

Artykuły

Papers

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

WPLYW WŁAŚCIWOŚCI INOKULUM NA OCENĘ PODATNOŚCI LEKÓW PRZECIWBAKTERYJNYCH NA BIODEGRADACJĘ

EFFECT OF INOCULUM PROPERTIES ON THE ASSESSMENT OF ANTIMICROBIAL DRUGS SUSCEPTIBILITY TO BIODEGRADATION

Abstrakt: Celem pracy było określenie, jaki wpływ na wynik testu biodegradowalności czterech wybranych sulfonamidów (wykonanego zgodnie z normą ISO 9887:1992(E)) mają termin i miejsce pobrania inokulum. Dodatkowo porównano wyniki uzyskane zgodnie z ww. normą z rezultatami otrzymanymi podczas rozkładu tych sulfonamidów w warunkach aerobowych w rzeczywistych próbkach środowiskowych (tożsamych z próbkami służącymi do przygotowania inokulum). Próbki środowiskowe pobierano z nurtu Brynicy oraz Czarnej Przemysy co miesiąc, rozpoczynając od 29.02.2012 roku. W pobranych próbkach oznaczano ChZT, Abs_{254nm}, pH, mętność oraz przewodnictwo. Próbki w dniu pobrania aplikowano wybranymi sulfonamidami lub przygotowywano z nich inokulum. Czas trwania testu wynosił każdorazowo 28 dni. Stwierdzono, że istnieje dodatnia korelacja pomiędzy szybkością biodegradacji sulfonamidów a średnią temperaturą miesiąca poprzedzającego pobór próbki. Istotny wpływ na biodegradację sulfonamidów ma również ich rodzaj oraz incydentalne zanieczyszczenie środowiska, z którego pobierano próbki. Wyniki uzyskane w znormalizowanym teście biodegradowalności w niektórych przypadkach znacznie różniły się od otrzymanych w rzeczywistych próbkach środowiskowych.

Słowa kluczowe: biodegradacja, biodegradowalność, sulfonamidy, inokulum

Wstęp

We współczesnej medycynie sulfonamidy o właściwościach bakteriostatycznych tracą na znaczeniu, jednak w weterynarii nadal należą do najczęściej stosowanych leków przeciwbakteryjnych. Zgodnie z danymi zawartymi w raporcie DANMAP [1], w procesie hodowlanym prowadzącym do wyprodukowania 1 kg mięsa zużywa się od 0,0033 (brojlery) do 58,5 mg (ryby hodowlane) sulfonamidów. W konsekwencji, stężenie tych leków w oborniku zwierząt gospodarskich może wynieść nawet 400 mg/kg [1, 2], a wg Turkdogan i Yetilmezsoy [3] aż 80% trafia do środowiska.

Ryzyko związane z obecnością sulfonamidów w biosferze polega głównie na tym, że dzięki swojej wysokiej aktywności mikrobiologicznej sprzyjają generowaniu lekooporności u drobnoustrojów [2]. Ten negatywny efekt zależy m.in. od szybkości rozkładu sulfonamidów [4]. W środowisku mogą one ulegać rozkładowi w następstwie niektórych naturalnych procesów fizykochemicznych [5], jednak większe znaczenie ma ich potencjalna biodegradacja [2]. Różnice występujące w budowie poszczególnych sulfonamidów implikują zróżnicowanie ich właściwości fizykochemicznych oraz różną odporność na procesy biologicznego rozkładu. Z kolei, wielkości te mają istotne znaczenie z punktu widzenia oddziaływania sulfonamidów na środowisko.

Opublikowane informacje dotyczące szybkości biologicznego rozkładu sulfonamidów w sposób istotny różnią się między sobą. Według Klimiuk i Łebkowskiej [6], różnice te

¹ Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Jagiellońska 4, Sosnowiec, tel. 32 364 15 62, email: bw-xxl@wp.pl

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

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

mogą być spowodowane różnymi procedurami stosowanymi w badaniach. Jednak równie duże różnice pojawiają się w wynikach uzyskiwanych dla tej samej substancji pomimo stosowania standaryzowanej procedury. Według autorów raportu Posejdon [7], wyznaczając stałą szybkości biodegradacji sulfametoksazolu (SMX) przy zastosowaniu identycznych procedur, lecz w różnych laboratoriach, uzyskano wartości wynoszące od 0,1 do 10 dm³/g osadu czynnego · dzień.

Równie istotne różnice istnieją w ocenie efektywności biodegradacji sulfonamidów w wodach powierzchniowych. Lai i Hou [8] określili czas półtrwania sulfonamidów w wodzie pobranej ze stawu na 1,7-47,6 dni. Z kolei Al-Ahmad i in. [2] również w wodzie ze stawu nie zaobserwowali degradacji SMX w ciągu 40 dni [9]. Także ocena efektywności rozkładu sulfonamidów w biologicznych oczyszczalniach ścieków daje rozbieżne wyniki.

Celem naszej pracy było:

- określenie, jaki wpływ na wynik testu biodegradowalności czterech wybranych sulfonamidów, wykonanego zgodnie z normą ISO 9887:1992(E), ma termin i miejsce pobrania inokulum,
- porównanie wyników uzyskanych zgodnie z ww. normą z rezultatami otrzymanymi podczas rozkładu tych sulfonamidów w warunkach aerobowych w rzeczywistych próbkach środowiskowych (tożsamy z próbkami służącymi do przygotowania inokulum).

Materiały i metody

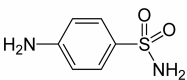
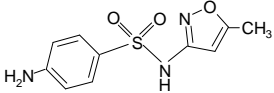
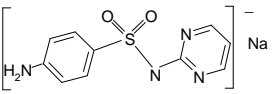
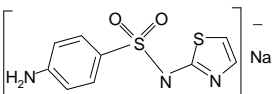
Wybrane do badań sulfonamidy zostały scharakteryzowane w tabeli 1.

Tabela 1

Charakterystyka badanych sulfonamidów

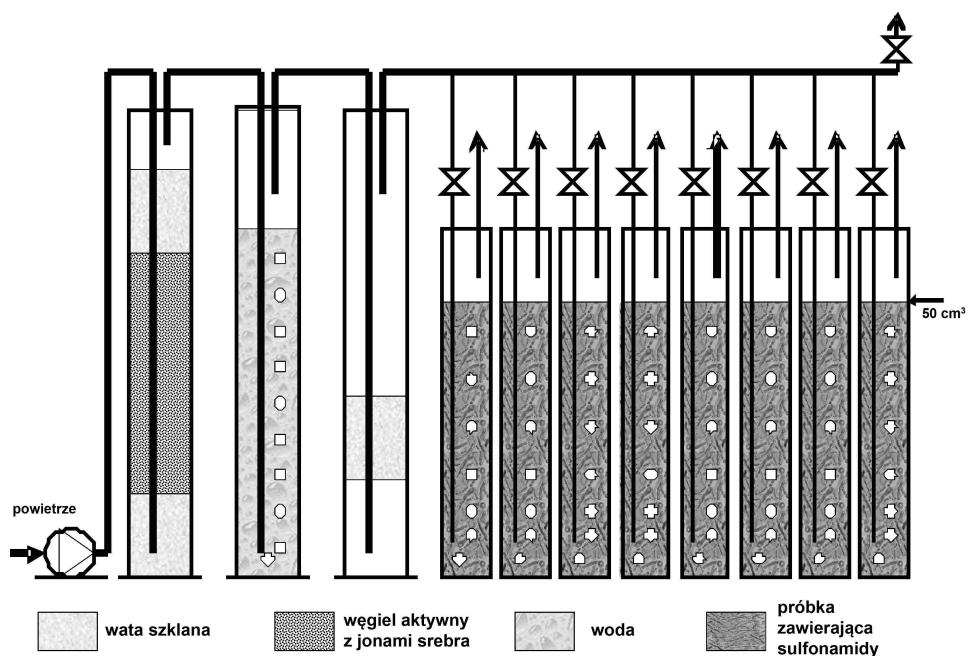
Table 1

Characteristics of the investigated sulfonamides

Sulfonamid	Symbol	Struktura chemiczna	Numer CAS	Producent	Czystość	Stężenie wyjściowe w próbkach [mg/dm ³]
Sulfanilamid	SNA		63-74-1	POCH	cz.	10
Sulfametoksazol	SMX		723-46-6	Sigma	99%	10
Sulfadiazyna (sól sodowa)	SDZ		68-35-9	Sigma	99%	10
Sulfatiazol (sól sodowa)	STZ		72-14-0	Sigma	99%	10

Próbki środowiskowe pobierano z nurtu dwóch rzek, mianowicie Czarnej Przemszy i Brynicy. Według kryteriów Ramowej Dyrektywy Wodnej są to wody V klasy jakości ze względu na takie parametry, jak: zawiesina, tlen rozpuszczony, BZT₅, ChZT, OWO, amoniak Kjeldahla, azot ogólny, fosforany, fosfor ogólny, przewodność elektrolityczna, substancje rozpuszczone, siarczany, chlorki, wapń, sorbowatość fitoplanktonu, liczba bakterii grupy coli typu kałowego, liczba bakterii grupy coli [10]. Terminy poboru próbek, lokalizację punktu poboru oraz podstawowe właściwości pobranej wody zebrano w tabeli 2.

Niezwłocznie po pobraniu do badanych próbek dodawano 1 cm³ roztworu zawierającego stężoną mieszaninę badanych sulfonamidów (tab. 1). Równolegle próbki wykorzystano do szczepienia ścieków syntetycznych (SW) przygotowanych zgodnie z normą ISO 9887:1992(E) i aplikowanych identyczną dawką sulfonamidów. Po intensywnym mieszaniu próbki umieszczano w zestawie przedstawionym na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat reaktora do badań biodegradacji

Fig. 1. Scheme of the biodegradation test reactor

Proces biodegradacji prowadzono w cyklach 28-dniowych w warunkach aerobowych, przy przepływie powietrza ~ 5 cm³/min (nasylenie tlenem wynosiło $> 90\%$), w temperaturze $21,2 \pm 1,8^\circ\text{C}$ i przy natężeniu oświetlenia < 10 W/m² ($< 1\%$ UV).

Stężenie sulfonamidów wyznaczano metodą HPLC (detektor - Waters TAD-486, λ 254 nm; pompa - Knauer 64, przepływ - 1,0 cm³/min; kolumna - Supelcosil LC-18, 250x4,6 mm, ziarno 5 μm ; faza ruchoma - bufor zawierający 20 mmol/dm³ K₂HPO₄

o pH = 8,2; acetonitryl - 95:5). Ewentualną sorpcję sulfonamidów na składnikach próbek pominięto (na podstawie analizy literatury uznano za nieznaczącą [12]).

Tabela 2

Charakterystyka próbek wody

Table 2

Characteristics of water samples

Data poboru próbki	Symbol w tekście	pH	ChZT _{Cr} [mg O ₂ /dm ³]	χ [mS/cm]	Abs _{254nm}	Mętność [FTU]	Średnia temp. ¹ [°C]
Rzeka Czarna Przemsza 50°15'32.724"N, 19°8'14.892"E							
29.02.2012	CP-1	7,20	15	0,860	0,221	17,8	-6,0
28.03.2012	CP-2	6,95	>1500	0,964	>2,5	>1400	5,2
8.05.2012	CP-3	7,25	17	0,740	0,222	25,5	10
6.06.2012	CP-4	7,90	19	0,713	0,166	12,5	15,6
3.07.2012	CP-5	7,76	18	0,697	0,130	6,7	17,8
31.07.2012	CP-6	7,55	20	0,757	0,168	14,3	20,1
28.08.2012	CP-7	7,52	18	0,735	0,136	8,2	19,6
Rzeka Czarna Przemsza 50°16'14.808"N, 19°8'21.731"E							
28.03.2012 ²	CP ² -2	7,45	120	0,822	0,249	23,3	5,2
Rzeka Brynica 50°15'33.083"N, 19°8'12.299"E							
29.02.2012	B-1	6,40	52	1,936	0,265	36,2	-6,0
28.03.2012	B-2	7,45	27	1,820	0,250	34,2	5,2
8.05.2012	B-3	7,65	28	2,94	0,253	28,8	10
6.06.2012	B-4	7,70	51	3,16	0,343	67,0	15,6
3.07.2012	B-5	7,67	23	3,37	0,179	18,4	17,8
31.07.2012	B-6	7,67	21	3,43	0,185	16,0	20,1
28.08.2012	B-7	6,60	24	2,84	0,171	11,3	19,6

¹ Średnia temperatura miesiąca poprzedzającego pobór próbki [11]

² Próbkę pobrano powtórnie w nowej lokalizacji ze względu na silne zanieczyszczenie rzeki poniżej oczyszczalni ścieków Sosnowiec-Radocha

Średnią szybkość połowicznego rozkładu sulfonamidów ($r_{0,5}$) obliczano ze wzoru:

$$r_{0,5} = \frac{C_0}{2T_{0,5}}$$

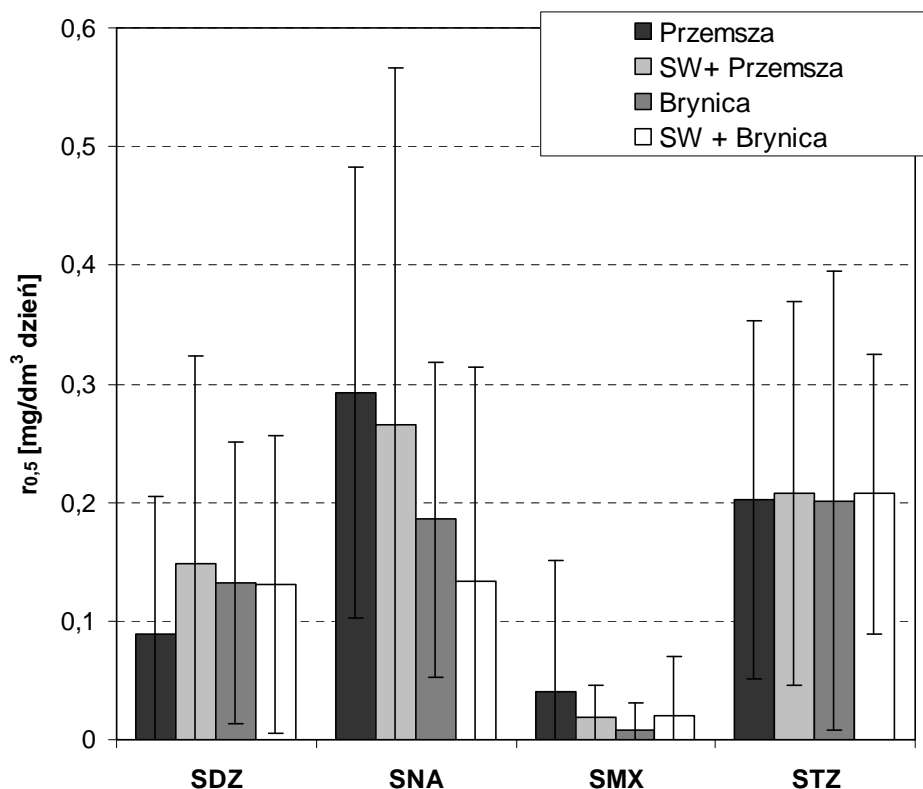
gdzie: C_0 - stężenie początkowe sulfonamidu [mg/dm³], $T_{0,5}$ - czas jego połowicznego rozkładu [dni]. Wartości $T_{0,5}$ wyznaczano dwoma metodami:

- dla $T_{0,5} < 28$ dni graficznie z przebiegu funkcji $C/C_0 = f(t)$,
- dla $T_{0,5} > 28$ dni obliczano na podstawie stałej szybkości reakcji I rzędu z uwzględnieniem czasu adaptacji próbek.

Jeżeli ubytek sulfonamidu po 28 dniach był < 5%, uznawano, że biodegradacja praktycznie nie zachodzi, a wartość $r_{0,5} = 0$.

Omówienie wyników

W większości badanych próbek w ciągu 28 dni obserwowano obniżenie stężenia sulfonamidów. Wyznaczone na podstawie wszystkich wyników średnie wartości $r_{0,5}$ (w zależności od pochodzenia próbki i stosowanej procedury badawczej) zamieszczono na rysunku 2.

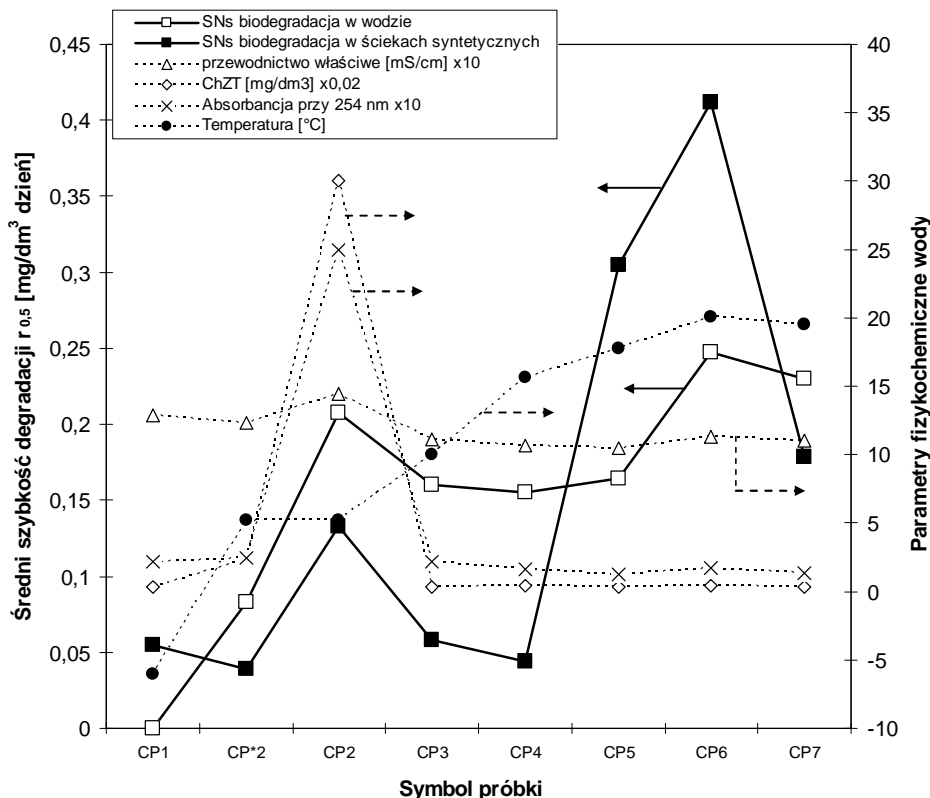


Rys. 2. Wpływ matrycy i stosowanej procedury na szybkość biodegradacji sulfonamidów
 Fig. 2. Effect of the matrix and the used procedure on the biodegradation rate of sulfonamides

Stwierdzono, że w zastosowanych warunkach SMX praktycznie nie ulegał biodegradacji. Oszacowano, że czas jego połowicznego zaniku wynosi > 120 dni. W rzeczywistości jednak na 15 badanych próbek po 28 dniach inkubacji obserwowano obniżenie stężenia SMX o > 5% jedynie w 2 przypadkach w wodzie z rzeki i w 4 przypadkach w SW.

Pozostałe badane sulfonamidy ulegały rozkładowi znacznie szybciej. Najniższą średnią wartość $T_{0,5} \cong 16$ dni wyznaczono dla SNA w wodzie z Czarnej Przemyszy. Z wyjątkiem SNA, niezależnie od rodzaju matrycy i stosowanej procedury, uzyskano zbliżone wartości średnie, aczkolwiek obarczone wysokim odchyleniem standardowym.

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono rozkład wartości $r_{0,5}$ - obliczonych jako średnia arytmetyczna dla wszystkich sulfonamidów w poszczególnych badanych próbkach - oraz podstawowe parametry fizykochemiczne wody i średnią miesięczną temperaturę powietrza.

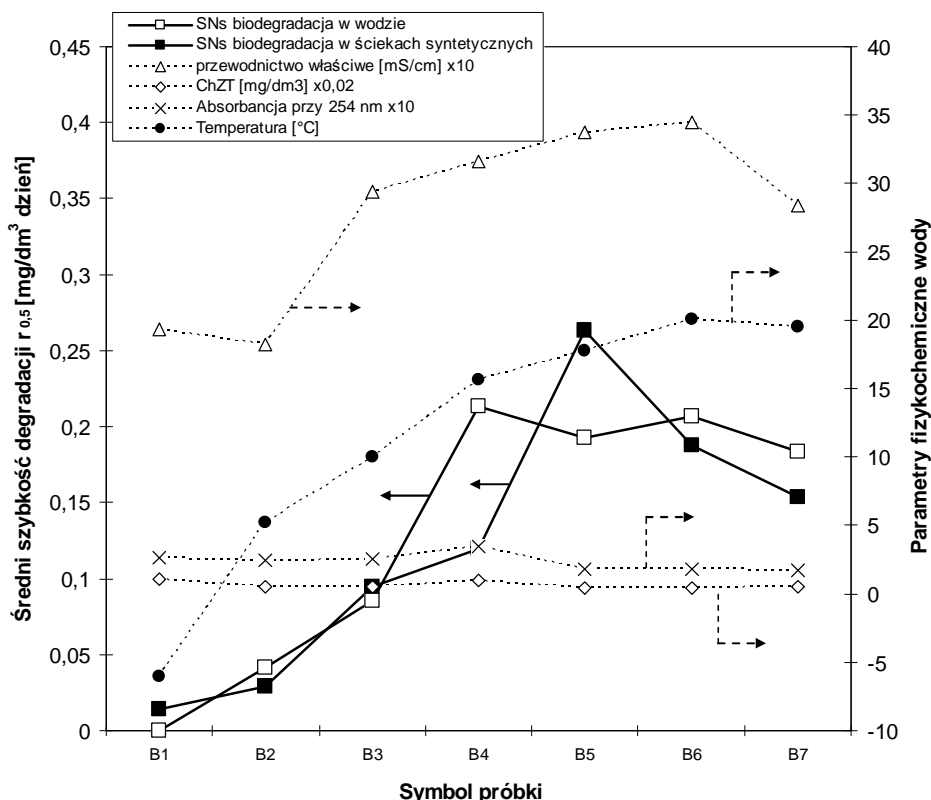


Rys. 3. Średnia szybkość biodegradacji sulfonamidów w badanych próbkach z Czarnej Przemszy i ich właściwości fizykochemiczne

Fig. 3. The average rate of sulfonamides biodegradation in the investigated samples from Czarna Przemsza river and physicochemical properties of samples

Zgodnie z oczekiwaniami stwierdzono, że w próbkach pobieranych od czerwca do sierpnia biodegradacja sulfonamidów zachodziła ze znacznie wyższą szybkością niż w miesiącach zimowych. Istnieje dodatnia korelacja pomiędzy szybkością biodegradacji sulfonamidów a średnią temperaturą miesiąca poprzedzającego pobór próbki. Również incydentalne zanieczyszczenie Czarnej Przemszy (prawdopodobnie osadem czynnym; ChZT wody > 1500 mg O₂/dm³) wpłynęło na intensyfikację procesu biodegradacji. W obu przypadkach przyczyną tego zjawiska jest zwiększona ilość i różnorodność mikroorganizmów w badanych próbkach. Jednak duże różnice uzyskanych wyników dla różnych próbek wskazują, że szacowanie ryzyka środowiskowego na podstawie wyrwykowych badań biodegradowalności może prowadzić do błędnych wniosków. Na przykład analiza środowiskowego oddziaływania sulfonamidów w okresie zimowym nie będzie prawidłowa, jeżeli przeprowadzimy ją na podstawie wyników uzyskanych w okresie letnim. Co prawda zimą przy niskich temperaturach mała aktywność mikroorganizmów sugeruje, że w kontakcie z sulfonamidami ryzyko generowania

lekooporności w tym okresie będzie mniejsze. Jednak z drugiej strony, uwzględniając wysoką ruchliwość tych leków w środowisku, po ich lokalnym wprowadzeniu do biosfery (np. w ściekach z przemysłowej fermy) obszar i czas ich oddziaływania zimą ulegną znacznemu powiększeniu.



Rys. 4. Średnia szybkość biodegradacji sulfonamidów w badanych próbkach z Brynicy i właściwości fizykochemiczne próbek

Fig. 4. The average rate of sulfonamides biodegradation in the investigated samples from Brynica river and physicochemical properties of samples

Wnioski

Istnieje dodatnia korelacja pomiędzy szybkością biodegradacji sulfonamidów a średnią temperaturą miesiąca poprzedzającego pobór próbki. Istotny wpływ na biodegradację sulfonamidów ma również ich rodzaj oraz incydentalne zanieczyszczenie środowiska. Duże różnice szybkości biodegradacji sulfonamidów w różnych próbkach sugerują, że na podstawie wyrzykowych badań biodegradowalności nie można dokonać prawidłowej oceny ryzyka środowiskowego.

Literatura

- [1] DANMAP 2011 - Use of antimicrobial agents and occurrence of antimicrobial resistance in bacteria from food animals, food and humans in Denmark. <http://www.danmap.org/Downloads/~media/Projekt%20sites/Danmap/DANMAP%20reports/Danmap>.
- [2] Baran W, Adamek E, Ziemiańska J, Sobczak A. *J Hazard Mater.* 2011;196:1-15. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.08.082.
- [3] Turkdogan FI, Yetilmezsoy K. *J Hazard Mater.* 2009;166:297-308. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.11.012.
- [4] Koschorreck J, Koch C, Ronnefahrt I. *Toxicol Lett.* 2002;131:117-124. DOI: 10.1016/S0378-4274(02)00047-4.
- [5] Andreozzi R, Raffaele M, Nicklas P. *Chemosphere.* 2003;50:1319-1330. DOI: 10.1016/S0045-6535(02)00769-5.
- [6] Klimiuk E, Łebkowska M. *Biotechnologia w ochronie środowiska.* Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2004.
- [7] POSEIDON, Assessment of technologies for the removal of pharmaceuticals and personal careproducts in sawage and drinking water facilities to improve the indirect portable water reuse: detailed report, 2005. <http://poseidon.bafg.de/servlet/is/2888/>.
- [8] Lai H-T, Hou J-H. *Aquaculture.* 2008;283:50-55. DOI: 10.1016/j.aquaculture.2008.07.001.
- [9] Al-Ahmad A, Daschner FD, Kümmerer K. *Arch Environ Contam Toxicol.* 1999;37:158-163. DOI: 10.1007/s002449900501.
- [10] <http://www.katowice.pios.gov.pl/index.php?tekst=monitoring/informacje/i>.
- [11] <http://www.andretti.pl/wxtempdetail.php>.
- [12] Yang S-F, Lin C-F, Lin AY-C, Hong P-KA. *Water Res.* 2011;45:3389-3397. DOI: 10.1016/j.watres.2011.03.052.

EFFECT OF INOCULUM PROPERTIES ON THE ASSESSMENT OF ANTIMICROBIAL DRUGS SUSCEPTIBILITY TO BIODEGRADATION

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

² Institute of Occupational Medicine and Environmental Health, Sosnowiec

Abstract: The aim of this study was to determine the effect of date (meteorological conditions) and sampling of inoculum on biodegradability of the selected sulfonamides (test was made according to the ISO 9887:1992 (E) procedure) and to compare the results obtained according to the abovementioned procedure with the results of sulfonamides decomposition under aerobic conditions in the real environmental samples (consistent with the samples used to prepare the inoculum). Environmental samples (as well the inoculum) were obtained from the mainstream of Brynica and Czarna Przemsza rivers from 29/02/2012 once a month. In these samples COD, Abs_{254nm}, pH, turbidity and conductivity were measured in the sampling day. The duration of the tests was 28 days. It was found a positive correlation between the biodegradation rate of sulfonamides and the average temperature for the month preceding sampling. In addition, a type of sulfonamides used and an incidental pollution of the environment, from which samples were taken, had a significant effect on the biodegradation. However, in some cases the results obtained in the biodegradability test differed significantly from those obtained in the real environmental samples.

Keywords: biodegradation, biodegradability, sulfonamides, inoculum

Lukasz BAŃK¹, Jarosław GÓRSKI¹ i Bartosz SZELAŃG¹

KONCENTRACJA METALI CIĘŻKICH W WODZIE I OSADACH DENNYCH MAŁEGO ZBIORNIKA WODNEGO W KANIOWIE

HEAVY METAL CONCENTRATIONS IN WATER AND BOTTOM SEDIMENTS OF SMALL WATER RESERVOIR AT KANOW

Abstrakt: W artykule przedstawiono wyniki badań stężeń jonów wybranych metali ciężkich (Fe, Cr, Zn, Ni, Mn, Cu, Pb, Cd, Hg) w osadach i wodzie małego zbiornika zaporowego zlokalizowanego w miejscowości Kaniów na cieklu od Borowej Góry. Do badań pobrano osady i wodę z części górnej, środkowej i dolnej zbiornika. Próbkę pobrano dwukrotnie, po raz pierwszy w lipcu 2012 r., a następnie w marcu 2013 r. Zawartość pierwiastków śladowych w wodzie nie przekraczała: $801 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Fe), $0,064 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Cr), $13,50 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Zn), $0,106 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Ni), $285 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Mn), $2,35 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Cu), $6,98 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Pb), $3,35 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Cd). W przypadku osadów dennych maksymalne odnotowane stężenia metali ciężkich wynosiły: $872 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Fe), $15,19 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Cr), $26,26 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Zn), $16,26 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Ni), $750 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Mn), $3,58 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Cu), $82,56 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Pb), $0,73 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Cd), $0,0031 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Hg). Podjęto również próbę określenia matematycznej zależności między zawartością części organicznych w osadach dennych zbiornika a metalami ciężkimi oraz określono możliwość rolniczego wykorzystania osadów po ich wydobyciu z dna zbiornika.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, osady denne, zbiornik wodny

Miejscami, w których obserwuje się intensywne odkładanie zawieszonych transportowanych przez ciek, są zbiorniki wodne. Akumulowane w obrębie czas zbiorników osady przyczyniają się do zmniejszenia ich pojemności, a w konsekwencji ograniczenia funkcji pełnionych przez te obiekty. Szczególnie intensywnemu zamulaniu podlegają małe zbiorniki wodne [1, 2], które po kilku, kilkudziesięciu latach eksploatacji muszą być poddane zabiegom bagrowania. Po każdym odmulaniu osady denne muszą być właściwie zagospodarowane, zależnie od ich właściwości fizykochemicznych [3].

Skład chemiczny osadów jest pochodną wielu czynników zarówno naturalnych, jak i antropogennych. Zależy on przede wszystkim od budowy geologicznej zlewni, jej zagospodarowania, użytkowania oraz warunków klimatyczno-hydrologicznych - decydujących o przebiegu i natężeniu procesów erozyjnych w zlewni oraz migracji i akumulacji zawieszin, jak również pierwiastków śladowych [4-7]. W zlewniach nieuprzemysłowionych źródłem metali ciężkich mogą być płytko zalegające złoża mineralne, natomiast na obszarach poddanych silnej antropopresji - działalność przemysłowa i rolnicza człowieka [8-10]. Istotnym źródłem metali ciężkich mogą być niekontrolowane zrzuty ścieków gospodarczo-bytowych oraz opadowych bezpośrednio do rzek i zbiorników wodnych. Z badań przeprowadzonych przez Bąka i in. [11] oraz Górską i Sikorskiego [12] wynika, że ścieki opadowe, pochodzące z terenów miejskich, są silnie zanieczyszczone związkami ołowiu, cynku, niklu, chromu, kadmu i miedzi.

W pracy przedstawiono charakterystykę właściwości fizykochemicznych osadów dennych i wody małego zbiornika zaporowego położonego w miejscowości Kaniów.

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 342 47 35, email: l.bak@tu.kielce.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

Określona zawartość metali ciężkich została porównana z wartościami progowymi dopuszczalnych stężeń podanych w rozporządzeniu ministra ochrony środowiska oraz klasyfikacji LAWA.

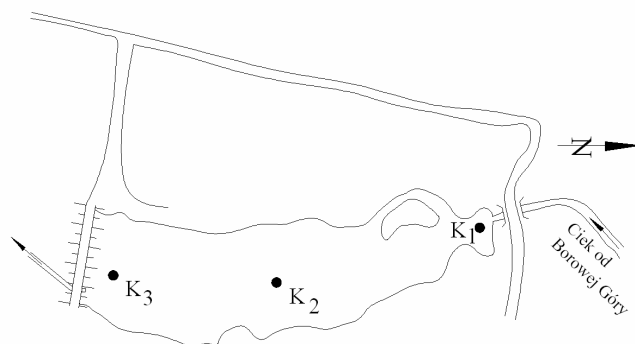
Materiał i metody

Opis obiektu

Zbiornik Kaniów został oddany do eksploatacji w latach osiemdziesiątych ubiegłego stulecia. Powstał on przez przegrodzenie cieków od Borowej Góry w km 0+920 zaporą ziemną o długości 80 m. Jest to zbiornik dolinowy, przepływowy pełniący funkcję rekreacyjną. Przy normalnym poziomie piętrzenia pojemność zbiornika wynosi 40,0 tys. m³, a powierzchni lustra wody jest równa 2,0 ha. Średnia głębokość zbiornika wynosi około 1,8 m. W strukturze użytkowania zlewni, której powierzchnia jest równa 7,37 km², przeważają lasy (ponad 80% jej powierzchni) w postaci zwartych kompleksów świerkowo-jodłowych, sosnowych oraz lasów grabowo-świerkowych. Pozostałą część stanowią łąki (8,1%), pola orne (10,9%) i tereny zabudowane (0,7%). Na użytkach rolnych dominującą uprawą są zboża, natomiast rośliny okopowe (głównie ziemniaki) mają mniejszy udział. W zlewni zbiornika przeważają gleby słabe należące do V i VI klasy bonitacyjnej. W latach 2001-2002 zbiornik Kaniów poddano modernizacji. Prace budowlane polegały na podwyższeniu i wzmocnieniu konstrukcji zapory czołowej zbiornika oraz jego odmuleniu.

Metodyka badań

Próbki osadów dennych ze zbiornika Kaniów pobrano dwukrotnie, po raz pierwszy w lipcu 2012 r., po raz drugi w marcu 2013 r. Pobrano je z łodzi do przezroczystych cylindrów o średnicy wewnętrznej 57 mm i długości 1200 mm, przy użyciu pobieraka typu „Becker”. Wyposażony jest on w głowicę tnącą, pozwalającą na zamknięcie cylindra od dołu, co umożliwia pobranie osadów w stanie nienaruszonym. Próbki wody do analizy pobierano z użyciem batymetru z połowy głębokości w miejscu jej pobrania. Miejsca pobrania próbek osadów dennych i wody przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Zarys zbiornika Kaniów wraz z lokalizacją miejsc pobrania wody i osadów dennych

Fig. 1. Contour of Kaniów reservoir with water and bottom sediments sampling sites

Po przewiezieniu cylindrów do laboratorium namuły suszono w temperaturze 60°C, a następnie ucierano w młynku do frakcji poniżej 0,063 mm i poddawano procesowi mineralizacji całkowitej. W próbkach wody i osadów oznaczano całkowitą zawartość jonów wybranych metali ciężkich (Pb, Cr, Cd, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn). W zależności od poziomu stężeń oraz otrzymanej matrycy oznaczenia wykonano metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) z wykorzystaniem spektrometru AAS - SavantAA Sigma lub spektrometru AAS - SavantAA Zeeman. Procentową zawartość części organicznych w osadach określono poprzez wyżarzanie próbki.

Ocenę jakości osadów dennych zbiornika Kaniów przeprowadzono poprzez porównanie zawartości metali ciężkich zakumulowanych w osadach z wartościami podanymi w obowiązującym rozporządzeniu ministra środowiska z dnia 9 września 2002 r. [13].

Do oceny stopnia zanieczyszczeń komponentów środowiska wodnego wykorzystano również stosowaną w Niemczech klasyfikację LAWA [14]. W klasyfikacji tej, w zależności od stopnia zanieczyszczeń osadów dennych metalami ciężkimi, wydzielono siedem klas czystości. Dopuszczalne zawartości metali ciężkich dla poszczególnych klas podano w tabeli 1.

Dopuszczalne zawartości metali ciężkich w osadach według klasyfikacji LAWA

Tabela 1

Permissible concentration of heavy metals in bottom sediments acc. to LAWA classification

Table 1

Metal	Klasa czystości							Klasyfikacja osadów
	I	I-II	II*	II-III	III	III-IV	IV	
Cynk	≤ 100	≤ 200	≤ 400	≤ 800	≤ 1600	≤ 3200	> 3200	I - niezanieczyszczone
Ołów	≤ 25	≤ 50	≤ 100	≤ 200	≤ 400	≤ 800	> 800	I-II - niezanieczyszczone /umiarkowanie zanieczyszczone
Miedź	≤ 20	≤ 40	≤ 80	≤ 160	≤ 320	≤ 640	> 640	II - umiarkowanie zaniecz.
Nikiel	≤ 30	≤ 60	≤ 120	≤ 240	≤ 480	≤ 960	> 960	II-III - umiarkowanie zaniecz. /mocno zanieczyszczone
Chrom	≤ 80	≤ 160	≤ 320	≤ 640	≤ 1280	≤ 2560	> 2560	III - mocno zanieczyszczone
Kadm	≤ 0,3	≤ 0,6	≤ 1,2	≤ 2,4	≤ 4,8	≤ 9,6	> 9,6	III-IV - mocno/bardzo mocno zanieczyszczone
								IV - bardzo mocno zaniecz.

* zalecana wartość dopuszczalna

Wyniki i dyskusja

Analiza zawartości metali ciężkich w osadach wykazała, że największą zmienność wyników we wszystkich analizowanych próbkach odnotowano dla niklu i ołowiu (tab. 2). Zawartość tych metali w osadach nie przekraczała 16,26 mg Ni · kg⁻¹ oraz 82,56 mg Pb · kg⁻¹, przy czym najwyższe wartości w obu przypadkach zaobserwowano na stanowisku K₂, a najniższe na stanowisku K₁ dla niklu oraz K₃ dla ołowiu. Również szeroką zmienność wyników obserwowano w przypadku chromu, cynku, miedzi i kadmu. Największą zawartość chromu obserwowano na stanowisku K₂, a najmniejszą w próbkach pobranych z górnej części akwenu (stanowisko K₁).

Zawartość cynku w próbkach nie przekraczała 26,26 mg Zn · kg⁻¹. Maksymalna zawartość związków tego pierwiastka występowała na stanowisku K₃ w 2013 r. Zawartość

miedzi w analizowanych próbkach nie przekraczała $3,56 \text{ mg Cu} \cdot \text{kg}^{-1}$, a kadmu $0,79 \text{ mg Cd} \cdot \text{kg}^{-1}$, przy czym w przypadku kadmu największą jego zawartość w 2012 r., stwierdzono na stanowisku K_1 , a rok później K_3 . Największe stężenie żelaza występowało w osadach dennych pobranych ze środkowej części zbiornika ($866 \text{ mg Fe} \cdot \text{kg}^{-1}$ - 2012 r., $881 \text{ mg Fe} \cdot \text{kg}^{-1}$ - 2013 r.), a najmniejsze w próbkach z dolnej części zbiornika ($762 \text{ mg Fe} \cdot \text{kg}^{-1}$ - 2012 r., $734 \text{ mg Fe} \cdot \text{kg}^{-1}$ - 2013 r.). Podobną sytuację odnotowano w przypadku związków manganu. Zawartość rtęci wahała się w przedziale $0,002\text{-}0,003 \text{ mg Hg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Tabela 2
Zawartość jonów metali ciężkich w osadach dennych zbiornika Kaniów

Tabela 2

Heavy metal ion content in bottom sediments in Kaniow reservoir

Table 2

Stanowisko	Fe	Cr	Zn	Ni	Mn	Cu	Pb	Cd	Hg	Zawartość substancji organicznych [%]
	[$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]									
03.2012 r.										
K_1	828	8,45	22,00	6,94	701	3,56	51,25	0,73	0,003	1,79
K_2	866	15,19	18,43	14,98	750	2,25	82,56	0,55	0,003	0,39
K_3	762	10,23	24,54	9,03	690	3,30	35,86	0,62	0,002	0,35
03.2013 r.										
K_1	852	8,98	20,47	7,36	717	2,98	53,15	0,79	0,003	2,00
K_2	881	14,62	17,50	16,26	758	2,19	77,36	0,58	0,003	0,28
K_3	734	11,16	26,26	9,85	673	3,54	39,16	0,69	0,002	0,45

W przypadku próbek wody (tab. 3) nie zaobserwowano tak dużej zmienności zawartości poszczególnych związków metali ciężkich jak w osadach. Największą zmiennością charakteryzowały się jony chromu i ołowiu. Maksymalne stężenia tych metali występowały w próbkach wody pobranych z miejsc oznaczonych symbolem K_1 dla chromu ($0,06 \mu\text{g Cr} \cdot \text{dm}^{-3}$ - 2012 i 2013 r.) i K_3 dla ołowiu ($6,98 \mu\text{g Pb} \cdot \text{dm}^{-3}$ - 2013 r.). Podobnym zakresem zmienności wartości charakteryzowały się jony żelaza, cynku, manganu i kadmu. Najwyższe wartości dla związków żelaza i cynku odnotowano na stanowisku K_1 , zarówno w 2012, jak i w 2013 roku. Z kolei maksymalne stężenia manganu i kadmu zaobserwowano w próbkach zlokalizowanych w przyzaporowej części akwenu, a najniższe w próbkach wody pobranych tuż przy wlocie do zbiornika (zarówno w 2012, jak i 2013 r.). Zawartości tych pierwiastków wahały się w zakresie $229\text{-}285 \mu\text{g Mn} \cdot \text{dm}^{-3}$ i $2,66\text{-}3,35 \mu\text{g Cd} \cdot \text{dm}^{-3}$. Stężenia niklu i miedzi charakteryzowały się najmniejszą zmiennością podczas całego cyklu pomiarowego. Ich wartości zmieniały się w zakresie $0,09\text{-}0,11 \mu\text{g Ni} \cdot \text{dm}^{-3}$ dla niklu i $2,11\text{-}2,35 \mu\text{g Cu} \cdot \text{dm}^{-3}$ dla miedzi. We wszystkich analizowanych próbkach zawartość rtęci była poniżej progu wykrywalności. Odczyn wody pobranej do badań oscylował w granicach odczynu obojętnego, a stężenie zawiesin nie przekraczało $19,78 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (tab. 3).

W tabeli 4 pokazano klasyfikację zawartości metali ciężkich w osadach dennych zbiornika Kaniów. Uwzględniając klasyfikację LAWA, można stwierdzić, że w żadnej próbce nie został przekroczony dopuszczalny stopień zanieczyszczenia osadów dennych. W przypadku chromu, cynku, niklu i miedzi nie zostały przekroczone wartości progowe dla I klasy czystości osadów. Jedynie w przypadku ołowiu (stanowiska K_1 i K_2) oraz kadmu

(stanowiska K₁ i K₃) osady denne zbiornika zaklasyfikowano jako umiarkowanie zanieczyszczone.

Zawartość jonów metali ciężkich w wodzie Tabela 3

Heavy metal ion content in water

Table 3

Stanowisko	Fe	Cr	Zn	Ni	Mn	Cu	Pb	Cd	Hg	pH	Zawiesina
	[μg · dm ⁻³]										[mg · dm ⁻³]
03.2012 r.											
K ₁	801	0,06	13,51	0,10	229	2,11	5,21	2,66	nd	7,40	17,68
K ₂	649	0,06	12,21	0,10	229	2,11	6,11	3,06	nd	7,20	12,54
K ₃	702	0,05	12,21	0,09	244	2,35	6,52	3,35	nd	7,25	15,25
03.2013 r.											
K ₁	743	0,06	13,26	0,10	264	2,25	4,37	2,66	nd	7,35	18,11
K ₂	693	0,04	12,97	0,11	273	2,15	6,23	2,97	nd	7,40	11,11
K ₃	721	0,05	12,35	0,09	285	2,32	6,98	3,25	nd	7,20	19,78

Klasyfikacja osadów dennych zbiornika Kaniów

Tabela 4

Classification of bottom sediments in the Kaniow reservoir

Table 4

Stanowisko	Cr	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd	Hg	Kryterium
K ₁	I	I	I	I	II*	II*	-	Klasyfikacja LAWA
K ₂	I	I	I	I	II*	I-II	-	
K ₃	I	I	I	I	I-II	II ⁺	-	
K ₁	A	A	A	A	B	A	A	RMŚ
K ₂	A	A	A	A	B	A	A	
K ₃	A	A	A	A	A	A	A	

Ustalone w rozporządzeniu w sprawie standardów jakości gleby [13] wartości dopuszczalne zostały przekroczone jedynie w przypadku ołowiu (stanowiska K₁ i K₂). Tym samym osady zalegające na dnie akwenu pod względem chemicznym odpowiadają gruntom zaliczanym do użytków rolnych (grupa B).

Wody zbiornika Kaniów spełniają podstawowe wymagania chemiczne (zawartość metali ciężkich), jakim powinna odpowiadać woda przeznaczona do spożycia. Podczas badań nie zaobserwowano przekroczenia najwyższych dopuszczalnych stężeń badanych metali ciężkich zawartych w rozporządzeniu [15].

Wnioski

- Osady denne zbiornika Kaniów w nieznacznym stopniu zanieczyszczone są metalami ciężkimi, przy czym widoczne jest przestrzenne zróżnicowanie ich koncentracji. Na uwagę zasługuje fakt, że najwyższe stężenia Fe, Cr, Ni, Mn i Pb zaobserwowano w próbce pobranej z środkowej części akwenu. W pozostałych próbkach ich zawartość była znacznie niższa. Obecnie nie jest możliwe jednoznaczne wskazanie przyczyn tego stanu, dlatego konieczne są dalsze badania stanu ekologicznego osadów dennych zbiornika.

- Zgodnie z klasyfikacją LAWA, zawartość jonów badanych metali ciężkich w osadach dennych zbiornika nie przekraczała wartości dopuszczalnych.
- Stężenia jonów metali ciężkich w wodach zbiornika Kaniów nie przekraczają wartości maksymalnych, którym odpowiada woda przeznaczona do spożycia, zgodnie z RMZ z dnia 27 marca 2007 r.

Podziękowania

Praca została wykonana jako część projektu badawczego nr N N305 299040 finansowanego poprzez Narodowe Centrum Nauki umowa nr 2990/B/P01/2011/40.

Literatura

- [1] Dąbkowski SL, Skibiński J, Żbikowski A. Hydrauliczne podstawy projektów wodno-melioracyjnych. Warszawa: PWRiL; 1982.
- [2] Bąk L, Dąbkowski SL. Sediment spatial distribution in the Suchedniów reservoir. *J Water Land Dev.* 2013;19:13-22.
- [3] Baran A, Jasiewicz C, Tarnawski M. Wpływ osadów dennych pobranych ze zbiornika Besko na plon i zawartość makroelementów w biomase kukurydzy. *Proc ECOpole.* 2013;7(1):193-198. DOI: 10.2429/proc.2013.7(1)025.
- [4] Barbusiński K, Nocoń W. Zawartość związków metali ciężkich w osadach dennych Kłodnicy. *Ochr Środow.* 2011;33(1):13-17.
- [5] Jancewicz A, Dmitruk U, Sośnicki Ł, Tomczuk U, Bartzak A. Wpływ zagospodarowania zlewni na jakość osadów dennych w wybranych zbiornikach zaporowych. *Ochr Środow.* 2012;34(4):29-34.
- [6] Bąk Ł, Górski J, Rabajczyk A, Szwed M. Zawartość związków metali ciężkich w osadach dennych zbiornika Suchedniów. *Proc ECOpole.* 2013;7(1):287-294. DOI: 10.2429/proc.2013.7(1)039.
- [7] Jaguś A, Rzętała MA, Rzętała M. Ocena zanieczyszczenia osadów w zbiornikach wodnych w aspekcie użytkowania gruntów. *Proc ECOpole.* 2013;7(1):349-356. DOI: 10.2429/proc.2013.7(1)047.
- [8] Tekin-Özan S. Determination of heavy metal levels in water, sediment and tissues of tench (*Tinca tinca* L., 1758) from Beşşehir Lake (Turkey). *Environ Monit Assess.* 2008;145:295-302. DOI: 10.1007/s10661-007-0038-1.
- [9] Maitera ON, Barminas JT, Magili ST. Determination of heavy metal levels in water and sediments of River Gongola in Adamawa State, Nigeria. *JETEAS.* 2011;2(5):891-896.
- [10] Katip A, Karaer F, Başkaya HS, Ileri S, Sarmaşık S. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals and trace elements in sediments of Lake Uluabat. *Environ Monit Assess.* 2012;184(9):5399-413. DOI: 10.1007/s10661-011-2348-4.
- [11] Bąk Ł, Górski J, Górski K, Szelaąg B. Zawartość zawiesin i metali ciężkich w wybranych falach ścieków deszczowych w zlewni miejskiej. *Ochr Środow.* 2012;34(2):49-52.
- [12] Górski K, Sikorski M. Występowanie metali ciężkich w ściekach deszczowych na przykładzie zlewni miejskiej w Kielcach. *Proc ECOpole.* 2013;7(1):333-342. DOI: 10.2429/proc.2013.7(1)045.
- [13] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (DzU Nr 165, poz. 1359).
- [14] Nocoń W, Barbusiński K, Nocoń K, Kernert J. Analiza zmian ładunku metali śladowych transportowanych wraz z zawiesinami wzdłuż biegu rzeki. *Ochr Środow.* 2013;35(1):33-38.
- [15] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 27 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (DzU Nr 61, poz. 417).

HEAVY METAL CONCENTRATIONS IN WATER AND BOTTOM SEDIMENTS OF SMALL WATER RESERVOIR AT KANIOW

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

Abstract: The paper presents the results of investigations on concentrations of ions of selected heavy metals (Fe, Cr, Zn, Ni, Mn, Cu, Pb, Cd, Hg) in sediments and water in a small dammed reservoir located in Kaniow (the Swietokrzyskie Province, Poland) on the stream flowing from Borowa Gora (Borowa Mount). The sediments and water were collected from the upper, middle, and lower part of the reservoir. The samples were collected twice, first in July 2012, and then in March 2013. The content of trace elements in water did not exceed: $801 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Fe), $0.064 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Cr), $13.50 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Zn), $0.106 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Ni), $285 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Mn), $2.35 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Cu), $6.98 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Pb), and $3.35 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Cd). As regards bottom sediments, the maximum recorded concentrations of heavy metals were: $872 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Fe), $15.19 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Cr), $26.26 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Zn), $16.26 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Ni), $750 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Mn), $3.58 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Cu), $82.56 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Pb), $0.73 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Cd), and $0.0031 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Hg). An attempt to determine the mathematical relationship between the content of organic matter in sediments and heavy metals was made and the possibility of agricultural utilization of sediments after removal from the bottom was determined.

Keywords: heavy metal, bottom sediment, water reservoirs

Elżbieta BEZAK-MAZUR¹ i Renata STOŃSKA¹

ANALIZA SPECJACYJNA FOSFORU W RÓŻNYCH TYPAH OSADÓW ŚCIEKOWYCH Z WYBRANYCH OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW

THE SPECIATION ANALYSIS OF PHOSPHORUS IN DIFFERENT TYPES OF WASTEWATER SEDIMENTS FROM CHOSEN WASTEWATER TREATMENT PLANTS

Abstrakt: Celem pracy było scharakteryzowanie osadów ściekowych pod względem występowania form specjacyjnych fosforu. Dzięki takiemu postępowaniu analitycznemu można oznaczyć udział form fosforu mobilnego w osadach ściekowych. W tym celu przeprowadzono analizę specjacyjną z wykorzystaniem ekstrakcji sekwencyjnej, zaproponowanej przez Goltermana. Polega ona na wykorzystaniu odczynników chelatowych (Ca-EDTA i Na-EDTA) oraz roztworów NaOH i H₂SO₄. Według Goltermana, formą specjacyjną o największej biodostępności jest fosfor zaadsorbowany na powierzchni cząstek osadów, czyli fosfor otrzymany w ekstrakcji odczynnikami Ca-EDTA i Na-EDTA. W publikacji porównano wyniki analizy specjacyjnej osadów wstępnych, czynnych i nadmiernych, pochodzących z różnych typów oczyszczalni ścieków (oczyszczalnie mechaniczno-biologiczne oraz oczyszczalnie mechaniczno-biologiczno-chemiczne). Uzyskane wyniki badań wskazują na znaczne różnice udziałami form specjacyjnych fosforu w zależności od rodzaju przebadanego osadu oraz od warunków fizyczno-chemicznych występujących w poszczególnych typach technologii oczyszczania ścieków. W osadach wstępnych dominują formy organiczne fosforu (frakcja H₂SO₄ i NaOH) nad nieorganicznymi, natomiast w osadach nadmiernych dominującą formą fosforu jest fosfor nieorganiczny (frakcja Na-EDTA i Ca-EDTA). Oznaczenie ilościowe form fosforu mobilnego ma duże znaczenie w przypadku odzyskiwania fosforu wprost z osadów ściekowych bądź zastosowania ich do celów przyrodniczych.

Słowa kluczowe: fosfor mobilny, osady ściekowe, specjacja

Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach odpadów [1] wskazuje, iż od 1 stycznia 2016 roku deponowanie osadów ściekowych na składowiskach nie będzie dozwolone, jeżeli osady te będą zawierać więcej niż 5% całkowitego węgla.

Wiąże się to głównie z metodami zagospodarowania osadów określonymi w Krajowym Programie Gospodarki Odpadami [2]. Według tego programu, osady ściekowe powinny być przede wszystkim unieszkodliwiane metodami termicznymi. Termiczne przekształcanie osadów ściekowych jest jednak bardzo kosztownym rozwiązaniem, ponieważ wiąże się z budową drogiej instalacji do suszenia i spalania osadów. Dlatego też rozwiązanie to nie jest opłacalne w przypadku osadów z małych oczyszczalni ścieków. Transport osadów z małych oczyszczalni ściekowych do spalarni oraz koszt ich spalania również staje się dość kłopotliwym i kosztownym rozwiązaniem. Dlatego też należy zwrócić uwagę na inne metody zagospodarowania osadów ściekowych, np. wykorzystanie ich na cele przyrodnicze.

Osady ściekowe, jako odpady wytwarzane podczas procesu oczyszczania ścieków, są źródłem wielu biogenów [3]. Osad ściekowy należy zatem spostrzegać jako bogaty

¹ Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 342 43 72, email: bezak-mazur@go2.pl, r.zustak@poczta.onet.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

w makroelementy surowiec wtórny do produkcji bionawozów. Ze względu na potencjalne zastosowanie osadu ściekowego na cele przyrodnicze należy zwrócić uwagę na formy występowania pierwiastków w osadach ściekowych [4]. Wiedza na temat występowania form biogenów w osadach ściekowych ważna jest dla zrozumienia biodostępności i mobilności ich w glebie [5].

Udział dostępności danego pierwiastka dla roślin można określić za pomocą analizy specjacyjnej, opierającej się na procedurach umożliwiających jakościową i ilościową identyfikację jego form w badanej próbie środowiskowej [6].

Badania przedstawione w niniejszej publikacji dotyczą kluczowego, dla każdej komórki żywej, makroelementu, jakim jest fosfor. Dlatego też w przebiegu badań wykorzystano jedną z metod badań specjacji fosforu - analizę sekwencyjną wg Goltermana. Metoda ta wyróżnia się od innych metod analizy specjacyjnej fosforu wykorzystaniem w procedurze odczynników chelatowych (Na-EDTA i Ca-EDTA), co pozwala skrócić czas analizy, jak również zapobiega zmianom pH, a tym samym zapobiega hydrolizie i rozpuszczeniu fosforanów [7]. Zaproponowane przez Goltermana zestawienie ekstrahentów (tab. 1) pozwoliło wyizolować formy nieorganiczne, biodostępne fosforu (wyodrębnione za pomocą odczynników chelatowych) oraz formy organiczne (wyodrębnione za pomocą roztworów NaOH i H₂SO₄) [8, 9].

Frakcje fosforu i ich oznaczenie wg metody Goltermana [7, 8, 10]

Tabela 1

Phosphorus fractions and their designations, according to Golterman method [7, 8, 10]

Table 1

Etap	Rodzaj ekstrahenta i warunki ekstrakcji	Frakcja
1	0,05 M Ca-EDTA, 4 h	Ca-EDTA-P Fosfor zasocjowany z tlenkami i hydroksytlenkami żelaza, glinu i manganu
2	0,1 M Na-EDTA, 18 h	Na-EDTA-P Fosfor zasocjowany z węglanami
3	0,5 M H ₂ SO ₄ , 2 h	H ₂ SO ₄ -P Fosfor występujący w rozpuszczalnych połączeniach z materią organiczną
4	2 M NaOH, 2 h	NaOH-P Fosfor pozostały, w tym związany z glinokrzemianami oraz zawarty w materii organicznej w postaci połączeń nieulegających działaniu kwasu siarkowego w etapie 3

Naszym celem jest określenie, jak zmienia się ilościowy profil form specjacyjnych fosforu (w szczególności form biodostępnych) w osadach ściekowych w ciągu technologicznym oczyszczania ścieków.

Materiał i metody badań

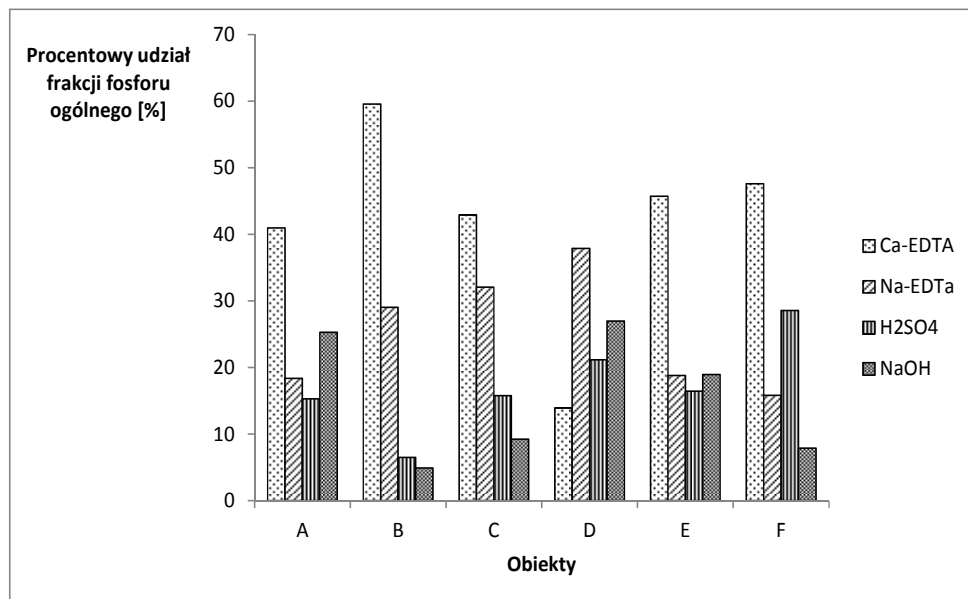
Badania przeprowadzono w 2013 roku w okresie wiosenno-letnim, pobierając próby osadów wstępnych, czynnych i nadmiernych, pochodzących z sześciu oczyszczalni ścieków:

- ❖ Oczyszczalnia *A i B* - gdzie stosuje się oczyszczanie mechaniczno-biologiczne; Biologiczne oczyszczanie oparte jest na metodzie trójfazowego osadu czynnego (z wydzielonymi strefami: beztlenową, niedotlenioną i tlenową). W oczyszczalni *A* zastosowano również osadnik wstępny.
- ❖ Oczyszczalnia *C* - gdzie stosuje się oczyszczanie mechaniczno-biologiczne. Biologiczne oczyszczanie oparte jest na metodzie niskoobciążonego osadu czynnego (z cyklicznie działającym reaktorem SBR).
- ❖ Oczyszczalnia *D* - gdzie stosuje się oczyszczanie mechaniczno-biologiczno-chemiczne. Zastosowana została technologia stanowiąca połączenie metody trójfazowego osadu czynnego i metody zawirwalnego złoża biologicznego. Proces biologicznego usuwania fosforu wspomagany jest ewentualnie procesem chemicznego strącania koagulantem PIX.
- ❖ Oczyszczalnia *E* - gdzie stosuje się oczyszczanie mechaniczno-biologiczno-chemiczne. Proces biologicznego oczyszczania ścieków stanowi metoda trójfazowego osadu czynnego, natomiast chemiczne oczyszczanie przeprowadza się za pomocą czynnika strącającego, jakim jest wapno.
- ❖ Oczyszczalnia *F* - gdzie stosuje się oczyszczanie mechaniczno-biologiczno-chemiczne. Proces biologicznego oczyszczania ścieków stanowi metoda trójfazowego osadu czynnego, wspomaganą procesem chemicznego strącania koagulantem. W oczyszczalni tej, w odróżnieniu do wyżej przedstawionych obiektów, stosuje się stabilizację beztlenową osadu, w wyniku czego powstaje ustabilizowany osad przefermentowany.

W pobranych próbach osadów ściekowych oznaczano zawartość poszczególnych frakcji fosforu, wykorzystując schemat frakcjonowania zaproponowany przez Goltermana [10, 11]. Pierwszym etapem była ekstrakcja roztworem Ca-EDTA przez okres 4 godzin. Następnie (etap 2) próbki ekstrahowano 18 godzin roztworem Na-EDTA. Kolejnym krokiem była ekstrakcja próbek w czasie 2 godzin roztworem H₂SO₄. Ostatni etap trwał także 2 godziny, a do ekstrakcji użyto roztworu NaOH. Po każdym etapie ekstrakcji próby sączono, a pozostałość po przesączeniu traktowano następnym w kolejności ekstrahentem. W uzyskanym przesączu oznaczano stężenie ortofosforanów oraz fosforu ogólnego. Oznaczenie w otrzymanych ekstraktach z osadów ściekowych wykonywano metodą spektrofotometryczną, wykorzystując spektrofotometr UV-VIS PERKIN ELMER. Pomiary te odbyły się zgodnie z procedurą oznaczania ortofosforanów z wykorzystaniem błękitu fosforanowo-molibdenowego oraz oznaczania fosforu ogólnego po uprzednim utlenianiu próbki nadtlenodisiaczanem(VI) potasu [12].

Wyniki i ich omówienie

Uzyskane wyniki analizy specyjacyjnej przeprowadzonej na próbkach stabilizowanych (tlenowo lub beztlenowo) osadów nadmiernych, pochodzących z sześciu oczyszczalni ścieków, wskazują na dominację frakcji zawierającej fosfor mobilny i biologicznie dostępny, czyli frakcji uzyskanej po ekstrakcji odczynnikami chelatowymi w stosunku do frakcji zawierających fosfor organiczny (rys. 1). Łączny udział tych frakcji fosforu (Ca-EDTA i Na-EDTA) w osadach stabilizowanych wynosił średnio dla oczyszczalni ścieków *A* - 59%, *B* - 88%, *C* - 75%, *D* - 51%, *E* - 64%, *F* - 63%.



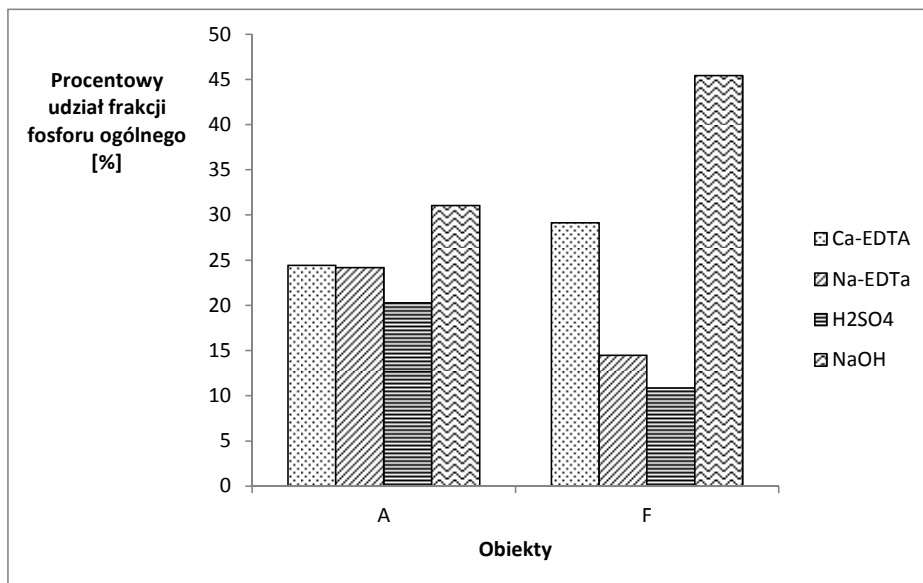
Rys. 1. Procentowy udział frakcji fosforu ogólnego w osadach stabilizowanych pochodzących z wybranych oczyszczalni ścieków

Fig. 1. The percentage share of the total phosphorus fraction in stabilized sludge from chosen the wastewater treatment plant

Analiza sekwencyjna osadów ściekowych powstających w osadnikach wstępnych z dwóch oczyszczalni ścieków - A i F - wykazała również dominację form organicznych fosforu (frakcja H₂SO₄ i NaOH) nad formami biodostępnymi (Ca-EDTA i Na-EDTA) (rys. 2).

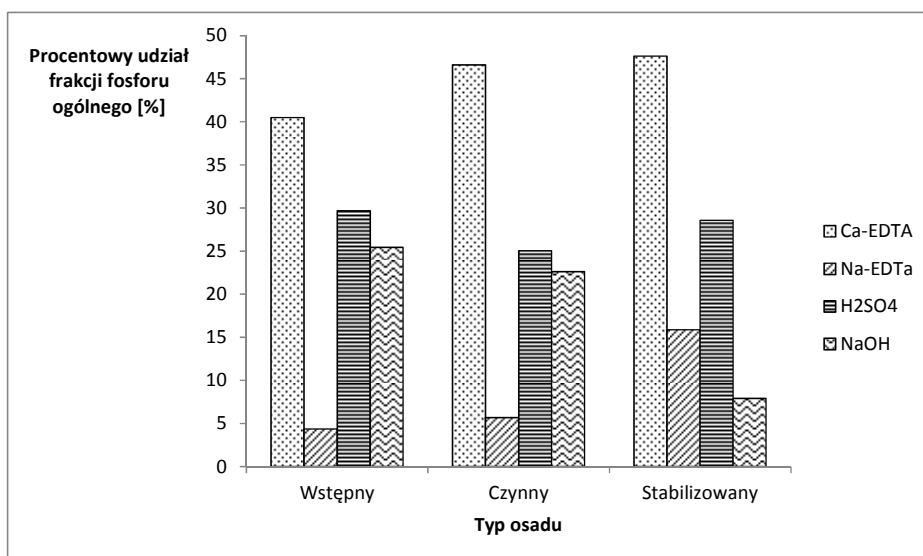
W próbie osadu wstępnego pobranego w oczyszczalni ścieków A łączny udział form mobilnych fosforu (Ca-EDTA i Na-EDTA) wynosił ok. 49%, natomiast w osadzie wstępnym pochodzącym z oczyszczalni F - 44%. Przewaga form organicznych fosforu nad nieorganicznymi w osadach wstępnych może wynikać ze złożonej postaci osadu wstępnego, którą jest zawiesina organiczna łatwo opadająca. Fosfor w tym typie osadu zawarty jest w dużej części we frakcji NaOH, w skład której wchodzi fosfor związany z glinokrzemianami oraz fosfor zawarty w materii organicznej.

Wyniki analizy sekwencyjnej wg Goltermana we wszystkich przebadanych obiektach wskazują na tendencję do zwiększania się udziałów frakcji mobilnych w osadach ściekowych wraz z kolejnymi etapami oczyszczania ścieków. W oczyszczalni F procentowy udział frakcji fosforu mobilnego w osadzie wstępnym wynosił ok. 44%, w osadzie czynnym ok. 52%, a w osadzie stabilizowanym beztlenowo ok. 63% (rys. 3). Tendencja ta może wynikać ze zwiększającego się stopnia zmineralizowania osadów ściekowych, powstających kolejno w ciągu technologicznym oczyszczalni ścieków.



Rys. 2. Procentowy udział frakcji fosforu ogólnego w osadach wstępnych pochodzących z wybranych oczyszczalni ścieków

Fig. 2. The percentage share of the total phosphorus fraction in primary sludge from chosen the wastewater treatment plant



Rys. 3. Procentowy udział frakcji fosforu ogólnego w wybranych osadach ściekowych pochodzących z oczyszczalni ścieków F

Fig. 3. Percentage of total phosphorus fractions in selected sewage sludge from wastewater treatment plants F

Wnioski

W pracy przedstawiono wyniki wstępnych badań dotyczących udziału poszczególnych frakcji fosforu w osadach wstępnych, czynnych i nadmiernym pochodzącym z różnych typów oczyszczalni ścieków. Wyniki tych badań upoważniają do następujących wniosków:

- w przebadanych stabilizowanych osadach nadmiernych dominującymi formami występowania fosforu były formy mobilne i biologicznie dostępne, czyli frakcje Ca-EDTA i Na-EDTA, co może wynikać ze skutecznej mineralizacji związków organicznych w procesie oczyszczania ścieków;
- w zależności od występujących warunków technologicznych przebadane osady ściekowe charakteryzują się odmiennymi udziałami poszczególnych form specyjalnych fosforu, co może świadczyć, iż każdy osad w zależności od zastosowanej technologii oczyszczania ścieków ma indywidualny skład chemiczny;
- w osadach ściekowych powstających kolejno w ciągu technologicznym (wstępnym, czynnym i stabilizowanym) łączny udział frakcji mobilnych fosforu wzrasta wraz z ubytkiem substancji organicznych. W osadach wstępnych przeważają formy organiczne fosforu, natomiast w osadach stabilizowanych przeważają formy mobilne.

Wiedza na temat ilościowych udziałów frakcji fosforu mobilnego w różnych typach osadów ściekowych jest istotna w przypadku zastosowania danego osadu ściekowego na cele przyrodnicze.

Literatura

- [1] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. DzU 2013, Nr 0, poz. 38.
- [2] Krajowy Program Gospodarki Odpadami 2014. Załącznik do uchwały nr 217 Rady Ministrów z dnia 24 grudnia 2010 (poz. 1183).
- [3] Singh R, Agrawal M. Waste Manage. 2008;28:2:347-358. DOI: 10.1016/j.wasman.2006.12.010.
- [4] Mazur T. Rozważania o wartości nawozowej osadów ściekowych. Zesz Probl Post Nauk Roln. 1996;437:13-22.
- [5] González Medeiros J, Pérez Cid B, Fernández Gómez E. Analytical and Bioanal Chem. 2005;381:4:873-878. DOI: 10.1007/s00216-004-2989-z.
- [6] Bezak-Mazur E. Specjacja w ochronie inżynierii środowiska. Lublin: Komitet Inżynierii Środowiska PAN; 2004; 20.
- [7] Golterman HL. Hydrobiologia. 1996;335(1):87-95. DOI: 10.1007/BF00013687.
- [8] Pardo P, Lopez-Sanchez JF, Rauret JF. Anal Chim Acta. 1998;376:183-195. DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00532-7.
- [9] Świetlik R, Trojanowska M. Chemical fractionation methods used in environmental studies. Monitoring Środowiska Przyrodniczego. 2008;9:29-36.
- [10] Bezak-Mazur E, Mazur A. Phosphorus speciation in sewage sludge produced with application of the EvU - PERL. Environ Protect and Natural Resour. 2011;49:382-388.
- [11] Pettersson K, Bostriim B, Jacobsen O. Hydrobiologia. 1988;170:91-101. DOI: 10.1007/BF00024900.
- [12] The determination of phosphorus. Spectrophotometric method with ammonium molybdate. BS EN ISO 6878:2004.

THE SPECIATION ANALYSIS OF PHOSPHORUS IN DIFFERENT TYPES OF WASTEWATER SEDIMENTS FROM CHOSEN WASTEWATER TREATMENT PLANTS

Chair of Environmental Engineering and Protection

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

Abstract: The aim of this paper was to characterise the wastewater sediments in terms of the occurrence of the phosphorus speciation forms. Through this analytical process the share of mobile phosphorus forms in the wastewater sediments can be marked. Therefore the speciation analysis using the sequential extraction suggested by Golterman was carried out. It consists in the application of chelating reagents (Ca-EDTA and Na-EDTA) as well as solutions NaOH and H₂SO₄. According to Golterman the most bio-available speciation form is phosphorus adsorbed on the surface of the sediment particle, that is the phosphorus obtained in course of extraction with reagents Ca-EDTA and Na-EDTA. In this paper the results of analysis of primary, activated and excessive sludge from various types of wastewater treatment plants (mechanical-biological and mechanical-biological-chemical wastewater treatment plants) were compared. The obtained results point to significant differences between the shares of speciation forms of phosphorus according to the kind of analysed sediment as well as physical-chemical conditions occurring in particular types of wastewater treatment technology. In the primary sludge the organic forms of phosphorus (fraction H₂SO₄ and NaOH) are dominant over the non-organic forms while in the excessive sludge the dominant phosphorus form is the non-organic phosphorus (fraction Na-EDTA and Ca-EDTA). The quantitative marking of the mobile phosphorus forms is significant in case of the recovering of phosphorus from the wastewater sediments or using them for nature purposes.

Keywords: mobile phosphorus, wastewater sediments, speciation

Jolanta BOHDZIEWICZ¹, Edyta KUDLEK¹ i Mariusz DUDZIAK¹

ZMIANY TOKSYCZNOŚCI WODY ZAWIERAJĄCEJ WYBRANE FARMACEUTYKI W PROCESIE UTLENIANIA FOTOKATALITYCZNEGO

TOXICITY CHANGES OF WATER CONTAINING SELECTED PHARMACEUTICALS DURING THE PHOTOCATALYTIC OXIDATION PROCESS

Abstrakt: Spośród metod badań jakościowych wody i ścieków wymienia się obecnie test MICROTOX[®], w którym w charakterze bioindykatora są stosowane bakterie luminescencyjne *Vibrio fischeri*. W pracy przedstawiono wyniki analizy toksyczności roztworów wodnych, zawierających wybrane farmaceutyki z grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych (diklofenak, ibuprofen) przed i po procesie utleniania fotokatalitycznego. Badano zarówno wpływ stężenia leku, jak i czasu utleniania na zmianę toksyczności próbek wodnych. Stopień usunięcia badanych farmaceutyków został oceniony z użyciem HPLC. Określono, że zastosowanie testu MICROTOX[®] może być przydatne w ocenie ryzyka wynikającego z możliwości powstawania produktów ubocznych procesu utleniania badanych związków farmaceutycznych.

Słowa kluczowe: mikrozanieczyszczenia, oczyszczanie strumieni wodnych, toksyczność, test MICROTOX[®], uboczne produkty utleniania

Wstęp

Wzrastające stężenia mikrozanieczyszczeń o aktywności farmaceutycznej w środowisku wodnym budzą współcześnie duży niepokój. Wprawdzie liczne badania wykazały ich nieznaczny wpływ na organizmy wodne poddane krótkotrwałej ekspozycji danego specyfiku, to jednak nieznany jest efekt długotrwałego narażenie organizmów na z pozoru niewielkie stężenia substancji uznawanych za substancje wysoko reaktywne biologicznie, kształtujące się na poziomie od kilku ng/dm³ do kilku µg/dm³ [1, 2]. Farmaceutyki podlegają w środowisku wielu przemianom, w wyniku których powstają niejednokrotnie związki charakteryzujące się znacznie większą toksycznością niż związek pierwotny [3, 4]. W trakcie procesu chemicznego utleniania farmaceutyków oraz innych mikrozanieczyszczeń [5] powstaje szeroka gama nowych zanieczyszczeń, będących produktami reakcji pomiędzy utleniaczem a składnikami oczyszczanej wody [6].

W pracy podjęto próbę oceny toksyczności roztworów wodnych zawierających wybrane związki farmaceutyczne z grupy niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych (diklofenak - DCL, ibuprofen - IBU) przed i po procesie utleniania fotokatalitycznego. Stopień usunięcia badanych farmaceutyków określono przy użyciu HPLC.

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 16 98, fax 32 237 10 47, email: edyta.kudlek@polsl.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

Materiały i metodyka badań

Fotokatalizie poddano roztwory wody modelowej sporządzone na bazie wody dejonizowanej (pH = 7) z dodatkiem wzorca diklofenaku i ibuprofenu o stężeniach 0,5, 1, 2 oraz 5 mg/dm³. Wzorce obu badanych farmaceutyków pochodziły z firmy Sigma-Aldrich.

Efektywność procesu, wyrażoną stopniem usunięcia podmiotowych mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych, oceniono z wykorzystaniem chromatografii HPLC. Analizę toksyczności próbek wody wykonano za pomocą testu MICROTOX[®].

Proces fotokatalicznego utleniania prowadzono w reaktorze porcjowym firmy Heraeus, wyposażonym w średniociśnieniową lampę zanurzeniową o mocy 150 W, umieszczoną w płaszczu chłodzącym, co zapewniało utrzymanie stałej temperatury prowadzenia procesu wynoszącej 20°C. Układ napowietrzano za pomocą pompki napowietrzającej. Jako katalizator zastosowano komercyjny dwutlenek tytanu firmy Degussa, oznaczony symbolem handlowym P25 w dawce 50 mg TiO₂/dm³. Próbki wody pobierano po dodaniu katalizatora (15 min), a następnie po 5, 10, 15, 30, 45 oraz 60 min naświetlania.

Stężenie diklofenaku oraz ibuprofenu w próbkach wody przed i po procesie utleniania fotokatalicznego oznaczono za pomocą analizy ilościowej badanego farmaceutyku techniką chromatografii cieczowej HPLC poprzedzonej ekstrakcją do fazy stałej SPE. Do ekstrakcji wykorzystano kolumnienki Supelclean[™] ENVI-8 (objętość 6 cm³ i 1,0 g fazy) firmy Supelco. Złoże kolumnienki kondycjonowano metanolem, a następnie przepłukiwano wodą dejonizowaną o pH = 7. Po ekstrakcji złoże osuszano pod próżnią. Wydzielone związki odmywano metanolem. Do oznaczeń wykorzystano wysokosprawy chromatograf cieczerw HPLC firmy Varian (detektor UV, długość fali λ = 220 nm), wyposażony w kolumnę Hypersil GOLD firmy Thermo Scientific o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm i uziarnieniu 5 μ m. Fazę ruchomą stanowiła mieszanina acetonitryl/woda w proporcjach 85:15 (v/v).

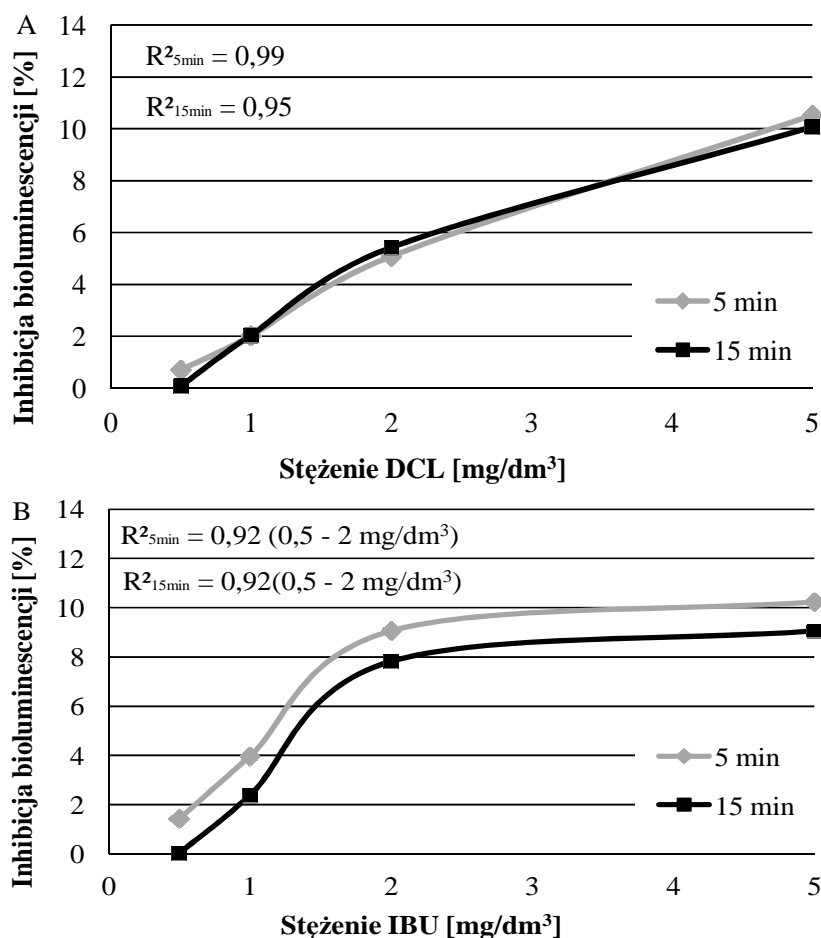
Zmiany toksyczności próbek wody oceniono na podstawie wyników testu MICROTOX[®], wykorzystującego bakterie bioluminescencyjne *Vibrio fischeri*, wykazujących wysoką wrażliwość na szerokie spektrum substancji toksycznych [7]. W trakcie ekspozycji bakterii na działanie substancji toksycznych dochodzi do przemian metabolicznych lub zmniejszenia populacji bakterii, co w konsekwencji skutkuje zmianą natężenia światła emitowanego przez mikroorganizmy [8]. Badanie przeprowadzono zgodnie z procedurą Screening Test systemu MicrotoxOmni w analizatorze Microtox Model 500 pełniącym funkcje zarówno inkubatora, jak i fotometru. Procent inhibicji bioluminescencji względem próby kontrolnej (bakterie niepoddane działaniu toksykanta) zmierzono po 5- oraz 15-minutowym czasie ekspozycji.

Wyniki i dyskusja

W pierwszej fazie badań na podstawie wyników testu MICROTOX[®] dokonano oceny toksyczności wody zawierającej badane farmaceutyki (rys. 1). Wraz ze wzrostem stężenia diklofenaku oraz ibuprofenu obserwowano wzrost stopnia inhibicji bioluminescencji. Świadczyło to o możliwym toksycznym oddziaływaniu farmaceutyków z grupy niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych na przebieg procesów metabolicznych bakterii wskaźnikowych. W przypadku najwyższej zastosowanej dawki

obu farmaceutyków wartość inhibicji bioluminescencji przekroczyła 10%. Jednak, odnosząc uzyskane wyniki do powszechnie stosowanych systemów klasyfikacji toksyczności próbek środowiskowych na podstawie efektu wywoływanego w przypadku organizmów wskaźnikowych [9], można stwierdzić, że badane wody były nietoksyczne.

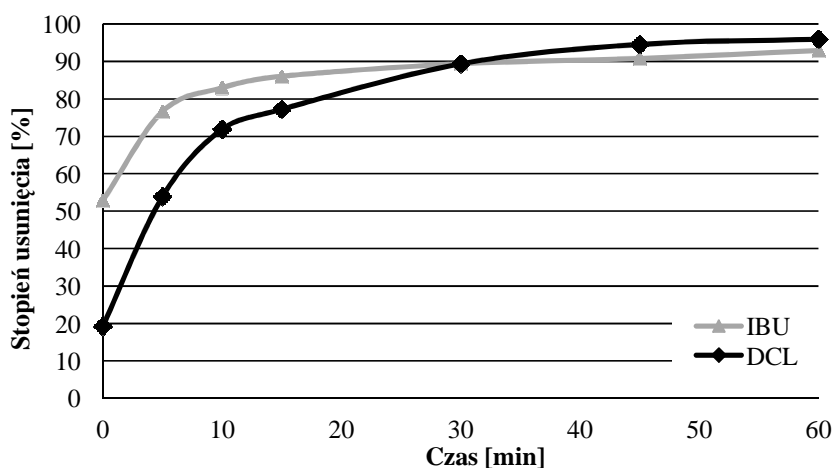
Zależność stopnia inhibicji bioluminescencji od stężenia diklofenaku przyjęła charakter liniowy w całym zakresie badanych stężeń ($R^2 > 0,95$), natomiast dla ibuprofenu liniowość zaobserwowano tylko w zakresie stężeń 0,5-2 mg IBU/dm³ ($R^2 > 0,92$), ponadto czas ekspozycji nie miał zasadniczego wpływu na wartość stopnia inhibicji bioluminescencji, dlatego do dalszych badań wybrano 5-minutowy czas ekspozycji.



Rys. 1. Wpływ stężenia farmaceutyku i czasu ekspozycji (A - diklofenak; B - ibuprofen) na toksyczność wody

Fig. 1. The influence of the pharmaceutical concentration and the exposure time (A - diclofenac; B - ibuprofen) on the water toxicity

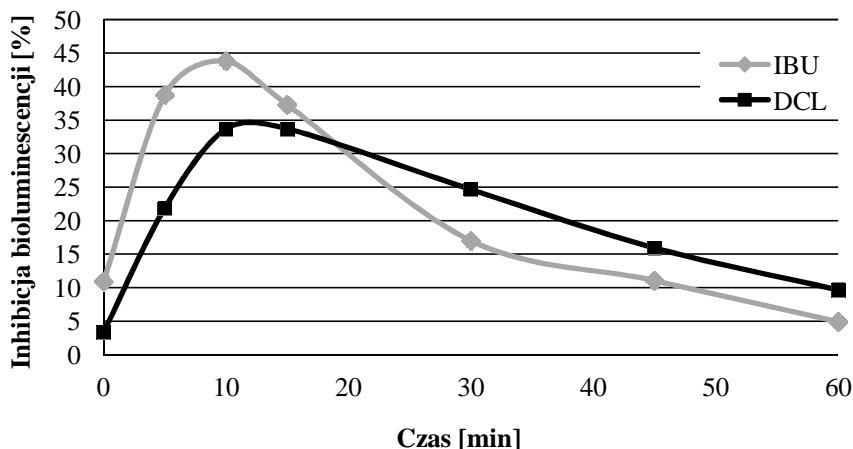
W dalszym etapie eksperymentu wodę zawierającą najwyższe z badanych stężeń farmaceutyków poddano procesowi fotokatalitycznego utleniania. Próbkę wody pobierane w trakcie przebiegu procesu poddano analizie jakościowo-ilościowej metodą HPLC (rys. 2). Określono stopień adsorpcji mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych na powierzchni fotokatalizatora w mieszaninie przed rozpoczęciem naświetlania (czas 15 min). Adsorpcja ibuprofenu na cząsteczkach katalizatora pozwoliła na ponad 50% usunięcie związku z wody. W przypadku diklofenaku stopień usunięcia wyniósł 19%. Po 30 min prowadzenia procesu fotokatalitycznego utleniania stopień usunięcia badanych farmaceutyków sięgał 90%. Uzyskane rezultaty badań są zbliżone do obserwacji poczynionych w pracach [8-13] dotyczących fotoutleniania farmaceutyków spoza grupy niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych, takich jak antybiotyki, leki psychotropowe, regulatory tłuszczów i inne.



Rys. 2. Stopień usunięcia diklofenaku (DCL) i ibuprofenu (IBU) w procesie fotokatalitycznego utleniania wyznaczony z wykorzystaniem techniki HPLC (dawka farmaceutyku 5 mg/dm³)

Fig. 2. Removal degree of diclofenac (DCL) and ibuprofen (IBU) during the photocatalytic oxidation process determined by the HPLC technique (dose of drug 5 mg/dm³)

W próbkach wody po procesie fotokatalizy dokonano oceny zmiany jej toksyczności. Wykazano, że wprowadzenie do wody katalizatora spowodowało w przypadku diklofenaku wzrost intensywności bioluminescencji w odniesieniu do wody niepoddanej oczyszczeniu. Zjawiska tego nie zaobserwowano dla ibuprofenu. W trakcie prowadzenia fotokatalitycznego utleniania następuje obniżenie aktywności metabolicznej bakterii. Związane jest to prawdopodobnie z powstawaniem ubocznych produktów utleniania badanych związków charakteryzujących się znacznie wyższą toksycznością w porównaniu z pierwotnymi formami farmaceutyków. Maksymalny stopień inhibicji luminescencji osiągnął dla diklofenaku i ibuprofenu w tym samym czasie prowadzenia procesu fotokatalizy (po 10 min) i wynosi odpowiednio 34 i 44%. Dalsze prowadzenie procesu powoduje obniżenie efektu toksycznego. Jednak w przyjętym czasie prowadzenia procesu fotokatalizy wszystkie badane próbki wody nadal wywoływały efekt toksyczny wobec bakterii *Vibrio fischeri*.



Rys. 3. Zmiany toksyczności wody w trakcie procesu fotokatalitycznego utleniania farmaceutyków

Fig. 3. Toxicity changes of water during the photocatalytic oxidation process of pharmaceuticals

Wnioski

- Fotokataliza pozwala na obniżenie stężenia diklofenaku oraz ibuprofenu w wodzie, przy czym w trakcie tego procesu generowane są uboczne produkty utleniania badanych farmaceutyków.
- Pomimo tego, że wraz ze wzrostem stężenia związków farmaceutycznych w wodzie obserwowano obniżenie aktywności metabolicznej bakterii *Vibrio fischeri*, to jednak w żadnym przypadku woda nie była toksyczna.
- Na podstawie pomiaru toksyczności wody wykazano, że w początkowym okresie fotokatalizy następuje wzrost toksyczności wody w wyniku generowania ubocznych produktów utleniania. Dlatego niezbędne jest stosowanie długiego czasu naświetlania.
- Po 60 min fotokatalizy stopień usunięcia obu badanych farmaceutyków był wysoki (> 93%), ale badana woda wciąż oddziaływała toksycznie na bakterie bioluminescencyjne.

Literatura

- [1] Carlsson C, Johansson A-K, Alvan G, Bergman K, Kuhler T. *Sci Total Environ.* 2006;364:67-87. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.06.035.
- [2] Fent K, Weston AA, Caminada D. *Aquat Toxicol.* 2006;76:122-159. DOI: 10.1016/j.aquatox.2005.09.009.
- [3] López-Serna R, Petrović M, Barceló D. *Sci Total Environ.* 2012;440:280-289. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.06.027.
- [4] de Jongh CM, Kooij PJF, de Voogt P, ter Laak TL. *Sci Total Environ.* 2012;427-428:70-77. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.04.010.
- [5] Dudziak M, Zgórska A. *Proc ECOpole.* 2013;7:319-323.
- [6] Fatta-Kassinos D, Vasquez MI, Kümmerer K. *Chemosphere.* 2011;85:693-709. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.06.082.
- [7] Marugán J, Bru D, Pablos C, Catalá M. *J Hazard Mater.* 2012;213-214:117-122; DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.01.075.

- [8] Trajkovska S, Mbaye M, Gaye Seye MD, Aaron J, Chevreuril M, Blanchoud H. *Anal Bioanal Chem.* 2009;394:1099-1106. DOI: 10.1007/s00216-009-2783-z.
- [9] Werle S, Dudziak M. *Przem Chem.* 2013;92:1350-1353.
- [10] Elmolla ES, Chaudhuri M. *Desalination.* 2010; 252:46-52. DOI: 10.1016/j.desal.2009.11.003.
- [11] Dimitrakopoulou D, Rethemiotaki I, Frontistis Z, Xekoukoulotakis NP, Venieri D, Mantzavinos D. *J Environ Manage.* 2012;98:168-174. DOI: 10.1016/j.jenvman.2012.01.010.
- [12] Nasuhoglu D, Rodayan A, Berk D, Yargeau V. *Chem Eng J.* 2012;189-190:41-48. DOI: 10.1016/j.cej.2012.02.016.
- [13] Baran W, Sochacka J, Wardas W. *Chemosphere.* 2006;65:1295-1299. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.04.040.

CHANGES IN TOXICITY OF WATER CONTAINING SELECTED PHARMACEUTICALS DURING THE PHOTOCATALYTIC OXIDATION PROCESS

Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology

Abstract: Nowadays one of the water and wastewater quality test methods is the MICROTOX[®] test, in which luminescent bacteria *Vibrio fischeri* are employed as a bioindicator. The study presents the results of the toxicity tests of water solutions containing selected pharmaceuticals from the group of non-steroidal anti-inflammatory drugs (diclofenac, ibuprofen) before and after the photocatalytic oxidation process. The influence of the drug concentration and the oxidation time on the change of the water samples toxicity was examined. The removal degree of chosen pharmaceuticals has been evaluated by HPLC. The obtained results indicate that the MICROTOX[®] test is thought to be useful in assessment of the risk resulting from the possible formation of by-products of the oxidation of selected pharmaceutical micropollutants.

Keywords: micropollutants, treatment of water streams, toxicity, MICROTOX[®] test, oxidation by-products

Marlena DEBICKA¹, Maria ŻYGADŁO¹ i Jolanta LATOSIŃSKA¹

BADANIA BIOSUSZENIA ODPADÓW KOMUNALNYCH

INVESTIGATIONS OF BIO-DRYING PROCESS OF MUNICIPAL SOLID WASTE

Abstrakt: Artykuł prezentuje analizę pracy reaktora służącego do mechaniczno-biologicznej stabilizacji odpadów. Przeprowadzono badania odpadów komunalnych kierowanych do reaktora (0-80 mm), a także stabilizatu (0-20 mm, 20-80 mm) powstałego po 7-dniowym suszeniu. Wyznaczono następujące parametry: straty prażenia (LOI), wilgotność, pH, siarczany, chlorki, metale ciężkie oraz aktywność oddechową. W celu określenia stabilizacji materiału mierzono ubytek O₂ i produkcję CO₂. Uzyskane wyniki pozwoliły ocenić efektywność pracy reaktora przemysłowego do przeróbki zmieszanych odpadów komunalnych. Badania prowadzono z użyciem następujących urządzeń: respirometr OXYMAX ER-10, chromatograf jonowy 883 Basic IC plus, spektrometr z plazmą ICP.

Słowa kluczowe: mechaniczno-biologiczna stabilizacja odpadów, biosuszenie odpadów komunalnych, respirometria

Wstęp

Mechaniczno-biologiczne przetwarzanie (MBP) odpadów jest procesem zintegrowanym, w skład którego wchodzi: przeróbka mechaniczna (rozdrabnianie, przesiewanie, separacja i klasyfikacja) [1] oraz biologiczna (metody tlenowe i beztlenowe) [2]. Zadaniem instalacji MBP jest przeróbka zmieszanych odpadów komunalnych w celu zmniejszenia ilości odpadów kierowanych na składowiska. W efekcie metoda ta prowadzi do odzysku energetycznego (energia, elektryczność) lub materiałowego (recykling organiczny). Generalnie metody tlenowe dzielimy na kompostowanie oraz mechaniczno-biologiczną stabilizację (MBS), nazywaną również biosuszeniem [3]. Biologiczne suszenie jest stosunkowo nowym kierunkiem. Głównym celem biosuszenia jest produkcja paliwa alternatywnego, natomiast pośrednim - ustabilizowanie odpadów kierowanych na składowisko.

Prezentowane wyniki badań mają na celu weryfikację skuteczności pracy przemysłowego reaktora skonstruowanego na użytek biosuszenia frakcji organicznej zawartej w odpadach komunalnych. Reaktor jest częścią składową linii mechaniczno-biologicznej przeróbki odpadów (MBP).

Charakterystyka linii technologicznej

W skład analizowanej linii technologicznej wchodzi: sita, reaktor, moduł aktywnego napowietrzania z nagrzewnicą oraz biofiltr roślinny do usuwania odorów. Reaktor stanowi prostopadłościan zbudowany ze stali poddanej kąpielii cynkowania ogniowego. Do reaktora kierowana jest frakcja zmieszanych odpadów komunalnych o średnicy 0-80 mm. Wysokość warstwy odpadów wynosi ~ 2/3 wysokości komory suszącej. Czas przebywania odpadów

¹ Zakład Gospodarki Odpadami, Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia PP 7, 25-314 Kielce, tel. 41 342 47 33, fax 41 342 45 27, email: mdebicka@tu.kielce.pl, zygadlo@tu.kielce.pl, jlatosin@tu.kielce.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

w bioreaktorze waha się między 7 a 14 dni. Proces wspomagają wentylatory: nawiewny (napowietrzania złoża) i wywiewny (odprowadzenie wilgoci). Moc silnika wentylatora nawiewnego wynosi 7,5 kW. Maksymalna ilość powietrza nawiewanego do reaktora wynosi 4500 m³/h. Wentylator wywiewny o mocy silnika 4,0 kW, stanowiący jednocześnie wyciąg powietrza wilgotnego i nawiew dla biofiltra, pracuje z wydajnością 3000 m³/h.

Omawiana koncepcja technologiczna z wykorzystaniem reaktora zakłada rozdział odpadów po biologicznym suszeniu na frakcje 0-20 mm i 20-80 mm. Zgodnie z koncepcją, przewiduje się skierowanie na składowisko wysuszonej frakcji 0-20 mm, oznaczonej kodem 19 12 12. Frakcję 20-80 mm o kodzie 19 12 10 (odpady palne, paliwo alternatywne) kieruje się natomiast do termicznego przekształcania odpadów, co jest zgodne z § 5.6. rozporządzenia [4].

W związku z koncepcją technologiczną, zakładającą skierowanie frakcji 0-20 na składowisko, przeanalizowano straty prażenia dla tej frakcji i odniesiono do wymogów Rozporządzenia Ministra Gospodarki w sprawie składowania odpadów [12]. Zgodnie z zapisami rozporządzenia [12], odpady o kodzie 19 12 12 mogą być przyjmowane na składowisko odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne, jeżeli spełnią wymagania zawarte w załączniku 4:

- ogólny węgiel organiczny (TOC) 5% s.m.
- strata przy prażeniu (LOI) 8% s.m.
- ciepło spalania maksimum 6 MJ/kg s.m.

Biorąc pod uwagę zapisy § 7 [12], kryteria te zaczną obowiązywać dopiero od dnia 1 stycznia 2016 r. Jednakże wybiórcza kontrola parametrów odpadów kierowanych do składowania pozwoli uświadomić, jak trudno spełnić te restrykcyjne parametry. Wymogi te przyczynią się do znacznego ograniczenia ilości składowanych odpadów.

Warunki stawiane produktom mechaniczno-biologicznego przetwarzania

W procesie mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów zmieszanych wydziela się frakcję biodegradowalną 0-80 mm, oznaczoną kodem 19 12 12 (odpady zmieszane z mechanicznej obróbki) [4]. Proces biologicznego suszenia powinien być prowadzony w zamkniętym reaktorze z aktywnym napowietrzaniem przez minimum 7 dni. Finalnie frakcja 0-80 mm powinna spełnić jeden z poniższych warunków:

- straty prażenia stabilizatu poniżej 35% suchej masy, a zawartość węgla organicznego poniżej 20% suchej masy lub
- ubytek masy organicznej w stabilizacie w stosunku do masy organicznej w odpadach mierzony stratą prażenia lub zawartością węgla organicznego jest większy niż 40%, lub
- wartość AT₄ poniżej 10 mg O₂/g suchej masy.

W celu oceny prawidłowości przeprowadzonego procesu biosuszenia przeanalizowano straty prażenia i aktywność oddechową AT₄ dla frakcji 0-20 mm oraz straty prażenia dla frakcji 20-80 mm.

Miarą stopnia ustabilizowania odpadów jest aktywność oddechowa AT₄, rozumiana jako 4-dniowe zapotrzebowanie próbki na tlen. Parametr AT₄ określa zdolność odpadów do dalszego rozkładu biologicznego [3]. Aktywność oddechową mierzy się w atmosferze tlenowej na próbce o masie min. 30 g i wilgotności 40-50% [5]. Ilość zużytego przez

mikroorganizmy tlenu może być mierzona metodami: statycznymi (bez ciągłej podaży tlenu) oraz dynamicznymi (stały dopływ tlenu). Należy zaznaczyć, że obecnie najczęściej wykonuje się pomiary AT_4 na Sapromacie i OxiTopie (metoda statyczna). W urządzeniach tych może wystąpić ryzyko niedotlenienia próbki i zafałszowanie ostatecznego wyniku. Ponadto na zakłócenie wyników mają również wpływ produkty rozkładu, które aparat błędnie interpretuje jako CO_2 . Wśród aparatów działających metodą dynamiczną są respirometry kompostowe Mico-Oxymax oraz Costech [6, 7].

Materiały i metody badawcze

Zakres badań obejmował dwa etapy: badania odpadów kierowanych do stabilizacji oraz badania przetworzonych odpadów metodą MBP, czyli stabilizatu. Charakterystykę materiałów poddawanych badaniom ze względu na analizowane parametry zestawiono w tabelach 1 i 2. Próby odpadów zmieszanych 0-80 mm kierowanych do reaktora pobrano zgodnie z metodą kwartowania [8]. Oznaczenie wilgotności polegało na wagowym określeniu straty masy odpadów suszonych w temperaturze $105^\circ C$ wg [9]. Masa analizowanej próby wynosiła ok. 1000 g. Dla próby 5 g oznaczono straty prażenia wg [10]. Podstawą do analizy ilości chlorków, siarczanów oraz metali ciężkich: Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn było sporządzenie wyciągu wodnego z odpadów wg [11]. Zawartość anionów mierzono za pomocą chromatografu jonowego 883 Basic IC plus, natomiast metali ciężkich za pomocą spektrometru z plazmą ICP. Aktywność oddechową prób określano metodą dynamiczną, wykorzystując respirometr kompostowy Oxymax ER-10. Urządzenie rejestrowało w odstępach 5 minut ilość zużytego tlenu i wyprodukowanego ditlenku węgla. Masa próby badawczej dla frakcji 0-80 mm wynosiła 100 g, wilgotność wejściowa 41,39%, rozdrobnienie < 9 mm.

Na linii technologicznej frakcję 0-80 mm odpadów komunalnych poddano 7-dniowej stabilizacji z ciągłym napowietrzaniem. Po rozładunku reaktora stabilizat skierowano na sito obrotowe. Frakcję podsitową stanowił stabilizat 0-20 mm, a nadsitową 20-80 mm. Stabilizat 0-20 mm poddano badaniom analogicznym do frakcji 0-80 mm. Sprawdzone podatność frakcji 0-20 mm na rozkład biologiczny dla próby 300 g wilgotności wejściowej 42% i rozdrobnieniu < 9 mm.

Wyniki

Średnie wartości wilgotności, strat prażenia (LOI) oraz zawartości chlorków i siarczanów przedstawiono w tabeli 1. Wyciągi wodne wykonano, przyjmując stosunek suchej masy do wody użytej do wymywania 1:10.

Tabela 2 przedstawia pH i temperaturę wyciągów. Prezentowane wyniki w tabelach 1 i 2 są średnią z trzech oznaczeń.

W tabeli 3 zestawiono dane dotyczące podatności na rozkład poszczególnych frakcji przed i po stabilizacji. Zbadano aktywność oddechową stabilizatu 0-20 w celu sprawdzenia, czy proces stabilizacji został przeprowadzony prawidłowo i spełnił warunek $AT_4 < 10 O_2/g$ s.m. [4]. Odpady kierowane do reaktora charakteryzują się znacznym zapotrzebowaniem na tlen 48,98 mg O_2/g s.m. Uzyskane wyniki badań porównano z wartościami granicznymi dopuszczalnymi przez [4] dla odpadów po MBS.

Tabela 1

Wilgotność, straty prażenia, zawartość chlorków i siarczanów w odpadach przed i po stabilizacji

Table 1

Values of humidity, loss of ignition, chlorides and sulfates in waste before and after stabilization process

Próba	Frakcja	Wilgotność	Straty prażenia LOI	Zawartość chlorków Cl ⁻	Zawartość siarczanów SO ₄ ²⁻
	[mm]	[%]	[% s.m.]	[mg/kg s.m.]	[mg/kg s.m.]
Przed stabilizacją	0-80	45,00	62,10	1135,41	1347,83
Po stabilizacji	0-20	30,48	24,80	2339,20	7614,69
Po stabilizacji	20-80	35,61	49,20	458,08	1416,26

Tabela 2

Parametry wyciągu wodnego dla odpadów przed i po stabilizacji

Table 2

The parameters for waste water extract before and after stabilization process

Próba	Frakcja	pH	Przewodnictwo właściwe	Uwagi
	[mm]	[-]	[mS]	Warunki temperaturowe
Przed stabilizacją	0-80	7,4	18,48	24,33°C
Po stabilizacji	0-20	7,5	19,07	27,80°C
Po stabilizacji	20-80	7,6	28,15	28,40°C

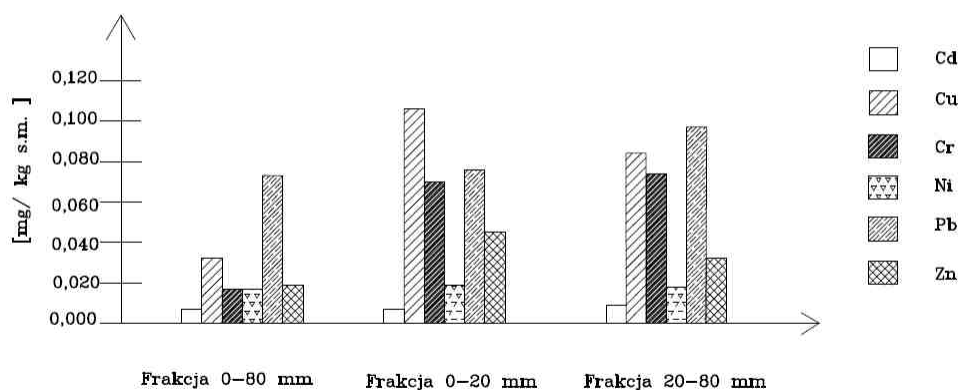
Tabela 3

Zestawienie ilości mierzonych gazów dla poszczególnych frakcji

Table 3

The amounts of measured gases for different fraction

Próba	Frakcja	Skumulowany pobór O ₂	Skumulowana produkcja CO ₂	Średni CO ₂ /O ₂	Zapotrzebowanie O ₂ /96 h
	[mm]	[mg/96 h]	[mg/96 h]	[-]	[mg O ₂ /g s.m.]
Przed stabilizacją	0-80	2870,89	3578,19	1,16	47,85
Po stabilizacji	0-20	1633,23	1939,48	1,04	8,17



Rys. 1. Udział metali ciężkich w odpadach przed i po stabilizacji w bioreaktorze z aktywnym napowietrzaniem

Fig. 1. The participation of heavy metals in waste before and after stabilization process in bioreactor with active aeration

Rysunek 1 ilustruje zmienność metali ciężkich w badanych frakcjach oznaczonych metodą spektrometrii. Przyjęto następujące długości fal [nm] dla poszczególnych pierwiastków:

- Cd 228,802	- Cu 327,393	- Cr 267,716
- Ni 231,604	- Pb 220,353	- Zn 206,200

Wnioski

Proces 7-dniowego biosuszenia odpadów zakończył się utratą 10,61% wilgotności frakcji 20-80 mm, natomiast 14,52% spadek wilgotności zanotowano dla frakcji 0-20 mm. Po stabilizacji skumulowana zawartość chlorków w stabilizatach 0-20 i 20-80, zidentyfikowana w wyciągu wodnym, zwiększyła się 1,5 raza w stosunku do zawartości w odpadach surowych. W żadnej próbie ilość Cl^- nie przekroczyła wartości granicznej 15 000 mg/kg s.m., określanej rozporządzeniem [12]. Zauważalna jest dominacja anionów SO_4^{2-} we frakcji 0-20 mm 7614,69 mg/kg s.m., jednak znajduje się ona poniżej dopuszczalnego poziomu 20 000 mg/kg s.m. określonego w rozporządzeniu [12].

W wyniku procesu stabilizacji następuje rozkład substancji organicznych złożonych na prostsze i częściowa mineralizacja [13]. Zwiększa się zatem ilość metali ciężkich w stabilizacie, co potwierdza wzrostowa tendencja udziału metali ciężkich przedstawiona na rysunku 1. Największy, bo aż ponad 75% przyrost zaobserwowano w przypadku chromu. W efekcie przemian zachodzących w suszonych odpadach wykryto znaczny wzrost zawartości miedzi, który wyniósł 69,55% dla frakcji 0-20 mm oraz 61,44% dla frakcji 20-80 mm. Najmniejszy średni przyrost w wysokości 10,82% zanotowano dla niklu. Zawartość metali w odpadach spowodowana jest obecnością materiałów niepożądanych, takich jak metale żelazne i nieżelazne oraz odpady niebezpieczne, np. baterie, świetlówki. Segregacja odpadów „u źródła” jest doraźnym rozwiązaniem zmniejszającym udział metali ciężkich w odpadach kierowanych do biologicznej przeróbki [14].

Należy jednak zauważyć, iż zawartość metali ciężkich jest znacznie poniżej dopuszczalnych wartości wg załącznika 3 [12], określonych dla metali: Cd = 1 mg/kg s.m., Cu = 50 mg/kg s.m., Cr = 10 mg/kg s.m., Ni = 10 mg/kg s.m., Pb = 10 mg/kg s.m. oraz Zn = 50 mg/kg s.m.

Straty prażenia odpadów przed stabilizacją wyniosły 62,10% s.m. Po stabilizacji próby wykazały zdecydowanie niższe straty (24,80% s.m. dla frakcji 0-20 mm, 49,20% s.m. dla frakcji 20-80 mm). Według warunków prowadzenia procesu biologicznego suszenia, straty prażenia powinny być poniżej 35% s.m. W związku z tym jedynie frakcja 0-20 mm spełniła ten warunek.

Kolejne kryterium decydujące o tym, czy biosuszenie zostało przeprowadzone prawidłowo, to poziom aktywności oddechowej poniżej 10 mg O_2/g s.m. Frakcja surowych odpadów 0-80 cechuje się największą aktywnością biologiczną 47,85 mg O_2/g s.m. Wartość 4-dniowego zapotrzebowaniem na tlen dla frakcji 0-20 mm wynosi 8,17 mg O_2/g s.m. Ponieważ zapotrzebowanie na tlen wynosi poniżej 10 mg O_2/g s.m., można uznać, że proces biosuszenia odpadów dla frakcji 0-20 mm został przeprowadzony prawidłowo.

Jednak w świetle kryteriów zawartych w rozporządzeniu [12], frakcja 0-20 mm nie może być składowana, gdyż poziom strat prażenia dla tej frakcji znacznie przekracza

dopuszczalną wartość 8% s.m. W konkluzji, aby spełnić kryteria określone zapisami [4] i [12] należy wydłużyć proces biosuszenia odpadów w reaktorze przemysłowym do stanu, gdy straty prażenia frakcji kierowanej na składowisko (0-20 mm) osiągną wartości nie wyższe niż 8% s.m.

Literatura

- [1] Bilitewski B. Mechanical Treatment: Unit Processes. Solid Waste Technology & Management. Vol. 1. United Kingdom: A. John Wiley and Sons; 2011.
- [2] Żygadło M. Principles of solid waste treatment and management. Kielce: Kielce University of Technology; 2013.
- [3] Wytyczne Ministerstwa Środowiska dotyczące wymagań dla procesów kompostowania, fermentacji i mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów. Warszawa: 2008.
- [4] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 11 września 2012 r. w sprawie mechaniczno-biologicznego przetwarzania zmieszanych odpadów komunalnych (DzU Nr 0, poz. 1052).
- [5] Pod red. Siemiątkowskiego G. Mechaniczno-biologiczne przetwarzanie frakcji biodegradowalnej odpadów komunalnych. Przewodnik po wybranych technologiach oraz metodach badań i oceny odpadów powstałych w tych procesach. Opole: Wyd Instytut Śląski; 2012; 61-91.
- [6] Gomez RB, Lima FV, Ferrer AS. The use of respiration indicators in the composting process: a review. Waste Manage Research. 2006; 37:37-47.
- [7] Binner E, Böhm K, Lechner P. Large scale study on measurement of respiration activity (AT4) by Sapromat and OxiTop. Waste Manage Research. 2012;32:1752-1759.
- [8] BN-87-9103-03. Odpady stałe. Pobieranie, przechowywanie i przygotowanie próby laboratoryjnej do badań.
- [9] PN-Z-15008-02. Odpady komunalne stałe. Badania właściwości paliwowych. Oznaczanie wilgotności całkowitej.
- [10] PN-EN 15169. Charakteryzowanie odpadów. Oznaczanie straty prażenia odpadów, szlamów i osadów.
- [11] PN-Z 15009. Odpady stałe. Przygotowanie wyciągu wodnego.
- [12] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu (DzU Nr 0, poz. 38).
- [13] Żygadło M. Gospodarka odpadami komunalnymi. Kielce: Wyd Politechniki Świętokrzyskiej; 2002.
- [14] Latosińska J. Utrzymywanie czystości w gminie. Kielce: Wyd Politechniki Świętokrzyskiej; 2013; 47-48 .

INVESTIGATIONS OF BIO-DRYING PROCESS OF MUNICIPAL SOLID WASTE

Division of Solid Waste Management, Department of Engineering and Environment Protection
Faculty of Environmental Engineering, Geomatics and Power Engineering
Kielce University of Technology

Abstract: Operation analysis of the mechanical-biological stabilization reactor was presented. Results of investigations of raw MSW (0-80 mm) and stabilat (0-20 mm, 20-80 mm) which are the resulting material after the 7th days bio-drying processes, were discussed. The loss of ignition (LOI), humidity, pH, the amount of sulfur, chlorides, heavy metals and the biologically stable state are the main investigated parameters. To evaluate the material stabilization, the determination of the O₂ uptake and CO₂ production was measured. The results allowed to evaluate the work effectiveness of the industrial reactor constructed for MSW treatment. The experiments were led using an OXYMAX respirometer ER-10 (Columbus Instruments), an ion chromatograph 883 Basic IC plus, spectrometer with plasma ICP.

Keywords: mechanical-biological stabilization, biodrying MSW, respirometry

Łukasz GUZ¹, Grzegorz ŁAGÓD¹, Katarzyna JAROMIN-GLEŃ² i Henryk SOBCZUK¹

WYKRYWANIE ZAKŁÓCEŃ PROCESU OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW W BIOREAKTORZE PORCJOWYM Z WYKORZYSTANIEM E-NOSA

DETECTION OF WASTEWATER TREATMENT PROCESS DISTURBANCES IN BATCH BIOREACTOR USING E-NOSE

Abstrakt: Celem pracy jest określenie możliwości wykrywania zakłóceń w przebiegu procesu oczyszczania ścieków prowadzonych za pomocą reaktora typu SBR przy zastosowaniu elektronicznego nosa skonstruowanego z wykorzystaniem matrycy nieselektywnych rezystancyjnych czujników gazu. Pomiarów dokonywano podczas procesu oczyszczania ścieków miejskich, który przeprowadzano w cyklu 12-godzinnym w bioreaktorze laboratoryjnym. Wykonano ciągłe pomiary powietrza pobieranego ponad zwierciadłem ścieków w reaktorze SBR za pomocą matrycy czujnikowej opartej na rezystancyjnych czujnikach gazu typu MOS podczas stabilnej pracy systemu oraz symulacji awarii procesu napowietrzania. Do interpretacji wyników wykorzystano analizę PCA. Przeprowadzone badania laboratoryjne wskazują, że, wykorzystując matrycę czujnikową, można wnioskować o przebiegu procesu oczyszczania ścieków w reaktorze i natychmiast uzyskiwać informacje o stanach odbiegających od normy.

Słowa kluczowe: matryca czujników gazu, e-nos, MOS, SBR, oczyszczanie ścieków

Do oceny procesu oczyszczania ścieków w bioreaktorach z osadem czynnym wykorzystywane są głównie parametry fizykochemiczne, takie jak: biologiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT), chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT), odczyn (pH), szybkość zużycia tlenu (OUR), zawartość zawiesin ogólnych (Z_{og}), zawartość ogólnego węgla organicznego (OWO), zawartość związków fosforu i azotu [1]. Metody te są dość dobrze poznane i szeroko stosowane oraz pozwalają kontrolować i precyzyjnie sterować procesem oczyszczania w celu spełnienia wymagań normatywnych [2]. Wadą wspomnianych metod jest to, iż wykorzystanie ich do ciągłego monitoringu przebiegu procesów oczyszczania oraz kontroli parametrów oczyszczonych ścieków jest dosyć trudne i kosztowne ze względu na złożoność prowadzonych procedur i czasochłonność ich wykonania. Niektóre badania trwają kilka dni i istnieje wiele niedogodności związanych z otrzymaniem odtwarzalnych wyników, np. wykonywanie analizy BZT₅. Generalnie techniki do pomiaru *on-line* posiadają ciągle ograniczone zastosowanie ze względu na krótką żywotność i awaryjność urządzeń pomiarowych bądź ich znaczne skomplikowanie.

Do monitoringu jakości ścieków na podstawie analizy powietrza pobranego bezpośrednio nad ich powierzchnią wykorzystywane mogą być systemy wieloczujnikowe [3]. Powyższe urządzenia sprzężone z komputerowym systemem przetwarzania sygnałów oraz interpretacji wyników nazywane są elektronicznym nosem. Z zasady działania systemów wieloczujnikowych wynika, że nie jest istotny rozdział próbki gazowej na

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 81 538 47 84, email: l.guz@pollub.pl, l.lagod@pollub.pl, h.sobczuk@pollub.pl

² Instytut Agrofizyki, Polska Akademia Nauk, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin, tel. 81 744 50 61, email: k.m.jaromin@gmail.com

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

poszczególne składniki chemiczne [4]. Ze względu na częściową selektywność czujników wchodzących w skład matrycy można rejestrować i rozróżniać szerokie spektrum profili zanieczyszczonego powietrza emitowanego podczas procesu oczyszczania ścieków. Z analizy wyników uzyskanych podczas badań laboratoryjnych prowadzonych z użyciem bioreaktora typu SBR wynika iż, wykorzystując metody analizy sygnałów wielowymiarowych, każdy profil, rozumiany jako kombinacja sygnałów z czujników, można przyporządkować do określonej klasy, reprezentującej poszczególne fazy pracy reaktora.

Na podstawie przeprowadzonych badań literaturowych można wnioskować, że za pomocą urządzeń wieloczujnikowych możliwe jest rozpoznawanie ścieków ze względu na stopień oczyszczenia (fazę oczyszczania, w której się aktualnie znajdują) [5, 6]. Podjęto również próby korelacji wyników z systemów wieloczujnikowych z podstawowymi parametrami fizykochemicznymi określającymi jakość ścieków, takimi jak: BZT₅ [6, 7], siarkowódór [8], ChZT i Z_{og} [9] czy lotne związki organiczne [10]. Zadowolające wyniki uzyskano również odnośnie do stężenia zapachowego [8]. Systemy wieloczujnikowe wykorzystane były ponadto do wykrywania przypadkowych zrzutów nieswoistych ścieków do sieci kanalizacyjnych [11]. Najczęściej wykorzystywanym narzędziem do interpretacji danych wielowymiarowych były analiza PCA oraz sieci neuronowe.

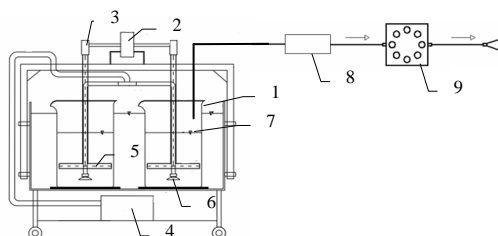
Z uwagi na powyższe przesłanki celem prezentowanych badań było rozwinięcie techniki wczesnego ostrzegania przed nienaturalnymi stanami świadczącymi o zakłóceniach procesów oczyszczania ścieków w reaktorze SBR przy użyciu matrycy z rezystancyjnymi czujnikami gazów typu MOS do pomiarów oraz techniki PCA do analizy uzyskiwanych danych.

Materiały i metody

Schemat stanowiska badawczego z bioreaktorem pokazano na rysunku 1. Jest to laboratoryjny reaktor SBR oczyszczający ścieki metodą osadu czynnego, pracujący podczas opisywanego eksperymentu w cyklu 12-godzinnym, połączony z wieloczujnikowym układem pomiarowym. Bioreaktor umożliwia redukcję stężenia substancji organicznych i biogenów (związki węgla, azotu i fosforu) podczas aktywnej fazy oczyszczania obejmującej mieszanie i napowietrzanie. Ścieki oczyszczane w bioreaktorze zostały pobrane z osadnika wstępnego, miejskiej oczyszczalni ścieków Hajdów (Lublin), gdzie dzienny strumień ścieków Q_d wynosi średnio około 60 000 m³/d.

Wykonywano pomiar fazy gazowej pobieranej nad powierzchnią ścieków przy użyciu matrycy składającej się z ośmiu czujników typu MOS firmy Figaro serii TGS 2600 oraz czujnika temperatury (Maxim-Dallas DS18B20) i czujnika wilgotności względnej (Honeywell HIH-4000) [12]. Pomiar prowadzono ciągle przez 60 dni z częstotliwością odczytów co 1 s, obejmował on takie fazy procesu, jak: napełnianie, mieszanie i napowietrzanie oraz sedymentację i dekantację. Czujniki przepłukiwane były czystym powietrzem podczas fazy dekantacji i napełniania. Przepływ strumienia próbek był stały i wynosił 200 cm³/min. Z powodu obecności wilgoci próbki osuszane były za pomocą membranowego osuszacza DM-110-24 Perma Pure z rurką nafionową oraz granulowanym żelazem krzemionkowym. Podczas pomiarów temperatura gazów wewnątrz komory czujnikowej e-nosa wynosiła średnio 35°C (±2°C), a wilgotność względna 20% (±5%).

Podwyższenie temperatury badanych gazów spowodowane było poprzez grzałki wbudowane w czujniki typu MOS, co dodatkowo pomogło zniwelować niebezpieczeństwo wykraplania się pary z badanych gazów.



Rys. 1. Schemat laboratoryjnego bioreaktora SBR i sposobu próbkowania: 1 - komora bioreaktora SBR; 2 - silnik elektryczny; 3 - przekładnia; 4 - sprężarka membranowa; 5 - mieszacz; 6 - dyfuzor; 7 - poziom ścieków; 8 - osuszacz nafonowy; 9 - matryca czujnikowa

Fig. 1. Outline of laboratory SBR bioreactor and sampling method: 1 - SBR bioreaction chamber; 2 - electric motor; 3 - transmission; 4 - membrane blower; 5 - stirrer; 6 - diffuser; 7 - level of sewage; 8 - desiccant-membrane dryer; 9 - gas sensors array

Do analizy wyników poszczególnych faz pracy reaktora SBR wykorzystano analizę głównych składowych PCA, która służy do redukcji liczby wymiarów zbioru danych i wyszukiwania zależności ukrytych z powodu nadmiaru informacji. W wielu przypadkach wystarczająca jest redukcja do 2 lub 3 nieskorelowanych czynników, które często zawierają więcej niż 90% informacji o pierwotnym zbiorze danych [13]. Do analizy statystycznej - analizy głównych składowych (PCA) wykorzystany został program Statistica 10.

Wyniki i ich dyskusja

Nieprzetworzone sygnały z matrycy czujników, uzyskane podczas pomiarów, pokazano na rysunku 2. Zauważalne są powtarzające się cykle 12-godzinnej pracy reaktora SBR. Podczas fazy dekantacji i doprowadzania surowych ścieków czujniki były przepłukiwane czystym powietrzem przez okres 30 min. Ich rezystancja wykazywała wtedy najwyższe wartości. Po dodaniu ścieków i zamknięciu bioreaktora sonda umieszczana była ponownie

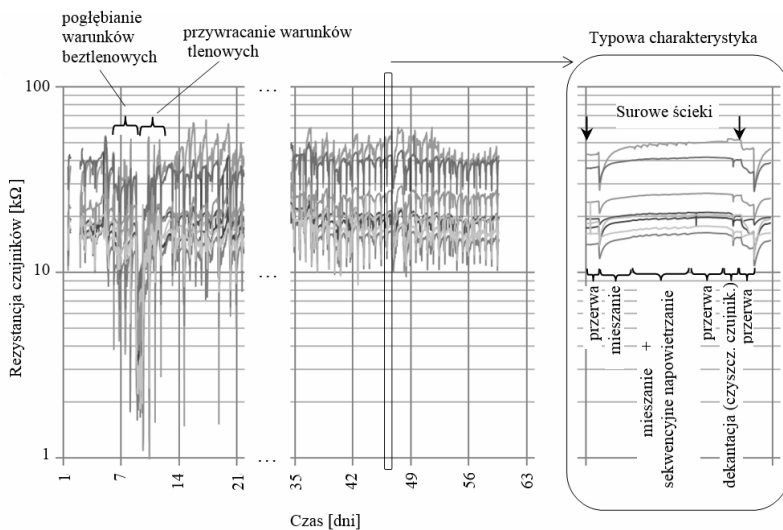
w komorze SBR i uruchamiano pobór powietrza z nad powierzchni ścieków. Następowal wtedy spadek rezystancji czujników, wskutek większego zanieczyszczenia powietrza pobranego ponad powierzchnią ścieków niż powietrza przepływającego. Jako pierwsza faza cyklu pracy reaktora realizowane było 2-godzinne mieszanie. W początkowym momencie zmieszania wsadu komór (osadu czynnego, wody nadosadowej oraz surowych ścieków) następował nagły wzrost ilości gazowych zanieczyszczeń w powietrzu i rezystancja czujników obniżała się gwałtownie. Kolejną fazą było sekwencyjne napowietrzanie reaktora przez okres 7 godzin, a następnie 2-godzinna sedymentacja. Pomimo iż ścieki surowe charakteryzowały się stosunkowo dużą zmiennością w składzie fizykochemicznym, ciągły monitoring wykazał wiele powtarzających się cykli, których charakter jest zbliżony do poprawnej pracy bioreaktora. Wszelkie odstępstwa od typowych charakterystyk świadczą o zmianie w pracy bioreaktora (ewentualnej awarii któregoś z elementów

reaktora) lub o spadku skuteczności oczyszczania ścieków powodowanej na przykład dopływem substancji trujących dla osadu czynnego.

W początkowym okresie badań, z którego wyniki uwidoczniło na rysunku 2, w ciągu trzech kolejnych dni przeprowadzono eksperymentalną awarię reaktora SBR. Awaria ta polegała na wyłączeniu systemu napowietrzania i spowodowała powstanie warunków sprzyjających rozwojowi bakterii beztlenowych. Zauważalne jest w tym czasie obniżenie wartości rezystancji wszystkich czujników gazu średnio o 33,4% w stosunku do ich normalnego stanu, co zostało oznaczone jako „pogłębienie warunków beztlenowych”. Następnym etapem było ponowne uruchomienie systemów napowietrzania. W momencie wzburzenia wsadu za pomocą wprowadzonego powietrza nastąpiło wzmożone uwalnianie uciążliwych zapachowo gazów. W wyniku znacznego zanieczyszczenia powietrza nad powierzchnią ścieków rezystancja czujników obniżyła się średnio o 77,3% w stosunku do ich normalnego (poza awaryjnego) stanu. W kolejnych dniach następował sukcesywny powrót warunków do panujących w normalnym trybie pracy reaktora.

Powyższe dwa nienaturalne stany można łatwo odróżnić od pozostałych typowych stanów pracy reaktora przedstawionych w prawej części rysunku 2. Potwierdza to możliwość wykorzystania systemów wieloczujnikowych do ciągłego monitoringu stanu reaktora, dając natychmiastowy sygnał o niewłaściwej jego pracy. Ze względu na to, że czujniki nie są zanurzone w agresywnym środowisku wodnym, ich trwałość jest zwiększona w stosunku do czujników innych immersyjnych metod.

Do dalszej analizy została wykorzystana rezystancja względna R_S/R_O sygnałów matrycy czujnikowej, gdzie R_S to rezystancja czujnika [k Ω] podczas pomiaru fazy gazowej nad ściekami, zaś R_O - rezystancja czujnika [k Ω] w atmosferze czystego powietrza.

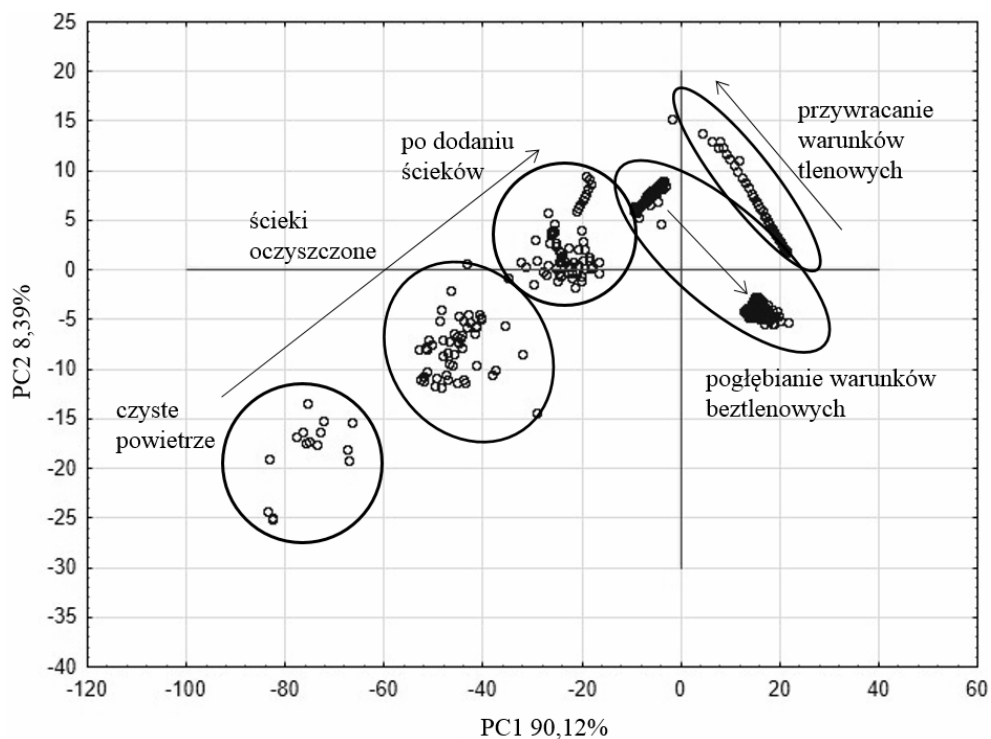


Rys. 2. Nieprzetworzona charakterystyka z matrycy czujnikowej zarejestrowana podczas ciągłego pomiaru. Po prawej: przedstawiona typowa powtarzalna charakterystyka z opisem procesów

Fig. 2. Unprocessed output from gas sensor array recorded during continuous monitoring. On the right: featured typical repetitive sensor output with process description

Za pomocą analizy PCA zredukowano 8-wymiarowy zbiór danych (liczba czujników) do dwóch nowych nieskorelowanych wymiarów, najlepiej odzwierciedlających zmienności w zbiorze danych. Wyniki analizy dla macierzy czujnikowej przedstawiono na rysunku 3. Czynniki PC1 zawiera 90,12% informacji o pierwotnym zbiorze danych i tylko on może zostać wzięty pod uwagę podczas interpretacji wyników. Dla zwiększenia czytelności rysunku uwzględniono również czynnik PC2 (8,39%). Wyróżnione etapy pracy oraz odbiegające od normy stany reaktora SBR można podzielić na 5 klas: (i) przywracanie warunków tlenowych, (ii) pogłębianie warunków beztlenowych, (iii) po dodaniu ścieków, (iv) ścieki oczyszczone i (v) czyste powietrze. Zmiana cech fizykochemicznych powietrza w komorze SBR jest proporcjonalna do osi odciętych PC1. Z lewej strony wykresu znajdują się punkty reprezentujące czyste powietrze. W miarę zwiększania stopnia zanieczyszczenia ścieków (wzrostu stężenia substancji lotnych w powietrzu) charakterystyka przesuwa się w prawą stronę. Przywracanie warunków tlenowych odzwierciedla się na wykresie poprzez cofnięcie charakterystyki w lewą stronę.

Rozpoznanie stanu odpowiadającego napowietrzaniu jest bardzo trudne, gdyż reprezentujące je punkty pokrywają się ze skupiskiem punktów odpowiadającym ściekom oczyszczonym. Punkty odpowiadające mieszanii pokrywają się częściowo ze stanami „po dodaniu ścieków” oraz „ścieki oczyszczone”.



Rys. 3. Analiza PCA różnych stanów reaktora SBR

Fig. 3. PCA analysis of different stages of SBR reactor

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wskazują na to, iż do monitoringu procesów oczyszczania ścieków komunalnych w reaktorze SBR może zostać wykorzystana matryca czujników gazu typu MOS. Opisana metoda umożliwia identyfikację poszczególnych etapów pracy bioreaktora, gdzie z dużym prawdopodobieństwem można identyfikować charakterystyczne stany i etapy działania reaktora SBR. W pracy wyodrębniono stany ogólnie określone jako: (i) przywracanie warunków tlenowych, (ii) pogłębianie warunków beztlenowych, (iii) po dodaniu ścieków, (iv) ścieki oczyszczone i (v) czyste powietrze.

Systemy wieloczujnikowe mogą zostać wykorzystane do ciągłego monitoringu funkcjonowania bioreaktora typu SBR, dając natychmiastowy sygnał o niewłaściwej jego pracy. Ze względu na to, że czujniki nie są zanurzone w agresywnym środowiskiem wodnym, ich trwałość jest zwiększona w stosunku do czujników stosowanych w przypadku innych metod immersyjnych.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2012-2014 jako projekt badawczy w ramach programu pod nazwą „Diamentowy Grant”.

Literatura

- [1] Thomas O, Theraulaz F, Cerda V, Constant D, Quevauviller P. Wastewater quality monitoring. *Trends Anal Chem.* 1997;16:419-424.
- [2] Bourgeois W, Gardey G, Servieres M, Stuetz RM. A chemical sensor array based system for protecting wastewater treatment plants. *Sens Act B.* 2003;91:109-116. DOI: 10.1016/S0925-4005(03)00074-1.
- [3] Guz Ł, Sobczuk H, Suchorab Z. Pomiar odorów za pomocą przenośnego miernika z matrycą półprzewodnikowych czujników gazu. *Przem Chem.* 2010;89(4):378-381.
- [4] Gardner JW, Bartlett PN. A brief history of electronic nose. *Sens Act B.* 1993;18:211-220.
- [5] Stuetz RM, Fenner RA, Engin G. Characterisation of wastewater using an electronic nose. *Water Res.* 1999;33(2):442-452. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00245-0.
- [6] Capelli L, Sironi S, Céntola P, Del Rosso R, Grande MI. Electronic noses for the continuous monitoring of odours from a wastewater treatment plant at specific receptors: Focus on training methods. *Sens Act B.* 2008;131:53-62. DOI: 10.1016/j.snb.2007.12.004.
- [7] Onkal-Engina G, Demir I, Engin SN. Determination of the relationship between sewage odour and BOD by neural networks. *Environ Modell Softw.* 2005;20:843-850. DOI: 10.1016/j.envsoft.2004.04.012.
- [8] Stuetz RM, Fenner RA, Engin G. Assessment of odours from sewage treatment works by an electronic nose, H₂S analysis and olfactometry. *Water Res.* 1999;33(2):453-461. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00246-2.
- [9] Dewettinck T, Van Hege K, Verstraete W. The electronic nose as a rapid sensor for volatile compounds in treated domestic wastewater. *Water Res.* 2001;35(10):75-83. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00530-3.
- [10] Nake A, Dubreuil B, Raynaud C, Talou T. Outdoor in situ monitoring of volatile emissions from wastewater treatment plants with two portable technologies of electronic noses. *Sens Act B.* 2005;106:36-39. DOI: 10.1016/j.snb.2004.05.034.
- [11] Bourgeois W, Stuetz RM. Use of a chemical sensor array for detecting pollutants in domestic wastewater. *Water Res.* 2002;36:4505-4512. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00183-5.
- [12] TGS Figaro 2600 series datasheet, <http://www.figarosensor.com>, 2013.
- [13] Krzanowski WJ. *Principles of Multivariate Analysis: A User's Perspective.* New York: Oxford University Press; 2000.

DETECTION OF WASTEWATER TREATMENT PROCESS DISTURBANCES IN BATCH BIOREACTOR USING E-NOSE

¹ Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

² Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, Lublin

Abstract: The objective of this article is to determine the possibility of biological process disturbances detect in SBR reactor using developed electronic nose device with application of non-selective gas sensor array. The SBR reactor allows to reduce organic carbon and nutrients concentration level. Measurements were performed during wastewater treatment, which was conducted in 12 hours working cycle. Continuous headspace analysis using the sensor array based on a resistive gas sensors MOS type was performed. To interpret the results, the PCA analysis was applied. Conducted studies have shown that using a sensor array it is possible to inform about abnormal conditions meaning disturbances of the process.

Keywords: gas sensors array, e-nose, MOS, SBR, wastewater purification

Krystyna HOFFMANN¹, Jakub SKUT¹ i Sławomir RYBARSKI¹

EMISJA LOTNYCH ZWIĄZKÓW FLUORU Z PROCESÓW WYTWARZANIA FOSFORYTÓW CZĘŚCIOWO ROZŁOŻONYCH

EMISSION OF VOLATILE FLUORINE COMPOUNDS FROM PRODUCTION PROCESSES OF PARTIALLY ACIDULATED PHOSPHATE ROCKS

Abstrakt: Celem niniejszej pracy była ocena emisji lotnych związków fluoru z produktów rozkładu fosforytów Maroko II (Afryka Północna) oraz ZIN (Izrael) techniką PAPR (Partially Acidulated Phosphate Rock). Z przeprowadzonych badań wynika, że stosowanie technologii PAPR jako alternatywy dla konwencjonalnych nawozów fosforowych, otrzymywanych metodą superfosfatową, powoduje zmniejszenie emisji zorganizowanej F⁻. Dla założonej zdolności produkcyjnej 800 Mg produktów nawozowych typu PAPR na dobę obniżenie wartości η_{PAPR} z 1,0 (SSP) do 0,3 powoduje redukcję F⁻ średnio: 528,4→178,3 kg/dobę; podczas gdy obniżenie wartości η_{PAPR} z 1,0 (SSP) do 0,5 powoduje redukcję F⁻ średnio: 528,4→170,2 kg/dobę. Niższa zawartość F⁻, prowadząca jednocześnie do ograniczenia ilości powstającej krzemionki, oprócz poprawy aspektów ochrony środowiska naturalnego, może pozwolić na zmniejszenie natężenia przepływu gazów odlotowych lub gęstości zraszania, co potencjalnie może prowadzić do obniżenia kosztów oczyszczania 1 m³ gazu.

Słowa kluczowe: nawozy fosforowe, fosforyty częściowo rozłożone (PAPR), lotne związki fluoru

W procesie produkcji nawozów fosforowych powstaje znaczna ilość gazów, będących mieszaniną HF i SiF₄, powodując problem ostrej fitotoksyczności w pobliżu nawozowych zakładów przemysłowych [1, 2]. Poziom zanieczyszczenia preparatów nawozowych fluorem (F) może osiągać nawet do 3% mas., co przy długotrwałej aplikacji do gleby może powodować ryzyko wzrostu stężenia F w glebie do fitotoksycznych wartości (np. aplikacja SSP 10-30 kg P/ha/rok powoduje wprowadzenie do gleby 1-6 kg F/ha/rok) [3]. Jest on ściśle zależny od metody oczyszczania gazów odlotowych z mieszalnika i komory reakcyjnej, które standardowo odciągane są wentylatorem poprzez dwustopniowy układ absorpcji składający się ze skrubera, kolumny absorpcyjnej z wypełnieniem - zraszanej roztworem kwasu fluorokrzemowego i odkraplacza cyklonowego. W konwencjonalnej technologii superfosfatowej kwas fluorokrzemowy, powstający w węzle absorpcji gazów fluorowych, okresowo magazynowany, zwracany jest do procesu produkcji nawozów pylistych, gdzie w rektorach stosowany jest w procesie rozkładu surowców mineralnych, ograniczając, jako substytut, zużycie kwasu siarkowego lub fosforowego oraz koszty neutralizacji H₂SiF₆ [4, 5]. Powoduje to jednak obciążenie wytwarzanych produktów nawozowych dodatkową ilością F, generując zagrożenie akumulacji toksycznej ilości tego pierwiastka w roślinach uprawnych [6]. Zrównoważonym rozwiązaniem w ujęciu powyższych aspektów dla wytwarzania nawozów fosforowych wydaje się być technologia PAPR (Partially Acidulated Phosphate Rock). Oparta jest na stosowaniu części stechiometrycznej ilości kwasu siarkowego, ortofosforowego lub ich mieszaniny niezbędnych do całkowitego rozkładu struktury apatytowej fosforytu do formy rozpuszczalnego w wodzie Ca(H₂PO₄)₂ [7-9]. Przy obecnej sytuacji rynkowej jest ona opłacalna i jednocześnie ogranicza niekorzystne aspekty środowiskowe.

¹ Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska, ul. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 20 65, email: krystyna.hoffmann@pwr.wroc.pl

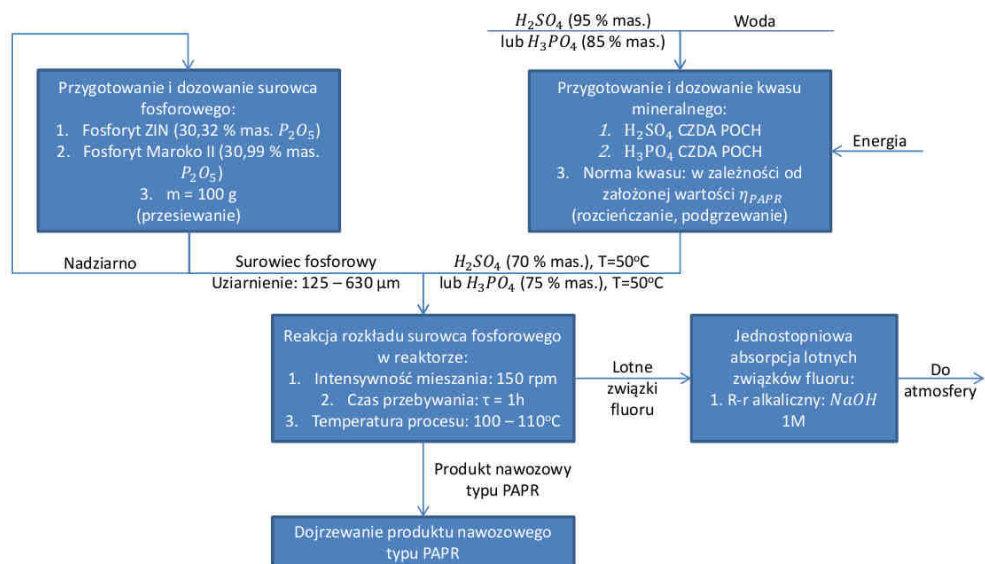
* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

Materiały i metody

Nawozy typu PAPR wytworzono z zastosowaniem modelowej instalacji laboratoryjnej zbudowanej z jednostkowych elementów typu Atlas (Syrris Ltd.):

- reaktor doświadczalny z dnem elipsoidalnym wykonany z teflonu wg własnego projektu o pojemności około 0,8 dm³, wyposażony w pokrywę z otworami umożliwiającymi dozowanie surowców;
- głowica mieszająca IKA RW 28 BASIC;
- układ absorpcji lotnych związków F w roztworze alkalicznym (NaOH 1M) wykonany z płuczki laboratoryjnej o pojemności 500 cm³, połączonej szeregowo z reaktorem, zawierającej 250 cm³ roztworu alkalicznego;
- membranowa pompa próżniowa Laboport[®] N86KN.18 połączona z układem absorpcji wymuszająca obieg gazów procesowych.

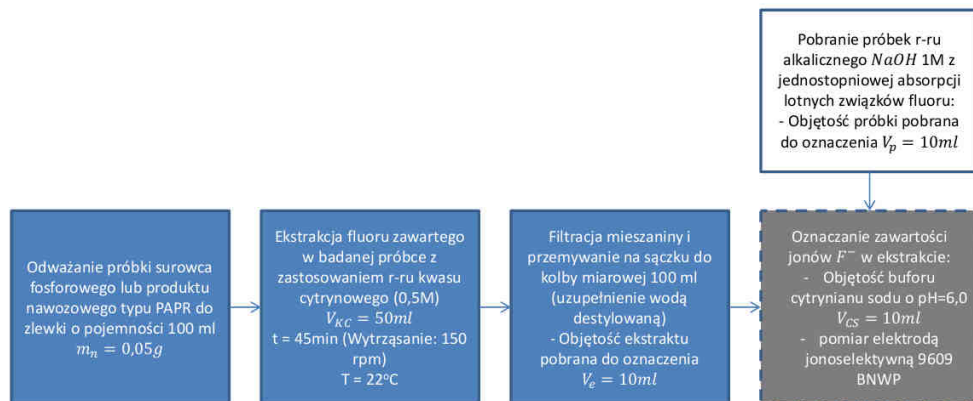
Zastosowana instalacja oraz parametry procesowe (rys. 1) stanowiły odwzorowanie przemysłowego procesu otrzymywania superfosfatu prostego (SSP).



Rys. 1. Schemat ideowy instalacji laboratoryjnej do otrzymywania preparatów nawozowych typu PAPR

Fig. 1. Schematic diagram of laboratory installation for production of PAPR-type fertilizer formulations

Oznaczenia zawartości jonów F^- wykonano metodą potencjometryczną z zastosowaniem jonoselektywnej elektrody fluorkowej 9609 BNWP (jonododatniej), w którą wyposażono wieloparametrowy miernik laboratoryjny 5-STAR (Thermo Scientific Orion). Urządzenie pozwalało na pomiar stężenia związków fluoru w mg/dm³ wobec krzywej kalibracyjnej. Kalibracja urządzenia wykonana została w oparciu o pomiar potencjału roztworów o stężeniu 100; 250; 500 mg/dm³ F^- . Procedura pomiaru stężenia jonów F^- , opracowana na podstawie badań Al-Othmana, została przedstawiona schematycznie na rysunku 2 [10].



Rys. 2. Schemat ideowy procedury oznaczania zawartości jonów F^- w próbkach surowców fosforowych, nawozów typu PAPR oraz roztworu alkalicznego NaOH 1M z dwustopniowej absorpcji lotnych związków fluoru

Fig. 2. Schematic diagram of the procedure for determination of the F^- ions in samples of the phosphate rock, fertilizers of PAPR-type and alkaline solution of NaOH 1M from two-step absorption of volatile fluorine compounds

Wyniki i ich omówienie

W tabeli 1 przedstawiono uproszczony bilans materiałowy procesu absorpcji lotnych związków F z produktów rozkładu fosforytu Maroko II techniką PAPR. Wyniki przeliczono dla instalacji przemysłowej o założonej zdolności produkcyjnej 800 dm^3 produktów nawozowych typu PAPR na dobę.

Tabela 1

Uproszczony bilans materiałowy procesu absorpcji lotnych związków F z produktów rozkładu fosforytu Maroko II techniką PAPR

Table 1

A simplified material balance for the process of absorption of the volatile F compounds from the products of Morocco II phosphate rock acidulation by PAPR technique

Parametr	Jednostka	Wartość dla danego typu produktu nawozowego				
		0,1	0,3	0,5	0,7	1,0
Produkcja nawozu	$[\text{dm}^3]$	800	800	800	800	800
Zużycie fosforytu Maroko II	$[\text{dm}^3/\text{dobę}]$	773,9	699,4	624,9	561,3	494,2
Zawartość F^- w surowcu	$[\text{dm}^3/\text{dobę}]$	26,62	24,06	21,49	19,31	17
Zawartość F^- w produkcji	$[\text{dm}^3/\text{dobę}]$	26,08	21,44	18,72	17,76	13,76
Emisja całkowita F^-	$[\text{kg}/\text{dobę}]$	540	2620	2770	1550	3240
Emisja zorganizowana F^-	$[\text{kg}/\text{dobę}]$	238	182,5	187,5	351,4	507,1
Emisja niezorganizowana F^- (nieszczelności)	$[\text{kg}/\text{dobę}]$	302	2437,5	2582,5	1198,6	2732,9
Natężenie przepływu gazów	$[\text{Nm}^3/\text{h}]$	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
Sprawność absorpcji	$[\%]$	52,86	50,79	59,68	78,91	86,25
Ilość usuniętego F^- z gazu	$[\text{kg}/\text{dobę}]$	125,8	92,7	111,9	277,3	437,4
Emisja F^- po instalacji	$[\text{kg}/\text{dobę}]$	112,2	89,8	75,6	74,1	69,7

W toku przeprowadzonych badań stwierdzono, że wraz ze wzrostem wartości η_{PAPR} rośnie ilość lotnych związków F emitowanych z instalacji otrzymywania preparatów nawozowych typu PAPR. Produkt referencyjny o wartości $\eta_{PAPR} = 1$ charakteryzował się maksymalnym poziomem emisji lotnych związków F, wykazując najwyższą sprawność ich absorpcji, przy jednocześnie najniższej zawartości F w produkcie nawozowym. Analiza wartości sprawności absorpcji mieszaniny HF i SiF₄ w instalacji laboratoryjnej wykazała tendencję spadkową wraz ze zmniejszaniem wartości η_{PAPR} . Może być to spowodowane zbyt niskim natężeniem przepływu gazów odlotowych, które w warunkach przemysłowych osiąga optymalną wartość w przybliżeniu 30 000 Nm³/h. Gwałtowny wzrost emisji lotnych związków F zaobserwowano dla produktów nawozowych PAPR o wartości $\eta_{PAPR} > 0,5$.

W tabeli 2 przedstawiono uproszczony bilans materiałowy procesu absorpcji lotnych związków fluoru z produktów rozkładu fosforytu ZIN techniką PAPR.

Tabela 2

Uproszczony bilans materiałowy procesu absorpcji lotnych związków fluoru z produktów rozkładu fosforytu ZIN techniką PAPR

Table 2

A simplified material balance for the process of absorption of the volatile fluorine compounds from the products of ZIN phosphate rock acidulation by PAPR technique

Parametr	Jednostka	Wartość dla danego typu produktu nawozowego				
		0,1	0,3	0,5	0,7	1,0
Produkcja nawozu	[dm ³]	800	800	800	800	800
Zużycie fosforytu Maroko II	[dm ³ /dobę]	765	693,4	622,9	575,8	516,7
Zawartość F ⁻ w surowcu	[dm ³ /dobę]	27,62	25,03	22,48	20,78	18,65
Zawartość F ⁻ w produkcie	[dm ³ /dobę]	27,28	24,32	22,08	18,48	10,32
Emisja całkowita F ⁻	[kg/dobę]	340	710	400	2300	8330
Emisja zorganizowana F ⁻	[kg/dobę]	193,2	174,1	152,9	167,3	549,8
Emisja niezorganizowana F ⁻ (nieszczelności)	[kg/dobę]	146,8	535,9	247,1	2132,7	7780,2
Natężenie przepływu gazów	[Nm ³ /h]	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
Sprawność absorpcji	[%]	55,64	54,74	53,37	60,07	87,39
Ilość usuniętego F ⁻ z gazu	[kg/dobę]	107,5	95,3	81,6	100,5	480,5
Emisja F ⁻ po instalacji	[kg/dobę]	85,7	78,8	71,3	66,8	69,3

Dokonując porównania bilansów materiałowych procesu absorpcji lotnych związków F, zaobserwowano, że zawartości F w produktach nawozowych typu PAPR o wartościach $\eta_{PAPR} = 0,1-0,7$ są wyższe dla fosforytu ZIN. Koreluje to z wyższą zawartością F w samym surowcu fosforowym o około 5% mas. w stosunku do fosforytu Maroko II. Wartości emisji F po instalacji są niższe 5-15% w przypadku zastosowania do rozkładu fosforytu ZIN, szczególnie dla produktów nawozowych o wartościach $\eta_{PAPR} = 0,1-0,5$. Pozostałe parametry wykazywały porównywalne wartości.

Wnioski

Z przeprowadzonych badań wynika, że stosowanie technologii PAPR jako alternatywy dla konwencjonalnych nawozów fosforowych, otrzymywanych metodą superfosfatową, powoduje zmniejszenie emisji zorganizowanej F⁻. Dla założonej zdolności produkcyjnej 800 Mg produktów nawozowych typu PAPR na dobę obniżenie wartości η_{PAPR} z 1,0 (SSP)

do 0,3 powoduje redukcję F^- średnio: 528,4→178,3 kg/dobę; podczas gdy obniżenie wartości η_{PAPR} z 1,0 (SSP) do 0,5 powoduje redukcję F^- średnio: 528,4→170,2 kg/dobę. Niższa zawartość F^- , prowadząca jednocześnie do ograniczenia ilości powstającej krzemionki, oprócz poprawy aspektów ochrony środowiska naturalnego, może pozwolić na zmniejszenie natężenia przepływu gazów odlotowych lub gęstości zraszania, co potencjalnie może prowadzić do obniżenia kosztów oczyszczania 1 m³ gazu.

Podziękowania

Praca finansowana z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Nr zlec. S30141/I-26/W3.

Literatura

- [1] Gostomczyk MA, Kuroпка J, Domański M. *Ochr Środow.* 1984;2:34-37.
- [2] McLaughlin MJ, Stevens DP, Keerthisinghe DG, Cayley J W D, Ridley AM. *Aust J Soil Res.* 2001;39:627-640. DOI: 10.1071/SR00036.
- [3] McLaughlin MJ, Tiller KG, Naidu R, Stevens DP. *Aust J Soil Res.* 1996;34:1-54. DOI: 10.1071/SR9960001.
- [4] McLaughlin MJ, Tiller KG, Naidu R, Stevens DP. *Aust J Soil Res.* 1996;34:1-54. DOI: 10.1071/SR9960001.
- [5] Weinstein L H, Davison A. *Fluorides in the Environment.* Oxon, UK: CABI Publishing, CAB International; 2004.
- [6] Cronin SJ, Manoharan V, Hedley MJ, Loganathan PJ. *Agric Res.* 2000;43:295-321.
- [7] Skut J, Hoffmann J, Hoffmann K. *Przem Chem.* 2010;89:534-539.
- [8] Skut J, Hoffmann J, Hoffmann K. *Przem Chem.* 2011;90:792-797.
- [9] Skut J, Rolewicz M, Hoffmann K, Hoffmann J. *Proc ECOpole.* 2011;5:293-299.
- [10] Al-Othman AO, Sweileh JA. *Talanta.* 2000;51:993-999. DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031.

EMISSION OF VOLATILE FLUORINE COMPOUNDS FROM PRODUCTION PROCESSES OF PARTIALLY ACIDULATED PHOSPHATE ROCKS

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

Abstract: The aim of this paper was to evaluate the emission of volatile fluorine compounds from the products of Morocco II (North Africa) and ZIN (Israel) phosphate rocks acidulation by PAPR technique. The study indicates that the use of PAPR technology as an alternative to conventional superphosphatic fertilizers reduces F^- straight emission. For the assumed production capacity of 800 Mg of PAPR fertilizer products per day a decrease in η_{PAPR} value from 1.0 (SSP) to 0.3 causes a reduction in F^- by average: 528.4 → 178.3 kg/day, while decrease in η_{PAPR} value from 1.0 (SSP) to 0.5 causes a reduction in F^- by average: 528.4 → 170.2 kg/day. Despite improvement of environmental protection issues, the lower content of F^- , which leads concurrently to reduce the amount of resulting silica, may allow also a reduction in off-gas flow intensity, or spraying density, which could potentially lead to decrease the cost of purification of 1 m³ of gas.

Keywords: phosphate fertilizers, partially acidulated phosphate rocks (PAPR), volatile fluorine compounds

Stanisław HURUK^{1,2}, Alicja HURUK¹, Arvīds BARŠEVSKIS³, Grzegorz WRÓBEL¹
i Witold BOCHENEK⁴

CARABIDAE (COLEOPTERA) WYBRANYCH ŚRODOWISK LEŚNYCH W OTOCZENIU STACJI ZINTEGROWANEGO MONITORINGU ŚRODOWISKA PRZYRODNICZEGO W SZYMBARKU

CARABIDAE (COLEOPTERA) SELECTED FOREST ENVIRONMENTS INHABITING THE AREA OF THE INTEGRATED NATURAL ENVIRONMENT MONITORING STATION IN SZYMBARK

Abstrakt: Badania prowadzono w ramach monitoringu fauny epigeicznej, realizowanego na terenie Stacji Bazowanej Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego w Szymbarku w latach 2004-2011, w lesie górskim oraz lesie wyżynnym. Odłowy biegaczowatych prowadzono każdego roku od maja do września za pomocą pułapek Barbera napełnianych glikolem etylenowym, dzieląc ten okres na 5 miesięcznych cykli. Celem badań było poznanie struktur zgrupowań biegaczowatych oraz analiza zależności między nimi a wybranymi czynnikami środowiska w lesie wyżynnym i w lesie górskim. W ramach badań odłowiono łącznie 8351 osobników biegaczowatych należących do 25 gatunków, w tym w lesie wyżynnym odłowiono 6072 osobniki, należące do 23 gatunków, natomiast w lesie górskim 2279 osobników, należących do 22 gatunków. Różnorodność gatunkowa mierzona wskaźnikiem Shannona-Wienera (H') oraz równomierność mierzona wskaźnikiem Pielou (J') wyniosły w lesie wyżynnym $H' = 2,2011$; $J' = 0,7020$, a w lesie górskim odpowiednio $H' = 1,9786$; $J' = 0,6401$. Wyniki odłowów analizowano na tle takich czynników, jak temperatura powietrza, temperatura gruntu, opad atmosferyczny oraz chemizm opadu atmosferycznego (pH, SEC, S-SO₄, N-NO₃, N-NH₄, Cl, Na, K, Mg, Ca). Stwierdzono istotną statystycznie, dodatnią korelację między liczebnością odłowów Carabidae a temperaturą powietrza na wysokości 2 m w obydwu badanych środowiskach, jak również między temperaturą gruntu na głębokości 0,05 m a liczebnością Carabidae. Biorąc pod uwagę chemizm opadu atmosferycznego w lesie górskim, stwierdzono silną dodatnią korelację między liczebnością Carabidae a średnim miesięcznym stężeniem kationu sodu w opadach – $r = 0,62$, $df = 32$, $p = 0,0001$. Zależności między liczebnością odłowów a wartościami pozostałych czynników były słabo wyrażone (skorelowane) oraz statystycznie nieistotne.

Słowa kluczowe: Carabidae, monitoring przyrodniczy, czynniki atmosferyczne, zanieczyszczenia środowiska

Wstęp

Zintegrowany Monitoring Środowiska Przyrodniczego (ZMŚP) jest od 1994 roku samodzielnym podsystemem Państwowego Monitoringu, który zgodnie z artykułem 25 ust. 2 ustawy *Prawo ochrony środowiska*, jest systemem pomiarów, ocen i prognoz stanu środowiska oraz gromadzenia, przetwarzania i rozpowszechniania informacji o środowisku. Celem Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego są kompleksowe badania środowiska przyrodniczego, obrazujące nie tylko aktualny jego stan, ale również

¹ Zakład Zoologii i Dydaktyki Biologii, Instytut Biologii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Świętokrzyska 15, 25-406 Kielce, tel. 41 349 63 57, email stanislaw.huruk@ujk.edu.pl

² Świętokrzyski Park Narodowy, ul. Suchedniowska 4, 26-010 Bodzentyn

³ Systematic Biology Institute, Daugavpils University, Vienibas Str. 13, Daugavpils, Lotwa

⁴ Stacja Naukowo-Badawcza, Instytut Geografii i Przestrzennego Zagospodarowania PAN, Szymbark 430, 38-311 Szymbark

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

długookresowe przemiany zachodzące w środowisku. Badania monitoringowe są prowadzone w ramach sieci stacji bazowych reprezentujących charakterystyczną dla naszego kraju strukturę krajobrazową. ZMŚP ma wspomagać działania na rzecz ochrony środowiska poprzez systematyczne informowanie organów administracji państwowej i społeczeństwa o jakości elementów przyrody [1].

Jednym z wiodących ostatnio kierunków badawczych podejmowanych w naukach przyrodniczych są obserwacje i analizy zmian stanu biosfery na różnych jej poziomach, m.in. na poziomie zgrupowań zwierząt. Zmiany zachodzące na przykład w zgrupowaniach zwierząt lub w populacji danego gatunku umożliwiają rozpoznanie i wskazanie zagrożeń wpływających na stabilność ekosystemów. Rozpoznanie oraz szybką diagnozę cech i właściwości różnych środowisk, jak również procesów w nich zachodzących, umożliwiają zgrupowania epigeicznych chrząszczy z rodziny biegaczowatych (Carabidae) [2]. Badania monitoringowe powinny mieć charakter wieloletni i, co równie ważne, powinny być prowadzone w sposób ciągły. Zebrane w ten sposób dane pozwalają na uzyskanie bardzo cennych informacji o zachodzących w czasie zmianach w obrębie badanej grupy systematycznej.

Długoterminowe badania pozwalają na odróżnienie zmian zachodzących w środowiskach leśnych pod wpływem czynników zewnętrznych, w tym człowieka, od tych, które zachodzą w sposób przypadkowy i naturalny [3, 4].

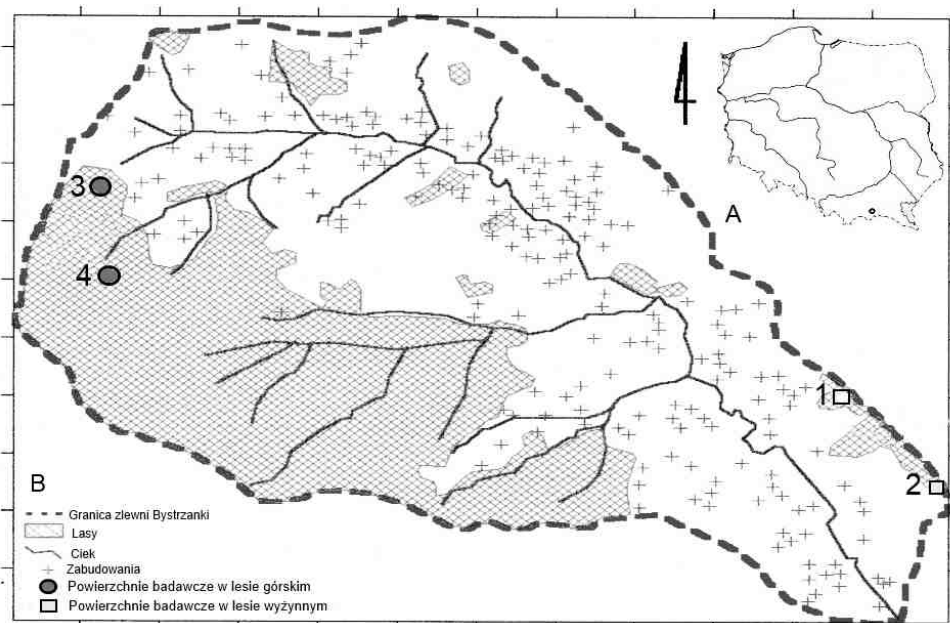
Monitoring epigeicznych Carabidae realizowany w państwowych Stacjach Bazowych Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego ma na celu śledzenie zmian ilościowych i jakościowych zachodzących w strukturach zgrupowań tych owadów na danym obszarze. Wyniki obserwacji prowadzonych przez wiele lat mogą pozwolić na stwierdzenie, w jaki sposób żywe organizmy reagują na zmiany zachodzące w środowisku oraz jakie są kierunki i natężenie zmian, którym podlegają zgrupowania biegaczowatych [5].

Praca przedstawia wyniki badań z lat 2004-2011 uzyskane w Stacji Bazowej ZMŚP Szymbark, podlegającej Instytutowi Geografii i Przestrzennego Zagospodarowania Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Celem badań było poznanie struktur zgrupowań biegaczowatych oraz analiza zależności między nimi a wybranymi czynnikami środowiska w lesie wyżynnym i lesie górskim otaczających Stację.

Materiał i metodyka

Materiał zebrano na 4 stałych powierzchniach badawczych założonych na Maślanej Górze, w zlewni Bystrzanki reprezentującej geoekosystem Karpat fliszowych, charakterystycznych dla gór niskich i podgórz (rys. 1). Powierzchnie należące do wariantu I (1-2) zlokalizowane były w lesie wyżynnym, a powierzchnie II wariantu (3-4) w lesie górskim. Na każdej powierzchni założono 5 pułapek Barbera, w 3-metrowych odstępach, zakopanych w ziemi i napełnionych w 1/3 wysokości glikolem etylenowym. Odłowy prowadzono od maja do września. Okres ten podzielono na 5 miesięcznych cykli odłowów. Wyniki odłowów przedstawiono w postaci liczby odłowionych gatunków oraz osobników. Gatunki scharakteryzowano pod względem ekologicznym, wyróżniając takie kategorie ekologiczne, jak: środowisko życia, wymagania wilgotnościowe, trofizm i typ rozwojowy oraz pod względem zoogeograficznym, podając przynależność odłowionych

gatunków do określonych elementów zoogeograficznych stwierdzonych w Polsce. Przynależność Carabidae do poszczególnych kategorii ekologicznych ustalono m.in. na podstawie prac takich autorów, jak: Burmeister [6], Larsson [7], Lindroth [8], Šarova [9, 10], Szyszko [11], Aleksandrowicz [12]. Kryteria podziału zoogeograficznego przyjęto według pracy Leśniaka [13]. Oceniono też różnorodność zgrupowań, stosując wskaźnik różnorodności gatunkowej Shannona-Wienera (H') [14], jak również oszacowano równomierność zgrupowań, stosując wskaźnik równomierności Pielou (J') [15].



Rys. 1. Lokalizacja obiektu badań (A) oraz stałych powierzchni badawczych (B)

Fig. 1. Location of the study area (A) and permanent study sites (B)

Wyniki badań nad zgrupowaniami Carabidae obejmowały również analizę zależności między liczbą odłowionych osobników biegaczowatych w poszczególnych miesiącach a średnią miesięczną wartością danego czynnika. Do analizowanych czynników abiotycznych należały: średnia miesięczna temperatura powietrza na wysokości 0,05 m oraz 2 m, średnia miesięczna temperatura gruntu na głębokości odpowiednio 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1 m, średnia miesięczna wartość opadu atmosferycznego oraz średnia miesięczna wartość parametrów chemizmu opadu atmosferycznego (pH, SEC, S-SO₄, N-NO₃, N-NH₄, Cl, Na, K, Mg, Ca). Dane pomiarowe udostępnione dzięki uprzejmości pracowników Stacji posłużyły do analiz statystycznych.

Wyniki i dyskusja

Podczas badań odłowiono łącznie 8351 osobników Carabidae należących do 25 gatunków (tab. 1; rys. 2). W lesie wyżynnym odłowiono 6072 osobniki biegaczowatych,

należące do 23 gatunków (tab. 2), natomiast w lesie górskim odłowiono 2279 osobników biegaczowatych, należących do 22 gatunków (tab. 3). W obu zespołach leśnych zdecydowaną dominacją odznaczał się *Carabus violaceus* L. oraz *Carabus linnaei* Duft. (tab. 2 i 3).

W obu wariantach środowiskowych szczyt aktywności zgrupowań Carabidae przypadał na lipiec, poza tym zgrupowania z tych siedlisk leśnych były najczęściej najmniej aktywne w maju oraz we wrześniu (rys. 3).

Tabela 1

Charakterystyka zoogeograficzna i ekologiczna Carabidae oraz liczebność gatunków za cały okres badań w obu wariantach środowiskowych

Table 1

Zoogeographic and ecological characteristics of Carabidae and overall species abundance in the entire study period in both habitat variants

Lp.	Gatunek	Kategoria ekologiczna				Element zoogeograficzny	Liczebność
		Środowisko życia	Trofizm	Wymagania wilgotnościowe	Typ rozwojowy		
1	<i>Carabus coriaceus</i> L.	L	Zd	Mh	J	Epl	648
2	<i>C. violaceus</i> L.	L	Zd	Mh	W	Pal	2545
3	<i>C. auronitens</i> Fabr.	L	Zd	Mh	W	Epl	260
4	<i>C. cancellatus</i> Ill.	ToZ	Zd	Mh	W	Esyb	190
5	<i>C. arcensis</i> Herbst	L	Zd	Mh	W	Pal	2
6	<i>C. scheidleri</i> Fabr.	To	Zd	Mh	J	Epl	152
7	<i>C. hortensis</i> L.	L	Zd	Mh	J	Epl	213
8	<i>C. linnaei</i> Duft.	L	Zd	Mh	J	Gepl	1599
9	<i>Cychrus attenuatus</i> (Fabr.)	L	Zd	Mh	W	Gepl	15
10	<i>Cychrus caraboides</i> (L.)	L	Zd	Mh	W	Ear	37
11	<i>Nebria brevicollis</i> (Fabr.)	ToZ	Zm	Wilg	J	Eyb	3
12	<i>Pterostichus oblongopunctatus</i> (Fabr.)	L	Zm	Mh	W	Pal	55
13	<i>P. niger</i> (Schall.)	L	Zd	Mh	W	Esyb	358
14	<i>P. melanarius</i> (L.)	ToZ	Zd	Mh	J	Esyb	93
15	<i>P. burmeisteri</i> Heer	L	Zm	Mh	J	Gepl	916
16	<i>P. foveolatus</i> (Duft.)	L	Zm	Mh	W	Gepl	3
17	<i>Abax carinatus</i> (Duft.)	L	Zm	Mh	J	Gepl	370
18	<i>A. ovalis</i> (Duft.)	L	Zm	Mh	J	Gepl	373
19	<i>A. ater</i> (Pill. et Mitt.)	L	Zm	Mh	J	Epl	223
20	<i>A. parallelus</i> (Duft.)	L	Zm	Mh	J	Gepl	154
21	<i>A. schuoeffli</i> (Germ.)	L	Zm	Mh	W	Gepl	124
22	<i>Molops piceus</i> (Panz.)	L	Zm	Mh	W	Gepl	12
23	<i>Limodromus assimilis</i> (Payk.)	L	Zm	Wilg	W	Pal	1
24	<i>Harpalus rufipes</i> (De Geer)	To	HZ	Mh	J	Pal	3
25	<i>H. latus</i> (L.)	L	HZ	Mh	W	Pal	2
Razem							8351

* L - leśny, To - terenów otwartych, ToZ - terenów otwartych i zadrzewionych; Zd - zoofag duży, Zm - zoofag mały, Hz - hemizoofag; Wilg - wilgociolubny, Mh - mezohigrofilny; W - wiosenny, J - jesienny; Pal - palearktyczny, Esyb - eurosberyjski, Ear - euroarktyczny, Epl - europejskiej prowincji leśnej, Gepl - górski europejskiej prowincji leśnej

Tabela 2
Liczebność odłowionych gatunków Carabidae w poszczególnych latach badań w lesie wyżynnymTable 2
Abundance of Carabidae species collected in the upland forest site by year of study

Lp.	Gatunek	Liczba osobników								
		Las wyżynny (wariant I)								
		2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	R-m
1	<i>Carabus coriaceus</i> L.	46	55	104	95	73	102	54	94	623
2	<i>C. violaceus</i> L.	110	172	169	180	366	200	351	319	1867
3	<i>C. auronitens</i> Fabr.		6							6
4	<i>C. cancellatus</i> Ill.			2	1			5	6	14
5	<i>C. scheidleri</i> Fabr.		1				9	32	106	148
6	<i>C. hortensis</i> L.	2	4	21	22	15	58	38	36	196
7	<i>C. linnaei</i> Duft.	173	170	196	73	200	161	104	7	1084
8	<i>Cychrus caraboides</i> (L.)					1	1			2
9	<i>Nebria brevicollis</i> (Fabr.)							1		1
10	<i>P. oblongopunctatus</i> (Fabr.)		2	6		7	3	5		23
11	<i>P. niger</i> (Schall.)	61	34	40	35	29	25	9	19	252
12	<i>P. melanarius</i> (L.)	3		12	11	47			14	87
13	<i>P. burmeisteri</i> Heer	35	41	93	23	90	55	173	45	555
14	<i>P. foveolatus</i> (Duft.)		3							3
15	<i>Abax carinatus</i> (Duft.)	5	10	4	41	82	42	94	75	353
16	<i>A. ovalis</i> (Duft.)		17	15	31	107	40	103	52	365
17	<i>A. ater</i> (Pill. et Mitt.)	46	40	3		23	53	8	46	219
18	<i>A. parallelus</i> (Duft.)							52	89	141
19	<i>A. schueppeli</i> (Germ.)	3	4		9	4	12	19	69	120
20	<i>Molops piceus</i> (Panz.)	1	2				3	1	1	8
21	<i>Limodromus assimilis</i> (Payk.)		1							1
22	<i>Harpalus rufipes</i> (De Geer)		1						2	3
23	<i>H. latus</i> (L.)						1			1
	Razem	485	563	665	521	1044	765	1049	980	6072
	Liczba odłowionych gatunków	11	17	12	11	13	15	16	16	23

Biorąc pod uwagę charakterystykę ekologiczną, wykazano, że zarówno w lesie wyżynnym, jak i w lesie górskim dominowały te same elementy ekologiczne z wyłączeniem typu rozwojowego (tab. 4). W ramach kategorii środowisko życia w obu wariantach dominowały gatunki leśne, pod względem trofizmu (w aspekcie ilościowym) zoofagi duże, zaś w aspekcie jakościowym ilość zoofagów małych i zoofagów dużych była zbliżona, pod względem wymagań wilgotnościowych gatunki mezohigrofilne, natomiast z uwagi na typ rozwoju dominowały w lesie wyżynnym elementy jesienne, a w lesie górskim elementy wiosenne. Trofizm jako jedna z charakterystyk ekologicznych zgrupowań Carabidae może być wykorzystany przy ocenie stanu środowiska przyrodniczego. W środowisku leśnym niepodlegającym presji negatywnych czynników zewnętrznych winny dominować zoofagi duże, natomiast w przypadku pojawienia się negatywnych czynników wpływających na środowisko ze zgrupowania zaczyna ubywać w pierwszej kolejności zoofagów dużych, a przybywać zoofagów małych i (lub) hemizoofagów [16]. Podkreśla to słuszność stwierdzeń, iż jakościowy skład zgrupowań Carabidae doskonale odwzorowuje aktualny stan zamieszkiwanego przez nie środowiska. W obu wariantach środowiskowych, odnosząc się do struktury troficznej, dominowały

zoofagi duże, stopień ich dominacji był na wysokim poziomie dla lasu wyżynnego (70%) i odpowiednio lasu górskiego (80%). Pod względem charakterystyki zoogeograficznej w zgrupowaniach Carabidae wykazano w obu wariantach badawczych 5 elementów zoogeograficznych spośród 8 stwierdzonych w Polsce (tab. 5).

Tabela 3

Liczebność odłowionych gatunków Carabidae w poszczególnych latach badań w lesie górskim

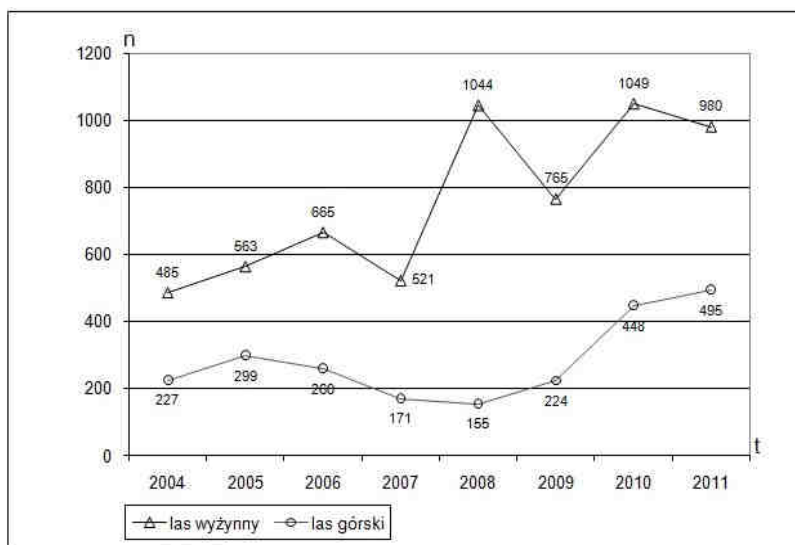
Table 3

Abundance of Carabidae species collected in the the montane forest by year of study

Lp.	Gatunek	Liczba osobników								
		Las górski (wariant II)								
		2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	R-m
1	<i>Carabus coriaceus</i> L.	3	5		2	2	2	2	9	25
2	<i>C. violaceus</i> L.	58	78	91	64	46	71	132	138	678
3	<i>C. auronitens</i> Fabr.	37	38	34	20	21	17	51	36	254
4	<i>C. cancellatus</i> Ill.			5				8	163	176
5	<i>C. arcensis</i> Herbst							2		2
6	<i>C. scheidleri</i> Fabr.							1	3	4
7	<i>C. hortensis</i> L.		17							17
8	<i>C. linnaei</i> Duft.	59	90	69	57	47	69	63	61	515
9	<i>Cychrus attenuatus</i> (Fabr.)						2	6	7	15
10	<i>Cychrus caraboides</i> (L.)	7	7	6	3	11		1		35
11	<i>Nebria brevicollis</i> (Fabr.)						2			2
12	<i>P. oblongopunctatus</i> (Fabr.)	3	6	10			3	8	2	32
13	<i>P. niger</i> (Schall.)	14	18	18	5	3	9	23	16	106
14	<i>P. melanarius</i> (L.)		6							6
15	<i>P. burmeisteri</i> Heer	39	27	25	19	19	44	141	47	361
16	<i>Abax carinatus</i> (Duft.)		3		1	6	1	1	5	17
17	<i>A. ovalis</i> (Duft.)	1		2			2	1	2	8
18	<i>A. ater</i> (Pill. et Mitt.)	3					1			4
19	<i>A. parallelus</i> (Duft.)							7	6	13
20	<i>A. schueppeli</i> (Germ.)		4							4
21	<i>Molops piceus</i> (Panz.)	3						1		4
22	<i>H. latus</i> (L.)						1			1
	Razem	227	299	260	171	155	224	448	495	2279
	Liczba odłowionych gatunków	11	12	9	8	8	13	16	13	22

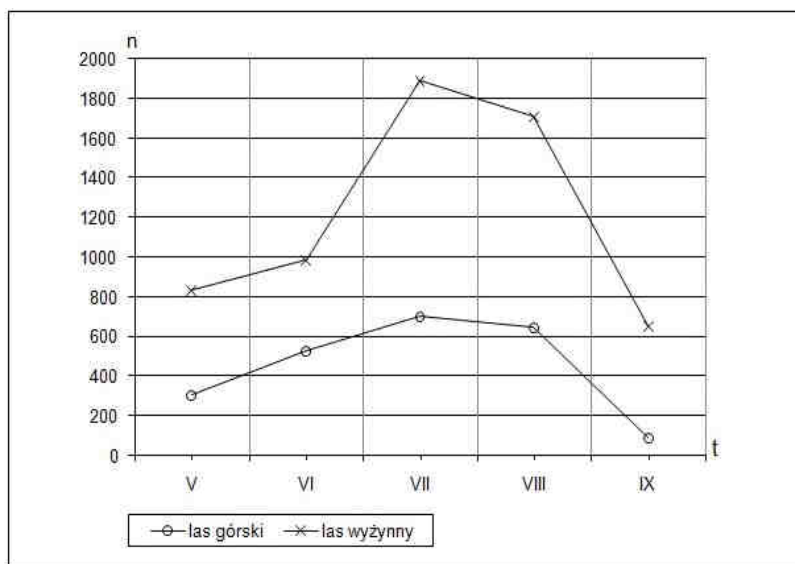
Różnorodność gatunkowa mierzona wskaźnikiem Shannona-Wienera (H') oraz równomierność mierzona wskaźnikiem Pielou (J') wyniosły w przypadku lasu wyżynnego $H' = 2,2011$; $J' = 0,7020$ i odpowiednio dla lasu górskiego $H' = 1,9786$; $J' = 0,6401$.

Kryteria podziału zoogeograficznego przyjęto według pracy Leśniaka [13]. W składzie zoogeograficznym zgrupowań dominowały w ujęciu jakościowym i ilościowym elementy górskie europejskiej prowincji leśnej. W środowiskach naturalnych i półnaturalnych, które znajdują się pod niewielką presją negatywnych czynników zewnętrznych, dominują elementy zoogeograficzne o mniejszym rozprzestrzenieniu. Jak wskazują dane literaturowe, skład zoogeograficzny zgrupowań Carabidae może świadczyć o stanie środowiska przyrodniczego [16].



Rys. 2. Liczebność odłowu biegaczowatych w lesie wyżynnym i w lesie górskim w poszczególnych latach badań (n - liczebność, t - czas w latach)

Fig. 2. Carabid abundance in upland forest and montane forest by year of study [n - abundance, t - time (years)]



Rys. 3. Aktywność zgrupowań Carabidae w lesie wyżynnym i w lesie górskim w latach 2004-2011 [n - liczebność, t - czas w miesiącach od maja (V) do września (IX)]

Fig. 3. Activity of Carabid assemblages in upland forest and montane forest in years 2004-2011 [n - abundance, t - time (months) from May (V) to September (IX)]

Otrzymane wartości wskaźników przyjętych do oceny stanu środowiska, takich jak struktura troficzna, wskaźnik różnorodności H' Shannona-Wienera kształtowały się na poziomie wskazującym na stan środowiska badanych zespołów leśnych powyżej przeciętne. Uzyskane wyniki badań nad zgrupowaniami Carabidae w latach 2004-2011 wskazują na stabilność badanych struktur w omawianych siedliskach leśnych (las wyżynny i las górski).

Tabela 4

Charakterystyka ekologiczna zgrupowań Carabidae

Table 4

Ecological characteristics of Carabid assemblages

Kategoria ekologiczna	Element ekologiczny	Wariant I (Las wyżynny)				Wariant II (Las górski)			
		S	[%]	N	[%]	S	[%]	N	[%]
Środowisko życia	L	19	82,609	5820	95,850	19	86,364	2093	91,839
	ToZ	1	4,348	87	1,433	1	4,545	6	0,263
	To	3	13,043	165	2,717	2	9,091	180	7,898
Trofizm	Zd	10	43,478	4279	70,471	12	54,545	1833	80,430
	Zm	11	47,826	1789	29,463	9	40,909	445	19,526
	Hz	2	8,696	4	0,066	1	4,545	1	0,0439
Higropreferencje	Wilg	2	8,696	2	0,033	1	4,545	2	0,088
	Mh	21	91,304	6070	99,967	21	95,455	2277	99,912
Typ rozwojowy	W	11	47,826	2297	37,829	11	0,500	1307	57,350
	J	12	52,174	3775	62,171	11	0,500	972	42,650

* S - liczba gatunków, N - liczba osobników, % - procentowy udział w zgrupowaniu

Tabela 5

Udział elementów zoogeograficznych w zgrupowaniach Carabidae

Table 5

Contribution of zoogeographic elements to Carabidae abundance

Element zoogeograficzny	Wariant I (Las wyżynny)				Wariant II (Las górski)			
	S	[%]	N	[%]	S	[%]	N	[%]
Palearktyczny	5	21,739	1895	31,209	4	18,182	713	31,286
Eurosyberyjski	4	17,391	354	5,830	4	18,182	290	12,725
Euroaktyczny	1	4,348	2	0,033	1	4,545	35	1,536
Europejskiej Prowincji Leśnej	5	21,739	1192	19,631	5	22,727	304	13,339
Górski Europ. Prowincji Leśnej	8	34,783	2629	43,297	8	36,364	937	41,115

* S - liczba gatunków, N - liczba osobników, % - procentowy udział w zgrupowaniu

Wyniki liczebności odłowów Carabidae analizowano na tle czynników abiotycznych środowiska przyrodniczego (tab. 6 i 7) obejmujących: średnią miesięczną temperaturę powietrza na wysokości 0,05 oraz 2 m, średnią miesięczną temperaturę gruntu na głębokości odpowiednio 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1 m, średnią miesięczną wartość opadu atmosferycznego oraz średnią miesięczną wartość parametrów chemizmu opadu atmosferycznego (pH, SEC, S-SO₄, N-NO₃, N-NH₄, Cl, Na, K, Mg, Ca).

Stwierdzono istotną statystycznie, dodatnią korelację między liczebnością odłowów Carabidae a średnią wartością temperatury powietrza na wysokości 2 m w obydwu badanych środowiskach: las wyżynny – $r = 0,51$, $df = 32$, $p = 0,002$; las górski – $r = 0,54$,

$df = 32, p = 0,01$; jak również między średnią wartością temperatury gruntu na głębokości 0,05 m a liczebnością odłowów Carabidae, odpowiednio dla lasu wyżynnego – $r = 0,46, df = 32, p = 0,006$; oraz lasu górskiego – $r = 0,49, df = 32, p = 0,004$. Williams i Gormally [17] stwierdzili na podstawie ciągłego monitoringu temperatury gruntu pozytywną zależność liczebności *Carabus clatratus* L. od temperatury gruntu. W innych badaniach prowadzonych w czterech sezonach letnich zauważono wysoki stopień korelacji między liczebnością odłowów Carabidae a temperaturą powietrza [18]. W pracy Gutowskiego [4], obejmującej bezkręgowce lądowe związane ze środowiskiem leśnym Puszczy Białowieskiej, nie zaobserwowano istotnych korelacji między liczebnością Carabidae a warunkami meteorologicznymi obejmującymi między innymi średnią temperaturę powietrza sezonu wegetacyjnego w latach 1988-99. Temperatura jest najważniejszym abiotycznym czynnikiem ekologicznym, w szczególności dla owadów, które są zwierzętami zmiennocieplnymi [19]. Każdy gatunek reprezentujący daną grupę systematyczną owadów ma swój optymalny zakres temperatury, w którym najlepiej i najsprawniej przebiegają jego najważniejsze funkcje życiowe. Minima, maksima czy też średnie wartości temperatury decydują o rozwoju, długości życia, płodności, rozprzestrzenieniu geograficznym [20, 21]. Liczne dane literaturowe wskazują na silną zależność między aktywnością epigeicznych Carabidae a zmianami temperatury gleby [22-24]. Powyższe wyniki podkreślają wpływ temperatury na rozwój i życie tych owadów.

Tabela 6

Wyniki korelacji między liczebnością Carabidae a wybranymi abiotycznymi czynnikami środowiska w okresie 2004-2011

Table 6

Correlation between Carabidae abundance and selected abiotic environmental factors in the years 2004-2011

		Ca	Cl	K	Mg	N-NH ₄	N-NO ₃	Na	pH	S-SO ₄	SEC
		[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]		[mg/dm ³]	[mS/m]
Lw	<i>r</i>	-0,127	0,035	-0,168	0,111	-0,129	0,094	0,040	-0,254	0,248	-0,051
	<i>p</i>	0,473	0,848	0,343	0,533	0,468	0,597	0,821	0,146	0,157	0,776
Lg	<i>r</i>	-0,062	0,034	-0,072	0,162	-0,179	-0,144	0,623	-0,255	-0,040	-0,208
	<i>p</i>	0,728	0,851	0,686	0,359	0,312	0,417	0,0001	0,145	0,823	0,238

(Lw - las wyżynny; Lg - las górski; $n = 34$, r - współczynnik korelacji liniowej Pearsona, p - poziom istotności)

Tabela 7

Wyniki korelacji między liczebnością Carabidae a wybranymi abiotycznymi czynnikami środowiska w okresie 2004-2011

Table 7

Correlation between Carabidae abundance and selected abiotic environmental factors in the years 2004-2011

		OPAD	TG [°C]				TP [°C]	
		[mm]	0,05 m	0,2 m	0,5 m	1 m	0,05 m	2 m
Lw	<i>r</i>	0,208	0,462	0,487	0,397	0,301	0,396	0,511
	<i>p</i>	0,238	0,006	0,003	0,020	0,083	0,020	0,002
Lg	<i>r</i>	0,236	0,487	0,432	0,336	0,152	0,358	0,540
	<i>p</i>	0,178	0,003	0,003	0,052	0,391	0,037	0,001

(Lw - las wyżynny; Lg - las górski; $n = 34$, r - współczynnik korelacji liniowej Pearsona, p - poziom istotności, TG - temperatura gruntu, TP - temperatura powietrza)

Biorąc pod uwagę chemizm opadu atmosferycznego w lesie górskim, stwierdzono silną dodatnią korelację między liczebnością Carabidae a średnim miesięcznym stężeniem kationu sodu w opadach ($r = 0,62$, $df = 32$, $p = 0,0001$). W badaniach Yuno Do i in. [25] wykazano dodatnią zależność między występowaniem jonów Na^+ w glebie a zgrupowaniami biegaczowatych.

Zależności między liczebnością odłowów a wartościami pozostałych czynników były słabo wyrażone oraz statystycznie nieistotne, jednakże pomimo braku istotności ważną informacją jest korelacja między tymi czynnikami a liczebnością odłowów. Wyniki badań prowadzonych przez Olszewskiego [18] oraz Gutowskiego [4] na terenie Białowieskiego Parku Narodowego wskazują, iż nie ma związku między ilością i rozkładem opadów w danym roku i w roku poprzednim a liczbą Carabidae odłowionych w pułapki Barbera. W innych badaniach Moraes, Mendonça, Ott [26] wyniki nie wykazały związku liczebności odłowu Carabidae z opadami atmosferycznymi. Niniejsze badania to potwierdzają.

Z uwagi na brak zależności między średnią miesięczną wartością parametrów chemizmu opadu atmosferycznego (pH, SEC, S-SO₄, N-NO₃, N-NH₄, Cl, K, Mg, Ca) należałoby poszerzyć zakres opracowania o wyniki badań gleboznawczych prowadzonych na terenie Stacji. Pozwoliłoby to na poznanie procesów i ich efektów, które wiążą się z dopływem różnych substancji do gleby, ich reakcją z materiałem glebowym, a także ich przetwarzaniem w procesach glebotwórczych, mając na uwadze fakt, iż procesy życiowe Carabidae związane są ze środowiskiem glebowym.

Podsumowanie

Biegaczowate są przedmiotem wielu badań w poszukiwaniu zależności między ich życiem, rozwojem a czynnikami środowiskowymi czy też antropogenicznymi. Niedostateczne zasoby danych literaturowych opisujących w sposób kompleksowy wpływ czynników abiotycznych na zgrupowania tych owadów warunkują konieczność i zasadność kontynuowania badań w tym zakresie.

Literatura

- [1] Kostrzewski A. Zintegrowany Monitoring Środowiska Przyrodniczego - cele zamierzenia, zadania. W: Kostrzewski A, redaktor. ZMŚP, Propozycje programowe. Warszawa: Biblioteka Monitoringu Środowiska; 1995; 7-22.
- [2] Rainio J, Niemelä J. Ground beetles (Coleoptera: Carabidae) as bioindicators. *Biodivers Conserv.* 2003;12:487-506. DOI:10.1023/A:1022412617568.
- [3] Faliński JB. Długoterminowe badania ekologiczne na stałych powierzchniach. I. Istota, cele i zastosowanie. *Wiad Ekol.* 1999;45(3):207-226.
- [4] Gutowski JM. Bezkręgowce jako obiekt monitoringu biologicznego w Puszczy Białowieskiej. *Leśne Prace Badawcze.* 2004;1:23-54. <http://www.ibles.pl/web/lesne-prace-badawcze/-/lesne-prace-badawcze-2004-nr-1>.
- [5] Huruk S, Huruk A, Bochenek W. Analiza struktury zgrupowania biegaczowatych (Col., Carabidae) w lesie wyżynnym w obrębie Stacji Monitoringu Szymbark. *Monitoring Środowiska Przyrodniczego.* KTN Kielce; 2007;8:99-104.
- [6] Koch K. Die Käfer Mitteleuropas. *Ökologie.* Krefeld: Goecke & Evers Verlag; 1989; 413.
- [7] Larsson SG. Entwicklungstypen und Entwicklungszeiten der dänischen Carabiden. *Entomol Medd.* 1939;20:277-560.
- [8] Lindroth CH. Die fennoskandischen Carabidae. Eine Tiergeographische Studien I - III. Göteborg. K. Vetensk. Vitter Hets-Samh. *Handl. B, Bd. 4 cz. 1, 2: 709 (1945), cz. 3: 911 (1949).*
- [9] Šarova IC. Žiznennye formy žuželic (Coleoptera, carabidae). Moskva: Izd-vo "Nauka"; 1981:360.
- [10] Šarova I. Morfo-ekologičeskie typy ličinok žuželic (Carabidae). *Zool Ž.* 1960;39:691-708.

- [11] Szyszko J. State of Carabidae (Col.) fauna in fresh pine forest and tentative valorization of this environment. Warszawa: Warsaw Agricultural University Press; 1983;1-80.
- [12] Aleksandrovich OR. Biegaczowate (Carabidae). W: Bogdanowicz W, Chudzicka E, Pilipiuk I, Skibińska E. (red.). Fauna Polski - charakterystyka i wykaz gatunków. Warszawa: MiZ PAN; 2004;1:28-3. <http://www.biologia.apsl.edu.pl/pracownicy/aleksandrowiczaleh/publikacje/71.pdf>.
- [13] Leśniak A. Zoogeographical analysis of the Carabidae (Coleoptera) of Poland. *Fragm Faun.* 1987;30(17):297-312.
- [14] Shannon CE, Weiner W. *The Mathematical Theory of Communication*. Urbana, Illinois, USA: University of Illinois Press; 1963; 117-118.
- [15] Pielou EC. *Ecological Diversity*. New York: John Wiley and Sons; 1975; 165-166.
- [16] Leśniak A. Metody analizy zgrupowań biegaczowatych (Carabidae, Col.) w zooindykacji procesów ekologicznych. W: Waloryzacja ekosystemów leśnych metodami zooindykacyjnymi. Warszawa: Wyd SGGW; 1997; 29-41.
- [17] Williams LC, Gormally MJ. The effects of blanket bog management on ground beetles (Carabidae) with particular reference to the threatened *Carabus clatratus*. Dublin: Department of Environment, Heritage and Local Government; 2010; 25-28. <http://www.npws.ie/publications/irishwildlifemanuals/IWM47.pdf>.
- [18] Olszewski JL. Catches of Carabidae (Coleoptera) and *Geotrupes stercorosus* (Sc.) (Scarabeidae, Coleoptera) in the Białowieża National Park, and the ecoclimatic parameters. *Ecol Pol.* 1979;27(3):437-447.
- [19] Szujewski A. Ekologia owadów leśnych. Warszawa: PWN; 1980; 44-50, ss. 603.
- [20] Thiele HU. *Carabid Beetles in Their Environments*. Berlin, Heideberg, New York: Springer Verlag; 1977.
- [21] Luka H, Marggi W, Huber C, Gonseth Y, Nagel P. Carabidae. *Ecology. Atlas. Fauna Helvetica.* 2009;24:1-678.
- [22] Honek A. The effect of temperature on the activity of Carabidae (Coleoptera) in a fallow field. *Eur J Entomol.* 1997;94(1):97-104. <http://www.eje.cz/pdfs/eje/1997/01/10.pdf>.
- [23] Saska P, Honek A. Temperature development of central European species of *Amara* (Coleoptera, Carabidae). *Eur J Entomol.* 2003;100:509-515. DOI: 10.14411/eje.2003.078.
- [24] Tuf IH, Dedek P, Veselý M. Does the diurnal activity pattern of carabid beetles depend on season, ground temperature and habitat? *Arch Biol Sci. Belgrade.* 2012;64(2):721-732. DOI:10.2298/ABS1202721T.
- [25] Yuno Do, Ji Yoon Kim, Gu-Yeon Kim, Gea-Jae Joo. Importance of closed landfills as green space in urbanized areas: ecological assessment using carabid beetles. *Landscape and Ecological Engineering.* 2013. DOI: 10.1007/s11355-013-0223-x.
- [26] Moraes RM, de Souza Mendonça M, Ott R. Carabid beetle assemblages in three environments in the *Araucaria* humid forest of southern Brazil. *Revista Brasileira de Entomologia.* São Paulo: 2013;57(1):67-74. DOI: 10.1590/S0085-56262013000100011.

CARABIDAE (COLEOPTERA) SELECTED FOREST ENVIRONMENTS INHABITING THE AREA OF THE INTEGRATED NATURAL ENVIRONMENT MONITORING STATION IN SZYMBARK

¹Department of Zoology and Biological Didactics, Institute of Biology
The Jan Kochanowski University, Kielce

Abstract: The study was part of an epigeic fauna monitoring programme in use within the Integrated Natural Environment Monitoring Base Station in Szymbark. It was carried out in a montane forest site and an upland forest site in the years 2005-2011. Carabidae were captured into glycol-filled Barber pitfall traps between May and September every year in five one-month catch cycles. The aim of the study was to identify structural characteristics of the Carabidae assemblages and analyse correlations between these characteristics and selected environmental factors in an upland and montane forest habitat. The total catch yield was 8351 individuals of ground beetles representing 25 species. The yield in the upland forest site was 6072 individuals belonging to 23 species, and in the montane forest, 2279 individuals representing 22 species. The same ecological preference profile was the same in both types of forest, with a predominance of forest-associated, mesohygrophilous, spring-breeding species that were also large zoophages. The assemblages contained representatives of 5 zoogeographical elements out of 8 present in Poland. Two species, namely *Carabus violaceus* L. and *Carabus linnaei* Duft., were clear dominants. In the upland forest assemblage, peak activity of the beetles was noted in August, vs. July in the

montane forest assemblage. The lowest activity in these assemblages was most often noted in May and September. Species diversity, measured with the Shannon-Wiener index (H'), and evenness, measured with the Pielou index (J') were $H' = 2.2011$, $J' = 0.7020$ in the upland forest site and $H' = 1.9786$, $J' = 0.6401$ in the montane forest site. Catch results were analysed with regard to such factors as air temperature, ground temperature, precipitation and the chemical composition of precipitation (pH, SEC, S-SO₄, N-NO₃, N-NH₄, Cl, Na, K, Mg, Ca). There was a statistically significant positive correlation between the Carabidae catch yield and air temperature at 2 metres in both habitats: for the upland forest, $r = 0.51$, $df = 32$, $p = 0.002$; for the montane forest, $r = 0.54$, $df = 32$, $p = 0.01$; and between catch yield and ground temperature at a depth of 0.05 m; for the upland forest, $r = 0.46$, $df = 32$, $p = 0.006$; for the montane forest, $r = 0.49$, $df = 32$, $p = 0.004$. With regard to the chemical composition of precipitation, there was a strong correlation between Carabidae abundance in the montane forest and mean monthly sodium concentration in precipitation: $r = 0.62$, $df = 32$, $p = 0.0001$. Correlations between catch yield and the remaining factors were less marked and not statistically significant.

Keywords: Carabidae, nature monitoring, atmospheric factors, environmental pollution

Katarzyna M. JAROMIN-GLEŃ¹, Adam PIOTROWICZ² i Grzegorz ŁAGÓD²

MODELOWANIE PRACY BIOREAKTORA TYPU SBR ZA POMOCĄ SYMULATORA GPS-X

SBR BIOREACTOR MODELLING WITH THE GPS-X SIMULATOR

Abstrakt: Najistotniejsze z punktu widzenia eksploatatorów oczyszczalni ścieków jest uzyskanie maksymalnej skuteczności oczyszczania przy jak najniższych nakładach finansowych. Współcześnie w dążeniu do takiego celu pomocne stają się programy komputerowe pracujące w oparciu o modele matematyczne odzwierciedlające kinetykę i stechiometrię procesów oczyszczania ścieków. Opracowanie modelu istniejącej w rzeczywistości oczyszczalni umożliwia wprowadzenie do pierwotnej technologii i przetestowanie różnych modyfikacji przy niewielkich nakładach finansowych i bez ryzyka wprowadzenia zaburzeń w realnie działających urządzeniach. Takie podejście do tematu pozwala zaoszczędzić czas i pieniądze, a co najważniejsze nie wpływa negatywnie na środowisko naturalne. W pracy wykorzystany został program komputerowy GPS-X firmy Hydromantis (wersja 5.0), bazowym modelem matematycznym do opisu procesów realizowanych metodą osadu czynnego był model ASM2d. W ramach opracowania przedstawiono model komputerowy wykonany w oparciu o reaktor typu SBR (Sequencing Batch Reactor), pracujący w warunkach laboratoryjnych, oraz wyniki symulacji procesów oczyszczania ścieków miejskich przeprowadzonych przy jego wykorzystaniu. Zaprezentowano także uzyskane wartości rzeczywistej i modelowanej sprawności oczyszczania ścieków miejskich w nawiązaniu do obowiązujących wymogów prawnych.

Słowa kluczowe: reaktor typu SBR, ścieki komunalne, sprawność oczyszczania ścieków, modelowanie, GPS-X

Wstęp

Współczesny stan wiedzy na temat modelowania procesów oczyszczania ścieków oraz rozpowszechnienie i dostępność programów komputerowych służących tym celom doprowadziło do opracowania wielu mechanistycznych modeli głównych procesów realizowanych w oczyszczalniach ścieków. Posługując się modelami numerycznymi, można prowadzić symulacje pracy istniejących obiektów bez obawy o bieżące koszty testowanych rozwiązań czy stan środowiska, a także symulować awarie w dowolnym czasie i miejscu bez konieczności wprowadzenia zmian w istniejącym w rzeczywistości obiekcie [1-5].

Obecnie dostępne na rynku programy komputerowe stosowane są nie tylko do symulowania procesów oczyszczania ścieków w różnego typu obiektach oczyszczalni, ale są również narzędziem współpracującym z innymi środowiskami programistycznymi, pozwalającym określić wpływ realizowanych procesów na środowisko naturalne [6-11].

Jednym z tego typu programów jest symulator GPS-X, wykorzystujący szeroką gamę modeli matematycznych (m.in. modele z grupy ASM) i umożliwiający symulacje pracy różnych układów, zarówno w systemie przepływowym, jak i porcjowym przy zastosowaniu metody osadu czynnego lub złóż biologicznych [12].

¹ Instytut Agrofizyki, Polska Akademia Nauk, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin, tel. 81 744 50 61, email: k.jaromin-glen@ipan.lublin.pl

² Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 81 538 43 22, email: a.piotrowicz@wis.pol.lublin.pl

^{*} Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 13, Jarnółtówek, 23-26.10.2013

W ramach niniejszego opracowania do zintegrowanego usuwania związków węgla, azotu i fosforu ze ścieków miejskich wykorzystany został bioreaktor typu SBR. Do odzwierciedlenia realizowanych procesów wybrano powszechnie stosowany i sukcesywnie rozwijany model ASM2d [13-18].

Materiał i metody

Obiektem odwzorowywanym w symulatorze GPS-X był bioreaktor pracujący w technologii SBR do oczyszczania ścieków osadem czynnym działający w skali laboratoryjnej. Materiałem wykorzystanym w trakcie badań modelowych były zestawy danych dotyczących parametrów technicznych i technologicznych bioreaktora SBR, a także zestawy danych wskaźników jakości w oczyszczanych ściekach. Prezentowane wyniki uzyskano metodą symulacji komputerowych oraz za pomocą badań laboratoryjnych jakości oczyszczanych ścieków. W symulatorze poszczególnym modułom przypisane zostały odpowiednie modele oraz nadane inne atrybuty determinujące sposób ich pracy.

Tabela 1 przedstawia dane stanowiące podstawę do budowy analizowanego modelu.

Dane użyte do budowy modelu komputerowego

Tabela 1

The data used for construction of the computer model

Table 1

Rodzaj danych	Dane wejściowe
Biblioteka	CNPLib (CarbonNitrogenPhosphorus library)
Moduły układu	Dopływ, Advanced SBR, Zbiornik, Odpływ
Modele użyte w poszczególnych modułach:	Dopływ - CODfractions Advanced SBR - ASM2d Zbiornik - Noreact (brak zachodzących reakcji) Odpływ - Default (domyślny)
Wskaźniki zanieczyszczeń w dopływie	ChZT TKN (azot Kjeldahla) Azot amonowy Azotany i azotyny Fosfor ogólny Ortofosforany
Czas trwania cyklu	12 godzin
Czas trwania faz w cyklu	Zgodnie z harmonogramem pracy reaktora SBR
Szczegółowa charakterystyka dopływu (zmiennie złożone i zmiennie stanu)	Influent Advisor - aplikacja programu GPS-X

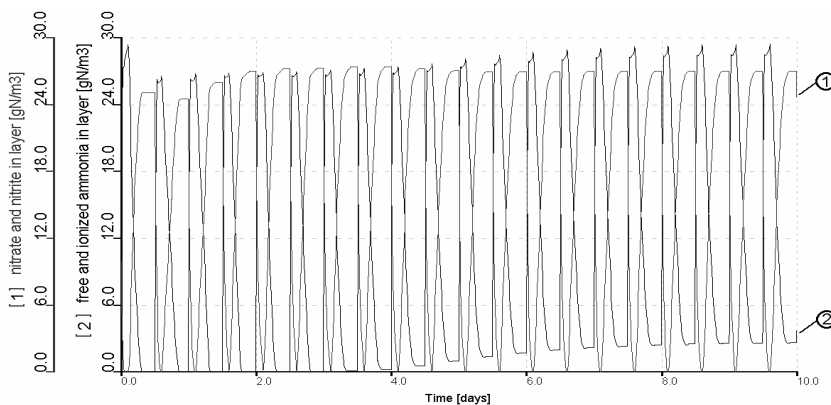
Oprócz standardowych i niezbędnych modułów, tzn. SBR, Dopływ i Odpływ, dodatkowy moduł „Zbiornik” wprowadzony został jako narzędzie pomocnicze dla interpretacji uzyskanych wyników na odpływie z reaktora. Moduł „Zbiornik” nie brał udziału w przemianach biochemicznych i nie powodował zmian wartości stężeń analizowanych wskaźników (model „noreact” oznaczający mieszanie zawartości przy braku zachodzących reakcji biochemicznych). Ułatwiał jednak gromadzenie, porządkowanie oraz dostęp do uzyskiwanych wyników symulacji, a także ich czytelną prezentację za pomocą wykresów i odpowiedniego typu zestawień.

Odwzorowywany w programie bioreaktor laboratoryjny pracował w cyklu 12-godzinnym w stabilizowanych warunkach temperaturowych $20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, w związku

z czym w modelu przyjęto wartości wskaźników stechiometrycznych i kinetycznych dla temperatury 20°C [12]. Cykl pracy reaktora SBR składał się z sześciu następujących po sobie faz: I - napełniania, II - mieszania, III - napowietrzania, IV - sedimentacji, V - dekantacji oraz VI - postoju. Symulacja oparta została na analizie systemu przy założeniu niezmienności stężeń wskaźników zanieczyszczeń w dopływie ścieków podczas każdego cyklu. Proces napowietrzania (7 godzin) realizowany był przy ustalonej, stałej zawartości tlenu w komorze reaktora na poziomie 2 g O₂/m³. Stały poziom stężenia tlenu utrzymywany był dzięki regulatorowi PID, za pomocą którego program automatycznie regulował wielkość strumienia powietrza wprowadzanego do układu. Czas trwania symulacji wyniósł 10 dni, podczas których zrealizowano 20 pełnych cykli pracy reaktora SBR.

Wyniki i dyskusja

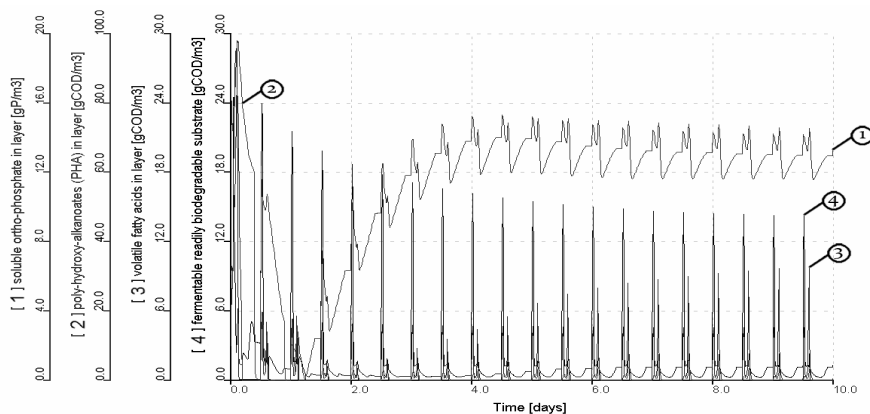
W trakcie symulacji analizowano profile stężeń następujących wskaźników zanieczyszczeń: azotany i azotyny (nitrate and nitrite); azot amonowy (free and ionized ammonia) (rys. 1); rozpuszczone ortofosforany (soluble ortho-phosphate); polihydroksyalkanolany (PHA - poly-hydroxy-alkanoates); LKT - lotne kwasy tłuszczowe (volatile fatty acids); fermentujące, łatwo biodegradowalne substraty (fermentable readily biodegradable substrate) (rys. 2).



Rys. 1. Wartości stężeń związków azotu w reaktorze SBR

Fig. 1. Nitrogen concentrations in the SBR

Rysunki 1 i 2 pozwalają zauważyć proces stabilizacji układu i wpracowanie osadu czynnego do zadanych warunków pracy. Biorąc pod uwagę związki azotu w reaktorze SBR, układ stabilizuje się po 4 cyklu pracy. Na podstawie wykresu zawierającego wybrane zmienne stanu (rozpuszczone ortofosforany, PHA, LTK, substraty fermentacji) - rysunek 2 - można zauważyć dynamikę zmian zachodzących podczas wpracowania układu. Uwzględniając wzajemne zależności występujące pomiędzy substancjami w komorze reaktora, można zaobserwować, że stabilizacja wartości analizowanych wskaźników zachodzi w różnym czasie (cykle 1-6).

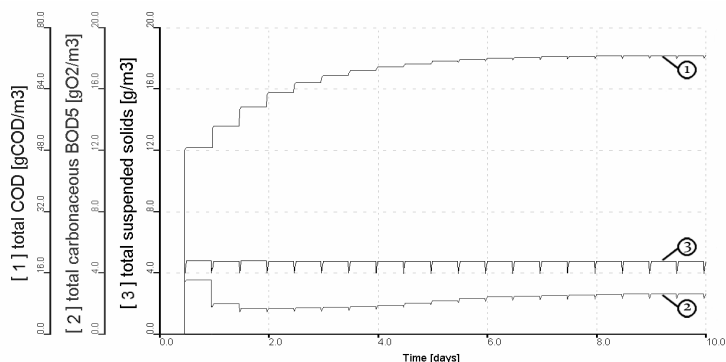


Rys. 2. Wartości analizowanych zmiennych stanu w reaktorze SBR

Fig. 2. Selected analysed parameters in the SBR

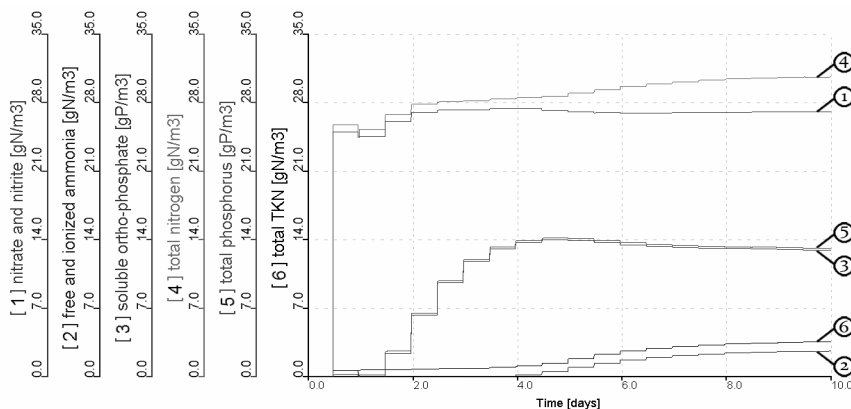
W celu określenia efektywności pracy modelu przeanalizowano podstawowe wskaźniki, takie jak: ChZT - chemiczne zapotrzebowanie na tlen (total COD), BZT₅ - biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (total carbonaceous BOD₅), zawiesinę ogólną (TSS - total suspended solids) (rys. 3). W odpływie z układu analizowano również wskaźniki biogenne: azotany i azoty, azot amonowy, rozpuszczone ortofosforany, azot ogólny (TN - total nitrogen), fosfor ogólny (TP - total phosphorus) oraz azot Kjeldahla (total TKN) (rys. 4).

Poddając analizie wartości stężeń wskaźników zanieczyszczeń w odpływie z komory reaktora, można wnioskować, że wpracowanie układu ma bezpośredni wpływ na wyniki procesu oczyszczania. Istotną zaletą zbudowanego modelu jest stosunkowo szybkie ustabilizowanie się parametrów odpływu, które nie zawsze udaje się osiągnąć.

Rys. 3. Zmiany poziomu ChZT, BZT₅ i zaw. og. w odpływie z układuFig. 3. COD, BOD₅ and TSS concentration levels in the effluent

Rysunek 3 pozwala zaobserwować, że ustabilizowanie wartości takich parametrów, jak: ChZT, BZT₅ oraz zaw. og. następowało w różnym czasie. W przypadku zawiesiny

ogólnej stała wartość obserwowana jest praktycznie od początku symulacji, natomiast wartości wskaźników ChZT i BZT₅ stabilizują się po ok. 5 dniach.



Rys. 4. Stężenia substancji biogenych w odpływie z układu

Fig. 4. Nutrient concentrations in the effluent

Analizując związki azotu, takie jak azotany i azotyny, ustalenie ich wartości następuje po ok. 3 dobach, natomiast w przypadku azotu Kjeldahla (TKN) oraz azotu amonowego po ok. 7 dobach. Zaobserwowana po ok. 4 dobie zmiana wartości wskaźników azotowych spowodowana jest zmieniającym się poziomem stężenia azotu amonowego, który wpływa na stężenia azotu Kjeldahla, oraz azotu ogólnego (pomimo ustabilizowania się wartości azotanów i azotynów). Z kolei poziom stężeń związków fosforu, zdominowanych w odpływie przez ortofosforany, ulega stabilizacji po ok. 5 dobach (rys. 4).

Porównanie wartości sprawności analizowanego układu

Tabela 2

Comparison of efficiency values of the analyzed system

Table 2

Wskaźnik	Sprawność [%]			
	Symulacja	Badania laboratoryjne [19, 20]	Projekt [20]	Rozporządzenie MŚ [21]
Azot amonowy	97	90	90	*
Azot TKN	97	*	*	*
Azot ogólny	71	67	88	85
Fosfor ogólny	27	93	90	90
Ortofosforany	5	*	*	*
ChZT	91	93	90	75
BZT ₅	99	*	90	90
Zawiesiny ogólne	99	92	*	90

* - nie uwzględniano

W oparciu o uzyskane dane wyjściowe przeprowadzono obliczenia sprawności oczyszczania. Otrzymane za pomocą modelu dane zestawiono z wartościami sprawności

uzyskanej podczas badań laboratoryjnych, sprawności zakładanej podczas projektowania reaktora SBR oraz z wymogami prawnymi obowiązującymi dla oczyszczalni powyżej 100 000 RLM (tab. 2).

Podsumowanie

Praca na modelach odwzorowujących rzeczywiste układy oczyszczania ścieków pozwala w łatwy sposób sprawdzić możliwe efekty planowanych modyfikacji urządzeń bądź procesów, jak również przewidywać zachowanie rzeczywistego układu w stosunku do zmieniających warunków fizykochemicznych.

Wykonany model w zadowalającym stopniu odzwierciedla układ rzeczywisty w zakresie usuwania ze ścieków większości zanieczyszczeń, o czym świadczą wartości sprawności uzyskane podczas badań symulacyjnych oraz ich porównanie z wartościami rzeczywistymi osiągniętymi podczas badań laboratoryjnych. Największe rozbieżności można zaobserwować w przypadku stężenia związków fosforu - skonstruowany model pracujący w określonym harmonogramie nie zapewnił wymaganej sprawności ich usuwania. Sugeruje to, iż prawdopodobnie należałoby przeprowadzić dalszą kalibrację modelu. Modyfikacjom można również poddać panujące w reaktorze, ustalone automatycznie warunki tlenowe, stosując napowietrzanie ze zmiennym strumieniem dostarczanego powietrza lub wykorzystując przerwy w napowietrzaniu prowadzące do oscylacji stężenia tlenu rozpuszczonego wokół przyjętej wartości. Badania można poszerzyć o inne możliwe warianty pracy systemu, np. zmianę długości faz lub wprowadzenie dodatkowych faz reakcji. Wszystkie zaproponowane rozwiązania mogą umożliwić opracowanie efektywnego sposobu napowietrzania ścieków w komorze reaktora SBR.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2012-2014 jako projekt badawczy w ramach programu pod nazwą „Diamantowy Grant”.

Literatura

- [1] Dürrenmatt DJ, Gujer W. Data-driven modeling approaches to support wastewater treatment plant. *Environ Modell Softw.* 2012;30:47-56. DOI: 10.1016/j.envsoft.2011.11.007.
- [2] Mannina G, Cosenza A, Viviani G. Uncertainty assessment of a model for biological nitrogen and phosphorus removal: Application to a large wastewater treatment plant. *Phys Chem Earth.* 2012;42-44:61-69. DOI: 10.1016/j.pce.2011.04.008.
- [3] Kusiak A, Zeng Y, Zhang Z. Modeling and analysis of pumps in a wastewater treatment plant: A data-mining approach. *Eng Appl Artif Intel.* 2013;26:1643-1651. DOI: 10.1016/j.engappai.2013.04.001.
- [4] Cosenza A, Mannina G, Vanrolleghem PA, Neumann MB. Global sensitivity analysis in wastewater applications: A comprehensive comparison of different methods. *Environ Modell Softw.* 2013;49:40-52. DOI: 10.1016/j.envsoft.2013.07.009.
- [5] Pomiès M, Choubert JM, Wisniewski C, Coquery M. Modelling of micropollutant removal in biological wastewater treatments: A review. *Sci Total Environ.* 2013;443:733-748. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.11.037.
- [6] Nuhoglu A, Keskinler B, Yildiz E. Mathematical modelling of the activated sludge process - the Erzincan case. *Process Biochem.* 2005;40:2467-2473. DOI: 10.1016/j.procbio.2004.09.011.
- [7] Devesa F, Comas J, Turon C, Freixò A, Carrasco F, Poch M. Scenario analysis for the role of sanitation infrastructures in integrated urban wastewater management. *Environ Modell Softw.* 2009;24:371-380. DOI: 10.1016/j.envsoft.2008.08.003.

- [8] Nasr MS, Moustafa MAE, Seif HAE, Kobrosy Gel. Modelling and simulation of German BIOGEST/EL-AGAMY wastewater treatment plants - Egypt using GPS-X simulator. *Alex Eng J.* 2011;50:351-357. DOI: 10.1016/j.aej.2011.05.003.
- [9] Ontiveros GA, Campanella EA. Environmental performance of biological nutrient removal processes from a life cycle perspective. *Bioresour Technol.* 2013;150:506-512. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.08.059.
- [10] Abdel-Kader AM. Studying the efficiency of grey water treatment by using rotating biological contactors system. *J King Saud Univ - Eng Sci.* 2013;25:89-95. DOI: 10.1016/j.jksues.2012.05.003.
- [11] Zeng M, Soric A, Roche N. Calibration of hydrodynamic behavior and biokinetics for TOC removal modeling in biofilm reactors under different hydraulic conditions. *Bioresour Technol.* 2013;144:202-209. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.06.111.
- [12] Hydromantis, 2006. GPS-X Version 5.0. Hydromantis Inc., Ontario.
- [13] Brun R, Kühni M, Siegrist H, Gujer W, Reichert P. Practical identifiability of ASM2d parameters - systematic selection and tuning of parameter subsets. *Water Res.* 2002;36:4113-4127. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00104-5.
- [14] Serralta J, Ferrer J, Borrás L, Seco A. An extension of ASM2d including pH calculation. *Water Res.* 2004;38:4029-4038. DOI: 10.1016/j.watres.2004.07.009.
- [15] Pai TY, Tsai YP, Chou YJ, Chang HY, Leu HG, Ouyang CF. Microbial kinetic analysis of three different types of EBNR process. *Chemosphere.* 2004;55:109-118. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2003.09.048.
- [16] García-Usach F, Ribes J, Ferrer J, Seco A. Calibration of denitrifying activity of polyphosphate accumulating organisms in an extended ASM2d model. *Water Res.* 2010;44:5284-5297. DOI: 10.1016/j.watres.2010.06.061.
- [17] Hao X, Wang Q, Cao Y, van Loosdrecht MCM. Evaluating sludge minimization caused by predation and viral infection based on the extended activated sludge model No. 2d. *Water Res.* 2011;45:5130-5140. DOI: 10.1016/j.watres.2011.07.013.
- [18] Barat R, Montoya T, Seco A, Ferrer J. Modelling biological and chemically induced precipitation of calcium phosphate in enhanced biological phosphorus removal systems. *Water Res.* 2011;45:3744-3752. DOI: 10.1016/j.watres.2011.04.028.
- [19] Jaromin-Gleń KM, Łągód G. Sprawność usuwania wybranych zanieczyszczeń ze ścieków miejskich w laboratoryjnym bioreaktorze typu SBR. *Proc ECOpole.* 2013;7(1):357-363. DOI: 10.2429/proc.2013.7(1)048.
- [20] Jaromin-Gleń KM, Łągód G. Ocena pracy laboratoryjnego reaktora typu SBR na tle założeń projektowych. *Proc ECOpole.* 2013;7(2):609-615. DOI: 10.2429/proc.2013.7(2)080.
- [21] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (DzU 2006.137.984 z późn. zm.).

SBR BIOREACTOR MODELLING WITH THE GPS-X SIMULATOR

¹ Institute of Agrophysics of the Polish Academy of Sciences

² Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: The most important issue from the point of view of the WWTP operator is to obtain the highest efficiency of treatment with the lowest financial outlays. At present, the achievement of such a goal can be aided by computer programs that make use of mathematical models which reflect the kinetics and the stoichiometry of wastewater treatment processes. Constructing the model of an existing WWTP makes it possible to introduce to the present technology and examine many modifications that do not require great financial costs and do not cause disturbances in the on-going processes. Such an approach allows saving both time and money, and what is more important, it does not have negative influence on the natural environment. In the research the GPS-X software package was used and for the description of the processes involving activated sludge method the ASM2d model was applied. Within the study was presented the computer model approximating the operation of the SBR type reactor together with the results of the simulation concerning municipal sewage treatment processes. The real and the modelled treatment efficiency values with reference to the mandatory legal regulations were also shown.

Keywords: SBR reactor, municipal sewage, treatment efficiency, modelling, GPS-X

Antonina KALINICHENKO^{1,2}, Lidiya MALYNSKA², Wołodymyr KALINICHENKO²
i Nataliia SAZONOVA²

ENERGETYKA ODNAWIALNA - PROBLEM CZY SZANSA DLA UKRAINY?

RENEWABLE ENERGETIC - THE PROBLEM OR THE CHANCE FOR THE UKRAINE?

Abstrakt: Stały wzrost cen paliw na Ukrainie uświadamia konieczność przejścia na energię ze źródeł odnawialnych. Niestety największym problemem jest brak jakiegokolwiek wsparcia projektów poprawy oszczędności energetycznej lub energetyki alternatywnej. Potencjał energii odnawialnej na Ukrainie istnieje praktycznie w każdym regionie. W środkowej części kraju są to odpady z rolnictwa, w części zachodniej i północnej - bioodpady przemysłu leśnego, na zachodzie i południu - źródła geotermalne, energia wiatrowa. Problemem jest brak wiedzy i zaufania wśród mieszkańców, a także brak odpowiednich fachowców z tej dziedziny. Doświadczenie Polski dotyczące wdrażania nowoczesnych projektów energetycznych ma dla Ukrainy duże znaczenie.

Słowa kluczowe: odnawialne źródła energii, oszczędzanie energii, energetyka wiatrowa, wodna, geotermalna, energia biomasy

Wstęp

W ostatnich latach coraz wyraźniej widać oznaki kryzysu energetycznego na świecie. Ważnym zagadnieniem jest coroczny wzrost zapotrzebowania świata na energię. Rosnące ceny gazu i ropy naftowej zaczynają stawiać pod znakiem zapytania dynamiczny rozwój krajów opierających się na imporcie tego surowca [1]. Na Ukrainie obserwuje się stały wzrost cen paliw, co rzutuje również na inne dziedziny życia. Sprawę tę analizują światowe raporty ONZ, Światowej Rady Energii, Komisji Europejskiej oraz raport Międzyrządowego Panelu Zmian Klimatu. Zasadniczym wnioskiem tych raportów jest uświadamianie konieczności przejścia na energię ze źródeł odnawialnych.

Ukraińska aktywność w dziedzinie odnawialnych źródeł energii (OZE) wydaje się „uśpiona” bogatymi własnymi złożami węgla i dostaw gazu rosyjskiego. Nieformalne lobby paliw tradycyjnych odsuwa w mglistą przyszłość oparcie się Ukrainy na paliwach ze źródeł odnawialnych. Oczywiście zaniechanie to będzie kosztowało bardzo dużo, w odróżnieniu od Polski, członkostwo której w Unii Europejskiej zobowiązuje kraj do zdecydowanego przedstawienia się na energię odnawialną. W Polsce udział energii odnawialnej w 2020 r. ma wynosić ok. 15% [1, 2]. Wielkość ta wynika zarówno z rozwoju nowych technologii wykorzystujących odnawialne źródła energii, jak również z faktu, że instalacje te finansowane są z funduszy unijnych. Obecnie dla Ukrainy największym problemem jest brak jakiegokolwiek wsparcia projektów energooszczędnych lub w dziedzinie energetyki odnawialnej.

¹ Katedra Inżynierii Procesowej, Uniwersytet Opolski, ul. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole, tel. 78 732 15 87, email: akalinenchenko@uni.opole.pl

² Połtawska Państwowa Akademia Rolnicza, ul. Skovorody 1/3, 36003 Połtawa, Ukraina, tel. +38 096 258 64 40, fax +38 053 227 33 07

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

Material i metodologia

Racjonalne wykorzystanie energii ze źródeł odnawialnych, tj. energii rzek, wiatru, promieniowania słonecznego, energii geotermalnej oraz biomasy, jest jednym z istotnych komponentów zrównoważonego rozwoju przynoszących znaczące efekty ekologiczno-energetyczne. Wzrost udziału odnawialnych źródeł energii w bilansie paliwowo-energetycznym przyczynia się do poprawy efektywności wykorzystania i oszczędzania surowców energetycznych, poprawy stanu środowiska, poprzez redukcję zanieczyszczeń do atmosfery i wód oraz redukcję ilości wytwarzanych odpadów. Obserwuje się również korzyści dla lokalnych społeczności (zwiększenie poziomu bezpieczeństwa energetycznego, stworzenie nowych miejsc pracy, promowanie rozwoju regionalnego), jak też korzyści ekologiczne - przede wszystkim ograniczenia emisji dwutlenku węgla. Państwa unijne zobowiązane są do zmniejszenia emisji CO₂ do roku 2020 o 20%. Obecnie wskutek spalania paliw rocznie do atmosfery na Ziemi przedostaje się ok. 36 mld ton CO₂ [3].

W 2012 roku globalne wydatki na zadania związane z OZE wyniosły ok. 249,5 mld \$ (w roku 2007 ok. 146 mld \$). Według REN21 (*Renewable Policy Network 21*) [4], rozdział tych środków był następujący: 47% energia wiatrowa, 30% energia fotowoltaiczna i solarna, 23% wydatków na pozostałe rodzaje energii odnawialnej. Europejska Rada Energii Odnawialnej (EREC) szacuje, że w 2013 r. w UE w sektorze OZE zatrudnionych było 450 tys. ludzi i przyniosło to rocznie ponad 45 mld euro przychodu (w 2013 r. - około 6 mln ludzi). Prognozuje się, że w 2020 r. liczba osób zatrudnionych w sektorze OZE na świecie wyniesie ponad 9 mln [1, 5].

Odnawialne źródła energii mogą stanowić istotny udział w bilansie energetycznym poszczególnych gmin, województw. Mogą przyczynić się do zwiększenia bezpieczeństwa energetycznego regionów, a zwłaszcza do poprawy zaopatrzenia w energię na terenach o słabo rozwiniętej infrastrukturze energetycznej. Potencjalnie największym odbiorcą energii ze źródeł odnawialnych może być rolnictwo, a także mieszkalnictwo i komunikacja. Szczególnie dla regionów dotkniętych bezrobociem odnawialne źródła energii stwarzają nowe możliwości w zakresie powstania nowych miejsc pracy. Natomiast tereny rolnicze, które z uwagi na silne zanieczyszczenie gleb nie nadają się do uprawy roślin jadalnych, mogą być wykorzystane do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji biopaliw. Istnieje niemal powszechna zgoda, że rozwój energetyki opartej na źródłach odnawialnych może przyczynić się do rozwiązania wielu problemów ekologicznych stwarzanych przez energetykę konwencjonalną.

Wyniki i dyskusja

Najwięcej mocy spośród wszystkich odnawialnych źródeł energii w UE wytwarza się w elektrowniach wodnych. Pod koniec 2013 r. liczba ta wynosiła 1000 GW [1, 4]. Zdecydowana większość energii elektrycznej pochodziła z elektrowni dużych i średnich (o mocy większej niż 10 MW). To jednak w dużym stopniu oddziałuje na środowisko naturalne, dlatego obecnie promowana jest budowa małych elektrowni wodnych o mniejszej mocy, ale sytuowanych na mniejszych ciekach wodnych i mających znacznie słabszy wpływ na otoczenie [6]. Na Ukrainie elektrownie wodne mogą wytwarzać moc 53,2 GW. Roczna produkcja energii elektrycznej wynosi około 11 TWh (10¹²). Głównymi

producentami energii elektrycznej są duże elektrownie wodne. Małe elektrownie wytwarzają nie więcej niż 12% energii elektrycznej [7].

Jednym z bardziej znaczących źródeł energii odnawialnej zarówno w UE, jak i w świecie jest siła wiatru. Światowe moce wytwórcze pod koniec 2013 r. osiągnęły poziom ponad 318 GW, z których ponad 40 GW było oddanych do użytku w ciągu 2013 roku. Dzięki zaangażowaniu 96 krajów z całego świata możliwe było wyprodukowanie energii elektrycznej z siły wiatru równej 500 TWh, czyli 3% globalnego popytu [1]. Europa jest największym światowym producentem „zielonej” energii z wiatru. Zainstalowane moce wzrosły w 2011 roku z 84 GW (2010 r.) do 94 GW, czyli blisko o 11%. Największy wzrost wśród krajów europejskich zanotowały Niemcy, uzyskując ponad 2 GW nowych mocy i osiągając w całości 29 GW. Dalej uplasowały się Hiszpania, Francja i Włochy, gdzie ukończono inwestycje o podobnych mocach bliskich 1 GW [4, 8]. Na chwilę obecną Europa pozostaje również prekursorem rozwoju morskiej energetyki wiatrowej i kupia 96% światowych mocy zainstalowanych na wodzie. Prognozuje się, że po roku 2020 aż 107 mln domów w UE będzie korzystało z prądu wytworzonego dzięki sile wiatru. Pozwoliłoby to zaoszczędzić 200 mln baryłek ropy (co daje kwotę około 20 mld dolarów) i zmniejszyć emisję CO₂ o ok. 100 mln ton, co przy cenie 40 dolarów za tonę daje roczny zysk ok. 10 mld dolarów [11-13]. Według danych Urzędu Regulacji Energetyki (URE), w Polsce na 31.03.2014 r. moc zainstalowana w energetyce wiatrowej wynosiła 3,68 GW, jednak udział energii wiatrowej w ogólnym zużyciu energii w kraju wyniósł jedynie 3,1% [8-10].

Łączna moc zainstalowanych elektrowni wiatrowych w 2011 roku wzrosła o 40,7% czyli 41,2 MW. Na koniec 2011 r. na Ukrainie łączna moc elektrowni wiatrowych stanowiła 133,9 MW [14]. W 2011 roku towarzystwo „Wiatrowy Park Novoazovsky” zainstalowano 10 turbin (25 MW), jednocześnie ze względu na wprowadzenie nowych turbin elektrownia wiatrowa „Vitroenerhoprom” zwiększyła swoją moc o 3,7 MW. Niestety moc Donuzlavskiej elektrowni wiatrowej (operator - przedsiębiorstwo państwowe „Energoatom”) zmniejszyła się z 17,8 do 11,63 MW. W 2012 r. uruchomiono wiatrownię „Wiatrowy Park Ochakovsky” w Mykołajowskim obwodzie, moc której wynosi 12,5 MW. Również energoholding DTEK w Zaporoskim obwodzie uruchomił pierwsze 20 wiatraków na Botiyevskiej farmie wiatrowej (całkowita moc 57 MW). Pod koniec roku firma ta ma uruchomić dodatkowe moce i zwiększyć całkowitą moc do 90 MW. Do końca roku 2014 prognozowano uzyskanie mocy nawet 200 MW [8].

Trzecim niewyczerpalnym źródłem energii jest Słońce. Pochodzącą z niego energię można wykorzystywać zarówno do produkcji elektryczności, jak i ciepła. W świecie łączna moc z energetyki słonecznej w 2013 r. przekroczyła 450 GW. Z tego zdecydowana większość wytwarzana była za pomocą ogniw fotowoltaicznych (paneli PV) - 138 GW, solarów (*Solar hot water capacity*) 326 GW, a jedynie 1,6 GW - w elektrowniach typu CSP (*Concentrated Solar Power*; elektrownie te działają na zasadzie luster ogniskujących ogromne ilości energii słonecznej na niewielkim obszarze) [1, 4].

Według danych EPIA (*European Photovoltaic Industry Association*), pod koniec 2009 roku na świecie moc zainstalowanych paneli PV (*Photovoltaic*) sięgała 23 GW. Rok później wielkość ta wzrosła do 40 GW, natomiast do końca 2013 roku na świecie zostało zainstalowanych ponad 138,9 GW produkujących rocznie 160 TWh energii elektrycznej [15]. Jest to wielkość, która pokrywa zapotrzebowanie około 20 milionów gospodarstw

domowych. Pod względem zainstalowanej mocy technologia PV jest obecnie trzecim co do wielkości odnawialnym źródłem energii elektrycznej po energetyce wiatrowej oraz hydroenergetyce. Tym niemniej zanotowany w 2011 roku wzrost mocy PV na świecie wynoszący około 70% jest pośród technologii odnawialnych źródeł energii poziomem niezwykle wysokim [16, 17].

W ostatnich latach światowe tempo rozwoju energii słonecznej znacznie wzrosło. Największym rynkiem energetyki PV jest Europa, w której do końca 2011 roku było zainstalowanych ponad 51 GW mocy, co stanowi około 75% światowej zainstalowanej mocy PV. Kolejnymi najważniejszymi rynkami są: Japonia (5 GW zainstalowanej mocy), USA (4,4 GW) oraz Chiny (3,1 GW), gdzie pierwszy GW mocy osiągnięto dopiero w 2011 roku. Wiele rynków poza Europą, w szczególności Chiny, USA, Japonia, ale również Australia czy Indie, zagospodarowało jedynie małą część swojego ogromnego potencjału; ponadto kraje z regionów silnie nasłonecznionych, jak Afryka, Bliski Wschód, Azja Południowo-Wschodnia czy Ameryka Łacińska, dopiero rozpoczynają rozwój technologii PV. Pomimo to moc zainstalowanych jednostek PV podwoiła się w latach 2010-2011, co świadczy o zwiększającym się zbalansowaniu w technologii PV pomiędzy Europą i resztą świata, a także bardziej ekologicznym podejściu do produkcji energii elektrycznej na rynkach rozwijających się [1].

Na Ukrainie w ostatnich latach rynek energii słonecznej zaczął się rozwijać dość szybko. W ubiegłym roku zakończono instalację trzech potężnych elektrowni fotowoltaicznych. Największym graczem na tym rynku jest firma Activ Solar - jesienią ubiegłego roku uruchomiła 80-MW elektrownię słoneczną „Ohotnikovo”, a w grudniu - 100 MW elektrownię słoneczną „Perovo”, która obecnie jest największą funkcjonującą elektrownią fotowoltaiczną w Europie [18]. Rozwój energii słonecznej na Ukrainie teraz jest ograniczony wysoką ceną urządzeń, długim terminem zwrotu inwestycji i brakiem jakiegokolwiek dofinansowania lub wsparcia tego typu projektów. W ciągu paru ostatnich lat instalacje solarne bardzo aktywne montowano na Krymie i w południowej Ukrainie na budynkach prywatnych i obiektach małego biznesu. Niestety oficjalna statystyka na temat ich ilości praktycznie nie istnieje.

W UE z biomasy w 2010 roku wyprodukowano 80,123 Mtoe energii. Największymi producentami energii z biomasy były Niemcy, Francja, Szwecja. Spalanie biomasy jest kolejnym przyszłościowym sposobem wytwarzania energii elektrycznej lub ciepłej. W Unii Europejskiej elektrownie spalające biomasę mają obecnie moc 5,9 GW [1]. Ukraina posiada jeden z największych potencjałów biomasy w Europie. Szacuje się, że tylko Francja ma większy potencjał. Według obecnych prognoz, spalanie biomasy na Ukrainie może zamienić do 2,6 mld m³ gazu ziemnego. Zakłada się, że do 2020 r. ilość wytwarzanej z biomasy energii elektrycznej będzie porównywalna z ekwiwalentem 7,7 mld m³ gazu. Wzrośnie więc ona faktycznie 3,5-krotnie. Dzisiaj ten potencjał jest praktycznie niewykorzystywany. Na Ukrainie działa tylko 10 biogazowni [19]. Głównym problemem do 2012 roku był brak zielonej taryfy. Uchwalona została dopiero w czerwcu 2012 roku po uchwale taryfy na systemy fotowoltaiczne. Okres zwrotu inwestycji w biogazowni na Ukrainie będzie wynosić 7-10 lat (wcześniej - od 25 do 50 lat). Ale, niestety, problem polega na tym, że istnieje wymóg ustawowy, aby w 50% kosztów urządzeń pochodziło z produkcji na Ukrainie. Tymczasem urządzeń dla energetyki odnawialnej na Ukrainie nie

produkuje się w wystarczającej ilości, dlatego trudno jest uruchomić projekt pozwalający na skorzystanie z zielonej taryfy.

Dużym potencjałem charakteryzuje się energia pochodząca z biogazu pozyskiwanego z odpadów. W Unii Europejskiej w elektrowniach na biogaz nominalna moc wynosi 3,703 GW [1]. Na Ukrainie, według danych Europejsko-Ukraińskiej Agencji Energetycznej, istnieje około 2000 składowisk przemysłowych i komunalnych odpadów, z których prawie połowa jest nielegalna. Faktycznie około 4% powierzchni kraju zaśmiecono. Masę tych odpadów szacuje się na ponad 35 mld ton. Każda tona przetwarzania tych odpadów mogłaby przynieść około 3,5 tysięcy kilowatogodzin energii elektrycznej. Na razie nie istnieje system wytwarzania energii z odpadów [19].

W regionie Donbasu funkcjonuje dużo kopalni węglowych. Po wydobyciu węgla zostaje dość duża ilość odpadów, które są deponowane na składowiskach odpadów przemysłowych. Takich miejsc w Donbasie jest ponad tysiąc. Kilkadziesiąt z nich stale się pali. Proces samozapalenia jest praktycznie niekontrolowany, gdyż zapobieganie temu jest kosztowne. Jest to jednak dość duży potencjał, z którego można skorzystać. Powstało już kilka projektów pilotażowych pozyskania ciepła odpadowego i utylizacji odpadów kopalnych.

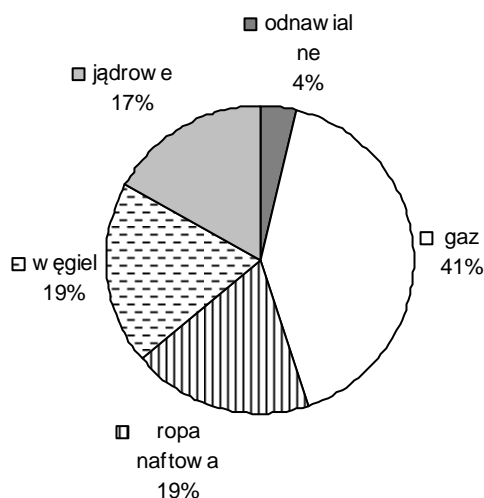
Energia geotermalna wykorzystywana jest do wytwarzania głównie ciepła, a w mniejszym stopniu energii elektrycznej. W całej Unii moc elektrowni geotermalnych wynosi 1,466 GW [20]. Na Ukrainie są trzy lokalizacje, w których istnieje duży potencjał energii geotermalnej. Jest to zachodnia część, południowa część i część leżąca w czterech obwodach: połtawskim, charkowskim, ługańskim i czernihowskim. W obrębie tych czterech obwodów jest zużywana największa ilość energii cieplnej, ponieważ tam zlokalizowane są kopalnie i przemysł. Potencjał ogólny stanowi około 340 miliardów ton paliwa lub blisko 230 megawatów energii cieplnej [7]. Większość źródeł geotermalnych odnaleziono praktycznie przypadkowo, przy poszukiwaniu gazu, ropy naftowej. Na Ukrainie dotąd praktycznie nie realizowano większych projektów geotermalnych. Istnieją dobre przykłady wykorzystania źródła geotermalnego w regionie karpackim na zachodniej Ukrainie i na Krymie. Tu uzyskana energia jest przeznaczana najczęściej na ogrzewanie szklarni lub ogrzewanie budynków socjalnych i administracji lokalnej, czasem jest też używana do ogrzewania budynków mieszkalnych. Na Krymie jest to wykorzystane w największej ilości, istnieje tam kilka geotermalnych elektrociepłowni (o mocy do 4,5 MW).

Na rysunku 1 pokazano strukturę wykorzystania różnych źródeł energii na Ukrainie (na alternatywną energetykę przypada około 4%). Większość (3,5%) stanowi energia pozyskiwana z wody, ponieważ duża ilość elektrowni wodnych pozostała tu po Związku Radzieckim.

Potencjał energii odnawialnej istnieje na Ukrainie praktycznie w każdym regionie. W środkowej części Ukrainy, gdzie istnieje przewaga rolnictwa, powstaje znaczna ilość odpadów z tego sektora, które można wykorzystać jako biomasę. W części zachodniej i północnej powstaje dużo bioodpadów, a na zachodzie i na południu zlokalizowane są źródła geotermalne.

Przedstawiona analiza została przeprowadzona w ramach działalności Polsko-Ukraińskiego Laboratorium Odnawialnych Źródeł Energii przy Połtawskiej Państwowej Akademii Rolniczej. W regionie Połtawy istnieją duże złoża gazu i ropy naftowej.

Zauważono, że z odwiertów wypływa na powierzchnię duża ilość zmineralizowanej wody o temperaturze 40-50°C. Objętość tego wypływu w Połtawie szacuje się na 1,2 mln m³. Ponośzone są duże koszty utylizacji (powrotnego wtłaczania). Niestety, praktycznie nie jest możliwe wykorzystanie tej wody dla potrzeb rolniczych. Dlatego bardzo ważnym tematem badań naukowo-praktycznych w regionie są prace powiązane z utylizacją czy zagospodarowaniem wody zmineralizowanej, stanowiącej produkt uboczny wydobycia ropy i gazu. Jednym z ważnych efektów wdrażania takiego rodzaju projektów jest skuteczne wykorzystanie istniejącej w tych wodach energii cieplnej.



Rys. 1. Struktura wykorzystania źródeł energii na Ukrainie [13]

Fig. 1. Structure of energy sources use in Ukraine [13]

Wnioski

Spółeczność ukraińska nie jest przyzwyczajona do aktywnego korzystania z energii odnawialnej, ponieważ przez dość długi czas gaz był tu sprzedawany w bardzo niskiej cenie. W ciągu ostatnich kilku lat obserwuje się na Ukrainie stały wzrost cen nośników energii. Wartość gazu dostarczanego z Rosji wzrosła praktycznie 55 razy. Obecne warunki ekonomiczne zwróciły uwagę społeczeństwa w stronę działań na rzecz zwiększenia niezależności energetycznej. Największym problemem jest jednak brak zaufania do nietradycyjnych sposobów otrzymania energii i brak wiedzy na ten temat w szerokich warstwach społeczeństwa.

Dostrzegany jest również brak fachowców w dziedzinie OZE, którzy byliby w stanie zorganizować wsparcie dla realizacji projektów unijnych na terenach Ukrainy. Jedną z możliwości jest przedstawienie systemu szkolnictwa wyższego na Ukrainie w kierunku otwarcia odpowiednich nowoczesnych kierunków kształcenia. W Połtawskiej Państwowej Akademii Rolniczej od 2012 roku wprowadzono takie zmiany. W ramach realizacji polsko-ukraińskiego projektu stworzone zostało Laboratorium OZE.

Sektor wdrażania energetyki odnawialnej ma na Ukrainie doskonałą wieloletnią przyszłość. Nie tylko ze względu na potrzebę dbania o czystość środowiska, ale i prognozowany stały wzrost zapotrzebowania na energię. Autorzy wyrażają nadzieję, że wkrótce Ukraina dołączy do grona państw rozwijających swą gospodarkę m.in. dzięki sektorowi energetyki nietradycyjnej.

Podziękowania

Badania nad zagadnieniem energetyki odnawialnej prowadzono w ramach realizacji wspólnych projektów z Politechniką Krakowską, Uniwersytetem Rolniczym w Krakowie, Zespołem Szkół Elektrycznych Nr 1 w Krakowie. Autorzy dziękują za wsparcie administracji wymieniowych uczelni, polskiemu MSZ, Ambasadzie RP w Kijowie i Generalnemu Konsulatowi RP w Charkowie.

Literatura

- [1] Tytko R. Odnawialne źródła energii. Wydanie piąte. Warszawa: Wyd OWG; 2011.
- [2] Wiśniewski G., Michałowska-Knap K., Oniszk-Popławska A., Arcipowska A., Kunikowski G. [R]ewolucja Energetyczna dla Polski. Instytut Energetyki Odnawialnej; 2013 [wejście 11.2013]. <http://www.ieo.pl/raporty.html>.
- [3] WNP.PL. Rekordowy wzrost globalnych emisji CO₂ w 2013 [wejście 19.11.2013]: http://energetyka.wnp.pl/rekordowy-wzrost-globalnych-emisji-co2-w-2013,211740_1_0_0.html.
- [4] REN21. Renewables 2014 Global Status Report [wejście: 04.2014]: http://www.ren21.net/Portals/0/documents/Resources/GSR/2014/GSR2014_full%20report_low%20res.pdf.
- [5] Farmer.pl. Ponad 1 mln miejsc pracy w sektorze OZE [wejście: 10.04.2012]: <http://www.farmer.pl/energia/oze/aktualnosci/ponad-1-mln-miejsc-pracy-w-sektorze-oze,35682.html>.
- [6] PARP. Czysta energia w Unii Europejskiej [wejście: 30.03.2012]: http://www.een.org.pl/index.php/ochrona-srodowiska---spis/type_level/2/page/3/articles/energia.
- [7] Tytko R, Kalinichenko W. Odnawialne źródła energii. Doświadczenie Polski dla Ukrainy. Warszawa, Kraków, Połtawa: Wyd OWG; 2010.
- [8] PSEW. Energetyka wiatrowa w Polsce [wejście: 31.12.2013]: <http://psew.pl/pl/energetyka-wiatrowa/ewi-w-polsce>.
- [9] URE. Potencjał krajowy OZE w liczbach. Moc zainstalowana [wejście: 27.05.2014]: <http://www.ure.gov.pl/pl/rynki-energii/energia-elektryczna/odnawialne-zrodla-ener/potencjal-krajowy-oze>.
- [10] Energetyka wiatrowa w Polsce. Raport 2013 [wejście: 11.2013]: www.paiz.gov.pl/files/?id_plik=21375.
- [11] Kalda G. Wykorzystanie w Polsce energii wiatru do oświetlania i ogrzewania. Zesz Nauk Polit Rzeszowskiej. 2012;283,59(4/12):49-57. DOI: 10.7862/rb.2012.4.
- [12] Motowidlak U. Zużycie energii w transporcie w krajach Unii Europejskiej w kontekście idei zrównoważonego rozwoju. Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zarządzanie. 2014;40:151-152. DOI: 10.12775/aunc_zarz.2013.012.
- [13] Oikonomou V, Becchisb F, Stegc L, Russolillo D. Energy saving and energy efficiency concepts for policy making. J Energy Policy. 2009;37(11):4787-4796. DOI: 10.1016/j.enpol.2009.06.035.
- [14] Energetyka odnawialna w Ukrainie szybko wzrasta [wejście: 24.01.2012]: <http://ecoclubua.com/2012/01/vidnovlyuvana-enerhetyka-ukrajiny-2011/> (język ukraiński).
- [15] EPIA. Global Market Outlook for Photovoltaics 2014-2018 [wejście: 10.12.2013]: http://www.epia.org/index.php?eID=tx_nawsecured1&u=0&file=/uploads/tx_epiapublications/EPIA_Global_Market_Outlook_for_Photovoltaics_2014-2018_-_Medium_Res.pdf&t=1402934831&hash=dee851dec2e9d930d1baec0ee478a35f9d446a6d.
- [16] Grupa Doradcza P4B. Fotowoltaika - wytwarzanie energii z paneli solarnych [wejście: 05.07.2012]: http://www.p4b.com.pl/j/index.php?option=com_content&view=article&id=65:fotowoltaika-wytwarzanie-energii-z-paneli-solarnych&catid=1:przedsibiorstwa.
- [17] Stowarzyszenie Energii Odnawialnej. Fotowoltaika [wejście: 11.03.2014]: <http://www.seo.org.pl/content/1039/fotowoltaika-kolejny-rekordowy-rok-na-swiecie-zainstalowano-37-gw-azja-przejmuje-wiodaca-role>.

- [18] ZN.UA. Energetyka słoneczna w Ukrainie [wejście: 31.07.2012]: http://dt.ua/ECONOMICS/ukrayina_v_2012_rotsi_potroyit_potuzhnosti_sonyachnoyi_energetiki_-_mizhnarodni_eksperti.html (język ukraiński).
- [19] Renewable Energy. State Agency of Energy Efficiency and Energy Saving of Ukraine [input: 02.06.2014]: <http://saee.gov.ua/uk/activity/vidnovlyuvana-enerhetyka/suchasny-stan>.
- [20] The State of Renewable Energies In Europe (Edition 2013) [wejście: 12.2013]: http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/barobilan/barobilan13-gb.pdf.

RENEWABLE ENERGETIC - THE PROBLEM OR THE CHANCE FOR THE UKRAINE?

¹ Department of Economy and Management, Poltava State Agrarian Academy, Ukraine

² Faculty of Natural and Technical Sciences, Opole University

Abstract: The continuous rise in prices on gasoline and gas serves as a basis for awareness of necessity to shift to the renewable energy sources. Almost each region of the Ukraine has the potential of renewable energy. At the central part this is an agricultural waste, on the west and north - biowaste of timber industry, on the west and south - geothermal sources, wind energy. Unfortunately the biggest problem is the absence of any state support of the energy saving projects and alternative energetic. The problem is also in the absence of knowledge and trust of people, and the lack of corresponding specialists in the given area. Polish experience in the implementation of modern energetic projects is of great importance for the Ukraine.

Keywords: renewable energy, conservation of energy, power of wind, hydro energy, geothermal energy, biomass energy

Władysław KAMIŃSKI¹ i Elwira TOMCZAK¹

ZASTOSOWANIE TANICH ADSORBENTÓW DO UZDATNIANIA WODY

LOW-COST SORBENTS APPLICATIONS FOR WATER TREATMENT

Abstrakt: W ciągu ostatnich kilku lat poszukiwanie nowych tanich sorbentów stało się ważnym, szeroko analizowanym zagadnieniem przez wiodące światowe ośrodki badawcze. Tematyka obejmuje adsorpcję: jonów metali ciężkich, barwników, fenoli i ich pochodnych, węglowodorów itp. Istotą problemu jest zastąpienie drogich tradycyjnych sorbentów tanimi, które często są produkowane z materiałów odpadowych. Ocena skuteczności naturalnych sorbentów wymaga przeprowadzania eksperymentów na konkretnej grupie związków i na wybranym sorbencie. Tanie naturalne sorbenty nie wymagają regeneracji, na przykład mogą być po procesie adsorpcji spalane, zeszkliwione, kompostowane etc. W artykule przedstawiono przegląd wykorzystania tanich sorbentów w zastosowaniu do usuwania zanieczyszczeń z wody. Zaprezentowano usuwanie jonów metali ciężkich, barwników oraz węglowodorów przy wykorzystaniu naturalnych sorbentów. W pracy omówiono równowagę, kinetykę oraz dynamikę sorpcji na podstawie danych literaturowych i wyników badań własnych.

Słowa kluczowe: naturalne sorbenty, oczyszczanie wody, równowaga, kinetyka i dynamika sorpcji

Wstęp

Tradycyjne usuwanie zanieczyszczeń z wody i ścieków dokonywane jest za pomocą technologii najnowszej generacji, takich jak: zaawansowane utlenianie, wymiana jonowa, strącanie chemiczne czy elektrochemiczne depozytowanie, techniki membranowe [1]. Wysoki koszt tych technologii stanowi istotną barierę ekonomiczną szczególnie w krajach rozwijających się. Również przemysł stosujący istniejące technologie może być zainteresowany innowacyjnymi propozycjami obniżającymi koszty związane z ochroną środowiska. Dlatego też w obszarze badań obserwuje się zainteresowanie tzw. „low-cost” materiałami czy szerzej metodami, które są efektywne i ekonomiczne. Generalnie można powiedzieć, że są to materiały pochodzenia naturalnego. Dlatego w tej grupie rozpatruje się również glinki, materiały krzemionkowe czy naturalne zeolity [2]. Można też w procesie adsorpcji wykorzystywać przemysłowe materiały odpadowe, takie jak: popioły, szlasy i osady. Bardzo szeroką grupę stanowią bioadsorbenty - na czele z chitozanem i biomasą. Szczególnie ta ostatnia cieszy się szerokim zainteresowaniem, gdyż praktycznie w niektórych krajach o gorącym klimacie dostępna jest na każdym kroku. Zwykle są to: łuski różnego rodzaju ziaren, liście drzew i krzewów, wodorosty morskie i włókna naturalne typu kokosowe, sizal, rafia. Główne kierunki badań dotyczące „low cost” obejmują poszukiwanie i testowanie materiałów przeznaczonych do sorpcji zanieczyszczeń wody, takich jak: jony metali ciężkich, węglowodory alifatyczne i aromatyczne. W literaturze tematu przedstawiono artykuły przeglądowe dotyczące różnego rodzaju zanieczyszczeń wody. W pracy [3] dokonano przeglądu materiałów przydatnych do sorpcji jonów metali ciężkich. Podano listę następujących produktów: kora, materiały bogate w tianiny, ligniny, chityna i chitozan, martwa biomasa, wodorosty, algi, alginian,

¹ Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, tel. 42 631 37 08, email: kaminski@wipos.p.lodz.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnółtówek, 23-26.10.2013

ksantogenian, zeolity, glina, popiół lotny, torf, kości, kulki żelowe, liście, mech, piasek powlekany tlenkiem żelaza, modyfikowane wełna i bawełna, oraz omówiono ich zastosowanie oraz pojemności sorpcyjne. Obszerne omówienie materiałów pochodzenia rolniczego i z przemysłu drzewnego stosowanych do sorpcji metali ciężkich przedstawiono w pracy [4]. Przegląd materiałów pochodzenia rolniczego wykorzystywanych do oczyszczania wody z barwników zaprezentowano w pracach [5, 6]. Zgodnie z danymi zawartymi w tych pracach, pojemność sorpcyjna zależy od rodzaju barwnika, sorbentu oraz obróbki, jakiej poddano materiał pochodzenia naturalnego. Pojemność sorpcji barwnika wahała się od kilku do kilkuset mg/g.

Uniwersalnym materiałem sorpcyjnym z punktu widzenia wielu zastosowań jest chityna oraz chitozan i jego pochodne. Omówienie możliwości zastosowań tego naturalnego polimeru do sorpcji barwników szeroko przedstawiono w pracy [7], a innych zanieczyszczeń wody w pracy [8], uwzględniającej sorpcję metali ciężkich, wybranych barwników oraz innych aromatycznych związków chemicznych.

Naturalne zeolity stanowią znaczącą grupę sorbentów klasy „low cost”. Są to naturalne minerały w postaci materiałów kopalnych. W pracy [9] omówiono zastosowanie naturalnych zeolitów do oczyszczania wody i ścieków z różnych chemicznych zanieczyszczeń.

W celu dokonania analizy przydatności wybranego sorbentu klasy „low cost” należy przeprowadzić eksperymenty umożliwiające ocenę przydatności danego sorbentu do usuwania przyjętego rodzaju zanieczyszczeń. W doborze „low cost” adsorbentu należy wziąć pod uwagę: dostępność materiału na danym terenie, wstępną obróbkę materiału naturalnego z uwzględnieniem ekonomiki tego procesu, ustalić prawdopodobny mechanizm sorpcji, wyznaczyć pojemność sorpcyjną oraz sposób utylizacji lub zagospodarowania sorbentu po jego nasyceniu. Z procesowego punktu widzenia należy przeprowadzić doświadczenia obejmujące określenie kinetyki, równowagi i dynamiki sorpcji. W dalszej kolejności po badaniach w skali laboratoryjnej należy opracować model opisujący proces. Pomyślna weryfikacja opracowanego modelu opisującego proces dynamiki w kolumnie laboratoryjnej pozwala w dalszym etapie rozważań przejść do problematyki powiększania skali i zastosowań technologiczno-przemysłowych.

Ocena przydatności sorbentu i opis matematyczny procesu sorpcji

Równowaga sorpcji

Podstawowym elementem badań jest określenie równowagi sorpcyjnej w środowisku wodnym, w stałej temperaturze, czyli wygenerowanie tzw. izotermy sorpcji. W wyniku przeprowadzonych doświadczeń otrzymujemy zależność równowagi pomiędzy stężeniem analizowanej substancji w sorbencie q_e [mg/g] i odpowiadającym mu stężeniem substancji w roztworze c_e [mg/dm³]. Wyniki badań w zakresie równowagi sorpcji pozwalają wyznaczyć pojemność sorpcyjną, czyli określić, jaki maksymalny stopień usunięcia zanieczyszczenia można przewidywać dla danego stężenia w roztworze. Wyniki z tych badań potrzebne są również w dalszych etapach badań i opisu procesu adsorpcji. Aby określić matematyczną zależność między stężeniem w roztworze a stężeniem w sorbencie w warunkach równowagi, dla roztworów wodnych, stosuje się takie zależności, jak: równania Langmuira, Freundlicha, Brunauera-Emmeta-Tellera, Temkina,

Redlicha-Petersona, Radke-Prausnitz czy Dubinina-Astakhowa, zwane izotermami sorpcji. Najczęściej w opracowaniach, choć powstałe w XIX i XX wieku, wykorzystuje się dwa pierwsze równania nazywane często modelami. Model Langmuira z powodzeniem stosowany jest do opisu adsorpcji wielu barwników i jonów metali ciężkich na chitozanie [10-13]. Należy jednak stwierdzić, iż nie we wszystkich przypadkach daje dobre dopasowanie. Wprowadzone w latach późniejszych trójparametrowe modele oparte m.in. na modyfikacji równania Langmuira wykorzystywano, aby zapewnić lepsze dopasowanie danych doświadczalnych i obliczonych. Przykładowo mogą to być równania opracowane przez: Redlicha-Petersona, Sipsa, Radke-Prausnitza. Obecnie, w dobie szybkich obliczeń komputerowych dla analizowanego układu adsorptyw-adsorbent można prowadzić obliczenia on-line z wykorzystaniem dostępnych równań izoterm sorpcji i na podstawie analizy oceny statystycznej dokonać wyboru najlepszego opisu danych eksperymentalnych.

Ocena błędu aproksymacji może być określona za pomocą kwadratu współczynnika determinacji, sumy kwadratów odchyłeń wartości obliczonych i eksperymentalnych czy średniego błędu kwadratowego.

W przypadku wielu składników zawartych w ściekach istnieją modele matematyczne umożliwiające uzyskanie opisu równowagi na podstawie równowagi określonej eksperymentalnie dla pojedynczego składnika, jonu metalu, barwnika etc. Należy jednakże stwierdzić, że takie podejście nie daje zadowalających wyników, gdyż dla każdego przypadku składu i liczby składników sorbowanych z roztworu należy opracować model nie tylko konkurencji składników względem siebie do miejsc aktywnych w sorbencie, ale również zależny od tego opisu model matematyczny. Należy się spodziewać, iż przy liczbie składników większych od 3 taki opis będzie mało przydatny w dalszych procedurach eksperymentalnych i obliczeniowych. Dla sorbentów pochodzenia naturalnego sytuacja jest jeszcze bardziej skomplikowana, gdyż tego typu materiały cechuje złożona struktura, a tym samym na mechanizmy sorpcji składa się kilka niezależnych procesów.

W badaniach własnych opracowano izotermy sorpcji dla metali ciężkich oraz barwników sorbowanych na sorbentach pochodzenia roślinnego, takich jak: słoma żytnia, otręby pszenne, łuska gryki, wióry brzożowe, włókna lnu i konopi, oraz mineralnego, jak np. klinoptylolit [15]. W przypadku sorpcji z roztworów wieloskładnikowych zaproponowano opis izoterm z wykorzystaniem sztucznych sieci neuronowych. Taki opis pozwala uwzględnić skład i liczbę analizowanych składników w roztworze [16].

Kinetyka sorpcji

Kolejny etap badań nad adsorpcją dotyczy kinetyki sorpcji. Eksperymenty oraz model matematyczny umożliwiają określenie szybkości procesu, a więc czasu, i określenie ilości sorbentu potrzebnego dla uzyskania założonego efektu oczyszczania wody czy ścieków.

Wymiana masy, na której generalnie oparty jest proces adsorpcji wynika z dyfuzji w masie cieczy, dyfuzji cienkowarstwowej, dyfuzji wewnątrz ziarnowej, fizycznej, chemicznej lub mieszanej adsorpcji. O kinetyce procesu decyduje etap najwolniejszy, w większości przypadków jest to dyfuzja wewnątrz ziarna adsorbentu. W adsorbentach naturalnych pochodzenia roślinnego, ze względu na ich budowę, dominującą rolę odgrywa kompleks celulozowo-ligninowy. Prowadzone zwykle modyfikacje chemiczne mają na celu

rozerwanie łańcuchów polimerowych, udostępnienie większej liczby miejsc, do których może przyłączyć się molekula adsorbentu oraz zwiększenie porowatości materiału przez wymywanie substancji balastowych typu pektyny. W przypadku zeolitów można zwiększyć zdolność jonowymienną, np. przez wyparcie ruchliwych kationów obecnych w kanałach sieci krystalicznej minerału. Tak więc istotnym czynnikiem sprzyjającym intensyfikacji wymiany masy jest porowatość i zwiększenie ilości reaktywnych grup funkcyjnych.

Kinetykę sorpcji można opisać równaniami: pseudopierwszego i pseudodrugiego rzędu, Elovicha, Avramiego etc. Jest to najczęściej stosowane podejście w literaturze tematu. Ze względu na złożoną budowę naturalnych sorbentów tak stosowane opisy kinetyczne nie zawsze są wystarczające.

W pracach własnych zaproponowano wykorzystanie pochodnych ułamkowych do opisu kinetyki sorpcji. W obliczeniach wykonywanych w oparciu o dane doświadczalne oraz uogólnioną postać równania kinetyki, a także koncepcje pochodnych ułamkowych uzyskuje się odwzorowanie danych doświadczalnych zarówno dla niskich, jak i wysokich stężeń w roztworze. Obliczenia zrealizowane w oparciu o tę koncepcję przeprowadzono dla metali ciężkich i barwników sorbowanych na sorbentach naturalnych [17].

Dynamika adsorpcji

Zastosowanie procesu adsorpcji w rzeczywistych układach może być realizowane w kolumnie wypełnionej sorbentem albo przez dodawanie rozdrobnionego materiału do oczyszczanego roztworu i po odpowiednim czasie, wymaganym procesem adsorpcji, odfiltrowanie zawiesiny. Częściej spotykanym wariantem realizacji jest kolumna wypełniona ze względu na procesowe walory tej technologii. To z kolei wymaga badań w skali laboratoryjnej, projektowania i powiększania skali, a następnie eksperymentów w większej skali. Opis matematyczny sorpcji z wykorzystaniem kolumn wypełnionych jest przedmiotem wielu prac badawczych.

W badaniach własnych zaproponowano podejście do tego zagadnienia poprzez metodę poruszającego się obserwatora ze stałą prędkością liniową. Daje to możliwość przekształcenia równań różniczkowych cząstkowych, będących bilansami masy adsorpcji prowadzonej w kolumnie. Równania te po odpowiednich przekształceniach sprowadza się do układu równań różniczkowych zwyczajnych, których analityczne rozwiązanie jest możliwe. Podstawowym założeniem, oprócz typowych dla tego rodzaju zagadnień, jest to, że przemieszczanie się frontu adsorpcji jest wolniejsze w stosunku do przepływu płynu przez kolumnę oraz że główny opór wnikania masy jest po stronie adsorbentu. Materiały typu „low cost sorbents” spełniają te postulaty i szczególnie nadają się do takich zastosowań w kolumnie. Stosowne przekształcenia i końcowe postacie równań przedstawiono w pracy [18].

Podsumowanie i wnioski

1. Adsorbenty preparowane z naturalnych materiałów i odpadów rolno-przemysłowych są alternatywą dla tradycyjnych, drogich sorbentów.
2. Ocena przydatności stosowania tanich adsorbentów wymaga odpowiedniego programu badań, która obejmuje eksperymenty dotyczące równowagi sorpcji, kinetyki i dynamiki.

3. Matematyczny opis równowagi i kinetyki sorpcji może być oparty na równaniach publikowanych w literaturze. Jednakże wiele możliwości matematycznego opisu w tej dziedzinie wciąż jest analizowanych. Jedną z nich jest opis kinetyki procesu adsorpcji z wykorzystaniem pochodnych ułamkowych.
4. Matematyczny opis adsorpcji dynamiki wymaga szczególnego podejścia, które wykorzystywałoby badania w zakresie równowagi i kinetyki sorpcji. Najczęściej jest to rozwiązanie różniczkowego cząstkowego bilansu masowego za pomocą metod numerycznych. Proponowane przez autorów podejście umożliwia uzyskanie rozwiązania analitycznego.

Podziękowania

Projekt został finansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011//01/B/ST8/07167.

Literatura

- [1] Jiang Y, Pang H, Liao B. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by modified bagasse. *J Hazard Mater.* 2009;164(1):1-9. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.107.
- [2] Malamis S, Katsou E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *J Hazard Mater.* 2013;252:428-461.
- [3] Bailey SE, Olin TJ, Bricka RM, Adrian DD. Review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* 1999;33(11):2469-2479. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00475-8.
- [4] Saka C, Sahin O, Kucuk MM. Applications on agricultural and forest waste adsorbents for the removal of lead(II) from contaminated waters. *Int J Environ Sci Technol.* 2012;9:379-394. DOI: 10.1007/s13762-012-0041-y.
- [5] Wang XS, Zhou Y, Jiang Y, Suna C. The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products. *J Hazard Mat.* 2008;157:374-385. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.004.
- [6] Witek-Krakiwiak A. Biosorption of dyes onto materials of plant origin. *Przem Chem.* 2012;91(4):613-619.
- [7] Crini G, Badot PM. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog in Polymer Sci.* 2008;33:399-447.
- [8] Bhatnagar A, Sillanpaa M. Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater - A short review. *Advances in Colloid and Interf Sci.* 2009;152:26-38. DOI: 10.1016/j.cis.2009.09.003.
- [9] Wang S, Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem Eng J.* 2010;156:11-24. DOI: 10.1016/j.cej.2009.10.029.
- [10] Guibal E, Touraud E, Roussy J. Chitosan interactions with metal ions and dyes: dissolved-state vs. solid-state application. *World J Microbiol Biotechnol.* 2005;21(6-7):913-920. DOI: 10.1007/s11274-004-6559-5.
- [11] Gibbs G, Tobin JM, Guibal E. Adsorption of Acid Green 25 on chitosan: influence of experimental parameters on uptake kinetics and adsorption isotherms. *Journal of Applied Polymer Science.* 2003;90(4):1073-1080. DOI: 10.1002/app.12761.
- [12] Chatterjee S, Chatterjee S, Chatterjee BP, Das AR, Guha AK. Adsorption of a model anionic dye from aqueous solution by chitosan hydrobeads. *J Colloid and Interface Sci.* 2005;288(1):30-35. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.02.055.
- [13] Hu ZG, Zhang J, Chan WL, Szeto YS. The adsorption of acid dye onto chitosan nanoparticles. *Polymer.* 2006;47(16):5838-5842. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.05.071.
- [14] Limousin G, Gaudet JP, Charlet L, Szenknect S, Barthes V, Krimissa M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochem.* 2007;22(2):249-275. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2006.09.010.
- [15] Tomczak E, Szczerkowska D. Równowaga sorpcyjna metali ciężkich na sorbentach pochodzenia roślinnego. *Inż i Aparat Chem.* 2010;1:115-116.

- [16] Tomczak E, Kaminski W. Application of ANN to sorption equilibrium modelling of heavy metal ions on clinoptilolite. *Ecol Chem Eng S.* 2012;19(2):227-237. DOI: 10.2478/v10216-011-0017-8.
- [17] Tomczak E, Kaminski W, Szczerkowska D. Application of fractional derivatives for mathematical description of sorption kinetics in the plant sorbent - heavy metal ions system. *Ecol Chem Eng S.* 2013;20(3):499-506. DOI: 10.2478/eces-2013-0037.
- [18] Tomczak E, Kaminski W. Application of genetic algorithms to determination heavy metal ions sorption dynamics on clinoptilolite bed. *Chem and Process Eng.* 2012;33(1):103-116. DOI: 10.2478/v10176-012-0010-5.

LOW-COST SORBENTS APPLICATIONS FOR WATER TREATMENT

Faculty of Process and Environmental Engineering, Lodz University of Technology

Abstract: The search for new low-cost sorbents for sorption is an important issue extensively analyzed by the world leading research centers in the last few years. This includes heavy metal ions, dyes, phenols and their derivatives, hydrocarbons, etc. The essence of the problem is to replace expensive traditional sorbents by means of low-cost ones which are often produced from waste materials. Evaluation of the effectiveness of these natural sorbents requires carrying out experiments on specific group of compounds and a selected sorbent. Low-cost sorbents do not require regeneration of sorbents as it may be, for example burnt in incinerators where exhaust gases must be treated at appropriate level. This paper presents an overview of the application of low cost sorbents to remove contaminants from water. The manuscript includes the removal of heavy metal ions, dyes, hydrocarbons, etc using low cost adsorbents. In the paper equilibrium, kinetics and dynamics of sorption are evaluated based on literature data and our own research.

Keywords: natural sorbents, water treatment, equilibrium, kinetics and dynamics sorption

Marek KUNISZYK¹ i Marcin K. WIDOMSKI¹

MODEL JAKOŚCIOWY KANALIZACJI SANITARNEJ WYBRANEGO OBSZARU MIASTA LUBLIN

QUALITATIVE MODELING OF SELECTED PART OF SANITATION NETWORK IN LUBLIN, POLAND

Abstrakt: Eksploatacja i rozbudowa systemów kanalizacji sanitarnej jest zadaniem niosącym ze sobą potrzebę rozpatrzenia wielu złożonych zagadnień, w tym wpływu sieci kanalizacyjnej na środowisko. W rozważaniach tych należy brać pod uwagę, zmienną liczbę obsługiwanych użytkowników, zmiany technologiczne w zakładach przemysłowych i usługowych rzutujące na jakość odprowadzanych ścieków, zmianę świadomości sanitarnej ludności oraz postępujące zmiany społeczno-gospodarcze. W dobie szybkiego rozwoju technik komputerowych do analiz ilościowych oraz jakościowych systemów odprowadzania i oczyszczania ścieków coraz częściej stosuje się modelowanie numeryczne. Opracowanie niniejsze przedstawia zastosowanie modelu komputerowego do jakościowej analizy ścieków sanitarnych odprowadzanych z wybranego osiedla miasta Lubin, zamieszkiwanego przez ok. 7000 mieszkańców. Model kanalizacji sanitarnej rozpatrywanego obszaru został wykonany w programie SWMM5 opracowanym przez US EPA (United States Environmental Protection Agency). Analiza jakościowa została przeprowadzona w dniu o maksymalnym przepływie dobowym w roku, tj. 23.12.2011 r., w punkcie odpływu ścieków z osiedla do dalszej części sieci kanalizacji sanitarnej. W badaniach przeanalizowano zmiany ładunków charakterystycznych parametrów jakościowych ścieków: zawiesiny ogólnej, ChZT, BZT₅, N_{og}, P_{og}. Uzyskane podczas symulacji wartości ładunków mogą być wykorzystane jako dane wejściowe dla modelu systemu oczyszczania ścieków miejskich. Brak kalibracji modelu powoduje, że otrzymane wyniki badań powinny być uważane za opracowania wstępne.

Słowa kluczowe: kanalizacja sanitarna, modelowanie numeryczne, analiza jakościowa

Wstęp

Projektowanie i budowa systemów kanalizacji sanitarnej niesie za sobą potrzebę rozwiązania wielu istotnych problemów inżynierskich związanych z warunkami hydraulicznymi w przewodach [1-3] oraz jakością ścieków odprowadzanych do oczyszczalni [1, 4-11]. Wieloletnia praktyka inżynierska doprowadziła do określenia odpowiednich wytycznych i wartości wyjściowych używanych przy projektowaniu [1, 2].

Błędne określenie stężeń oraz ładunków zanieczyszczeń w ściekach dopływających do oczyszczalni może przełożyć się na błędny dobór technologii oczyszczania bądź też przewymiarowanie oczyszczalni ścieków, co z kolei pociąga za sobą straty ekonomiczne lub nieodpowiednie oczyszczenie ścieków oraz wiąże się z zagrożeniem dla jakości wód odbiornika [8, 9, 12].

Niewątpliwym ułatwieniem dla osób odpowiedzialnych za projektowanie i eksploatację systemów kanalizacji jest postępująca informatyzacja dająca możliwość budowy komputerowego modelu sieci kanalizacyjnej [13, 14]. Uzyskane za pomocą modelu informacje pozwalają, w ramach analizy wielowariantowej uwzględniającej także np. infiltrację czy eksfiltrację ścieków oraz stan wilgotnościowy gruntów, w których posadowione są przewody [15], przeanalizować zdarzenia możliwe podczas eksploatacji

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, email: marek_kuniszyk@o2.pl, M.Widomski@wis.pol.lublin.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

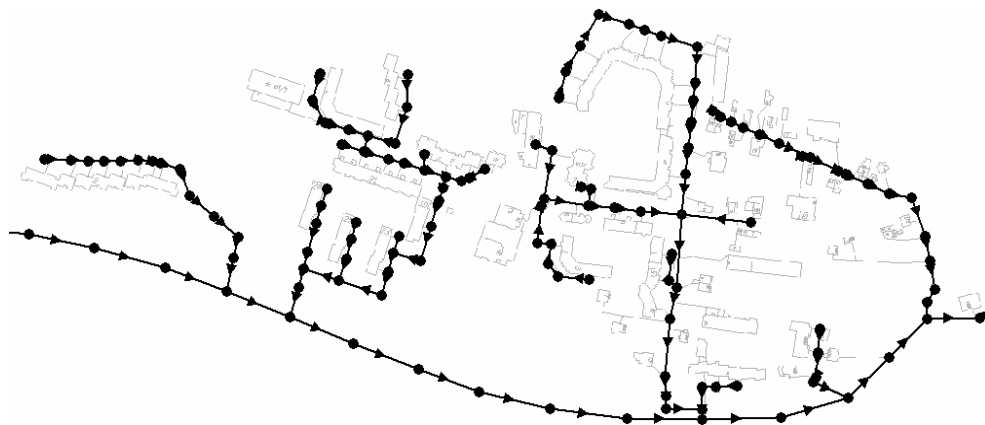
sieci kanalizacyjnej, jak również wybrać najlepsze warianty rozwiązań dla projektowanej bądź eksploatowanej sieci [11, 13, 14, 16]. Jednym z najpopularniejszych programów do budowy wspomnianych powyżej modeli jest opracowany przez United States Environmental Protection Agency (USEPA) SWMM 5 (Storm Water Management Model). Program ten umożliwia kinematyczną oraz dynamiczną analizę ilościową i jakościową sytuacji i zjawisk, jakie mogą mieć miejsce w kanalizacji sanitarnej, deszczowej oraz ogólnospławnej [13, 14, 16, 17].

Zaprezentowane badania miały na celu przeprowadzenie analizy ilościowo-jakościowej sieci kanalizacyjnej odprowadzającej ścieki sanitarne z osiedla Górki w m. Lublin. Ustalenie ładunków transportowanych zanieczyszczeń w zależności od użytkowników sieci daje możliwość prognozowania zmian tych parametrów w czasie.

Material i metody

Objęty badaniami obszar miasta Lublin to osiedle Górki, położone w południowej części miasta, na zróżnicowanym topograficznie terenie, charakteryzującym się znaczną zmiennością wysokości położenia. Zabudowa os. Górki odprowadza ścieki do kolektora B8 kanalizacji sanitarnej miasta. Na osiedlu usytuowane są budynki mieszkalne jedno- i wielorodzinne, 2 przedszkola oraz małe zakłady usługowe. Osiedle zamieszkuje ok. 7000 osób. Sieć kanalizacyjna wykonana jest z przewodów o średnicach od 0,20 m do 0,80 m i posiada łączną długość 3,86 km. Przewody wykonano z następujących materiałów: żelbet VIPRO - 1,049 km, stal - 0,373 km, kamionka - 1,985 km, PVC - 0,331 km, PE HD - 0,122 km. Na badanym obszarze znajdują się 132 studzienki kanalizacyjne. Dopływ ścieków sanitarnych pochodzi z 63 budynków podłączonych do 82 studzienek.

Model kanalizacji sanitarnej rozpatrywanego obszaru został wykonany w programie SWMM5 (rys. 1). Parametry niezbędne do budowy modelu zostały uzyskane w Miejskim Przedsiębiorstwie Wodociągów i Kanalizacji w Lublinie Sp. z o.o.



Rys. 1. Schemat modelowanej sieci kanalizacji sanitarnej

Fig. 1. Schema of analyzed sanitation network

Przeprowadzono szereg badań symulacyjnych związanych z warunkami hydraulicznymi sieci, przeanalizowano zmienność stężeń i ładunków pięciu charakterystycznych parametrów jakościowych ścieków: zawiesiny ogólnej (Z_{og}), ChZT, BZT₅, N_{og} , P_{og} [18-21]. Wartości stężeń zanieczyszczeń w ściekach dla poszczególnych użytkowników (tab. 1) zostały wprowadzone do modelu ze źródeł literaturowych [9, 22, 23].

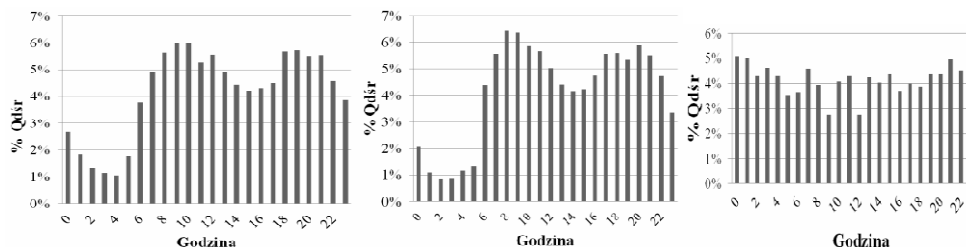
Tabela 1
Wartości jednostkowych stężeń zanieczyszczeń w ściekach sanitarnych dla poszczególnych użytkowników, dane wejściowe [9, 22, 23]

Table 1
Values of pollutants indicators concentration for different types of buildings [9, 22, 23]

	Budynki jednorodzinne	Budynki wielorodzinne	Przedszkola
Zawiesina _{og} (TSS) [mg/dm ³]	276,3	318,5	400
BZT ₅ (BOD ₅) [mg O ₂ /dm ³]	277	299	360
ChZT (COD) [mg O ₂ /dm ³]	535	600	600
N_{og} (N_{Tot}) [mg/dm ³]	111,4	47	111,4
P_{og} (P_{Tot}) [mg/dm ³]	36,1	11,8	36,1

Symulacja została wykonana dla dnia o maksymalnym dobowym rozborze wody w roku, tj. 23.12.2011 r. Czas trwania symulacji wynosi 24 godziny. Dzięki wprowadzeniu szczegółowych wzorców nierównomierności rozbioru wody dla poszczególnych użytkowników [24, 25] możliwe jest uzyskanie orientacyjnych wyników bez konieczności wykonania dodatkowych pomiarów (rys. 2).

Rozkład stężeń badanych zanieczyszczeń zawartych w ściekach w ciągu doby został wygenerowany za pomocą modelu dla przewodu zbiorczego, a następnie obliczone zostały ładunki tych zanieczyszczeń, które uwzględniają przepływ w tym przewodzie. Minimalny przepływ wynikający z wzorców nierównomierności rozbiorów wody przypada na godzinę 4, zaś maksymalny pomiędzy godzinami 8 a 10. Podczas przepływu minimalnego w większej części przewodów nie występowała prędkość zapewniająca samooczyszczanie z osadów. Występowanie jednego odpływu z osiedla pozwala na obserwację zmian stężeń oraz ładunków zanieczyszczeń dla ścieków odpływających z całego analizowanego obszaru.



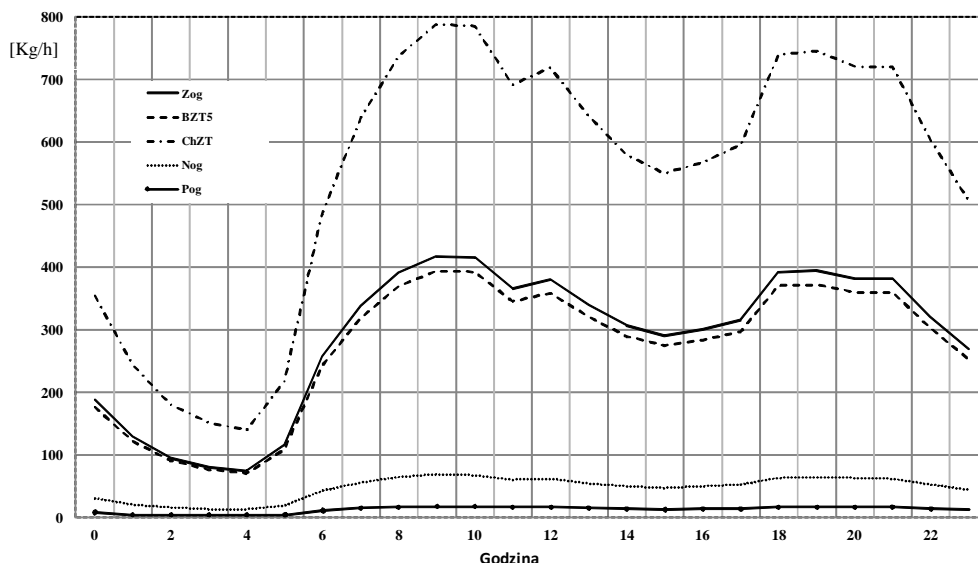
Rys. 2. Wykres zmian godzinowego rozbioru wody - budynki jednorodzinne, wielorodzinne i przedszkola [24]

Fig. 2. Applied hourly water demands for studied types of buildings: single family, multi family and kindergartens [24]

Wyniki badań symulacyjnych

Analiza jakościowa ścieków komunalnych na badanym obszarze została oparta na obliczonych przez program SWMM ładunkach rozpatrywanych pięciu parametrów w przewodzie zbiorczym odprowadzającym ścieki z osiedla Górki. Rozkład wartości ładunków zawiesiny ogólnej, ChZT, BZT, N_{og} , P_{og} w dniu o maksymalnym rozbieżności dobowym przedstawiają krzywe zamieszczone na rysunku 3.

Na podstawie uzyskanych wartości ładunków zanieczyszczeń w ściekach można przygotować dane do modelu symulującego pracę systemów oczyszczania ścieków i sprawdzić, czy dla przyjętej technologii i urządzeń spełnione zostaną wymagania zawarte w Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. (wraz z aktualizacjami) w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.



Rys. 3. Ładunki Z_{og} , BZT_5 , ChZT, N_{og} oraz P_{og} odprowadzane ze ściekami sanitarnymi z osiedla Górki

Fig. 3. Load of TSS, BOD₅, COD, TN and TP leaving the sanitation system in Gorki district, Lublin, Poland

Przebieg krzywych opisujących zmiany ładunków charakteryzuje się znaczną zmiennością dobową. Wspomniane zmiany wartości ładunków zanieczyszczeń powiązane są ze zmianami wielkości strumienia ścieków odprowadzanego z analizowanego osiedla. Ładunek zawiesiny ogólnej określony za pomocą modelu waha się pomiędzy 74 kg/h o godzinie 4 do 416,9 kg/h o godzinie 9. Ładunki BZT_5 zawierają się w przedziale od 69,8 kg/h o godzinie 4 do 392,9 kg/h o godzinie 9. Wielkość ładunku ChZT zmienia się w trakcie symulowanej doby od 139,7 kg/h o godzinie 4 do 786,6 kg/h o godzinie 9. Z kolei wartość ładunku N_{og} zawiera się w przedziale od 12,1 do 67,8 kg/h, zaś P_{og} w przedziale od 3,2 do 17,8 kg/h odpowiednio o godzinie 4 i 9.

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania wskazują na przydatność zastosowania modelowania numerycznego w ilościowej i jakościowej analizie pracy sieci kanalizacji sanitarnej w m. Lublin. Uzyskano możliwość analizy jakościowej zjawisk hydraulicznych oraz parametrów ścieków w istniejącej sieci kanalizacji sanitarnej.

Na podstawie analizy nierównomierności rozbioru wody, krzywej przepływów w przewodzie odprowadzającym ścieki z osiedla oraz krzywych ładunków zanieczyszczeń w ściekach na badanym obszarze można wysunąć następujące wnioski:

- w godzinach maksymalnych rozbiorów, tj. 8-10, w znacznej ilości przewodów nie występują prędkości samooczyszczania, co może prowadzić do zamuleń i awarii, a także zagniwania ścieków w przewodach;
- badana kanalizacja obsługuje kilka grup odbiorów, wynikiem tego są zmienne stężenia zanieczyszczeń w przewodzie wylotowym, których zmiany nie pokrywają się całkowicie ze zmianami strumienia ścieków od poszczególnych odbiorców wody, co widoczne jest głównie w przypadku zawiesiny ogólnej, BZT₅ oraz ChZT;
- pomimo wspomnianych powyżej rozbieżności, zmiany ładunków rozpatrywanych zanieczyszczeń w analizowanym przewodzie zbiorczym następują zgodnie ze zmianami wielkości strumienia ścieków i swoje maksymalne wartości osiągają o godzinie 9, natomiast minimalne o godzinie 4.

Zaprezentowane badania należy traktować jako wstępne, gdyż z przyczyn obiektywnych nie przeprowadzono kalibracji modelu istniejącej sieci kanalizacji sanitarnej.

Podziękowania

Autorzy składają podziękowania dla Zarządu oraz pracowników MPWiK sp. z o.o. w Lublinie za udostępnienie danych niezbędnych do budowy modelu numerycznego prezentowanego w niniejszym opracowaniu.

Literatura

- [1] Heidrich Z. Wodociągi i kanalizacja, część 2 Kanalizacja. Warszawa: WSIP; 1999.
- [2] Warunki techniczne wykonania i odbioru sieci kanalizacyjnych. Warszawa: Wymagania Techniczne CORBTI Instal; 2003.
- [3] Jilili A, Jaromin K, Widomski M, Łągód G. Influence of conduit geometrical characteristics on sewage flow parameters. Proc ECOpole. 2008;2(2):329-335.
- [4] Jilili A, Jaromin K, Widomski M, Łągód G. Characteristics of sediments in chosen system of gravitational sanitation. Proc ECOpole. 2009;3(1):147-152.
- [5] Jaromin K, Borkowski T, Łągód G, Widomski M.: Influence of material, duration and exploitation manner of sanitation conduits on sewage flow velocity. Proc ECOpole. 2009;3(1):139-145.
- [6] Jilili A, Jaromin K, Widomski M, Łągód G. Some models of sediments transport in gravitational sanitation systems. Ecol Chem Eng A. 2011;18(11):1467-1476.
- [7] Łągód G, Sobczuk H. Influence of flow parameters on aerobic biodegradation of pollutants in sewer system. Proc ECOpole. 2007;1(1-2):181-186.
- [8] Wrobel K, Łągód G, Sobczuk H. Analysis of pollutants load variation in sewages entering the municipal wastewater treatment plant - Warsaw and Lublin case study. Proc ECOpole. 2008;2(2):499-504.
- [9] Rostowska A, Siedlecka E. Ocena skuteczności miejskiej oczyszczalni ścieków w Tczewie. Ochr Środow. 1999;1(72):13-17.
- [10] Łągód G, Sobczuk H, Suchorab Z. Biofilm in gravitational sewer system and its influence on wastewater biodegradation. Proc ECOpole. 2009;3(1):179-184.

- [11] Łągód G, Sobczuk H, Suchorab Z, Sobczuk H. Advection-dispersion pollutant and dissolved oxygen transport as a part of sewage biodegradation model. *Environ Protect.* 2009;35(3):305-317.
- [12] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (DzU z dnia 31 lipca 2006 r.).
- [13] Gironás JL, Roesner A, Davis J. Storm Water Management Model Applications Manual. National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency; 2009.
- [14] Rossman LA. Storm Water Management Model User's Manual Version 5.0. National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency; 2009.
- [15] Krukowski I, Widomski M, Iwanek M, Łągód G. Exfiltration from sanitation pipes and transport of chosen pollutants - a model study. *Proc ECOpole.* 2010;4(2):425-431.
- [16] Gajuk D, Widomski MK, Musz A, Łągód G. Numerical modeling in quantitative and qualitative analysis of extension of storm sewage system. *Proc ECOpole.* 2011;5(1):209-215.
- [17] Temprano J, Arango O, Cagiao J, Suárez J, Tejero I. Stormwater quality calibration by SWMM: A case study in Northern Spain. *Water SA.* 2006;32(1):55-63.
- [18] 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.
- [19] Soonthornnonda P, Christensen ER. Source apportionment of pollutants and flows of combined sewer wastewater. *Water Res.* 2008;42:1989-1998. DOI: 10.1016/j.waters.2007.11.034.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] Józwiak K. Badania skuteczności oczyszczania ścieków w wybranych systemach gruntowo-roślinnych. Kraków: Polska Akademia Nauk.; 2012.
- [23] Technical memorandum NO. 102 wastewater flow and load projections. City and County of San Francisco 2030 Sewer System Master Plan. 2009.
- [24] Funk A, DeOreo WB. Embadded energy in water studies, Study 3End-use water demans profiles. Managed by California Institute for Energy and Enviromental. Aquacraft, Inc.; 2011.
- [25] Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dn. 12.01.2002 r. w s. określenia przeciętnych norm zużycia wody (DzU 2001, Nr 72, poz 747).

QUALITATIVE MODELING OF SELECTED PART OF SANITATION NETWORK IN LUBLIN, POLAND

Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: Exploitation and development of urban sanitation systems are the tasks, which require solving numerous complicated problems, including impacts of the system on the local natural environment. The variable number of sanitation users, technological changes in industry sites and services, alternation of environmental and sanitary awareness and developing social changes should be included in such analyses. Nowadays, in the era of rapid computerization progress, the numerical modeling is being commonly involved in quantitative and qualitative analyses of sanitation systems. This paper presents the application of numerical modeling to qualitative analysis of sanitary wastewater system for the selected part of Lublin city, Poland, with population reaching 7000. The numerical model of sanitation network was performed in SWMM 5 software developed by US EPA (United States Environmental Protection Agency). Our analyses were conducted for the day of maximum daily sewage discharge and for the final point of the tested part of sanitation network - outflow to the further part of the municipal sanitation system. The variability of basic characteristics of wastewater such as loads of TSS, COD, BOD₅, TN and TP was discussed in our studies. The lack of model calibration suggests that our results should be treated as preliminary.

Keywords: sanitation, numerical modeling, qualitative analysis

Tomasz KUŹNIAR¹, Dariusz ROPEK¹ i Bogdan KULIG²

WYKORZYSTANIE GRZYBA OWADOBÓJCZEGO *Isaria fumosorosea* DO ZWALCZANIA SZKODNIKÓW W UPRAWIE BOBIKU

USE OF THE ENTOMOPATHOGENIC FUNGUS *Isaria fumosorosea* FOR PEST CONTROL IN FABA BEAN CULTIVATION

Abstrakt: Celem badań było określenie skuteczności zastosowania zarodników grzyba owadobójczego *Isaria fumosorosea* (szczep AP 112) w ograniczaniu szkodliwości oprzędzika pręgowanego (*Sitona lineatus* L.) oraz strąkowca bobowego (*Bruchus rufimanus* Boh.) w uprawie bobiku. Doświadczenie poletkowe przeprowadzono w latach 2010-2011 w Prusach koło Krakowa. W doświadczeniu zastosowano dwie formy ochrony: zaprawianie nasion zarodnikami grzyba owadobójczego *I. fumosorosea* oraz opryskiwanie roślin zawiesiną zarodników w okresie wegetacyjnym. W obydwu formach ochrony zastosowano dawkę $1 \cdot 10^{13}$ zarodników na ha. Zastosowana ochrona nie wpłynęła istotnie na procent liści uszkodzonych przez chrząszcze oprzędzika pręgowanego, natomiast wpłynęła na ograniczenie stopnia uszkodzeń brodawek korzeniowych bobiku, powodowanych przez larwy oprzędzika pręgowanego. Ponadto, w przypadku roślin chronionych, nasiona bobiku były w mniejszym stopniu uszkodzane przez strąkowca bobowego.

Słowa kluczowe: *Isaria fumosorosea*, biologiczna ochrona, szkodniki bobiku

Bobik jest narażony na wiele różnych szkodników, takich jak: mszyca trzmielinowo-burakowa, wciornastki, oprzędzik pręgowany oraz strąkowiec bobowy [1-3]. Obecnie na rynku istnieje kilka preparatów chemicznych stosowanych do ograniczania liczebności oraz szkodliwości wspomnianych szkodników. Brak jest jednak preparatów biologicznych, które mogłyby być stosowane np. w gospodarstwach ekologicznych, w których uprawiany jest bobik. Ponadto od 1 stycznia 2014 roku w państwach Unii Europejskiej obowiązuje integrowana ochrona roślin, która nakłada na profesjonalnych użytkowników obowiązek stosowanie w pierwszej kolejności niechemicznych metod, a metoda biologiczna ma pierwszeństwo. Możliwość wykorzystania biologicznych metod zwalczania szkodników w uprawie roślin motylkowatych grubonasiennych potwierdzono w badaniach Jaworskiej i Ropka [4]. Naukowcy wykazali wysoką patogeniczność grzybów owadobójczych, takich jak: *Isaria farinosus*, *Isaria fumosorosea*, *Metarhizium anisopliae* oraz *Beauveria bassiana* względem larw oprzędzika pręgowanego. Ponadto Ekesi i in. [5] wskazują na skuteczne zwalczanie wciornastka z wykorzystaniem grzyba owadobójczego *M. anisopliae*. Książek i in. [3] ocenili możliwość zastosowania saponin lucerny do zwalczania mszyc w uprawie bobiku.

W doświadczeniach własnych wykorzystano zarodniki grzyba owadobójczego *I. fumosorosea* do ograniczania szkodliwości oprzędzika pręgowanego oraz strąkowca bobowego w uprawie bobiku.

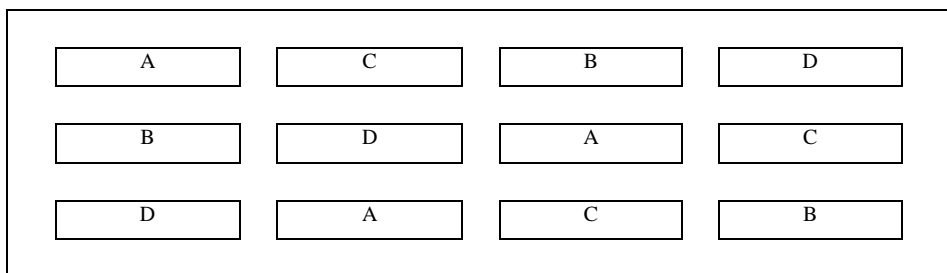
¹ Katedra Ochrony Środowiska Rolniczego, ² Zakład Szczegółowej Uprawy Roli, Wydział Rolniczo-Ekonomiczny, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, al. A. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków, tel. 12 622 44 02, tel. kom. 781 208 045, fax 12 662 43 99, email: tomaszkuzniar@o2.pl

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnóltówek, 23-26.10.2013

Materiał i metody

Doświadczenie wykonano w Stacji Doświadczalnej Uniwersytetu Rolniczego w Prusach (koło Krakowa). Badania prowadzono przez dwa okresy wegetacyjne: w 2010 oraz 2011 roku. W doświadczeniu wysiano ziarna bobiku odmiany Amulet. Materiał siewny pozyskano z Zakładu Doświadczalnego Hodowli i Aklimatyzacji Roślin w Grodkowicach. W doświadczeniu zastosowano ochronę bobiku przed szkodnikami z wykorzystaniem grzyba owadobójczego *I. fumosorosea*. Zastosowano następujące formy ochrony: zaprawianie nasion zarodnikami grzyba w dawce $1 \cdot 10^{13}$ zarodników \cdot ha⁻¹ oraz opryskiwanie roślin w okresie wegetacyjnym zawiesiną zarodników o stężeniu $1 \cdot 10^{13}$ zarodników \cdot ha⁻¹. Do opryskiwania zastosowano 500 dm³ cieczy roboczej w przeliczeniu na ha. Pierwszy zabieg wykonano po 5 tygodniach od wysiania ziaren do gruntu i powtórzono go po 10 i 20 dniach. Rośliny kontrolne opryskiwano czystą wodą.

Powierzchnia pola doświadczalnego wynosiła 371 m², a powierzchnia każdego poletka 12,0 m². Pomiędzy poletkami zastosowano ścieżki techniczne o szerokości 1 m. Na jednym poletku doświadczalnym wysiewano po 330 g nasion bobiku w trzech rzędach w rozstawie 50 cm.



Rys. 1. Pole doświadczalne. A - Kontrola - rośliny niechronione; B - Opryskiwanie roślin ($1 \cdot 10^{13}$ zarodników \cdot ha⁻¹); C - Zaprawianie nasion ($1 \cdot 10^{13}$ zarodników \cdot ha⁻¹); D - Zaprawianie nasion ($1 \cdot 10^{13}$ zarodników \cdot ha⁻¹) + opryskiwanie roślin ($1 \cdot 10^{13}$ zarodników \cdot ha⁻¹)

Fig. 1. Experimental field. A - Control, no protected plants; B - Spraying of plants ($1 \cdot 10^{13}$ spores per ha); C - Seeds dressing ($1 \cdot 10^{13}$ spores per ha); D - Seeds dressing ($1 \cdot 10^{13}$ spores per ha) + Spraying of plants ($1 \cdot 10^{13}$ spores per ha)

W doświadczeniu wykonano następujące obserwacje:

- procent uszkodzonych liści (na roślinę) przez chrząszcze oprzędzika pręgowanego (*S. lineatus* L.) - pomiar wykonany w początkowym okresie wzrostu roślin, przed opryskiwaniem roślin grzybem owadobójczym;
- średnia liczba uszkodzeń na liściu, spowodowana przez chrząszcze oprzędzika pręgowanego (*S. lineatus* L.) - pomiar wykonany w początkowym okresie wzrostu roślin, przed opryskiwaniem roślin grzybem owadobójczym;
- procent brodawek uszkodzonych przez larwy oprzędzika pręgowanego - pomiar po wykonaniu wszystkich zabiegów ochronnych bobiku;
- procent nasion bobiku uszkodzonych przez strąkowca bobowego - pomiar po wykonaniu wszystkich zabiegów ochronnych bobiku.

Do obserwacji wybrano losowo po 10 roślin z każdego poletka. Doświadczenie zostało wykonane w 3 powtórzeniach w obydwu okresach wegetacyjnych.

Warunki pogodowe

Dane na temat warunków pogodowych pozyskano ze Stacji Meteorologicznej w Mydlnikach. Średnią miesięczną temperaturę powietrza oraz sumy opadów w sezonach wegetacyjnych przedstawiono w tabelach 1 i 2. Średnia miesięczna temperatura, w okresie kwiecień-lipiec w latach 2010-2011 dla miejscowości Prusy wynosiła 14,8°C, a w porównaniu do ostatnich 20 lat była wyższa o 0,6°C. Średnia suma opadów w okresie kwiecień-lipiec w latach 2010-2011 dla miejscowości Prusy wynosiła 479,9 mm i była o 169,9 mm wyższa w porównaniu do ostatnich 20 lat.

Tabela 1
Średnia miesięczna temperatura [°C] w okresie kwiecień-lipiec w latach 2010-2011 według Stacji Meteorologicznej w Mydlnikach k. Krakowa

Table 1
Mean monthly temperature [°C] between April-July 2010 and 2011 according to the Meteorological Station in Mydlniki, near Kraków

Miesiąc/Month	2010	2011	Dane z ostatnich 20 lat/ Last 20 years
Kwiecień/April	9,0	10,2	8,5
Maj/May	12,7	13,7	13,4
Czerwiec/June	17,1	17,8	16,5
Lipiec/July	20,4	17,6	18,3
Średnia z okresu kwiecień-lipiec/ Mean from April to July	14,8	14,8	14,2
Średnia miesięczna temperatura w okresie kwiecień-lipiec w latach 2010-2011/ Mean monthly temperature from April-July in 2010 and 2011	14,8		-

Tabela 2
Sumy miesięczne opadów atmosferycznych [mm] w okresie kwiecień-lipiec w latach 2010-2011 według Stacji Meteorologicznej w Mydlnikach k. Krakowa

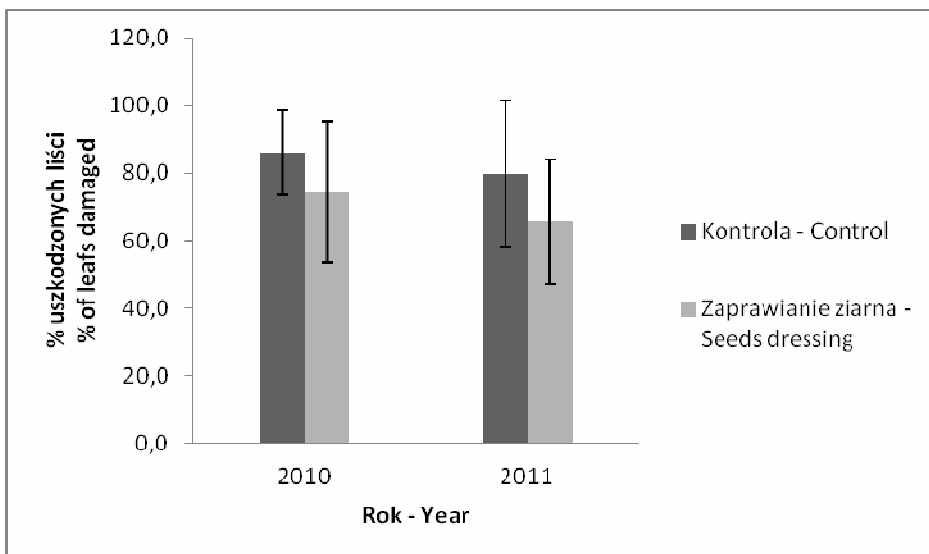
Table 2
Total monthly precipitation [mm] between April-July 2010 and 2011 according to the Meteorological Station in Mydlniki, near Kraków

Miesiąc/Month	2010	2011	Dane z ostatnich 20 lat/ Last 20 years
Kwiecień/April	39,5	77,9	49,0
Maj/May	294,6	61,1	78,0
Czerwiec/June	155,5	44,4	100,0
Lipiec/July	92,2	194,5	83,0
Suma opadów w okresie kwiecień-lipiec/ Total precipitation from April to July	581,8	377,9	310,0
Średnia suma opadów w okresie kwiecień - lipiec 2010-2011/ Mean total of precipitation from April-July in 2010 and 2011	479,8		-

Wyniki i dyskusja

Jednym z groźniejszych szkodników w uprawie bobiku jest oprzędzik pręgowany (*S. lineatus* L.), którego zarówno larwy, jak i imago wykazują dużą szkodliwość. Pierwszą obserwację, dotyczącą uszkodzeń na liściach bobiku, spowodowanych przez chrząszcze oprzędzika pręgowanego, wykonano w momencie osiągnięcia przez rośliny fazy 6 liści. Obserwacje zrealizowano przed wykonaniem serii zabiegów opryskiwania roślin grzybem owadobójczym. Jedyną ochronę przed szkodnikami stanowiły wówczas zarodniki grzyba *I. fumosorosea* zastosowane do zaprawiania nasion przed siewem. Niniejsza ochrona wpłynęła na ograniczenie procentu liści uszkodzonych przez chrząszcze oprzędzika. W przypadku roślin kontrolnych odnotowano od 13,3 (w 2010 r.) do 14,3% (w 2011 r.) więcej uszkodzonych liści w porównaniu do roślin podlegających ochronie (rys. 2).

W doświadczeniu oceniono również liczbę uszkodzeń na liściach bobiku, powodowanych przez chrząszcze oprzędzika pręgowanego. W obydwu okresach wegetacyjnych nie zaobserwowano tutaj istotnych różnic niezależnie od zastosowanej ochrony. Odnotowano jednak różnicę w liczbie uszkodzeń odnotowanych w 2010 roku w porównaniu do roku 2011. W 2011 roku obserwowano ponad 2-krotnie więcej uszkodzeń na liściach niezależnie od tego, czy rośliny były chronione czy też nie (tab. 3). Niniejsza sytuacja mogła być spowodowana odmiennymi warunkami pogodowymi, odnotowanymi pomiędzy obydwoimi okresami wegetacyjnymi. W 2010 roku w okresie wschodów roślin odnotowano znacznie intensywniejsze opady atmosferyczne niż w 2011 roku, co mogło obniżyć aktywność chrząszczy oprzędzika pręgowanego w okresie początkowego wzrostu roślin, przez co liczba uszkodzeń na liściach była znacznie mniejsza.



Rys. 2. Procent liści bobiku uszkodzonych przez oprzędzika pręgowanego (*S. lineatus* L.) na roślinie

Fig. 2. Percentage of faba bean leaves damaged by the pea leaf weevil (*S. lineatus* L.) per plant

Tabela 3
Średnia liczba uszkodzeń na liściu bobiku spowodowana przez imago oprzędzika pręgowanego (*S. lineatus* L.)Table 3
Mean number of damages on the faba bean leaves caused by adult pea leaf weevils (*S. lineatus* L.)

Rok/Year	Kontrola/Control	Zaprawianie nasion/ Seeds dressing
2010	2,7	2,6
2011	7,8	5,8

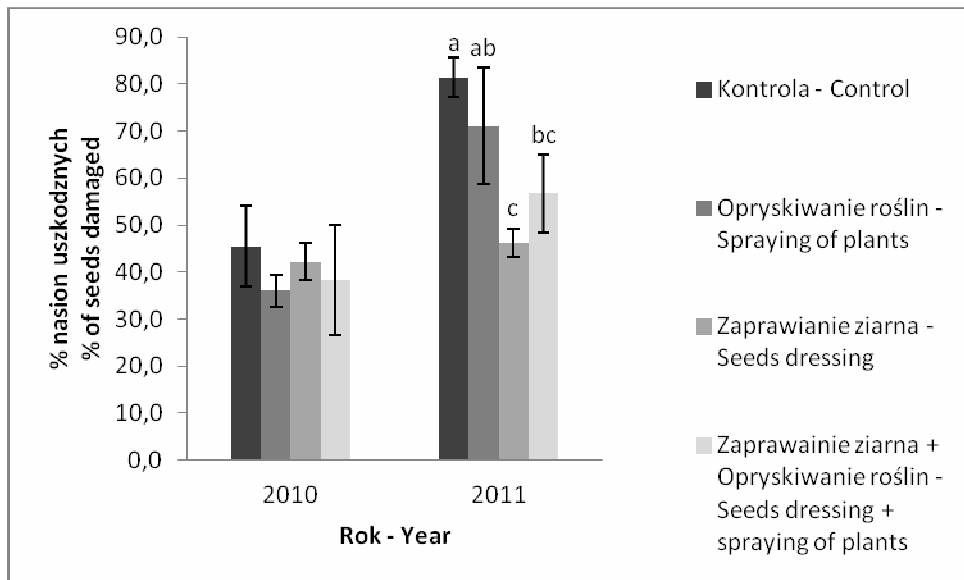
Na przełomie maja i czerwca samice oprzędzików składają do gleby jaja, z których wydostają się larwy szkodnika. Żerują one na systemie korzeniowym bobiku przez 30-55 dni, po czym przechodzą w stadium poczwarki, a po kolejnych 2-3 tygodniach pojawia się nowe pokolenie. Larwy żerujące na systemie korzeniowym przyczyniają się do uszkodzenia brodawek korzeniowych, które odznaczają się zdolnością wiązania wolnego azotu z powietrza i wytwarzania związków azotowych, z których roślina motylkowa korzysta jako ze źródła azotu. Niniejsza sytuacja ma ogromne znaczenie w rozwoju bobiku, dlatego też w omawianym doświadczeniu oceniono uszkodzenia na brodawkach korzeniowych bobiku, spowodowane przez larwy oprzędzika pręgowanego. W obydwu okresach wegetacyjnych na roślinach chronionych zaobserwowano istotnie mniejszy procent uszkodzonych brodawek korzeniowych niż w przypadku kontroli (tab. 4). W 2010 roku na roślinach chronionych odnotowano 13,0-15,3% uszkodzonych brodawek korzeniowych, zaś na roślinach kontrolnych 17,9%. W 2011 roku na roślinach chronionych zaobserwowano 26,5-39,8% uszkodzonych brodawek korzeniowych, a na roślinach kontrolnych 54,9%. W roku tym procent uszkodzonych brodawek korzeniowych był znacznie większy niż w roku poprzednim, co mogło być spowodowane sprzyjającymi warunkami pogodowymi, które mogły przyczynić się do zwiększenia aktywności zarówno chrząszczy, jak i larw oprzędzika pręgowanego.

Tabela 4
Uszkodzenia brodawek na korzeniach bobiku w przeliczeniu na roślinę, powodowane przez larwy oprzędzika pręgowanego [%]Table 4
Damage to the root nodules of the faba bean plants caused by the larvae of the pea leaf weevil [% per plant]

Rok/Year	Sposób ochrony/Kind of protection			
	Kontrola/Control	Opryskiwanie roślin/ Spraying of plants	Zaprawianie nasion/ Seeds dressing	Zaprawianie nasion + Opryskiwanie roślin/ Seeds dressing + Spraying of plants
2010	17,9 a	15,3 ab	13,6 b	13,0 b
NIR = 4,00/LSD = 4.00				
2011	54,9 a	39,8 b	26,5 c	35,1 bc
NIR = 12,23/LSD = 12.23				

Średnie oznaczone tymi samymi literami nie różnią się istotnie według testu Newmana-Keuls ($p = 0,05$)
Means marked by the same letters are not statistically different according to the Newman-Keuls test ($p = 0.05$)

Kolejnym ważnym szkodnikiem w uprawie bobiku jest strąkowiec bobowy (*B. rufimanus* Boh.). Szkodnik ten może powodować straty w plonie dochodzące do 25% oraz pogorszenie jakości i zdolności kiełkowania nasion. Uszkodzone nasiona nie nadają się do wysiewu i tracą na wartości paszowej [6]. W doświadczeniu oceniono procent nasion uszkodzonych przez strąkowiec bobowego w zależności od zastosowanej ochrony. W roku 2010 nie obserwowano różnic istotnych statystycznie, natomiast w 2011 roku nasiona roślin chronionych były w znacznie mniejszym stopniu uszkodzone przez strąkowiec, w porównaniu do nasion zebranych z roślin kontrolnych. Uzyskane wyniki różniły się statystycznie (rys. 3). Kaniuczak [2] wykazał, że w zależności od odmiany brak ochrony bobiku preparatami owadobójczymi może powodować uszkodzenia nasion na bardzo wysokim poziomie, dochodzącym do 79%. W doświadczeniach własnych na roślinach niechronionych odnotowano od 45,5% (w 2010 roku) do 81,4% (w 2011 roku) nasion uszkodzonych przez strąkowiec bobowego. Biologiczna ochrona zastosowana w doświadczeniu pozwoliła ograniczyć uszkodzenia nasion do poziomu 36,0-42,2% w 2010 roku oraz 46,1-71,1% w 2011 roku.



Rys. 3. Procent nasion uszkodzonych przez strąkowiec bobowego (*B. rufimanus* Boh.). Średnie oznaczone tymi samymi literami nie różnią się istotnie według testu Newmana-Keulsa ($p = 0,05$). I - odchylenie standardowe. 2010 r. - ($F = 0,87$; $p = 0,50$) r.n.; 2011 r. - NIR = 20,57

Fig. 3. Percentage of seeds damaged by the broad bean weevil (*B. rufimanus* Boh.). Means marked by the same letters are not statistically significant according to the Newman-Keuls test ($p = 0.05$). I - Standard Deviation. 2010 year - ($F = 0.87$; $p = 0.50$) n.d.; 2011 year - LSD = 20.57

Literatura niewiele mówi o możliwości wykorzystania grzybów owadobójczych w ochronie roślin motylkowych przed szkodnikami. Jaworska i Ropek [4] wskazują na możliwość wykorzystania czterech gatunków grzybów entomopatogenicznych, takich jak: *I. farinosus*, *I. fumosorosea*, *M. anisopliae* oraz *B. bassiana*, względem larw oprzędzika

pręgowanego. Grzyby te w ciągu 5 dni powodowały śmiertelność owadów na poziomie 40-60%. Zastosowanie ich razem z nicieniami owadobójczymi: *Steinernema carpocapsae* oraz *Heterorhabditis bacteriophora* wykazywało śmiertelność larw dochodzącą do 100% po 5 dniach od momentu infekcji. Ekesi i in. [5] wykazali dużą skuteczność *M. anisopliae* do zwalczania wciornastka *Megalurothrips sjostedti* (Trybom) w uprawie grochu w warunkach polowych. Opryskiwanie roślin biopreparatem zawierającym zarodniki grzyba *M. anisopliae* pozwoliło ograniczyć liczebność tego szkodnika o 33-40% w przypadku zastosowania dawki $1 \cdot 10^{10}$ zarodników $\cdot \text{ha}^{-1}$ oraz o 75-77% w przypadku zastosowania dawki $1 \cdot 10^{13}$ zarodników $\cdot \text{ha}^{-1}$. Dla porównania chemiczna ochrona eliminowała do 98% osobników.

Wnioski

1. Zaprawianie nasion zarodnikami grzyba owadobójczego *I. fumosorosea* nie wpłynęło istotnie na stopień uszkodzenia liści przez chrząszcze oprzędzika pręgowanego.
2. Zastosowana ochrona wpłynęła na ograniczenie stopnia uszkodzeń brodawek korzeniowych bobiku, powodowanych przez larwy oprzędzika pręgowanego.

Literatura

- [1] Kaniuczak Z. Występowanie oraz szkodliwość strąkowca bobowego (*Bruchus rufimanus* Boh.) na bobiku. Prog Plant Prot./Post Ochr Roślin. 2006;46;2;473-475.
- [2] Kaniuczak Z. Występowanie oraz szkodliwość strąkowca bobowego (*Bruchus rufimanus* Boh.) na bobiku w rejonie Rzeszowa. Prog Plant Prot./Post Ochr Roślin. 2010;50;1:117-120.
- [3] Książek J, Biały Z, Kot I. Ocena możliwości wykorzystania saponin lucerny (*Medicago* ssp.) do zwalczania mszycy burakowej w uprawie bobiku. Prog Plant Prot./Post Ochr Roślin. 2008;48;3:903-907.
- [4] Jaworska M, Ropek D. Host plant effects of entomopathogenic fungi against *Sitona lineatus*. Insect Pathogens and Insect Parasitic Nematodes. IOBC Bull. 1998;21;4:109-112.
- [5] Ekesi S, Maniania NK, Ampong-Nyarko K, Onu I. Potential of the entomopathogenic fungus, *Metarhizium anisopliae* (Metsch.) Sorokin for control of the legume flower thrips, *Megalurothrips sjostedti* (Trybom) on cowpea in Kenya. Crop Protection. 1998;17;8:661-668. DOI: 10.1016/S0261-2194(98)00069-6.
- [6] Kaniuczak Z. Występowanie oraz uszkodzanie nasion wybranych odmian grochu przez strąkowca grochowego (*Bruchus pisorum* L.). Prog Plant Prot./Post Ochr Roślin. 2008;48;1:114-117.

USE OF THE ENTOMOPATHOGENIC FUNGUS *Isaria fumosorosea* FOR PEST CONTROL IN FABA BEAN CULTIVATION

Department of Agricultural Environmental Protection, University of Agriculture in Krakow

Abstract: The aim of this research is to evaluate the efficacy of the entomopathogenic fungus *Isaria fumosorosea* (AP 112 strain) in limiting the harm caused by the pea leaf weevil (*Sitona lineatus* L.) and the broad bean weevil (*Bruchus rufimanus* Boh.) in faba bean cultivation. Experiments in the field were conducted in 2010-2011 in Prusy, near Kraków. Two methods of application were used: seeds dressing with *I. fumosorosea* spores and spraying the plants with a spore suspension during the growing season. In both cases, *I. fumosorosea* was applied at a rate of $1 \cdot 10^{13}$ spores $\cdot \text{ha}^{-1}$. The applied insecticide did not significantly influence the percentage of faba bean leaves damaged by the pea leaf weevil, but did reduce the damage to the plant's radicular nipples of faba bean. Furthermore, faba bean seeds that were protected by *I. fumosorosea* were less damaged by the broad bean weevil.

Keywords: *Isaria fumosorosea*, biological control, pests

Ewa ŁOBOS-MOYSA¹

OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW ZAWIERAJĄCYCH OLEJE W UKŁADZIE: BIOREAKTOR MEMBRANOWY I MODUŁ NANOFILTRACYJNY

THE TREATMENT OF WASTEWATER CONTAIN OILS IN THE SYSTEM: MEMBRANE BIOREACTOR AND NANOFILTRATION MODULE

Abstrakt: W badaniach użyto modelowego bioreaktora membranowego składającego się z bioreaktora (o objętości 20 dm³) oraz dwóch modułów: z mikrofiltracyjną membraną ceramiczną wielokanałową oraz z przemysłową nanofiltracyjną membraną spiralną kompostową (JAM Inox). Zasada pracy takiej oczyszczalni w części biologicznej będzie taka sama jak na klasycznej mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych. W zakresie obciążeń substratowych od 0,1 do 0,3 g BZT₅/g s.m. d na obu typach oczyszczalni będzie obserwowana wysoka i stała efektywność biodegradacji. Natomiast ze względu na występowanie w ściekach olejów i tłuszczów są potrzebne odpowiednie warunki prowadzenia procesu biodegradacji, tj. dłuższy czas zatrzymania oraz temperatura w bioreaktorze. Na podstawie badań testowych można określić dolną granicę czasu zatrzymania na 8 godzin. W przypadku zwiększenia dawki, np. 3xd, konieczne jest też zwiększenie czasu do 14 godzin. Wadą układów z zewnętrznym modułem membranowym jest zubożenie mikroorganizmów towarzyszących, tj. orzęsków i wrotków. Jednak nie wpływa to na efektywność oczyszczania ścieków.

Słowa kluczowe: ścieki, osad czynny, bioreaktor membranowy, MF, NF, oleje w ściekach, tłuszcze w ściekach

Wstęp

Podczas mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków przemysłowych zawierających oleje i tłuszcze obserwuje się szereg negatywnych zjawisk. Z pozoru wydaje się, że w przypadku ścieków komunalnych ten problem dotyczy jedynie miejscowości turystycznych, gdyż w sezonie letnim zmienia się radykalnie ilość, a przede wszystkim skład tych ścieków. Jednak takie problemy są obserwowane również w miastach o charakterze przemysłowym, gdzie spływające z centrum miast ścieki mogą mieć podwyższoną zawartość olejów i tłuszczów pochodzących z gospodarstw domowych i lokali typu fast food. Interesującym, nowym rozwiązaniem komunalnych oczyszczalni ścieków mogą być bioreaktory membranowe (MBR). Dzięki odmiennym niż na klasycznej oczyszczalni parametrom pracy jest możliwe uzyskanie lepszej efektywności [1-4]. Celem badań było sprawdzenie możliwości zastosowania bioreaktora membranowego z dwustopniową filtracją membranową do oczyszczania ścieków komunalnych z podwyższoną zawartością zanieczyszczeń olejowych oraz opracowanie koncepcji MBR-NF.

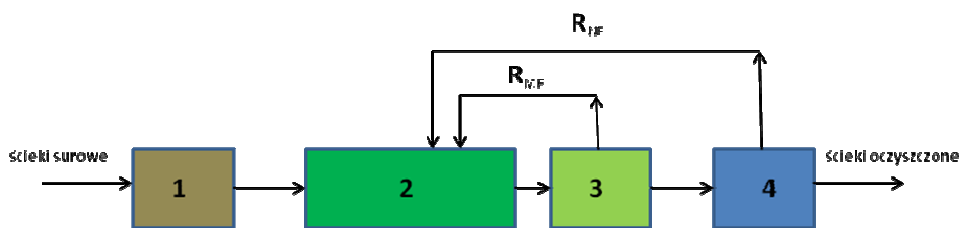
¹ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Akademicka 2A, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 29 81, email: ewa.lobos-moysa@polsl.pl

^{*} Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole¹³, Jarnóltówek, 23-26.10.2013

Metodyka badań

Bioreaktor membranowy z dwustopniową filtracją membranową

Instalacja bioreaktora membranowego składała się z bioreaktora (o objętości 20 dm³), modułu z mikrofiltracyjną membraną ceramiczną wielokanałową (o powierzchni filtracyjnej 0,17 m², granicy rozdziału 150 kDa) oraz osprzętu. Ścieki surowe do instalacji doprowadzono przy użyciu pompki perystaltycznej ze zbiornika uśredniającego. Napowietrzanie odbywało się za pomocą pompek akwariowych. Drugi stopień filtracji ze zbiornikiem pośrednim o objętości 20 dm³ odbywał się na przemysłowej nanofiltracyjnej membranie spiralnej kompostowej (o powierzchni filtracyjnej 2,6 m², granicy rozdziału 200-400 Da). Obie części instalacji były firmy JAM Inox (rys. 1).



Rys. 1. Schemat MBR-NF do oczyszczania ścieków komunalnych zawierających zanieczyszczenia olejowe: 1 - zbiornik uśredniający/komora nadźwiękawiania, 2 - bioreaktor, 3 - moduł MF, 4 - moduł NF

Fig. 1. The schema of MBR-NF used to treatment of wastewater contain oils: 1 - mixing tank/ultrasonic tank, 2 - bioreactor, 3 - MF module, 4 - NF module

Przebieg badań

Modelowe ścieki komunalne dozowano w sposób ciągły do bioreaktora instalacji MBR-NF. Po I stopniu oczyszczania permeat przepływał do zbiornika pośredniego, a retentat z niego był zawracany do bioreaktora. II stopień oczyszczania prowadzono w zakresie od 10 do 36% odzysku permeatu na membranie NF. Na podstawie badań testowych ustalono zakresy parametrów pracy osadu czynnego w MBR-NF, tj. obciążenia substratowego osadu czynnego oraz czasu zatrzymania ścieków, które odpowiadały niskiemu i średniemu obciążeniu na oczyszczalniach konwencjonalnych [5, 6]. Procesy membranowe prowadzono przy ciśnieniu i natężeniu przepływu odpowiednio: 0,06 MPa i 1500 dm³/h oraz 5 MPa i 1600 dm³/h.

Charakterystyka ścieków

W badaniach użyto ścieków modelowych komunalnych z dodatkiem oleju rzepakowego, które były przygotowywane raz na dobę (tab. 1). W celu wprowadzenia oleju w postaci emulsji preparowano go w płuczce ultradźwiękowej. Proces emulgowania przy użyciu ultradźwięków to proces powstawania drobnych kropli, oparty jest na kawitacji [7, 8]. Zastosowano dwie dawki emulsji olejowej: 0,02% (wagowo) oraz trzykrotną jej wartość. Modelowe ścieki miały tendencję do zagniwania, dlatego ich analizie fizykochemiczną przeprowadzono w godzinie „0” oraz w 4, 8, 12 i 16 godzinie dozowania ścieków.

Charakterystyka modelowych ścieków komunalnych

Tabela 1

Characteristics of the model municipal wastewater

Table 1

Składnik	Zawartość
Dodatek specyficzny	0,02% emulsja olejowa
Część organiczna	0,34 g/dm ³ bulion wzbogacony
	0,03 g/dm ³ mocznik
	0,05 g/dm ³ octan sodu
	0,25 g/dm ³ skrobia
Część mineralna	0,006 g/dm ³ CaCl ₂ · 2H ₂ O
	0,05 g/dm ³ MgSO ₄ · 7H ₂ O
	0,007 g/dm ³ KCl

Stosowane oznaczenia analityczne

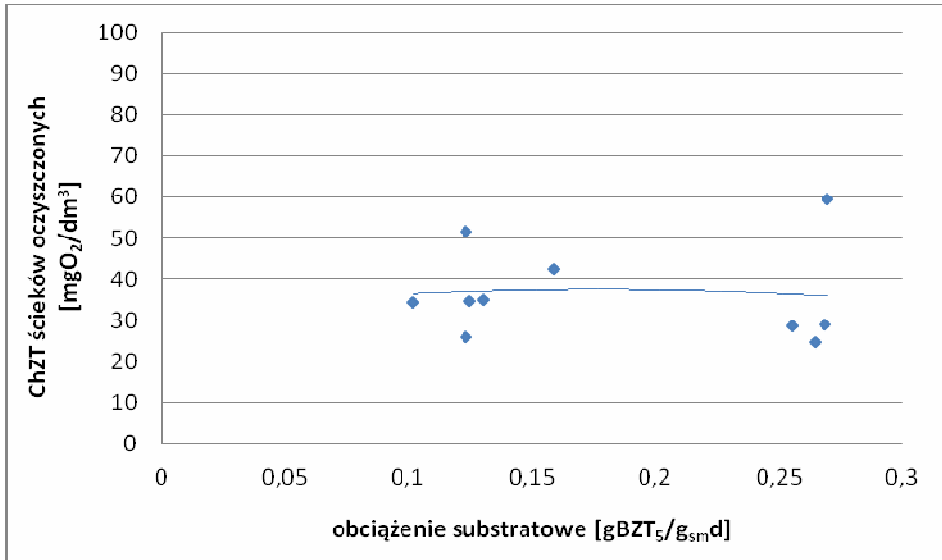
Efektywność procesu została oceniona na podstawie oznaczania związków organicznych jako wskaźników: BZT₅ (metodą OxiTop, firmy WTW) i ChZT (metodą dichromianową, Pharo 100 firmy Merck) oraz pH w ściekach surowych oraz po poszczególnych etapach oczyszczania. W celu określenia wpływu warunków prowadzenia procesów dokonywano również pomiarów: stężenia suchej masy osadu czynnego metodą wagową w 105°C (bioreaktor MBR), temperatury (ścieki surowe, bioreaktor MBR, komora NF), natężenia przepływu (permeat po MF i po NF).

Wyniki i ich omówienie

Ocena pracy MBR na podstawie wskaźników ogólnych

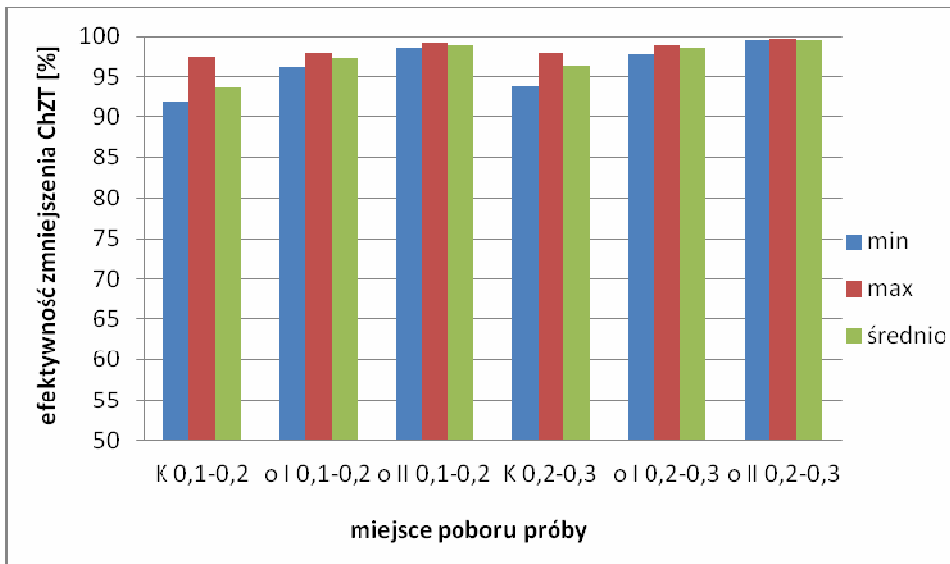
Badania prowadzono w zakresie, typowych dla klasycznej oczyszczalni ścieków, niskich i średnich obciążeń osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń wyrażonym jako BZT₅ od 0,1 do 0,3 g O₂/g s.m. d. Z obciążeń niższych zrezygnowano na podstawie wcześniejszych badań [5]. Natomiast zawartości suchej masy osadu czynnego przyjęto jak dla bioreaktorów membranowych, tj. od 7 do 8,1 g s.m./dm³. Obecnie nie są już stosowane tak duże stężenia osadu czynnego w komorze, jak to podawano w latach 90, tj. od 10 do 30, a nawet 50 g/dm³. Większość pracujących obecnie oczyszczalni oraz prowadzonych badań w skali laboratoryjnej stosuje stężenie osadu czynnego na poziomie od 5 do 15 g/dm³ [4, 9]. Dzięki zastosowaniu recyrkulacji z komory NF do MBR uzyskano ChZT na odpływie z I stopnia oczyszczania na poziomie od 26 do 60 mg O₂/dm³ (przed ustabilizowaniem pracy układu) oraz od 25 do 52 mg O₂/dm³ (po ustabilizowaniu pracy), a z II stopnia od 7,5 do 16 mg O₂/dm³ (rys. 2).

Na rysunku 3 podano efektywność zmniejszenia wskaźnika ChZT. Już w komorze obserwowano zmniejszenie się ChZT w porównaniu z wartościami w ściekach surowych. Przy obciążeniu od 0,1 do 0,2 g O₂/g s.m. d efektywność procesu biodegradacji wynosiła od 96,1 do 97,9%, średnio 97,3% (po I stopniu), oraz od 98,7 do 99,2%, średnio 98,9% (po II stopniu, a tym samym całym procesie). Przy obciążeniu od 0,2 do 0,3 g O₂/g s.m. d efektywność wynosiła od 97,7 do 99,0%, średnio 98,7% (po I stopniu), oraz od 99,5 do 99,7%, średnio 99,6% (po II stopniu).



Rys. 2. Wartości średnie ChZT na odpływie z MBR dla zakresu obciążeń substratowych od 0,1 do 0,3 g O₂/g s.m. d

Fig. 2. COD in the MBR effluent in the range of substrate loads from 0.1 to 0.3 g O₂/g_{MLSS} d

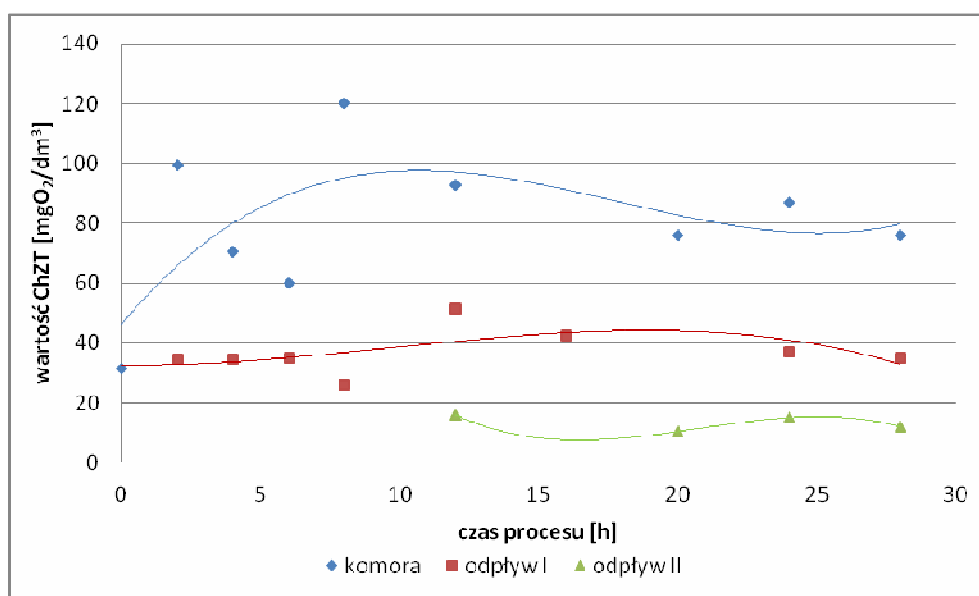


Rys. 3. Efektywność zmniejszenia ChZT w MBR-NF w zależności od obciążenia substratowego, K - komora, oI - permeat MBR, oII - permeat MBR-NF

Fig. 3. The efficiency of COD removal in MBR-NF as a function of substrate loads, K - bioreactor, oI - MBR permeate, oII - MBR-NF permeate

Wpływ dawki olejów na efektywność oczyszczania

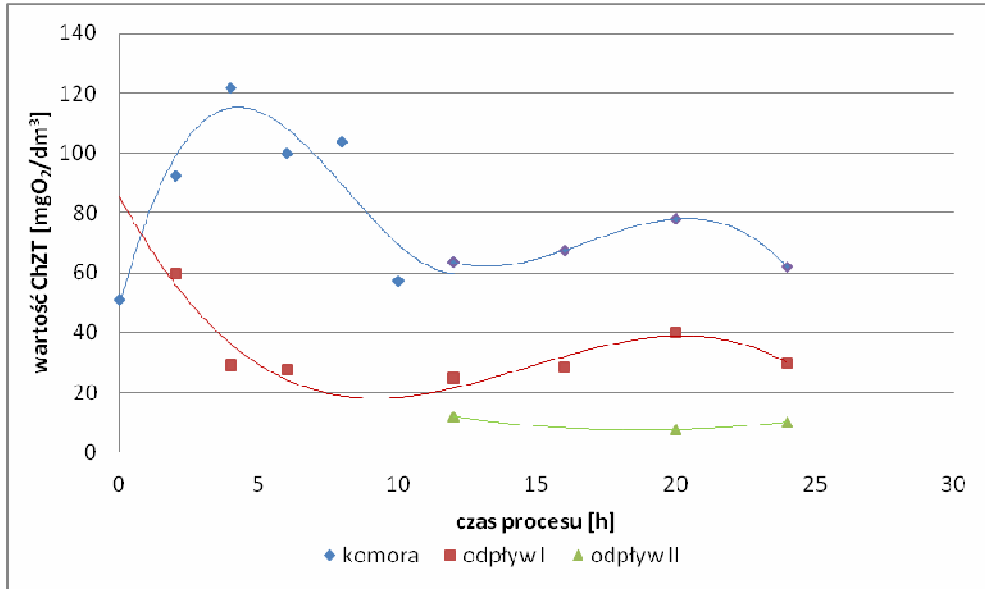
Podczas oczyszczania ścieków na klasycznych oczyszczalniach stosuje się czasy zatrzymania w granicach od 5 do 15 godzin. Na podstawie badań testowych, ze względu na zanieczyszczenia olejowe, ustalono, że czas ten musi być z zakresu od 8 do 24 godzin. Stosując dwie różne dawki emulsji olejowej przy tym samym czasie zatrzymania 13,5 h, zauważono wpływ zawartości substratu na szybkość reakcji (rys. 4 i 5). Przy dawce 0,02% wagowo emulsji olejowej obserwowano stopniowy wzrost ChZT w komorze do ok. 10 godziny, a następnie spadek i unormowanie. Przy dawce trzykrotnie większej maksymalny wzrost wystąpił już ok. 5 godziny. Jednocześnie nie obserwowano kumulacji zanieczyszczeń oznaczanych jako ChZT w bioreaktorze układu MBR-NF (rys. 6).



Rys. 4. Wartość ChZT w komorze, ściekach oczyszczonych po MBR oraz oczyszczonych po MBR-NF dla dawki 1

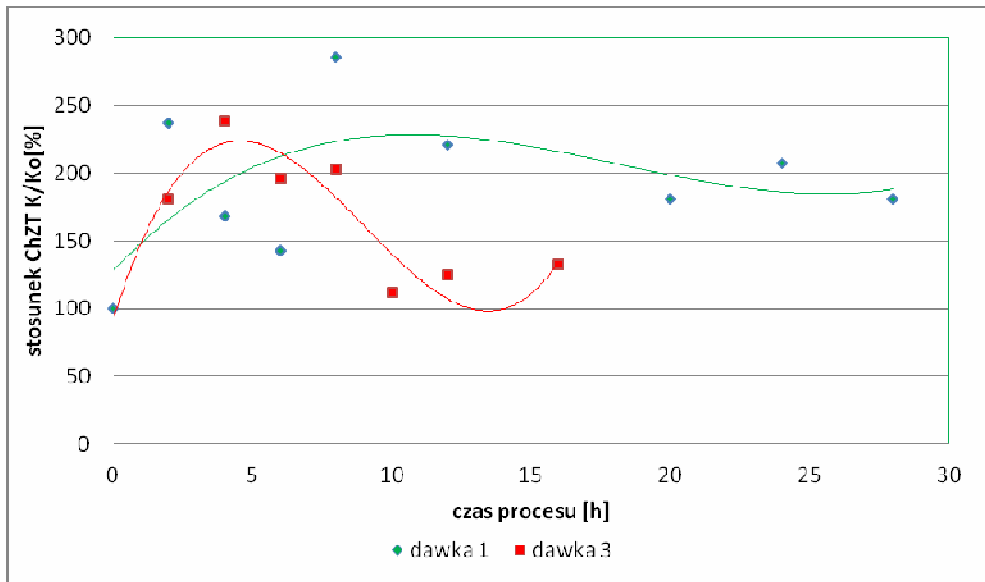
Fig. 4. COD in the bioreactor, in the MBR effluent and in the MBR-NF effluent for dose 1

W zakresie obciążeń substratowych od 0,1 do 0,3 g BZT/g s.m. d jest obserwowana wysoka i stała efektywność biodegradacji metodą osadu czynnego, niezależnie od typu urządzenia. Ze względu na występowanie w ściekach zanieczyszczeń olejowych są potrzebne odpowiednie warunki prowadzenia procesu biodegradacji, tj. dłuższy czas zatrzymania oraz temperatura w bioreaktorze. Zwłaszcza ten pierwszy parametr odgrywa dużą rolę w oczyszczaniu ścieków w MBR [10]. Niska temperatura spowalnia biodegradację [11]. Dla modelowych ścieków komunalnych z dodatkiem oleju rzepakowego określono dolną granicę czasu zatrzymania na 8 godzin, a w przypadku zwiększenia dawki, np. do d3, konieczne jest też zwiększenie czasu do 14 godzin.



Rys. 5. Wartość ChZT w komorze, ściekach oczyszczonych po MBR oraz oczyszczonych po MBR-NF dla dawki 3

Fig. 5. COD in the bioreactor, in the MBR effluent and in the MBR-NF effluent for dose 3



Rys. 6. Stosunek ChZT w komorze do ChZT początkowego w komorze

Fig. 6. The ratio of COD in bioreactor to initial COD in bioreactor

Niezależnie od stosowanej dawki oleju w MBR obserwowano zmiany w wielkości kłaczków osadu czynnego (większe rozdrobnienie) oraz w występowaniu organizmów towarzyszących (zubożenie gatunków).

Wnioski

Przeprowadzone badania pozwoliły na opracowanie koncepcji oczyszczania ścieków komunalnych zawierających zanieczyszczenia olejowe przy użyciu nowoczesnych technik membranowych oraz sformułowanie następujących wniosków:

- Oczyszczalnię typu MBR można nie tylko zaprojektować i wybudować od podstaw, ale także, co jest dużym atutem tych technologii, poprzez modernizację istniejącej, starej oczyszczalni.
- Zasada pracy takiej oczyszczalni w części biologicznej będzie taka sama jak na klasycznej mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych. W zakresie obciążeń substratowych od 0,1 do 0,3 g BZT/g s.m. d na obu typach oczyszczalni będzie obserwowana wysoka i stała efektywność biodegradacji. Natomiast ze względu na występowanie w ściekach zanieczyszczeń olejowych są potrzebne odpowiednie warunki prowadzenia procesu biodegradacji, tj. dłuższy czas zatrzymania oraz temperatura w bioreaktorze.
- Na podstawie badań określono dolną granicę czasu zatrzymania na 8 godzin. W przypadku zwiększenia dawki np., do 3xd, konieczne jest też zwiększenie czasu do 14 godzin.
- „Wadą” układów z zewnętrznym modułem membranowym jestubożenie mikroorganizmów towarzyszących, tj. orzęsków i wrotków [12]. Jednak nie wpływa to na efektywność oczyszczania ścieków.

Literatura

- [1] Brepols Ch, Dorgeloh E, Frechen F-B, Fuchs W, Haider S, Joss A, et al. Desalination. 2008;231:20-26. DOI: 10.1016/j.desal.2007.11.035.
- [2] Mohammeda TA, Birimaa AH, Megat Mohd Noora MJ, Muyibib SA, Idrisc A. Desalination. 2008;221:502-510. DOI: 10.1016/j.desal.2007.02.058.
- [3] Krzeminski P, Langhorst W, Schyns P, de Vente D, Van den Broeck R, Smets IY, et al. Desalination. 2012;284:341-348. DOI: 10.1016/j.desal.2011.10.038.
- [4] Brepols Ch, Dorgeloh B, Frechen F-B, Fuchs W, Haider S, Joss A. Desalination. 2008;231:20-26. DOI: 10.1016/j.desal.2007.11.035.
- [5] Łobos-Moysa E, Dudziak M, Bodzek M. Ochr Środow. 2010;32:53-56.
- [6] Łobos-Moysa E. Oczyszczanie ścieków zawierających oleje w bioreaktorze z dwustopniową filtracją membranową. W: Bodzek M, Pelczar J, redaktorzy. Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN. Vol. 66. Lublin; 2010:29-34.
- [7] Luque de Castro MD, Priego-Capote F. Talanta. 2007;72:321-334. DOI: 10.1016/j.talanta.2006.11.013.
- [8] Priego-Capote F, Luque de Castro MD. Trends in Analytical Chem. 2004;23:644-653. DOI: 10.1016/j.trac.2004.06.006.
- [9] Weiss S, Reemtsma TH. Water Res. 2008;42:3837-3847. DOI: 10.1016/j.watres.2008.05.019.
- [10] Molina-Muñoz M, Poyatos JM, Rodelas B, Pozo C, Manzanera M, Hontoria E, et al. Bioresour Technol. 2010;101:696-704. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.08.071.
- [11] Krzeminski P, Iglesias-Obelleiro A, Madebo G, Garrido J.M, vander Graaf JHJM, van Lier JB, et al. J of Membrane Sci. 2012;423-424:348-361. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.08.032.
- [12] Xing CH, Qian Y, Wen XH, Wu WZ, Sun D. J of Membrane Sci. 2001;191:31-42.

THE TREATMENT OF WASTEWATER CONTAIN OILS IN THE SYSTEM: MEMBRANE BIOREACTOR AND NANOFILTRATION MODULE

Faculty of Energy and Environmental Engineering, Silesian University of Technology

Abstract: In studies the model membrane bioreactor consisted of the bioreactor (20 dm³) and two modules: microfiltration ceramic membrane with multi-channel and nanofiltration industrial spiral membrane was used (JAM Inox). The principle of work of biological part was the same as on the classic mechanical-biological wastewater treatment plant. In the range of organic loads from 0.1 to 0.3 g BOD₅/g_{M.L.S.S} d, high and constant efficiency was observed on both types of wastewater treatment plans. However, due to the presence of the oils and fats in effluents, the appropriate conditions were needed for the biodegradation process *eg* longer retention time and the temperature in the bioreactor. On the basis of the test studies, the lower limit of the retention time was 8 hours. In the case of increasing the dose (3xd) there was also necessary to increase the time to 14 hours. The disadvantage of these systems is less presence of microorganisms *eg* ciliates and rotatoria. However, this does not affect the efficiency of wastewater treatment.

Keywords: wastewater, activated sludge, membrane bioreactor, MF, NF, oil and fat

Halina MACHOWSKA¹

WĘGIEL-ENERGETYKA-EKOLOGIA

COAL-POWER INDUSTRY-ECOLOGY

Abstrakt: W pracy przedstawiono: strukturę paliwową wytwarzania energii elektrycznej, wpływ energetyki, bazującej na węglu, na środowisko naturalne, efekt cieplarniany, emisję rtęci z energetycznego spalania węgla, wymogi Unii Europejskiej w zakresie ograniczenia emisji rtęci, metody i technologie, pozwalające na obniżenie emisji rtęci z procesów spalania węgla.

Słowa kluczowe: węgiel, rtęć w węglu, emisja rtęci, energetyka, ekologia

Wstęp

W drugiej połowie XXI wieku należy spodziewać się zasadniczych zmian w światowej strukturze zużycia paliw pierwotnych, wynikających z ich dostępności. Paliwa kopalne, a w szczególności węgiel będzie dominował z uwagi na rosnące w skali świata zapotrzebowanie na energię elektryczną. Węgiel to jedyny surowiec, pozwalający na zaspokojenie potrzeb energetycznych przez około 200 lat, zasoby ropy naftowej będą się wyczerpywały za 45 lat, a gazu ziemnego za 60 lat. Wiele krajów UE produkuje obecnie energię elektryczną z węgla z powodu lokalnej dostępności tego paliwa. Wyczerpywanie się naturalnych zasobów węglowodorowych może zostać znacznie przyspieszone z powodu intensywnego wzrostu zapotrzebowania na nośniki energii pierwotnej, głównie w krajach azjatyckich, jak Chiny i Indie. Dlatego też nieunikniony będzie powrót do wykorzystania najbardziej zasobnego na świecie surowca energetycznego, jakim jest węgiel [1].

Węgiel a emisja rtęci

Węgiel kamienny wraz z węglem brunatnym są gwarancją polskiego bezpieczeństwa energetycznego.

Struktura wytwarzania energii elektrycznej w Polsce kształtuje się następująco: węgiel kamienny - 56%, węgiel brunatny - 36,9%, gaz - 2,9%, odnawialne źródła energii - 4,2%.

Struktura zużycia węgla kamiennego w Polsce przedstawia się następująco: energetyka - 54%, koksownie - 14,2%, ciepłownictwo - 13,5%, przemysł przetwórczy - 8,2%, gospodarstwa domowe - 10,1% [2].

W Polsce wzrost zapotrzebowania na energię finalną do 2030 wyniesie około 45%, a na energię pierwotną około 35%.

Elektroenergetyka zawodowa w Polsce odpowiedzialna jest za emisje, a mianowicie: CO₂ około 45%, SO₂ - 55%, NO_x - 30% i pyłu 10% [3].

Wyprodukowanie 1 kWh energii elektrycznej jest związane z uwolnieniem do atmosfery około 1000 g CO₂, 8-12 g SO₂, 3-4 g NO_x.

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

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnóltówek, 23-26.10.2013

Struktura paliwowa wytwarzania energii elektrycznej Polskiej Grupy Energetycznej w 2020 roku to 15,8 GW, w tym: węgiel brunatny - 56%, węgiel kamienny - 18%, gaz - 15%, OZE - 11%, w 2035 roku to 21,3 GW, w tym: węgiel brunatny - 33%, węgiel kamienny - 5%, gaz - 11%, OZE - 14%, energia jądrowa - 37% [4].

Głównym źródłem rtęci emitowanej do atmosfery w wyniku działalności człowieka jest spalanie kopalnych surowców energetycznych, zwłaszcza węgla, na które przypada 45% całkowitej emisji rtęci, dalsze 18% tej emisji wiąże się z wydobywaniem złota ze skał i piasków złotoносnych. Dwie trzecie całkowitej emisji rtęci na świecie pochodzi z Azji, głównie z Chin. W Chinach i Indiach głównym źródłem rtęci są elektrownie węglowe, które produkują energię elektryczną, natomiast w Afryce Południowej źródłem rtęci są kopalnie złota.

Warunkiem przyszłego wzrostu udziału węgla jako surowca energochemicznego jest wprowadzenie czystych technologii węglowych. Związane jest to z kosztem i niełatwym technicznie problemem usuwania, magazynowania i utylizacji CO₂ z gazów spalania i przerobu.

Po wstąpieniu do UE Polska została zobowiązana do przekształceń w polskiej energetyce poprzez respektowanie wytycznych zawartych w Komunikacie Komisji dla Rady i Parlamentu Europejskiego - Strategia Wspólnoty w Zakresie Rtęci - Bruksela 28.01.2005. Jednym z głównych źródeł uwolnień rtęci jest spalanie węgla. Spalanie węgla w elektrowniach o mocy przekraczającej 50 MW zostało określone w Dyrektywie IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control), Dyrektywie Rady 96/61/WE z dnia 24.09.1996 roku, dotyczącej zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli, Dz.U.L 257 z 10.10.96. - tak jak inne główne źródła emisji, takie jak metale, cement oraz przemysł chemiczny, oraz w Dyrektywie 2001/80/WE.

BREF dla dużych źródeł spalania określa, że w celu redukcji metali ciężkich ze spalania węgla najlepszy poziom kontroli może być osiągnięty przez zastosowanie filtrów tkaninowych FF (fabric filter) i odpylaczy elektrostatycznych ESP (electrostatic precipitator) w kombinacji z procesami odsiarczania gazów spalinowych FGD (flu gas desulfurization). Aby uzyskać większą redukcję emisji rtęci, poleca się utlenianie i adsorpcję rtęci na odpowiednich materiałach. Poziom emisji poniżej 0,05 mg/m³ jest zaliczany do najlepszych dotychczas dostępnych technologii.

Zgodnie z BAT, redukcja emisji rtęci w przypadku spalania węgla kamiennego powinna wynosić od 70 do 98%, a dla węgla brunatnego od 30 do 70%. Niższa dopuszczalna redukcja emisji rtęci przy spalaniu węgla brunatnego wynika z niższej zawartości węgla w popiołach, które powstają ze spalania węgla brunatnego, i wyższej zawartości rtęci w spalinach [5].

Ponieważ w Europie poziom rtęci w powietrzu jest poniżej poziomu, wpływającego na zdrowie ludzi, dlatego w dyrektywie nie ujęto uregulowań względem rtęci.

Rtęć jest naturalnym składnikiem węgla i związana jest głównie z pirytem FeS₂. Występuje jako rtęć dwuwartościowa, która tworzy kompleksy z substancją humusową, lub w siarczankach żelaza [6]. Spalanie węgla brunatnych powoduje wyższą emisję rtęci do atmosfery od spalania węgla kamiennych. Podczas spalania węgla substancja mineralna ulega głębokim przemianom fizycznym i chemicznym, w wyniku których powstają żuźle i popioły lotne. Rtęć emitowana do atmosfery występuje głównie w postaci elementarnej

zaadsorbowanej na drobnych cząsteczkach pyłu oraz w postaci gazowej. Rtęć może rozprzestrzeniać się w atmosferze na bardzo duże odległości (setki km).

Na podstawie badań [6] zawartości rtęci w węglach kamiennych i węglach brunatnych eksploatowanych w Polsce mieściły się w zakresie od kilku do kilkuset ppb. Średnia jej zawartość w węglu kamiennym wynosiła w złożach: dolnośląskim - 399 ppb, lubelskim - 105 ppb i górnośląskim (najniższa zawartość rtęci) - 60 ppb.

Średnie zawartości rtęci w węglu brunatnym były wyższe od zawartości rtęci w węglu kamiennym. Zbadane złoża węgla brunatnego zawierały od kilkudziesięciu do ponad 1000 ppb rtęci, a średnia jej zawartość wynosiła 322 ppb i była kilka razy wyższa od zawartości w węglu kamiennym. Najwyższą średnią zawartość rtęci stwierdzono w węglu brunatnym ze złoża Bełchatów- 416 ppb, a najniższą ze złoża Lubstów - 199 ppb.

Zawartość rtęci w skałach płonnych, towarzyszących węglowi kamiennemu w złożach, była zbliżona do zawartości rtęci w węglu. Średnia zawartość rtęci w skałach płonnych, występujących w zbadanych złożach węgla kamiennego wynosiła 129 ppb. Zawartość rtęci w skałach płonnych z kopalń węgla brunatnego była niższa od zawartości rtęci w próbkach węgla. Średnia zawartość rtęci w zbadanych skałach płonnych ze złóż węgla brunatnego wynosiła 97 ppb i była znacznie niższa niż w węglu, jak również znacznie niższa niż w skałach płonnych ze złóż węgla kamiennego.

Badania węgla stosowanych w polskich elektrowniach [7] wykazały, że średnia zawartość rtęci w węglu kamiennym wynosiła od 50 do 150 ppb, a w węglu brunatnym od 120 do 370 ppb, czyli ilość rtęci wprowadzana z węglem brunatnym do spalania w energetyce zawodowej jest około trzy razy większa niż wprowadzona z węglem kamiennym. Według badań, emisja rtęci przy spalaniu węgla w elektrowniach na terenie Polski wahała się w granicach 40-90%. Podczas spalania węgla rtęć skupiona była głównie w popiele lotnym i w niewielkiej ilości w żużlu. I tak, podczas spalania węgla kamiennego ilość rtęci w popiele lotnym wynosiła od 130 do 1000 ppb, a w żużlu od 2 do 30 ppb. Dla spalanego węgla brunatnego ilość rtęci w popiele lotnym wynosiła od 130 do 1400 ppb, a w żużlu od 15 do 90 ppb. Różny stopień emisji rtęci wynika z tego, że każdy węgiel ma inną zawartość rtęci, ponadto większy udział popiołu w węglu wpływa na większą zawartość rtęci oraz różny stopień emisji rtęci może wynikać z rodzaju stosowanego paleniska: kocioł pyłowy, fluidalny, rusztowy, wyposażenia kotła w instalacje odpylania: elektrofiltr, filtr workowy oraz instalacje odsiarczania zabudowane w ciągu spalin [7].

Rtęć emitowana podczas procesu spalania węgla występuje w postaci rtęci metalicznej Hg^0 , rtęci utlenionej Hg^{+2} oraz rtęci związanej z popiołem Hg_p . Obydwie formy rtęci Hg^0 i Hg^{+2} mają różne właściwości fizykochemiczne i dlatego też różnie zachowują się w spalinach oraz w atmosferze. Zachowanie takie wymusza selektywne traktowanie każdej formy. Rtęć metaliczna Hg^0 jest formą trwałą, lotną, trudno rozpuszczalną w wodzie i łatwo rozprzestrzeniałą w przyrodzie na dalekie odległości. Rtęć utleniona Hg^{+2} jest formą rozpuszczalną w wodzie oraz szybko ulega mokrej lub suchej depozycji.

W literaturze istnieje stosunkowo mało danych na temat związków Hg^{+2} . Ogólnie przyjęte jest, że dominuje forma $HgCl_2$, jednakże może to być również HgO , $HgSO_4$.

Wzbogacanie węgla przed procesem spalania, a zwłaszcza usuwanie pirytu, odpylanie i oczyszczanie gazu może znacznie zmniejszyć emisję szkodliwych substancji powstałych w procesie spalania, w tym rtęci.

Wyznaczone wartości krajowej emisji metali ciężkich do powietrza w 2010 roku wskazują, że w porównaniu z emisjami 2009 roku nastąpił wzrost wielkości emisji krajowej rtęci o około 4,4%. Ten niewielki wzrost emisji rtęci został spowodowany przede wszystkim większym zużyciem węgla kamiennego i brunatnego w procesie spalania i w procesach przemysłowych. I tak, udział największych sektorów w emisji Hg (rtęci) w Polsce w roku 2010 wraz z Kodami SNAP (Selected Nomenclature for Air Pollution/ klasyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń) przedstawia się następująco [8]:

Kod SNAP 01. 59,1% - procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii

Kod SNAP 02. 12,0% - procesy spalania poza przemysłem

Kod SNAP 03. 23,4% - procesy spalania w przemyśle

Kod SNAP 04. 5,3% - procesy produkcyjne

Kod SNAP 09. 0,2% - zagospodarowanie odpadów

Porównanie emisji całkowitych z 2010 roku z 2009 rokiem przedstawia się następująco:

Hg 104,43% (2010 r. 14,846 Mg i 2009 r. 14,216 Mg)

Emisja Hg ogółem 2010/2009 wyniosła 104,43%.

Dla przykładu przedstawiono również wielkość emisji dla SO₂ i NO_x:

SO₂ 112,99% (2010 r. 973 586,864 Mg i 2009 r. 861 682,310 Mg)

NO_x 105,44% (2010 r. 866 807,452 Mg i 2009 r. 822 093,748 Mg)

Pakiet klimatyczny

W dniu 23.01.2008 r. Komisja Europejska przedstawiła pakiet dokumentów, tzw. pakiet energetyczno-klimatyczny.

Problem z polityką klimatyczną w Polsce powstał w 2008 roku, kiedy to Komisja Europejska zaczęła forsować cele redukcyjne, licząc je od 2005 roku. Taka metoda całkowicie pomija redukcje dokonane w Polsce w latach 90. Ponadto UE doprowadziła do zaostrzenia polityki klimatycznej w 2010 roku przez wprowadzenie niekorzystnego dla węgla systemu rozliczania emisji w przemyśle energochłonnym, a mianowicie zawyżanie cen emisji na rynku pozwoleń (tzw. backloading).

Pakiet klimatyczny obecnie staje się problemem nie tylko dla Polski. Wszystkie branże energochłonne (papier, szkło, stal, chemia) w polityce klimatycznej widzą główną przyczynę wysokich cen energii oraz utratę konkurencyjności. W czasach kryzysu ma to coraz większe znaczenie. Jednak pojawia się koniunktura na zmiany i, dla przykładu w Niemczech została zablokowana redukcja emisji CO₂ w nowych, produkowanych, głównie tam, samochodach [9].

Wspólna polityka energetyczna w Unii Europejskiej zmierza do zapewnienia w długim okresie bezpieczeństwa energetycznego oraz produkcji energii z zachowaniem zasad zrównoważonego rozwoju.

Podstawowe kierunki nowej polityki energetycznej to:

- do 2020 roku udział energii odnawialnej ma stanowić średnio 20%, przy równoczesnym obniżeniu emisji ditlenku węgla o 20% i wzroście średniej sprawności wytwarzania energii elektrycznej w UE o 20%,

- do 2030 roku produkcja energii elektrycznej będzie w źródłach, w których nie istnieje emisja ditlenku węgla, natomiast elektrownie węglowe zmuszane będą do usuwania ditlenku węgla i do sekwestracji,
- w 2050 roku do eksploatacji będą dopuszczone tylko bezemisyjne elektrownie i związane głównie ze stosowaniem wodoru, paliw odnawialnych i syntezy jądrowej.

Wnioski

Międzynarodowa Agencja Energii podaje, że w najbliższych dekadach świat nie będzie w stanie zaspokoić swojego zapotrzebowania na energię bez węgla. Dzięki nowym technologiom będzie on coraz bardziej ekologicznym surowcem energetycznym.

Unijna polityka energetyczno-klimatyczna dyskryminuje węgiel, gdyż nie dotknęła ropy, choć ten surowiec i wytwarzane z niego paliwa odpowiadają za porównywalną część emisji ditlenku węgla (spaliny samochodowe to 65% wszystkich zanieczyszczeń powietrza w UE).

Paliwa te są spalane przez auta z bardzo niską efektywnością, bo do napędzania wykorzystują one tylko 1% zawartej w benzynie czy oleju napędowym energii. W elektrowniach węglowych ten wskaźnik wynosi dziś średnio 35-45% dzięki modernizacji istniejących czy budowie nowych bloków oraz wprowadzaniu, służących temu nowych technologii, tzw. bloków na parametry nadkrytyczne oraz bloków na parametry supernadkrytyczne.

Stosowane od niedawna technologie, nazywane „czystymi technologiami węglowymi”, oraz nowe metody produkcji energii z węgla mają na celu podniesienie sprawności energetycznej bloków węglowych i zmniejszenie emisji ditlenku węgla oraz pyłów i gazów, szkodzących otoczeniu. Należą do nich m.in. kotły pyłowe i fluidalne, instalacje odsiarczania i odazotowania spalin, spalanie węgla z biomasą, spalanie w tlenie czy w powietrzu z podwyższoną zawartością tego gazu, zgazowanie węgla, w tym zgazowanie podziemne, synergia jądrowo-węglowa oraz wychwytywanie i magazynowanie ditlenku węgla metodą CCS (Carbon Capture and Storage). Metoda ta budzi największą wątpliwość, gdyż na razie jest nieopłacalna i znacząco obniża sprawność energetyczną bloków. Nie ma też wciąż pewności, że zatłaczanie ditlenku węgla pod ziemię nie będzie wpływać negatywnie na środowisko.

Wśród wyznaczonych przez Komisję Europejską celów polityki klimatycznej do 2030 roku znalazły się postulaty ograniczenia emisji gazów cieplarnianych o 40% i wzrost do 30% w zakresie OZE łącznie dla wszystkich krajów Unii oraz wprowadzenia obowiązkowego zwiększenia efektywności energetycznej o 40%. Eksperci z Krajowej Izby Gospodarczej czy Central Europe Energy Partners uważają, że przyjęcie tak rygorystycznych celów w zakresie ograniczenia emisji i zwiększania udziału zielonej energii (która dziś kosztuje prawie trzy razy tyle co energia wytworzona ze spalania węgla) spowoduje wzrost ceny za 1 MWh nawet o 100%. Skutkiem tego będzie przenoszenie zakładów do krajów, nienarzucających sobie ograniczeń, jak USA, gdzie cena gazu, z którego wytwarza się aż 60% energii, jest pięciokrotnie niższa [10]. Unia Europejska odpowiada zaledwie za 12% światowej emisji CO₂ i jej plany redukcyjne, bez kroków poczynionych przez innych, nie przyczynią się do poprawy klimatu, a uczynią gospodarkę UE mniej konkurencyjną.

Literatura

- [1] Ściążko M. Uwarunkowania wdrożenia zero-emisyjnych technologii węglowych w energetyce, Zabrze: Wyd IChPW; 2007.
- [2] Szczepaniuk M. Dziennik Gazeta Prawna. 29.07.2013.
- [3] www.Polityka Energetyczna Polski do 2030 r.
- [4] Szczepaniuk M. Dziennik Gazeta Prawna. 9.05.2013.
- [5] Reference Dokument on BAT for the Large Combustion Plants. Seville-Spain. 2003.
- [6] Bojakowska I, Sokołowska G. Biul Państw Instyt Geol. 2001;394:5-54.
- [7] Wojnar K, Wisz J. Energetyka. 2006;4:280-283.
- [8] www.kobize.pl krajowy ośrodek bilansowania i zarządzania emisjami.
- [9] Szymański K. Rzeczypospolita. 16.07.2013.
- [10] Rzeczypospolita, Energia i surowce. 6.02.2014.

COAL-POWER INDUSTRY-ECOLOGY

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

Abstract: In this work fuel structure of electric energy production is presented, and also coal based power industry influence on the environment, greenhouse effect, mercury emissions from coal burned in power stations, UE requirements regarding limits of mercury emissions from coal burning power stations are also discussed.

Keywords: coal, mercury in coal, mercury emission, power industry, ecology

Mateusz MALINOWSKI¹ i Jakub SIKORA¹

WPLYW ZAWARTOŚCI ODPADÓW ULEGAJĄCYCH BIODEGRADACJI NA WŁAŚCIWOŚCI PALIWA ALTERNATYWNEGO Z ODPADÓW

IMPACT OF BIODEGRADABLE WASTE CONTENTS ON TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF AN ALTERNATIVE FUEL

Abstrakt: Powstawanie odpadów jest nieodłącznym elementem bytowania i działalności gospodarczej człowieka. Jednym z ekologicznych sposobów zagospodarowania odpadów jest wykorzystanie ich jako paliwa zastępczego w procesach wysokotemperaturowego spalania w piecach cementowych. Spalanie paliw z odpadów w cementowniach przynosi korzyści dla środowiska naturalnego w zakresie: zmniejszenia masy odpadów deponowanych na składowiskach, zmniejszenia zużycia zasobów naturalnych (poprzez zastąpienie paliw kopalnych paliwem zastępczym), ochrony gleb i powietrza oraz redukcji emisji CO₂. Paliwo z odpadów (SRF) dostarczane do cementowni powinno cechować się określonymi parametrami, dlatego też do jego produkcji stosuje się najczęściej lekkie frakcje odpadów, charakteryzujące się niską wilgotnością i wysoką wartością opałową. Głównym celem badań była analiza procentowego udziału odpadów ulegających biodegradacji zawartych w paliwie alternatywnym produkowanym ze zmieszanych odpadów komunalnych (generowanych w gminach wiejskich i Krakowie) oraz określenie wpływu tych odpadów na właściwości fizykochemiczne gotowego paliwa. Zakres badań obejmował również analizę składu morfologicznego i frakcyjnego zmieszanych odpadów komunalnych oraz analizę ich wpływu na jakość paliwa alternatywnego. Z przeprowadzonych badań wynika, iż odpady ulegające biodegradacji stanowią znaczący udział w składzie morfologicznym paliwa alternatywnego (ponad 15%), a ich wilgotność oraz właściwości higroskopijne mogą powodować obniżenie wartości opałowej paliwa z 22 do 15 MJ·kg⁻¹ oraz wzrost wilgotności paliwa do poziomu, który dyskwalifikuje go jako nośnik energii (ponad 30%).

Słowa kluczowe: odpady komunalne, paliwo alternatywne, odpady ulegające biodegradacji

Wstęp

Zgodnie z polskimi i unijnymi przepisami prawnymi, odpady należy poddać procesom odzysku przed procesami ich ostatecznego unieszkodliwiania. W Polsce wciąż brakuje instalacji do przetwarzania odpadów komunalnych, co powoduje, iż znaczna ich część jest deponowana na składowiskach. Jedną z alternatyw, która umożliwi rozwiązanie tego problemu, jest wykorzystanie palnych właściwości odpadów w cementowniach [1]. Paliwo alternatywne (odpady palne, klasyfikowane w katalogu odpadów [2] pod kodem 19 12 10) wytwarzane jest najczęściej ze zmieszanych odpadów komunalnych w procesie ich mechanicznego sortowania [3] lub biologicznego suszenia [4, 5]. Ponadto do produkcji paliwa wykorzystuje się inne uciążliwe dla środowiska odpady (jako składnik podstawowy lub substrat): osady ściekowe, zużyte opony, odpady zwierzęce, biomasę pochodzenia rolniczego, trociny, wióry i inne substancje [6-10].

Paliwo dla cementowni wytwarzane ze zmieszanych stałych odpadów komunalnych powinno charakteryzować się odpowiednimi standardami jakościowymi w celu

¹ Zakład Infrastruktury Technicznej i Ekoenergetyki, Instytut Inżynierii Rolniczej i Informatyki, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 116b/311, 30-149 Kraków, tel. 12 662 46 60, email: mateuszmalinowski1985@o2.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

zapewnienia odpowiedniej ochrony środowiska [11]. Kluczowymi parametrami paliwa alternatywnego, które decydują o jego przydatności do spalania w piecach cementowych, są: wartość opałowa ($>14 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$), wilgotność ($< 15\%$), zawartość chloru ($< 0,8\%$ lub $< 0,2\%$), siarki ($< 2,5\%$) i popiołów ($< 15\%$), zawartość PCB ($< 50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), zawartość metali ciężkich ($< 2500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) [12]. Ze względu na niejednorodny skład morfologiczny odpadów komunalnych (zależny od wielu czynników) dotrzymanie powyższych wymogów jest utrudnione. W przypadku zmieszanych odpadów komunalnych samo wydzielenie tzw. frakcji palnej nie predysponuje jej do zastosowania w piecu cementowym.

Pochodzenie odpadów (obszary miejskie, obszary wiejskie) ma istotny wpływ na udział masowy uzyskiwanego paliwa [13], ale nie oddziałuje w sposób istotny na różnice we właściwościach paliwowych paliwa alternatywnego, oczywiście przy zachowaniu optymalnej technologii sortowania odpadów [11-13]. Jednym z największych problemów związanych z wytwarzaniem paliwa alternatywnego ze zmieszanych odpadów komunalnych jest jego wilgotność całkowita. Z badań prowadzonych na instalacji MIKI Recykling Sp. z o.o. w Krakowie wynika, iż parametr ten charakteryzuje się bardzo wysokimi wartościami współczynnika zmienności [14].

Celem badań było określenie procentowego udziału odpadów ulegających biodegradacji w zmieszanych odpadach komunalnych oraz w paliwie alternatywnym wytwarzanym ze zmieszanych odpadów komunalnych. W badaniach przeanalizowano także wpływ udziału odpadów ulegających biodegradacji w paliwie alternatywnym na jego wybrane właściwości technologiczne: gęstość, wilgotność całkowitą, ciepło spalania oraz wartość opałową i zawartość popiołów w suchej masie.

Podjęty problem badawczy jest związany z określeniem udziału odpadów ulegających biodegradacji w odpadach zmieszanych i wynika bezpośrednio z wymagań stawianych Polsce przez UE w zakresie redukcji ilości frakcji bio pochodzenia komunalnego przekazywanej do składowania, do 50% w 2013 r. i do 35% w 2020 r. w odniesieniu do masy odpadów komunalnych wytworzonych w 1995 r. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 11 września 2012 roku [15], przetworzenie 65% odpadów ulegających biodegradacji ma być zagwarantowane przy poddaniu obróbce biologicznej (np. kompostowaniu, stabilizacji, biologicznemu suszeniu) odpadów o uziarnieniu 0-80 mm, wydzielonych ze strumienia zmieszanych odpadów komunalnych w procesie mechanicznego sortowania.

Materiał i metody

Analizy wykonano w przedsiębiorstwie MIKI Recykling Sp. z o.o. w Krakowie. Materiał do badań stanowiły zmieszane stałe odpady komunalne pochodzące z miasta Kraków oraz gmin wiejskich: Liszki i Mogilany (gminy należące do aglomeracji krakowskiej). Z odpadów tych wytwarzane jest paliwo alternatywne o uziarnieniu do $\varnothing 40 \text{ mm}$. Analizy odpadów wykonano przed 1 lipca 2013 roku, a więc przed wprowadzeniem nowego systemu gospodarowania odpadami w Polsce. Badania składu morfologicznego i sitowego zmieszanych odpadów komunalnych wykonano zgodnie z zaleceniami ministra środowiska, zamieszczonymi w wytycznych [16]. W analizach składu morfologicznego wyodrębniono dodatkową grupę odpadów - środki ochrony intymnej (na którą składają się głównie pampersy, itp. przedmioty). Analizę składu

sitowego (frakcyjnego) wykonano z podziałem na 6 kategorii uziarnienia odpadów: do 10 mm, 10-40 mm, 40-60 mm, 60-80 mm, 80-100 mm oraz ponad 100 mm na specjalnie w tym celu wykonanym modułowym koszu sitowym. Badania te pozwoliły na określenie procentowych udziałów poszczególnych grup odpadów w różnych zakresach wielkości ziaren, a następnie procentowych udziałów odpadów ulegających biodegradacji w kolejnych zakresach frakcji w zależności od średnicy oczek sita. Z każdego obszaru badań analizie poddano 10 próbek odpadów o masie około 100 kg każda.

Analiza składu morfologicznego paliwa alternatywnego obejmowała wydzielenie 10 grup odpadów: tworzywa sztuczne, odpady organiczne, drewno, papier i tektura, szkło, metal, tekstylia, odpady wielomateriałowe, odpady inertne oraz frakcję poniżej 2 mm (piasek, pyły). Przeanalizowano 10 próbek paliwa produkowanego z odpadów generowanych na analizowanych obszarach badawczych o masie około 2 kg każda.

Zgodnie z metodyką przyjętą za KPGO 2014 [17] oraz [18], za odpady ulegające biodegradacji uznaje się sumę: 100% organiki, 100% papieru i kartonu, 50% drewna, 50% tekstyliów, 40% odpadów wielomateriałowych i 30% frakcji drobnej, czyli odpadów o uziarnieniu poniżej 10 mm. Pozostałe badania wykonano zgodnie z następującymi normami:

1. PN-EN 15443-2011 Stałe paliwa wtórne - Metody przygotowania próbki laboratoryjnej [19],
2. PN-EN 15400-2011 Stałe paliwa wtórne - Oznaczanie wartości opałowej [20],
3. PN-EN 15403-2011 Stałe paliwa wtórne - Oznaczanie zawartości popiołu [21],
4. PN-EN 15414-3-2011 Stałe paliwa wtórne - Oznaczanie zawartości wilgoci metodą suszarkową - część 3: wilgoć w ogólnej próbce analitycznej [22].

Analizę statystyczną wykonano w programie Statistica 10.

Analiza wyników

Tabela 1 prezentuje strukturę morfologiczną odpadów odbieranych z obszaru miasta Kraków oraz gmin wiejskich Liszki i Mogilany. Jak wynika z przeprowadzonej analizy, skład odpadów na obszarach objętych badaniami jest niejednorodny. Ponadto poszczególne grupy odpadów cechują się wysokimi odchyleniami standardowymi, a współczynnik zmienności w niektórych przypadkach przekracza aż 50%, pomimo przeanalizowania około 1 Mg odpadów z każdej gminy. Ponadto pomiędzy niemal wszystkimi grupami morfologicznymi odpadów z analizowanych obszarów nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic (wyjątek stanowiła frakcja tekstylia). Niezależnie od typu administracyjnego analizowanych gmin największym udziałem w składzie morfologicznym zmieszanych odpadów komunalnych cechują się: frakcja drobna, organika, papier, tworzywa i szkło. Znaczący udział w strukturze odpadów z analizowanego obszaru badań stanowią środki ochrony intymnej. Wyniki przeprowadzonej analizy morfologicznej różnią się od wskaźników przedstawionych w KPGO 2014 [17], głównie w zakresie udziału odpadów organicznych, papieru, tworzyw sztucznych oraz szkła w odpadach z obszarów wiejskich. W KPGO 2014 [17] odsetek odpadów organicznych jest wyższy o ponad 15%, natomiast udział pozostałych grup odpadów jest niższy.

Udział odpadów ulegających biodegradacji w strumieniu zmieszanych odpadów komunalnych wyliczony zgodnie z wytycznymi zawartymi w KPGO [17] oraz [18] na

podstawie wyników przeprowadzonych badań wynosi średnio: dla obszaru Krakowa 51,3%, zaś dla obszarów wiejskich 41%. Uzyskane wyniki są niższe od poziomów podanych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z 25 maja 2012 roku [23], gdzie udział tych odpadów w masie zmieszanych odpadów komunalnych dla miast wynosi 0,57, natomiast dla obszarów wiejskich 0,48.

Tabela 1

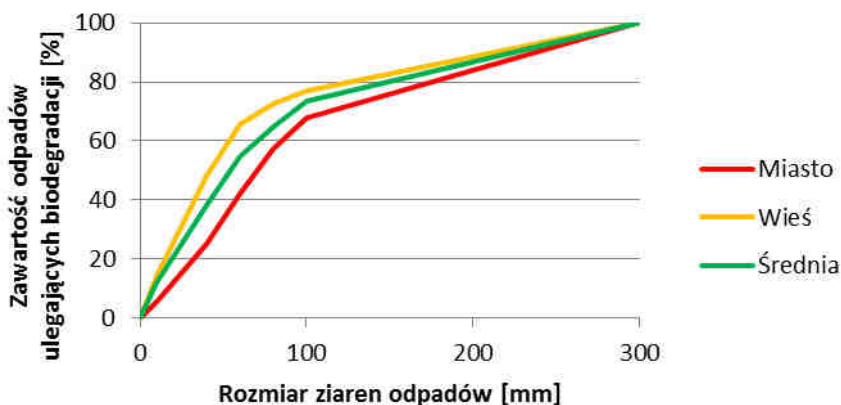
Skład morfologiczny zmieszanych odpadów komunalnych z analizowanych obszarów badawczych

Table 1

Morphological composition of mixed municipal waste from analyzed areas

Lp.	Grupa morfologiczna odpadów	Miasto Kraków ± SD*	Gmina Liszki (obszar wiejski) ± SD*	Gmina Mogilany (obszar wiejski) ± SD*
		[%]	[%]	[%]
1	Fracja drobna	10,1 ± 3,3	16,8 ± 7,8	18,2 ± 11,3
2	Organika	31,8 ± 8,3	19,9 ± 5,6	21,0 ± 5,8
3	Drewno	1,0 ± 0,5	1,4 ± 0,8	1,6 ± 1,4
4	Papier i tektura	13,1 ± 4,5	13,1 ± 5,0	14,9 ± 6,0
5	Tworzywa sztuczne	13,1 ± 4,2	15,8 ± 4,9	16,2 ± 3,8
6	Szkło	11,3 ± 8,7	18,9 ± 4,0	16,6 ± 3,7
7	Tekstyliia	2,4 ± 0,9	0,3 ± 0,3	0,5 ± 0,3
8	Metale	1,1 ± 0,6	1,0 ± 0,7	0,8 ± 0,3
9	Odpady niebezpieczne	0,5 ± 0,3	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,3
10	Odpady wielomateriałowe	4,1 ± 1,3	2,3 ± 1,4	1,0 ± 0,8
11	Środki ochrony intymnej	7,6 ± 1,3	2,4 ± 0,6	4,4 ± 1,4
12	Inertne	3,3 ± 1,8	5,5 ± 2,3	2,0 ± 1,0
13	Inne kategorie	0,6 ± 0,2	2,4 ± 1,2	2,5 ± 1,3

*SD - odchylenie standardowe



Rys. 1. Udział odpadów ulegających biodegradacji w różnych frakcjach granulometrycznych wyrażony jako procent całkowitej zawartości substancji ulegającej biodegradacji w całej masie zmieszanych odpadów komunalnych

Fig. 1. The percentage content of biodegradable waste in various grain size fractions expressed as a percentage of the total content of biodegradable substance in the whole mass of mixed municipal solid waste

Rysunek 1 ilustruje kształtowanie się procentowej zawartości całkowitej masy odpadów ulegających biodegradacji wydzielanych na sitach w analizie frakcyjnej ze zmieszanych odpadów komunalnych wytwarzanych na badanym obszarze.

Jak wynika z rysunku 1, zastosowanie sita o prześwicie oczek \varnothing 80 mm nie zawsze gwarantuje przekazanie do odzysku (biologicznej obróbki) 65% całkowitej masy odpadów ulegających biodegradacji. W przypadku analizowanych odpadów z obszarów wiejskich przy zastosowaniu sit o oczkach \varnothing 60 mm można uzyskać zadowalający poziom odzysku, natomiast w przypadku odpadów z miasta Kraków należy zastosować sito o prześwicie oczek \varnothing ponad 80 mm. Z rysunku 1 wynika również, iż we frakcji o granulacji \varnothing ponad 100 mm zawartość frakcji bio mieści się w zakresie od 24 do 33%, zaś przy zastosowaniu sita o oczkach \varnothing 80 mm całkowita zawartość odpadów ulegających biodegradacji zawiera się w zakresie od 28 do 41%. W związku z powyższym istnieje zagrożenie, iż odpady te mogą znaleźć się w paliwie alternatywnym, aby tego uniknąć, całą frakcję nadsitową należy poddawać dodatkowym procesom separacji.

Tabela 2 przedstawia strukturę morfologiczną paliwa alternatywnego wytwarzanego ze zmieszanych odpadów komunalnych na instalacji firmy MIKI Recykling Sp. z o.o. w Krakowie. Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 2, pomimo iż frakcja nadsitowa wydzielona w ramach separacji na sicie bębnowym jest następnie poddawana klasyfikacji powietrznej, w gotowym paliwie nadal znajdują się znaczne ilości odpadów ulegających biodegradacji.

Tabela 2

Skład morfologiczny paliwa alternatywnego wytwarzanego ze zmieszanych odpadów komunalnych

Table 2

Morphological composition of an alternative fuel manufactured from municipal solid waste

Lp.	Grupa morfologiczna odpadów	Paliwo wytworzone z odpadów z terenów miejskich $\pm SD^*$	Paliwo wytworzone z odpadów z terenów wiejskich $\pm SD^*$
		[%]	[%]
1	Tworzywa sztuczne	72,3 \pm 1,3	68,8 \pm 1,3
2	Odpady organiczne	2,5 \pm 0,2	1,8 \pm 0,1
3	Drewno	1,9 \pm 0,3	2,3 \pm 0,3
4	Papier	10,4 \pm 1,5	7,3 \pm 0,7
5	Tekstylnia	5,7 \pm 1,2	8,2 \pm 0,6
6	Szkło	0,2 \pm 0,1	0,7 \pm 0,1
7	Metal	1,1 \pm 0,1	0,7 \pm 0,1
8	Odpady wielomateriałowe	1,2 \pm 0,2	2,9 \pm 0,2
9	Odpady inertne i inne kategorie	0,0 \pm 0,0	1,2 \pm 0,1
10	Frakcja poniżej 2 mm	4,7 \pm 0,4	6,1 \pm 0,5

*SD - odchylenie standardowe

W strukturze morfologicznej paliwa alternatywnego dominują tworzywa sztuczne. W paliwie wytwarzanym z odpadów z terenów miejskich jest ich nieznacznie więcej niż w paliwie z odpadów z terenów wiejskich. Kolejnymi co do udziału masowego grupami odpadów są papier oraz tekstylia. Udział odpadów ulegających biodegradacji w paliwie wynosi odpowiednio dla paliwa wytwarzanego z odpadów z terenów miejskich

18,2% ($\pm 2,1\%$), zaś dla paliwa wytwarzanego z odpadów z terenów wiejskich 16,1% ($\pm 1,4\%$). Różnica pomiędzy średnimi nie jest istotna statystycznie, a więc miejsce pochodzenia odpadów, z których zostało wytworzone paliwo, nie wpływa na zawartość frakcji bio w jego strukturze. Frakcja ta nie powinna znajdować się w paliwie alternatywnym, ale przedostaje się do niego najczęściej w wyniku sklejenia z innymi odpadami.

W tabeli 3 przedstawiono, jak kształtują się uśrednione wartości wybranych właściwości technologicznych paliwa alternatywnego przy zróżnicowanej zawartości bioodpadów. Analiza wariancji wykazała, iż dla podanych w tabeli 3 przedziałów zawartości frakcji bio w paliwie istotne różnice pomiędzy jego właściwościami technologicznymi dotyczą wilgotności całkowitej, ciepła spalania, wartości opałowej oraz zawartości popiołów. Wraz ze wzrostem udziału frakcji bio w paliwie wzrasta jego gęstość, ale różnice te nie są statystycznie istotne. Wzrost udziału odpadów ulegających biodegradacji powoduje także wzrost zawartości popiołów oraz wilgotności całkowitej. Dla niektórych próbek paliwa o zawartości frakcji bio ponad 15% wartość wilgotności całkowitej przekraczała 30%, co dyskwalifikuje paliwo jako nośnik energii. Wartość opałowa, która jest kluczowym parametrem paliwa dla cementowni, zmniejsza się wraz ze wzrostem udziału frakcji bio, co świadczy o niekorzystnym oddziaływaniu tej frakcji na paliwo.

Tabela 3

Wybrane właściwości paliwa alternatywnego w zależności od procentowego udziału odpadów ulegających biodegradacji

Impact of biodegradable waste percentage content on selected properties of an alternative fuel

Table 3

Wskaźnik	Jedn.	Udział odpadów ulegających biodegradacji $\pm SD^*$			
		Do 5%	5-10%	10-15%	Ponad 15%
Gęstość $\pm SD$	[$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	116 \pm 7,2	131 \pm 5,6	137 \pm 8,2	141 \pm 6,2
Wilgotność całkowita	[%]	17,2 \pm 2,4	22,8 \pm 1,3	26,3 \pm 1,2	27,7 \pm 2,1
Ciepło spalania	[$\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$]	27,5 \pm 0,4	24,7 \pm 0,5	23,6 \pm 0,4	23,5 \pm 0,7
Wartość opałowa	[$\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$]	22,1 \pm 0,6	17,9 \pm 0,3	16,8 \pm 0,7	15,4 \pm 0,3
Zawartość popiołów w s.m.	[% s.m.]	6,7 \pm 0,2	8,4 \pm 0,2	9,1 \pm 0,3	11,8 \pm 0,3

*SD - odchylenie standardowe

W trakcie badań stwierdzono, iż w paliwie o zawartości frakcji bio ponad 15% w czasie tymczasowego magazynowania wzrasta jego temperatura. Wzrost temperatury może wynikać z dużej wilgotności paliwa, sprzyjającej rozpoczęciu procesów tlenowego rozkładu materii organicznej w paliwie przy udziale mikroorganizmów. Zjawisko to wymaga przeprowadzenia dalszych badań w celu określenia maksymalnych temperatur w pryzmie paliwa. Wysoka temperatura paliwa z jednej strony jest zjawiskiem niekorzystnym, z drugiej zaś może umożliwiać wykorzystanie procesów biologicznego suszenia z intensywnym napowietrzaniem do obniżenia zawartości wody w paliwie.

Wnioski

Paliwo alternatywne produkowane ze zmieszanych odpadów komunalnych zawiera odpady ulegające biodegradacji. Udział tych odpadów w strukturze morfologicznej paliwa może przekraczać 15%. Wraz ze wzrostem udziału frakcji bio w paliwie wzrasta jego wilgotność i obniża się ciepło spalania, co przekłada się bezpośrednio na zmniejszenie się wartości opałowej paliwa. W wyniku analiz stwierdzono, iż miejsce pochodzenia odpadów, z których zostało wytworzone paliwo, nie wpływa na zawartość frakcji bio w jego strukturze. Wysoki udział odpadów ulegających biodegradacji (powyżej 15%) w paliwie powoduje zwiększenie się zawartości wody w paliwie nawet do poziomu ponad 30%, co dyskwalifikuje paliwo alternatywne jako nośnik energii.

Podziękowania

Praca została sfinansowana ze środków BM 4623. Dziękuję właścicielom firmy MIKI Recykling Sp. z o.o. w Krakowie za nieodpłatne przekazanie materiału badawczego.

Literatura

- [1] Pawlak B, Hoppe G, Gaca J. Produkcja paliw alternatywnych dla cementowni. *Gospodarka odpadami komunalnymi*. Koszalin: 2011;7:63-69.
- [2] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 roku w sprawie katalogu odpadów (DzU 2001, Nr 112, poz. 1206).
- [3] Skutan S, Brunner H. Metals in RDF and other high calorific value fractions from mechanical treatment of MSW: Analysis and sampling errors. *Waste Management and Research*. 2012;30:7:645-655. DOI: 10.1177/0734242X12442740.
- [4] Ragazzi M, Rada E.C. RDF/SRF evolution and MSW bio-drying. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*. 2012;163:199-208. DOI: 10.2495/WM120191.
- [5] Dębicka M, Żygadło M, Latosińska J. Investigations of bio-drying process of municipal solid waste. *Ecol Chem Eng A*. 2013;20(12):1461-1470. DOI: 10.2428/ecea.2013.20(12)132.
- [6] Celińska A, Marek E. Potencjał paliw odpadowych do wykorzystania w kompleksach agrotechnicznych. *Paliwa z Odpadów*. 2009;7:11-22.
- [7] Karcz H, Kantorek M, Głębik R, Grabowicz M, Szczepaniak S. Energetyczny recykling odpadów zwierzęcych - cz. 2 - Proces termicznej utylizacji mączki w prototypowej instalacji doświadczalnej. *Paliwa z Odpadów*. 2009;7:285-294.
- [8] Oleniacz R. Assessment of the impact of using alternative fuels in the cement kiln on the emissions of selected substances into the air. *Waste to Energy and Environ*. 2011;1:37-49.
- [9] Wzorek M. Wpływ dodatku lepiszczy na właściwości paliwa z osadów ściekowych i mułu węglowego. *Paliwa z Odpadów* 2009;7:45-52.
- [10] Ariyaratne WKH, Melaen MC, Tokheim LA. Determination of biomass fraction for partly renewable solid fuels. *Energy*. 2014;70:1:465-472. DOI: 10.1016/j.energy.2014.04.017.
- [11] Mokrzycki E, Uliasz-Bocheńczyk A, Sarna M. Use of alternative fuels in the Polish cement industry. *Applied Energy*. 2003;74:101-111. DOI: 10.1016/S0306-2619(02)00136-8.
- [12] Trezza MA, Scian AN. Waste fuels: their effect on Portland cement clinker. *Cement and Concrete Res*. 2005;35:438-44. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.05.045.
- [13] Malinowski M. Uwarunkowania wytwarzania paliw alternatywnych ze zmieszanych odpadów komunalnych. *Episteme*. 2012;14:101-108 (http://episteme-nauka.pl/pdf/Episteme_14.pdf).
- [14] Malinowski M. Selected properties of an alternative fuel manufactured from municipal solid waste. *Infrastructure and ecology of rural areas*. 2013;2013/4/2:125-139. (http://www.infraeco.pl/pl/art/a_17260.htm?plik=1520).
- [15] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 września 2012 roku w sprawie mechaniczno-biologicznego przetwarzania zmieszanych odpadów komunalnych (DzU 2012, Nr 181, poz. 1052).

- [16] Jędrzcak A, Szpadt R. Opracowanie metodyki badań ilościowych i jakościowych odpadów dla potrzeb monitoringu i planowania gospodarki odpadami komunalnymi w Polsce, Kamieniec Wr., Zielona Góra. 2006.
- [17] KPGO 2014. Krajowy Plan Gospodarki Odpadami na lata 2010-2014 (MP Nr 101, poz. 1183).
- [18] Jędrzcak A. Skład sitowy i morfologiczny odpadów komunalnych na terenie powiatu zgorzeleckiego. Raport końcowy. Zielona Góra: Instytut Inżynierii Środowiska UZ; 2011.
- [19] PN-EN 15443-2011 Stałe paliwa wtórne - Metody przygotowania próbki laboratoryjnej.
- [20] PN-EN 15400-2011 Stałe paliwa wtórne - Oznaczanie wartości opałowej.
- [21] PN-EN 15403-2011 Stałe paliwa wtórne - Oznaczania zawartości popiołu.
- [22] PN-EN 15414-3-2011 Stałe paliwa wtórne - Oznaczanie zawartości wilgoci metodą suszarkową - część 3: wilgoć w ogólnej próbkce analitycznej.
- [23] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 25 maja 2012 roku w sprawie poziomów ograniczenia masy odpadów komunalnych ulegających biodegradacji przekazywanych do składowania oraz sposobu obliczania poziomu ograniczania masy tych odpadów (DzU 2012, poz. 676).

IMPACT OF BIODEGRADABLE WASTE CONTENTS ON TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF AN ALTERNATIVE FUEL

Department of Technical Infrastructure and Eco-power Engineering
Institute of Agricultural Engineering and Computer Science
University of Agriculture in Krakow

Abstract: Generation of waste is an inherent element of human existence and economic activity. One of the eco-friendly methods of waste management is to use it as an alternative fuel in processes of high-temperature combustion in cement kilns. Incineration of waste fuels in cement plants (waste to energy) brings environmental benefits as regards reducing the waste mass deposited in landfills, reducing the consumption of natural resources (by replacing fossil fuels with substitute fuels), protecting soil and air, and lowering CO₂ emissions. Alternative fuel (SRF) shipped to cement industry should be characterized by certain parameters; therefore, light waste fractions are most commonly used for its manufacture and these are distinguished by low moisture content and high calorific value. The main aim of the study was to analyze the percentage content of biodegradable waste contained in the alternative fuel produced from mixed municipal solid waste (from rural and urban communes) and to assess the impact of this waste on the physiochemical properties of the final fuel. The scope of research also included the analysis of morphological and fractional composition of mixed municipal solid waste and their influence on the quality of the alternative fuel. The study shows that biodegradable waste constitutes significant share in the alternative fuel morphological composition (over 15%). Its moisture and hygroscopic properties can cause a decrease in calorific value of the fuel of 22 to 15 MJ·kg⁻¹ and an increase in fuel moisture up to a level which disqualifies it as an energy carrier (over 30%).

Keywords: municipal solid waste, alternative fuel (RDF), biodegradable waste

Marcin NIEMIEC¹, Michał CUPIAŁ¹, Anna KLIMAS¹, Anna SZELAĞ-SIKORA¹
i Jakub SIKORA¹

AKUMULACJA ŻELAZA W WYBRANYCH ELEMENTACH ŁAŃCUCHA POKARMOWEGO EKOSYSTEMU STAWOWEGO

ACCUMULATION OF IRON IN SELECTED ELEMENTS OF THE POND ECOSYSTEM FOOD CHAIN

Abstrakt: Celem pracy było określenie akumulacji żelaza w poszczególnych ogniwach łańcucha pokarmowego ekosystemu wodnego w warunkach ekstensywnego chowu karpia. Na podstawie zawartości tego pierwiastka w biotycznych i abiotycznych elementach ekosystemu oszacowano stopień jego zanieczyszczenia. Badania wykonano w stawie hodowlanym, położonym w Mydlnikach, zasilanym wodą z rzeki Rudawa. Z badanego stawu pobrano: wodę, osad z dna stawu, organizmy bentosu reprezentowane przez larwy muchówek z rodziny ochotkowatych, a także karpie, z których wypreparowano narządy w największym stopniu związane z metabolizmem metali (skrzela, gonady, wątroba i mięśnie). We wszystkich próbkach oznaczono zawartość żelaza metodą emisyjnej spektrometrii atomowej w aparacie JY 238 ULTRACE Jobin Yvon Emission. Mineralizację próbek wykonano metodą na mokro w systemie zamkniętym z wykorzystaniem energii mikrofalowej. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że w badanym ekosystemie nie ma zagrożenia zatrucia żelazem. Zawartości tego pierwiastka w wodzie i osadach dennych są porównywalne do innych akwenów, pochodzenia antropogenicznego i naturalnego. Stwierdzono wysoką wartość współczynnika wzbogacenia osadów w żelazo w stosunku do jej zawartości w wodzie. Zawartość żelaza w organizmach bentosu przyjmowała wysokie wartości, od 1189 do 1997 mg · kg⁻¹ s.m. W organizmach badanych ryb zawartość żelaza kształtowała się w zakresie od 2,951 do 395,9 mg · kg⁻¹ s.m. Najwięcej tego pierwiastka stwierdzono w skrzelach, następnie w wątrobie, gonadach, a najmniej żelaza akumulowały mięśnie. Dane literaturowe wskazują, że niezależnie od ilości żelaza w środowisku współczynnik bioakumulacji w organach ryb przyjmuje wartość zbliżoną do uzyskanych w badaniach własnych. Zawartość żelaza w skrzelach i wątrobie ryb jest najbardziej miarodajnym wskaźnikiem zanieczyszczenia środowiska związkami żelaza.

Słowa kluczowe: żelazo, bioakumulacja, łańcuch pokarmowy, akwakultura, karp

Kompleksowe określenie stopnia zagrożenia ekosystemu wodnego ze strony pierwiastków śladowych jest bardzo trudne ze względu na dużą zmienność chemizmu wody oraz osadów dennych w zbiorniku w ujęciu czasowym i przestrzennym. Pierwiastki chemiczne wprowadzane do środowiska wodnego ze źródeł antropogenicznych lub naturalnych ulegają różnym przemianom chemicznym i biochemicznym, w wyniku których mogą ulegać akumulacji w organizmach żywych lub wiązaniu z osadami dennymi. Określenie całkowitego stężenia pierwiastków w poszczególnych elementach biotopu ekosystemu wodnego nie daje informacji na temat faktycznego zagrożenia ze strony ksenobiotyków [1]. Współczesne podejście do monitoringu środowiska wymaga wykorzystania metod bioindykacyjnych, które stanowią uzupełnienie i rozszerzenie chemicznego monitoringu środowiska. Określenie zanieczyszczenia środowiska przy użyciu biowskaźników wymaga dobrania odpowiednich gatunków zwierząt lub roślin, które charakteryzują się dużymi zdolnościami akumulacji danego ksenobiotyku [2, 3]. W przypadku makrofauny wodnej jest również istotne wybranie narządu, w którym

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

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnóltówek, 23-26.10.2013

pierwiastek akumuluje się w największej ilości. Ilość akumulowanych pierwiastków w organizmach żywych zależy przede wszystkim od form, w jakich występują w środowisku, co determinuje ich biodostępność. W przypadku pierwiastków będących mikroelementami istotne jest zwrócenie uwagi na rolę fizjologiczną tych pierwiastków, czego konsekwencją jest zwiększona ich akumulacja w poszczególnych organach. Najlepszą metodą oceny zagrożenia środowiska ze strony pierwiastków śladowych jest określenie współczynnika bioakumulacji poprzez oznaczenie ich akumulacji w organizmach kolejnych poziomów troficznych ekosystemu [4].

Celem pracy było określenie akumulacji żelaza w poszczególnych ogniwach łańcucha pokarmowego ekosystemu stawowego w warunkach ekstensywnej hodowli karpia. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań oszacowano stopień zanieczyszczenia stawów tym pierwiastkiem.

Material i metody

W 2008 roku prowadzono badania obiegu żelaza w stawie rybnym, należącym do Stacji Doświadczalnej Katedry Ictiobiologii i Rybactwa Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie, zlokalizowanej w Mydlnikach, zasilanym wodą rzeki Rudawa. Staw towarowy ma powierzchnię około 4 ha. Badania obejmowały oznaczenie zawartości żelaza w wodzie osadach dennych, bentosie oraz organach karpia (*Cyprinus carpio* L.).

Zawartość żelaza w wodzie oznaczano trzykrotnie w trakcie sezonu wegetacyjnego. Pobierano próbki na początku sezonu karmienia (w maju), w okresie najintensywniejszego karmienia ryb (w lipcu) oraz we wrześniu, pod koniec okresu tuczu. Wodę pobierano z sześciu miejsc w stawie. Osady dennie pobierano z wierzchniej warstwy dna stawu (0-5 cm) po spuszczeniu wody. Staw podzielono na 8 stref i z każdej z nich pobrano próbki laboratoryjne (dwie próbki w pobliżu mnicha wpustowego, 4 próbki ze środkowej części stawu i dwie w okolicy mnicha spustowego). Osady dennie wysuszono, przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm i przetarto w młynku. W tych samych miejscach pobrano próbki organizmów bentosowych (larwy muchówek z rodziny ochotkowatych (*Chironomidae*). Zawartość żelaza w organizmach karpia (*Cyprinus carpio* L.) oznaczano w 25 losowo wybranych rybach przeznaczonych do konsumpcji. Określono płeć ryb (metoda organoleptyczna), wiek (na podstawie dokumentacji produkcyjnej) oraz masę (metoda wagowa) badanych karpia. Ryby pochodziły z trzyletniego okresu chowu, masa osobników wahała się w przedziale 1500-2200 g. Karpie uśmiercono metodą dekapitacji i wypreparowano z nich narządy (skrzela, mięśnie, wątrobę i gonady).

Uzyskane próbki laboratoryjne poddano mineralizacji na mokro w systemie zamkniętym z wykorzystaniem energii mikrofalowej. Nawązka analityczna wynosiła ok. 0,5 g w przeliczeniu na suchą masę. Materiał biologiczny roztwarzano w mieszaninie HNO_3 i H_2O_2 w stosunku 5:1 v/v kwasu, natomiast osady dennie w wodzie królewskiej w stosunku ilościowym 1:10. Próbki wody do analiz zagęszczano dziesięciokrotnie. Stężenie żelaza w uzyskanych roztworach oznaczono metodą atomowej spektrometrii emisyjnej w induktywnie wzbudzonej plazmie, w aparacie JY 238 ULTRACE Jobin Yvon Emission, przy długości fali 238,204 nm. Granicę oznaczalności żelaza w wykorzystanej metodzie określono na $0,0046 \text{ mg Fe} \cdot \text{dm}^{-3}$. Niepewność pomiaru stosowanych metod wynosiła $\pm 4\%$. Granica oznaczalności analiz wynosiła $0,155 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ s.m. materiału

biologicznego i $0,24 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ s.m. osadów. Do kontroli prawidłowości analiz żelaza użyto certyfikowanego materiału odniesienia CRM 16-050.

Wyniki i dyskusja

Średnia zawartość żelaza w wodzie badanego stawu wynosiła $988,2 \mu\text{g Fe} \cdot \text{dm}^{-3}$ (tab. 1). Nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic zawartości tego metalu w wodzie pobranej w różnych terminach. Nieznacznie mniej tego pierwiastka zawierała woda pobrana w sierpniu. Wiśniowska-Kielan i Niemiec [5] stwierdzili podobne zawartości tego metalu w rolniczo-rekreacyjnej części zlewni rzeki Dunajec i tylko w rejonie zrzutu ścieków komunalnych i przemysłowych stężenie żelaza było większe niż uzyskane w niniejszych badaniach. Oberholster i in. [6] podają zawartości żelaza w wodzie z jeziora Loskop w południowej Afryce w granicach od 110 do $260 \mu\text{g Fe} \cdot \text{dm}^{-3}$. Biodostępność żelaza zależy przede wszystkim od zawartości jego form rozpuszczonych w wodzie, co jest związane nie tylko z ilością tego pierwiastka, ale również z właściwościami fizykochemicznymi i chemicznymi, a także fizycznymi wody [7, 8]. W wodzie utrzymuje się krótko w formie rozpuszczalnej. Wytrąca się do osadów w postaci wodorotlenków lub nierozpuszczalnych soli. Optymalna zawartość żelaza dla zwierząt akwakultury mieści się w zakresie poniżej $150 \mu\text{g Fe} \cdot \text{dm}^{-3}$. Przy zawartości żelaza w wodzie powyżej $800 \mu\text{g Fe} \cdot \text{dm}^{-3}$ może dochodzić do gromadzenia się jego związków na nabłonku skrzelowym ryb oraz zmian stężeń hormonów steroidowych w osoczu krwi [9]. W środowiskach wodnych, w których wysokie stężenia żelaza, znacznie powyżej $1000 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$, utrzymują się permanentnie, ryby mogą wykształcić mechanizmy obronne, dzięki którym są w stanie bytować i rozmnażać się bez oznak toksyczności [9]. Żelazo nie należy do pierwiastków toksycznych, jednak wpływa na pobieranie innych pierwiastków, co może powodować ich wtórny niedobór [6]. W wodzie utrzymuje się krótko w formie rozpuszczalnej. Wytrąca się do osadów w postaci wodorotlenków lub nierozpuszczalnych soli żelaza trójwartościowego. Jony żelaza Fe^{3+} mają także silne powinowactwo do materii organicznej. W zbiornikach o dużej zawartości organicznych frakcji sestonu obserwuje się szybsze procesy immobilizacji żelaza w osadach dennych [10]. W strefie przydennej w warunkach niedoborów tlenu żelazo Fe^{3+} ulega redukcji, tworząc rozpuszczalne w wodzie związki. Staje się wtedy przyswajalne dla organizmów bentosu. Wpływ tego pierwiastka na środowisko naturalne objawia się między innymi zmianą fizykochemicznych właściwości osadów dennych, pogarszając warunki rozwoju organizmów bentosowych. Ograniczenie rozwoju bentosu oraz peryfitonu jest przyczyną zmniejszenia bioróżnorodności całego ekosystemu wodnego i uszczupla bazę pokarmową dla ryb [11]. Żelazo pełni ważną rolę w procesach obiegu pierwiastków w ekosystemie wodnym, szczególnie siarki, fosforu oraz metali ciężkich. Podstawowe znaczenie w sorpcji fosforu w środowiskach wodnych odgrywa żelazo. Pierwiastek ten jest także ważnym elementem wiążącym metale ciężkie i siarkę, uwalniane w czasie mineralizacji materii organicznej, co może ograniczać ich toksyczność [8].

Średnia zawartość żelaza w osadach dennych z badanego ekosystemu stawowego wynosiła $8004 \text{mg Fe} \cdot \text{kg}^{-1}$ (tab. 1). Wiśniowska-Kielan i Niemiec [5] stwierdzili większe zawartości żelaza w osadach dennych rzeki Dunajec, na poziomie $7\text{-}25 \text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Zauważono nieznaczne różnice zawartości tego pierwiastka w próbkach pobranych z różnych części

stawu. W badaniach autorów [11] osady denne z niezanieczyszczonych stawów rybnych zawierały tylko $150 \text{ mg Fe} \cdot \text{kg}^{-1}$. Zawartość żelaza w osadach dennych zbiorników wodnych zależy przede wszystkim od jego ilości w skale macierzystej zlewni. Zawartość żelaza w badanych osadach była wysoka i jest charakterystyczna dla osadów dennych akwenów, których zlewnie budują utwory geologiczne bogate w ten pierwiastek.

Tabela 1

Parametry statystyczne uzyskanych wyników badań

Table 1

Statistic parameters of the results

Parametry statystyczne	Woda	Osady	Bentos	Organy karpia			
				Skrzela	Gonady	Mięśnie	Wątroba
	$[\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}]$			$[\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}]$			
Minimum	778,5	5088	1189	99,76	21,05	2,951	67,89
Maksimum	1305	9863	1997	395,9	354,5	70,76	207,8
Średnia	988,2	8004	1583	192,8	95,70	37,62	114,1
Odchylenie standardowe	192,9	1602	319,7	70,13	76,82	20,00	35,63
Mediana	998,5	8533	1482,3	172,1	78,59	30,70	104,9
Współczynnik zmienności [%]	19,52	20,01	20,20	36,36	80,27	53,16	31,22

Zawartość żelaza w organizmach bentosu badanego ekosystemu wahała się w granicach od 1189 do 1997 $\text{mg Fe} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$, osiągając średnią wartość na poziomie 1583 $\text{mg Fe} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ (tab. 1). Nurhasan i in. [12] podają zawartości żelaza w larwach owadów na polach ryżowych w Chinach na poziomie 590 $\text{mg Fe} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ Zawartości zbliżone do uzyskanych w niniejszych badaniach autorzy ci stwierdzili w ślimakach. Zawartości żelaza w organizmach bentosu są wysokie. Foxall i in. [13] podają zawartość żelaza w endemicznych gatunkach ślimaków jeziora Tanganika pomiędzy 9170 a 12 980 $\text{mg Fe} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ Duże zawartości żelaza w osadach wodnych i faunie dennej są specyfiką zbiorników ciepłych klimatów. Bardzo wysokie zawartości żelaza w organizmach bentosowych są konsekwencją dużego nagromadzenia tego pierwiastka w osadach. Zmiany warunków oksydacyjno-redukcyjnych lub zmiany odczynu w wodzie nadosadowej mogą prowadzić do mobilizacji tego metalu i jego akumulacji w organizmach żywych. Zawartości żelaza w organizmach bentosu badanego ekosystemu są wysokie, co przy dużym udziale naturalnego pożywienia karpia może być przyczyną zwiększonej podaży tego metalu dla ryb.

Skrzela są ważnym narządem wymiany jonowej w organizmie ryb. Przez te organy ryby pobierają metale z wody oraz usuwają je z organizmu. Żelazo jest pobierane przez skrzela w formie wolnych jonów oraz chelatów tego pierwiastka lub przez przewód pokarmowy. Relacje ilościowe pomiędzy wchłanianiem żelaza przez skrzela i z przewodu pokarmowego są determinowane przez ilość przyswajalnych form tego metalu w wodzie i w pożywieniu [9]. W środowisku silnie alkalicznym i utleniającym obserwuje się ograniczone pobieranie żelaza przez nabłonek skrzeli [7]. Jeżeli żelazo występuje w środowisku wodnym w dużych ilościach, jego nierozpuszczalne związki (tlenki,

wodorotlenki lub siarczki) mogą osadzać się na skrzelach, upośledzając wymianę gazową i jonową ryb [8]. W wielu środowiskach wodnych, szczególnie akwenach słonych, obserwuje się niedobory tego pierwiastka. Zawartość żelaza w skrzelach badanych ryb wykazywała duże zróżnicowanie i zawierała się w przedziale 99,76-395,9 mg · kg⁻¹ s.m., a średnia wynosiła 192,8 mg · kg⁻¹ s.m. (tab. 1). Zawartość tego pierwiastka w skrzelach karpia była ponad 10-krotnie większa niż w organizmach bentosu. Uysal i in. [10] podają zawartości żelaza w skrzelach różnych ryb migrujących z terenu laguny Beymelek w Turcji na podobnym poziomie do wyników uzyskanych w badaniach własnych, przy czym zawartości żelaza w mięśniach ryb podawane przez tych autorów były kilkakrotnie mniejsze.

Zawartość żelaza w mięśniach karpia wykazywała dużą zmienność i wahała się w granicach od 2,951 do 70,76 mg Fe · kg⁻¹ (tab. 1). Średnia zawartość wynosiła 37,62 mg Fe · kg⁻¹. Podobne wartości uzyskali Nurhasan i in. [12] w akwenach, będących jednocześnie polami ryżowymi pomimo znacznie mniejszej ilości tego pierwiastka w abiotycznych elementach środowiska. Roos i in. [14] podają zawartości żelaza w mięśniach różnych gatunków ryb słodkowodnych w Kambodży. Autorzy ci zwracają uwagę na duże zróżnicowanie zawartości tego pierwiastka w zależności od gatunku ryb, od około 20 do ponad 360 mg Fe · kg⁻¹ s.m. Cooper i in. [8] stwierdzili bardzo wysokie zawartości żelaza w tuszach ryb *Danio rerio* w zakresie od około 80 do ponad 150 mg Fe · kg⁻¹ s.m w zależności od ilości tego pierwiastka w paszy. Foxall i in. [13] podają zawartości żelaza w mięśniach 6 gatunków ryb z jeziora Tanganika na poziomie od 29 do 38 mg Fe · kg⁻¹ s.m. Zawartość żelaza w mięśniach ryb jest ważnym kryterium ich przydatności do spożycia. Łuczyńska i in. [15] podają znacznie mniejsze ilości tego pierwiastka w mięśniach karpia dostępnych w sklepach na terenie Olsztyna. Ze względu na zawartość żelaza mięśnie badanych karpia cechują się dobrą jakością z punktu widzenia przydatności ich do spożycia.

Wątroba jest głównym miejscem akumulacji żelaza w organizmie ryb. Stężenie tego pierwiastka w tym organie jest czułym wskaźnikiem jego dostępności w środowisku, a także kondycji zdrowotnej zwierząt. Zawartość żelaza akumulowanego w wątrobach badanych karpia wykazywała najmniejszą zmienność i wahała się od 67,89 do 207,8 mg Fe · kg⁻¹ s.m. (tab. 1). Średnia zawartość wynosiła 114,1 mg Fe · kg⁻¹ s.m. Wątroba samców zawierała nieznacznie więcej tego metalu, jednak różnice pomiędzy samcami i samicami nie były statystycznie istotne. Zawartości żelaza w wątrobach 6 gatunków ryb pelagicznych złowionych w Morzu Śródziemnym były znacznie większe od prezentowanych w niniejszej pracy i zawierały się w zakresie od 256 do 582 mg Fe · kg⁻¹ s.m. [16].

Gonady są organami, w których nie zachodzi akumulacja żelaza. Jego zawartość w tych organach związana jest z jego funkcjami fizjologicznymi. Zawartość tego pierwiastka w gonadach wykazywała dużą zmienność i wahała się od 21,05 do 354,5 mg Fe · kg⁻¹ s.m. Średnia zawartość tego pierwiastka wynosiła 95,7 mg Fe · kg⁻¹ s.m. (tab. 1). Stwierdzono istotne statystycznie różnice zawartości tego pierwiastka w jądrach i jajnikach. W jajnikach było około trzykrotnie więcej żelaza w porównaniu do jego ilości w jądrach.

Spośród wszystkich badanych organów najwięcej żelaza stwierdzono w skrzelach, następnie w jajnikach, wątrobie, jądrach, a najmniej tego pierwiastka zanotowano

w mięśniach badanych karpi. Stosunek ilościowy pomiędzy zawartością miedzi w tych organach wyniósł jak 1:0,70:0,59:23:0,20. Nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic pomiędzy zawartością miedzi w organach samców i samic z wyjątkiem jego zawartości w gonadach.

Wnioski

1. Woda ze stawów oraz osady denne charakteryzowały się dużą zawartością żelaza.
2. Stężenie żelaza w poszczególnych organach ryb kształtowało się w kolejności od największego: skrzela > jajniki > wątroba > jądra > mięśnie.
3. Zawartość żelaza w mięśniach badanych karpi wskazuje na ich dobrą jakość z punktu widzenia przeznaczenia ich na spożycie przez ludzi.
4. Współczynnik wzbogacenia żelaza w osadach był wysoki i był charakterystyczny dla ekosystemów bogatych w ten pierwiastek.

Literatura

- [1] Zuykov M, Pelletier E, Harper DAT. *Chemosphere*. 2013;93(2):201-208. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.05.001.
- [2] Brito GB, de Souza TL, Bressy FC, Moura CWN, Korn MGA. *Mar Pollut Bull*. 2012;64(10):2238-2244. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2012.06.022.
- [3] Chakrabort S, Bhattacharya T, Singh G, Maity JP. *Ecotox Environ Safe*. 2014;100:61-68. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2013.12.003.
- [4] Horta-Puga G, Cházaro-Olvera S, Winfield I, Avila-Romero M, Moreno-Ramírez M. *Mar Pollut Bull*. 2013;68(1-2):127-133. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2012.12.008.
- [5] Wiśniowska-Kielian B, Niemiec M. *Ecol Chem Eng*. 2004;11(8):823-832.
- [6] Oberholster PJ, Myburgh JG, Ashton PJ, Coetzee JJ, Bothae A-M. *Ecotox Environ Safe*. 2012;75(1):134-141. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2011.08.018.
- [7] Bury NR, Boyle D, Cooper CA. *Fish Physiol*. 2011;31(A):201-251. DOI: 10.1016/S1546-5098(11)31004-7.
- [8] Cooper CA, Handy RD, Bury NR. *Aquat Toxicol*. 2006;79(2):167-175. DOI: 10.1016/j.aquatox.2006.06.008.
- [9] Sykora JL, Smith EJ, Synak M. *Water Res*. 1972;6(80):935-950.
- [10] Uysal K, Emre Y, Köse E. *Microchem J*. 2008;90(1):67-70. DOI: 10.1016/j.microc.2008.03.005.
- [11] Yuvanatemiya V, Boyd CE. *Aquacul Eng*. 2006;35(2):199-205. DOI: 10.1016/j.aquaeng.2006.02.001.
- [12] Nurhasan M, Maehre HK, Malde MK, Stormo SK, Halwart M, James D, et al. *J Food Compos Anal*. 2010;23(3):205-213. DOI: 10.1016/j.jfca.2009.12.001.
- [13] Foxall C, Chale F, Bailey-Watts A, Patterson G, West K. *Pollution Special Study (PSS) Pesticide and heavy metals in fish and molluscs of Lake Tanganyika. Pollution Special Study (PSS), Pollution Control and Other Measures to Protect Biodiversity in Lake Tanganyika (RAF/92/G32)*. 2000.
- [14] Roos N, Thorseng H, Chamnan C, Larsen T, Gondolf HU, Bukhave K, et al. *Food Chem*. 2007;104(3):1226-1235. DOI: 10.1016/j.foodchem.2007.01.038.
- [15] Łuczyńska J, Tońska E, Borejszo Z. *Żywn Nauk Techn Jakość*. 2011;76:162-172.
- [16] Canli M, Ati G. *Environ Pollut*. 2003;121(1):129-136. DOI: 10.1016/S0269-7491(02)00194-X.

ACCUMULATION OF IRON IN SELECTED ELEMENTS OF THE POND ECOSYSTEM FOOD CHAIN

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

Abstract: The aim of this study was to determine the accumulation of iron in the individual links of aquatic ecosystems food chain under extensive farming of carp. Based on ascertained in these organisms the contents of this element calculated value of bioaccumulation in the aquatic system and evaluated the degree of contamination. The study was performed in the breeding pond, located in Mydlniki, supplied with water from the river Rudawa. From the study pond collected: water, sediment from the bottom of the pond, benthic organisms represented by the larvae of flies of the chironomid family organs in, and carps from which were dissected the most associated with metals metabolism organs (gills, gonads, liver and muscle). In all samples determine the content of iron by atomic emission spectrometry in the camera JY 238 Ultrace Jobin Yvon Emission. Digestion of the samples were made by the wet method in a closed system with the use of microwave energy. Based on the results concluded that in the studied ecosystem, there is no risk of iron poisoning. The contents of this element in the water and bottom sediments are comparable to other reservoirs, of anthropogenic and natural origin. Was found a high value of the sediments enrichment factor sediments with iron in relation to its content in the water. The content of iron in the benthic organisms have taken high values, from 1189 to 1997 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{dm}$. The iron content in organisms of the examined fish ranged from 2.951 to 395.9 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{dm}$. Most of this element was found in the gills, then in liver, gonads and the least iron is accumulated muscles. Literature data show that regardless of the amount of iron in the environment, bioaccumulation factor in fish organs takes a value close to those obtained in own research. The content of iron in the liver and gills of fish is the most authoritative indicator of environmental contamination by iron compounds.

Keywords: iron, bioaccumulation, food chain, aquaculture, carp

