401 60 42
fax +48 77 401 60 51

Conference series

1. 1992 Monitoring'92 Opole
2. 1993 Monitoring'93 Turawa
3. 1994 Monitoring'94 Pokrzywna
4. 1995 EKO-Opole'95 Turawa
5. 1996 EKO-Opole'96 Kędzierzyn Koźle
6. 1997 EKO-Opole'97 Duszniki Zdrój
7. 1998 CEC ECOpole'98 Kędzierzyn Koźle
8. 1999 CEC ECOpole'99 Duszniki Zdrój
9. 2000 CEC ECOpole 2000 Duszniki Zdrój
10. 2001 CEC ECOpole'01 Duszniki Zdrój
11. 2002 CEC ECOpole'02 Duszniki Zdrój
12. 2003 CEC ECOpole'03 Duszniki Zdrój
13. 2004 CEC ECOpole'04 Duszniki Zdrój
14. 2005 CEC ECOpole'05 Duszniki Zdrój
15. 2006 CEC ECOpole'06 Duszniki Zdrój
16. 2007 CEC ECOpole'07 Duszniki Zdrój
17. 2008 CEC ECOpole'08 Piechowice
18. 2009 CEC ECOpole'09 Piechowice
19. 2010 CEC ECOpole'10 Piechowice
20. 2011 CEC ECOpole'11 Zakopane
21. 2012 CEC ECOpole'12 Zakopane

**ZAPRASZAMY
DO UDZIAŁU W ŚRODKOWOEUROPEJSKIEJ KONFERENCJI**



**SUBSTANCJE CHEMICZNE W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM
w dniach 23-26 X 2013 w hotelu Ziemowit w Jarnołtówku**

Będzie to **dwudziesta druga z rzędu** konferencja poświęcona badaniom podstawowym oraz działaniom praktycznym dotycząca różnych aspektów ochrony środowiska przyrodniczego. Doroczne konferencje ECOpole mają charakter międzynarodowy i za takie są uznane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Obrady konferencji ECOpole'13 będą zgrupowane w pięciu Sekcjach:

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

Materiały konferencyjne będą opublikowane w postaci:

- abstraktów (0,5 strony formatu A4) na CD-ROM-ie;
- rozszerzonych streszczeń o objętości 5-8 stron w półroczniku Proceedings of ECOpole;
- artykułów: w abstraktowanych czasopismach: *Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna (Ecol. Chem. Eng.)* ser. A i S oraz w półroczniku *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*.

Termin nadsyłania angielskiego i polskiego streszczenia o objętości 0,5-1,0 strony (wersja cyfrowa) planowanych wystąpień upływa w dniu 15 lipca 2013 r. Lista prac zakwalifikowanych przez Radę Naukową Konferencji do prezentacji będzie sukcesywnie publikowana od 31 lipca 2013 r. na tej stronie. Aby praca (dotyczy to także streszczenia, które powinno mieć tytuł w językach polskim i angielskim, słowa kluczowe w obydwu językach) przedstawiona w czasie konferencji mogła być opublikowana, jej tekst winien być przygotowany zgodnie z wymaganiami stawianymi artykułom drukowanym w czasopismach *Ecological Chemistry and Engineering* ser. A oraz S, które jest dostępne w wielu bibliotekach naukowych w Polsce i zagranicą. Zalecenia te są również umieszczone na stronie internetowej Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej

tchie.uni.opole.pl

Po konferencji zostaną wydane 5-8-stronicowe rozszerzone streszczenia wystąpień w półroczniku *Proceedings of ECOpole*. Artykuły te winny być przesłane do **1 października 2013** r. Wszystkie nadsyłane prace podlegają zwykłej procedurze recenzyjnej.

Wszystkie streszczenia oraz program konferencji zostaną wydane na CD-ROM-ie, który otrzyma każdy z uczestników podczas rejestracji. Program będzie także umieszczony na stronie internetowej konferencji

ecopole.uni.opole.pl

Po konferencji będzie możliwość opublikowania elektronicznej wersji prezentowanego wystąpienia (wykładu, a także posteru) na tej stronie.

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego
Konferencji ECOpole'13

Wszelkie uwagi i zapytania można kierować na adres:
Maria.Waclawek@o2.pl lub mrajfur@o2.pl
tel. 77 401 60 42
fax 77 401 60 51

GUIDE FOR AUTHORS ON SUBMISSION OF MANUSCRIPTS

A digital version of the Manuscript addressed:

Professor Maria Waclawek
Editor-in-Chief
Proceedings of ECOpole
Uniwersytet Opolski
ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, Poland
phone +48 77 401 60 42, fax +48 77 401 60 51
email: maria.waclawek@o2.pl

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

Manuscripts should be submitted in the **MS Word format** as a standard document (.doc).

The Editor assumes, that an author submitting a paper for publication has been authorised to do that. It is understood that the paper submitted to be original and unpublished work, and is not being considered for publication by another journal. After printing, the copyright of the paper is transferred to *Society for Ecological Chemistry and Engineering (Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej)*.

In preparation of the manuscript please follow the general outline of papers published in the most recent issues of *Proc. ECOpole* (tchie.uni.opole.pl). Papers submitted are supposed to be written in English or Polish and should include the title, an abstract and keywords in both languages. The manuscript should contain also text, figures, tables and reference list.

Generally, a standard scientific paper is divided into:

- Introduction: you present the subject of your paper clearly, indicate the scope of the subject, present state of knowledge on the paper subject and the goals of your paper;
- Main text (usually divided into: Experimental - you describe methods used; Results and Discussion);
- Conclusions: you summarize your paper;
- References.

The first page should include the author's (authors') given name(s) without titles or scientific degrees like Prof., Ph.D., etc., their affiliations, phone and fax numbers and their email addresses.

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

Symbols recommended by the International Union of Pure and Applied Chemistry (Pure Appl Chem. 1979;51:1-41) are to be followed. Graphics (drawings, plots) should also be supplied in the form of digital vector-type files, eg CorelDraw, Excel, Inkscape or at least in a bitmap format (TIF, JPG). Tables should be numbered. They should have brief titles and column headings. The equations should be numbered in round brackets.

Authors should provide complete, correct and properly structured references. If the article/book has **DOI number**, the author should include it in the references. DOIs are very easy to find. Most

publishers, if they have them, place them at the top of the article front page. Please keep in mind that the DOI number will automatically makes the active link.

References cited chronologically should follow the examples given below:

- [1] Lowe DF, Oubre CL, Ward CH. Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation. A Technology Practices Manual. Boca Raton: Lewis Publishers; 1999.
- [2] Fasino CR, Carino M, Bombelli F. Oxidant profile of soy standardized extract. In: Rubin R, Stryger CS, editors. Joint Meeting 2001 - Book Abstracts '2001 Year of Natural Products Research'. New York: Harper and Row; 2001.
- [3] Wosiński S. Effect of composition and processing conditions of ceramic and polymer composites on the electric field shielding ability [PhD Thesis]. Poznań: Poznan University of Technology; 2010.
- [4] Trapido M, Kulik N, Veressinina Y, Munter R. Water Sci Technol. 2009;60:1795-1801. DOI: 10.2166/wst.2009.585.
- [5] Cañizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo MA, Sáez C. Chemosphere. 2007;67:832-838. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.064.
- [6] Hakala M, Nygård K, Manninen S, Huitari S, Buslaps T, Nilsson A, et al. J Chem Phys. 2006;125:084504-1-7. DOI: 10.1063/1.2273627.
- [7] Simeonov D, Spasov L, Simeonova P. Statistical calibration of model solution of analytes. Ecol Chem Eng S. Forthcoming 2012.

Please remember that every sign in the references counts.

All publications cited in the text should be presented in a list of References.

Journal titles should follow the Chem. Abstr. Service recommended abbreviations.

Receipt of a paper submitted for publication will be acknowledged by email. If no acknowledgement has been received, please check it with the Editorial Office by email, fax, letter or phone.

In the case of any query please feel free to contact with the Editorial Office.

ZALECENIA DOTYCZĄCE PRZYGOTOWANIA MANUSKRYPTÓW

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

Profesor Maria Waclawek
Redakcja
Proceedings of ECOpole
Uniwersytet Opolski
ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole
tel. 77 401 60 42, fax 77 401 60 51
email: maria.waclawek@o2.pl

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

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

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

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

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

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

Literaturę prosimy zamieszczać wg poniższych przykładów:

- [1] Lowe DF, Oubre CL, Ward CH. Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation. A Technology Practices Manual. Boca Raton: Lewis Publishers; 1999.
- [2] Fasino CR, Carino M, Bombelli F. Oxidant profile of soy standardized extract. In: Rubin R, Stryger CS, editors. Joint Meeting 2001 - Book Abstracts '2001 Year of Natural Products Research'. New York: Harper and Row; 2001.
- [3] Wosiński S. Effect of composition and processing conditions of ceramic and polymer composites on the electric field shielding ability [PhD Thesis]. Poznań: Poznan University of Technology; 2010.
- [4] Trapido M, Kulik N, Veressinina Y, Munter R. Water Sci Technol. 2009;60:1795-1801. DOI: 10.2166/wst.2009.585.

- [5] Cañizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo MA, Sáez C. *Chemosphere*. 2007;67:832-838. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.064.
- [6] Hakala M, Nygård K, Manninen S, Huitari S, Buslaps T, Nilsson A, et al. *J Chem Phys*. 2006;125:084504-1-7. DOI: 10.1063/1.2273627.
- [7] Simeonov D, Spasov L, Simeonova P. Statistical calibration of model solution of analytes. *Ecol Chem Eng S*. Forthcoming 2012.

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

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