

Ewelina NOWICKA¹, Alicja MACHNICKA¹ i Klaudiusz GRÚBEL¹

WYKORZYSTANIE SUCHEGO LODU DO DEZINTEGRACJI OSADU CZYNNEGO NADMIERNEGO W CELU INTENSYFIKACJI PROCESU FERMENTACJI METANOWEJ

IMPROVING OF ANAEROBIC DIGESTION BY DRY ICE DISINTEGRATION OF SURPLUS ACTIVATED SLUDGE

Abstrakt: Jednym z podstawowych problemów występujących w układach przeróbki osadów ściekowych jest zwiększenie dostępności i podatności substancji organicznych na biodegradację, co można osiągnąć poprzez dezintegrację osadu. W pracy wykorzystano dezintegrację osadu nadmiernego suchym lodem oraz określono jej wpływ na uwalnianie materii organicznej i na efektywność fermentacji metanowej wyrażonej produkcją biogazu. Zamrażanie/rozmarzanie osadu suchym lodem powodowało wzrost wartości ChZT_{Cr} o 520 mg O₂/dm³, a stopień dezintegracji SD wyniósł 49%. W wyniku destrukcji osadu za pomocą suchego lodu do cieczy nadosadowej zostały również uwolnione proteiny oraz węglowodany, co świadczyło o skuteczności procesu. Stężenia tych parametrów wyniosły odpowiednio 265 i 53 mg/dm³. Poddanie fermentacji mieszanki: osadu zdeintegrowanego w objętości 30%, osadu niezdeintegrowanego w objętości 40 i 30% osadu przefermentowanego spowodowało wzrost wydajności produkcji biogazu o 49%.

Słowa kluczowe: suchy lód, ChZT_{Cr}, proteiny, węglowodany, fermentacja metanowa, biogaz

Wstęp

Osady powstające w procesie oczyszczania ścieków muszą być poddane procesom przeróbki, mającym na celu zmniejszenie ich objętości oraz pozabawienie szkodliwego oddziaływania na środowisko. Do procesów umożliwiających takie działania zalicza się głównie: obróbkę cieplną, odwadnianie, stabilizację tlenową oraz fermentację metanową.

Stabilizacja beztlenowa jest powszechną metodą stosowaną w utylizacji osadów ściekowych, przebiegającą w czterech fazach, tj.: hydrolizy - enzymy zewnątrzkomórkowe rozkładają nierozpuszczalne związki organiczne do związków rozpuszczalnych w wodzie; acidogenezy - bakterie kwasowe rozkładają powstałe związki rozpuszczalne do prostych kwasów organicznych, wodoru i ditlenku węgla; acetogenezy - rozkład związków organicznych do kwasu octowego; metanogenezy - rozkład octanów i kwasu octowego do metanu i ditlenku węgla. Produktem gazowym fermentacji jest biogaz, składający się z metanu w 55-75% i ditlenku węgla w 24-25% [1, 2].

Faza hydrolityczna jest etapem limitującym fermentację beztlenową, przez co dostarczenie na tym etapie łatwo rozkładalnych produktów wpływa na przyspieszenie tej fazy oraz intensyfikuje cały proces fermentacji. Otrzymanie i dostarczenie łatwo przyswajalnych związków osiągnąć można poprzez zastosowanie procesu dezintegracji. Do obecnie stosowanych metod dezintegracji należą: metody fizyczne [3-7], chemiczne [8-10] lub biologiczne [11-13] oraz termiczne [14-16]. Techniki te są różne, ale ich wspólnym celem jest częściowe lub całkowite rozerwanie komórek mikroorganizmów, tzn.

¹ Zakład Mikrobiologii i Biotechnologii Środowiskowej, Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, tel. 33 827 91 57, email: enowicka@ath.bielsko.pl

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

zniszczenie ściany i/lub błony komórkowej bakterii, uwolnienie substancji wewnątrzkomórkowych do cieczy nadosadowej oraz zapoczątkowanie i zwiększenie stopnia biologicznej degradacji.

Jedną z metod destrukcji mikrobiologicznej struktury kłaczków jest zamrażanie/rozmarżanie. Proces ten powszechnie występuje w przyrodzie i polega na przejściu fazowym substancji ciekłej w stan stały. Podstawowym następstwem jakościowym zamarżania i krystalizacji jest zmiana struktury substancji ulegającej zamrożeniu, a także ubytek masy w wyniku parowania, czego skutkiem jest zmiana właściwości zamrażanego medium. W oczyszczalniach komunalnych proces ten wykorzystywany jest m.in. do odwadniania osadów ściekowych [17], który dokonuje się poprzez wydzielenie frakcji stałych i ciekłych w trakcie powstawania kryształków lodu. Stwierdzono również, że mechanizm zamrażania sprzyja przekształceniu kłaczków w postać bardziej zwartą, zbitą [18-20].

Podstawowe mechanizmy zamrażania/rozmarżania osadów ściekowych, stosowane jako metoda kondycjonowania osadów przed beztlenową stabilizacją, budzą coraz większe zainteresowanie ze względu na możliwość redukcji bakterii chorobotwórczych, zmniejszenia biomasy osadów oraz zwiększenia produkcji biogazu [21, 22].

Aspektem zamrażania i rozmarżania osadów ściekowych jest rodzaj czynnika wymrażającego. Poszukuje się nowych metod, pozwalających uzyskać wysoki stopień dezintegracji przy zminimalizowaniu nakładów energetycznych, co pozwoliłoby włączyć je w ciąg technologii oczyszczania ścieków. Na tej podstawie nasunęło się rozwiązanie, dotyczące zastosowania suchego lodu jako innowacyjnej metody udoskonalenia procesu dezintegracji termicznej i fermentacji metanowej osadu czynnego nadmiernego.

Stały ditlenek węgla, czyli suchy lód, to naturalny produkt, powstający w wyniku rozprężania ciekłego ditlenku węgla. Suchy lód jest niestabilny w temperaturze powyżej minus 78,5°C, a podczas ogrzewania nie topi się, lecz sublimuje bezpośrednio do postaci gazowej CO₂ [23]. Jest nietoksyczny, niepalny, bezwodny oraz nie posiada smaku ani zapachu. Jest wykorzystywany m.in. w chłodnictwie jako dodatek do żywności (zapobiegając ich utlenianiu) według Dyrektywy Europejskiej 96/77/EC, a także w pracach naukowo-badawczych jako katalizator lub składnik mieszanek o niskich temperaturach [24, 25].

Materiał i metoda

Materiałem doświadczalnym był osad czynny nadmierny pobierany z oczyszczalni ścieków, stosującej zaawansowane procesy biologicznego oczyszczania ścieków, polegające na równoczesnym usuwaniu związków organicznych oraz związków azotu i fosforu. W chwili obecnej oczyszczalnia posiada wydajność 90 tys. m³/d, natomiast w okresie intensywnych opadów jest dostosowana do oczyszczania zwiększonej ilości ścieków w granicach 124 tys. m³/d, czas zatrzymania ścieków ok. 14 dni, a stężenie osadu czynnego w bioreaktorze 4320-4640 mg/dm³.

Termiczna dezintegracja

Do dezintegracji osadu nadmiernego zastosowano suchy lód w stosunkach objętościowych do osadu czynnego: 0,25:1; 0,5:1; 0,75:1; 1:1.

Analiza chemiczna

Próby osadu czynnego nadmiernego niepoddanego procesowi dezintegracji termicznej jak też po procesie analizowano chemicznie, wykonując oznaczenia takich parametrów, jak: wartość chemicznego zapotrzebowania na tlen metodą dwuchromianową (ChZT_{Cr}) oraz stężenia protein i węglowodanów. Analizy ChZT_{Cr} i protein zrealizowano w oparciu o metodykę zawartą w Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 20th Edition [26], a węglowodanów według metody Anthrona [27]. W badaniach wykorzystano Spektrofotometr firmy DR LANGE Xion 500.

Stopień dezintegracji

W celu uzyskania stopnia rozpadu kłaczków osadu Kunz i Wagner [28] zaproponowali współczynnik określany jako stopień rozdrobnienia (dezintegracji) (SD). Następnie współczynnik ten został zmodyfikowany przez Müllera [29] i w niniejszym opracowaniu został on zaprezentowany w następujący sposób [30]:

$$\text{SD} = [(\text{ChZT}_{\text{Cr1}} - \text{ChZT}_{\text{Cr2}}) / (\text{ChZT}_{\text{Cr3}} - \text{ChZT}_{\text{Cr2}})] \cdot 100(\%) \quad (1)$$

gdzie: SD - stopień dezintegracji, ChZT_{Cr1} - stężenie w próbce zdeintegrowanej termicznie, ChZT_{Cr2} - stężenie w próbce rzeczywistej, ChZT_{Cr3} - stężenie w próbce po chemicznej dezintegracji.

Chemiczną dezintegrację próbki przeprowadzono, dodając NaOH 1M do badanego medium w stosunku 1:2. Po dodaniu wodorotlenku sodu próbkę podgrzewano przez 10 minut w temperaturze 90°C.

Fermentacja metanowa

Analiza wpływu procesu dezintegracji termicznej suchym lodem na efekt fermentacji beztlenowej osadu czynnego nadmiernego prowadzona była z wykorzystaniem termostatowych ($35 \pm 1^\circ\text{C}$) komór doświadczalnych. Komory wypełniono mieszaniną osadu niezdeintegrowanego i przefermentowanego oraz z udziałem objętościowym (20, 30, 40, 50 i 70%) osadu poddanego dezintegracji suchym lodem (dla stosunku objętościowego suchego lodu do osadu 1:1), tj.:

Fermenter 1 - 70% osad niezdeintegrowany (ON) + 30% osad przefermentowany jako inoculum (OP),

Fermenter 2 - 50% ON + 30% OP + 20% osad zdeintegrowany suchym lodem (ODSL),

Fermenter 3 - 40% ON + 30% OP + 30% ODSL,

Fermenter 4 - 30% ON + 30% OP + 40% ODSL,

Fermenter 5 - 20% ON + 30% OP + 50% ODSL,

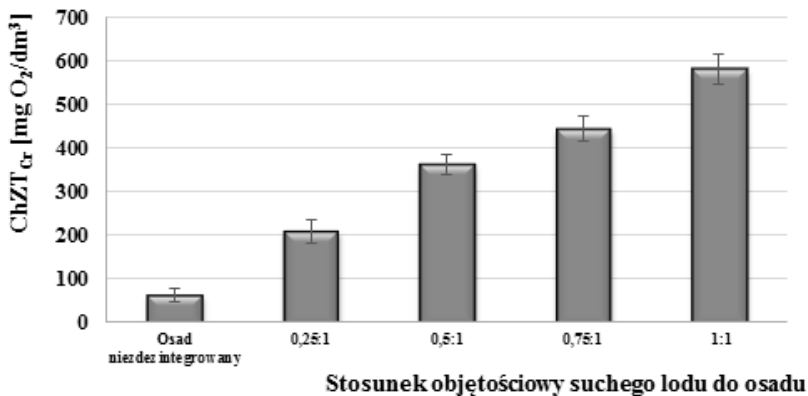
Fermenter 6 - 30% OP + 70% ODSL.

W trakcie fermentacji systematycznie mierzono objętość powstającego biogazu.

Celem przeprowadzonych badań jest przedstawienie możliwości wykorzystania destrukcyjnego działania suchego lodu na osad czynny nadmierny oraz wykazanie jego wpływu na poprawę efektywności fermentacji metanowej, objawiającej się produkcją biogazu. Przedstawione wyniki zrealizowano w 5 powtórzeniach, z których wyliczono średnią arytmetyczną i odchylenie standardowe (program STATISTICA 6.0).

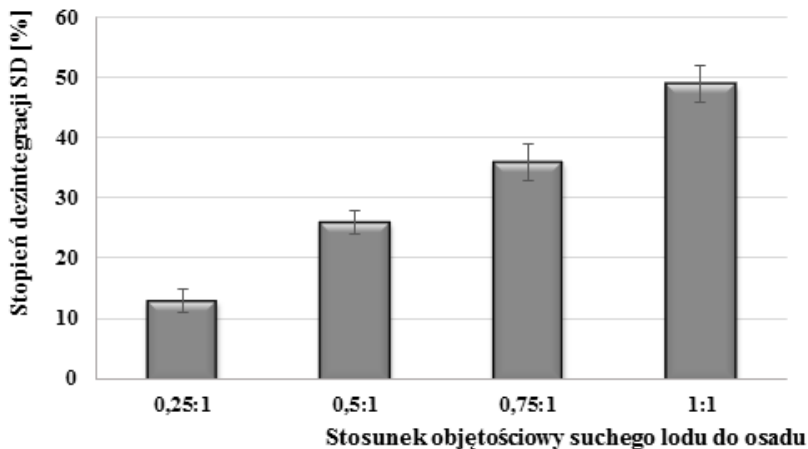
Wyniki i dyskusja

Zniszczenie komórek bakteryjnych w wyniku działania suchym lodem doprowadziło do wprowadzenia do roztworu związków organicznych mikroorganizmów, których uwalnianie wykazano na podstawie zmian wartości $ChZT_{Cr}$ w fazie płynnej osadu. Podczas destrukcji osadu nadmiernego zaobserwowano zwiększające się wartości $ChZT_{Cr}$ w cieczy nadosadowej w zależności od dawki objętościowej suchego lodu do osadu. Dezintegracja termiczna dla stosunku objętościowego suchego lodu do osadu 0,25:1 doprowadziła do wzrostu $ChZT_{Cr}$ z wartości początkowej $63 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ do wartości $210 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Dalsze zwiększanie dawki suchego lodu do objętości osadu aż do stosunku 1:1 spowodowało zwiększenie wartości $ChZT_{Cr}$ 9-krotnie (rys. 1).



Rys. 1. Wpływ dawki objętościowej suchego lodu na zmianę wartości $ChZT_{Cr}$ w fazie płynnej osadu czynnego nadmiernego

Fig. 1. Changes of value of COD in supernatant of surplus activated sludge with increase of volume of dry ice



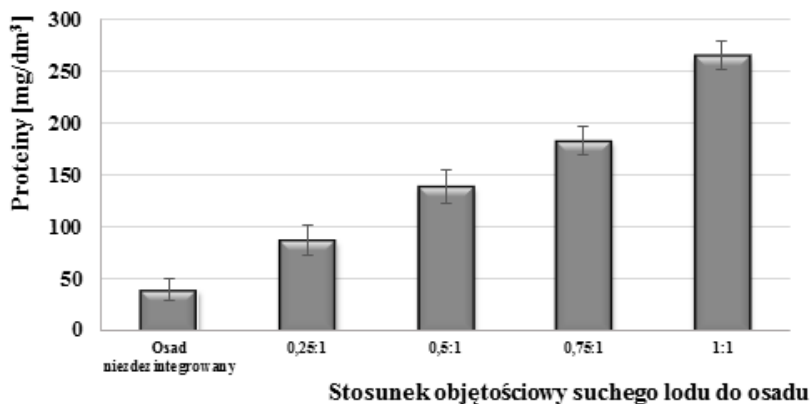
Rys. 2. Zmiana stopnia dezintegracji SD osadu czynnego nadmiernego

Fig. 2. Changes of degree of disintegration with increase of volume of dry ice

Dezintegrując termicznie osad nadmierny za pomocą suchego lodu, następowało uwalnianie materii organicznej, co zostało wyrażone zmianą wartości ChZT w cieczy nadosadowej (rys. 1). Zgodnie z oczekiwaniami, wraz ze wzrostem dawki zestalonego CO₂ wzrastał stopień dezintegracji (SD) prób wyliczony według zależności (1).

Na rysunku 2 przedstawiono zmianę stopnia dezintegracji, gdzie w wyniku niszczącego działania suchego lodu na strukturę kłaczków osadu w stosunku objętościowym suchego lodu do osadu 0,25:1 stopień dezintegracji SD uległ zwiększeniu z wartości początkowej 13 do 26% (rys. 2). Dalszy wzrost objętości dawek suchego lodu (0,5:1; 0,75:1; 1:1) był przyczyną podwyższenia SD do wartości 49% (rys. 2).

Analogicznie do przyrostu wartości ChZT_{Cr} nastąpiło znaczące uwolnienie protein (rys. 3). Wzrost stężenia białek związany był z destrukcyjnym działaniem suchego lodu na komórki drobnoustrojów oraz wprowadzeniem do roztworu enzymów i białek strukturalnych. Przy dezintegracji osadu w stosunku objętościowym suchego lodu do osadu 0,25:1 stężenie białek w fazie płynnej osadu wzrosło z 39 do 87 mg/dm³ (rys. 3). Zwiększając objętość suchego lodu do osadu w stosunku 1:1, stężenie protein osiągnęło wartość 265 mg/dm³ (rys. 3).



Rys. 3. Wpływ dawki objętościowej suchego lodu na zmianę stężenia protein w cieczy nadosadowej

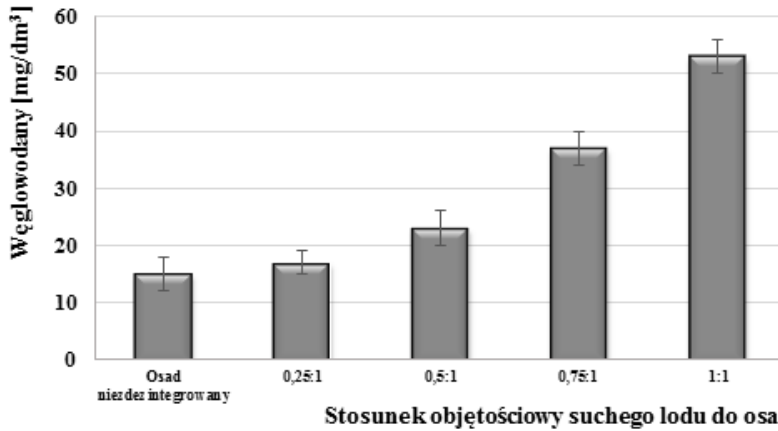
Fig. 3. Changes of proteins concentrations in supernatant of surplus activated sludge with increase of volume of dry ice

Skuteczność procesu destrukcji została wyrażona również poprzez określenie stężenia węglowodanów w fazie płynnej osadu poddanego zamrażaniu/rozmarzaniu. Dezintegracja osadu nadmiernego suchym lodem doprowadziła do wzrostu stężenia węglowodanów w fazie płynnej osadu z wartości początkowej 15 mg/dm³ dla osadu niezdezintegrowanego do wartości 53 mg/dm³ dla stosunku objętościowego suchego lodu do osadu 1:1 (rys. 4). Tak więc, rozpad kłaczków osadu i komórek mikroorganizmów skutkowało uwolnieniem materii organicznej do cieczy nadosadowej, wyrażonej wzrostem wartości ChZT_{Cr}, stężeniem protein i węglowodanów (rys. 1, 3 i 4).

Miarą efektywności procesu fermentacji osadów jest m.in. produkcja biogazu.

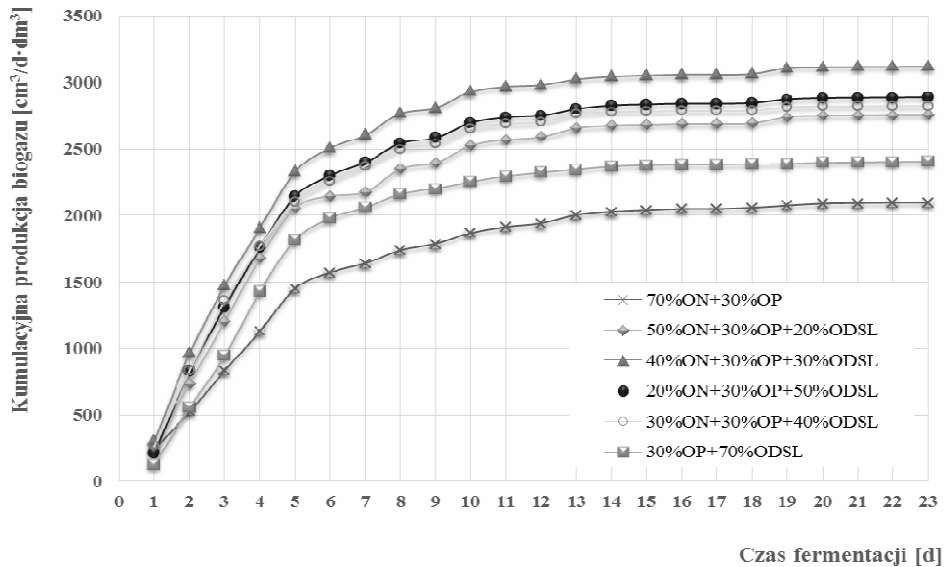
Zrealizowane badania zmierzały do oceny intensyfikacji procesu stabilizacji beztlenowej osadu czynnego nadmiernego przez dodatek osadu niezdezintegrowanego,

osadu przefermentowanego (30% objętościowo w każdej próbce) oraz osadu poddanego dezintegracji suchym lodem (20, 30, 40, 50 i 70%) dla stosunku objętościowego suchego lodu do osadu 1:1.



Rys. 4. Zmiana stzenia węglowodanów przed i po dezintegracji termicznej osadu czynnego nadmiernego

Fig. 4. Changes of carbohydrates concentrations in supernatant of surplus activated sludge with increase of volume of dry ice



Rys. 5. Wplyw udziału objętościowego osadu czynnego nadmiernego poddanego dezintegracji termicznej na produkcj biogazu

Fig. 5. The influence of the volume of disintegrated surplus activated sludge by dry ice on biogas production

Rysunek 5 przedstawia zmiany produkcji biogazu po 23 dobach fermentacji. Porównując otrzymane wyniki, można stwierdzić, że w przypadku fermentacji osadu zdeintegrowanego w objętości 70% nastąpiła mniejsza produkcja biogazu ($2408 \text{ cm}^3/\text{d}\cdot\text{dm}^3$) aniżeli w próbach z udziałem 40% ($2826 \text{ cm}^3/\text{d}\cdot\text{dm}^3$) i 50% ($2890 \text{ cm}^3/\text{d}\cdot\text{dm}^3$) objętościowo osadu nadmiernego po termicznej destrukcji. Niska produkcja biogazu spowodowana jest najprawdopodobniej zbyt wysokim ładunkiem materii organicznej wprowadzonym do komory fermentacyjnej. Próba z udziałem 30% objętościowo wyprodukowała $3124 \text{ cm}^3/\text{d}\cdot\text{dm}^3$ biogazu, co daje 49% wzrost w stosunku do próby porównawczej (rys. 5).

Udział objętościowy zdeintegrowanego osadu czynnego nadmiernego wskutek dezintegracji suchym lodem przyczynił się do zdecydowanie intensywniejszej produkcji biogazu w porównaniu do produkcji biogazu z próby rzeczywistej. Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, że wprowadzenie do reaktora fermentacyjnego niewielkiej części zdeintegrowanego zestalonym ditlenkiem węgla osadu nadmiernego może w znaczący sposób zintensyfikować i podnieść efektywność procesu stabilizacji beztlenowej.

Wnioski

1. Dezintegracja osadu nadmiernego suchym lodem powodowała uwolnienie materii organicznej wyrażonej wartością ChZT_{Cr} . W cieczy nadosadowej osadu nadmiernego, niepoddanego dezintegracji suchym lodem, wartość ChZT_{Cr} wynosiła $63 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, a po dezintegracji suchym lodem dla stosunku objętościowego suchego lodu do osadu 1:1 wartość ChZT_{Cr} wzrosła o $520 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.
2. Wraz ze wzrostem dawki suchego lodu zwiększył się stopień dezintegracji SD i dla stosunku objętościowego suchego lodu do osadu nadmiernego 1:1 osiągnął 49%.
3. W wyniku dezintegracji osadu nadmiernego suchym lodem nastąpiło zniszczenie struktur komórkowych mikroorganizmów, a tym samym wzrost stężenia białek i węglowodanów w cieczy nadosadowej. Dla stosunku objętościowego suchego lodu do osadu 1:1 stężenie białek wyniosło $265 \text{ mg}/\text{dm}^3$, a stężenie węglowodanów osiągnęło wartość $53 \text{ mg}/\text{dm}^3$.
4. Z przeprowadzonych badań wynika, że najkorzystniejszą dawką objętościową okazała się mieszanina z udziałem 30% osadu zdeintegrowanego termicznie. Produkcja biogazu w tym przypadku była o 49% wyższa w stosunku do próby porównawczej, co świadczy o skuteczności zastosowanej metody dezintegracji.

Literatura

- [1] Worwąg M, Brzeska K, Zawieja I, Bień J. Stabilizacja beztlenowa osadów ściekowych pochodzących z przemysłu celulozowo-papierniczego. *Proc ECOpole*. 2008;2:493-498.
- [2] Miksch K, Sikora J. *Biotechnologia ścieków*. Gliwice: Wyd Nauk PWN; 2010.
- [3] Wett B, Phothilangka P, Eladawy A. *Waste Manage*. 2010;30:1057-1062. DOI: 10.1016/j.wasman.2009.12.011.
- [4] Barjenbruch M, Kopplow O. *Adv Environ Res*. 2003;7:715-720. DOI: 10.1016/S1093-0191(02)00032-1.
- [5] Tiehm A, Nickel K, Zellhorn M, Neis U. *Water Res*. 2001; 35:2003-2009. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00468-1.
- [6] Panyue Z, Guangming Z, Wei W. *Bioresour Technol*. 2007;98:207-210. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.12.002.

- [7] Dong-Hoon K, Emma J, Sae-Eun O, Hang-Sik S. *Water Res.* 2010;44:3093-3100. DOI: 10.1016/j.watres.2010.02.032.
- [8] Young-Khee O, Ki-Ryong L, Kwang-Baik K, Ick-Tae Y. *Water Res.* 2007;41:2665-2671. DOI: 10.1016/j.watres.2007.02.028.
- [9] Guangming Z, Jing Y, Huanzhi L, Jie Z. *Bioresour Technol.* 2009;100:1505-1509. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.08.041.
- [10] Tak-Hyun K, Sang-Ryul L, Youn-Ku N, Jeongmok Y, Chulhwan P, Myunjoo L. *Desalination.* 2009;246:275-284. DOI: 10.1016/j.desal.2008.06.023.
- [11] Barjenbruch M, Kopplow O. *Adv Environ Res.* 2003;7:715-720. DOI: 10.1016/S1093-0191(02)00032-1.
- [12] Guang-Hui Y, Pin-Jing H, Li-Ming S, Yi-Shu Z. *Water Res.* 2008;42:1925-1934. DOI: 10.1016/j.watres.2007.11.022.
- [13] Azize A, Ayse F, Diclehan S, Ersan K. *J Environ Sci Health, Part A: Toxic/Hazard Substances and Environ Eng.* 2008;43:1528-1535. DOI: 10.1080/10934520802293685.
- [14] Stabnikova O, Liu XY, Wang JY. *Elsevier Science.* 2008;28:1654-1659. DOI: 10.1016/j.wasman.2007.05.021.
- [15] Saktaywin W, Tsuno H, Nagare H, Soyama T, Weerapakkaron J. *Water Res.* 2005;39:902-910. DOI: 10.1016/j.watres.2004.11.035.
- [16] Montusiewicz A, Lebiocka M, Rozej A, Zacharska E, Pawłowski L. *Bioresour Technol.* 2010;101:3466-3473. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.12.125.
- [17] Örmeci B, Vesilind AP. *Water Res.* 2001;35:4299-4306. DOI: 10.1016/S0043.
- [18] Jean DS, Chu CP, Lee DJ. *Water Res.* 2000;34:1577-1583. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00303-6.
- [19] Wang Q, Fujisaki K, Ohsumi Y, Ogawa IH. *J of Environ Sci and Health, Part A: Toxic/Hazard Substances and Environ Eng.* 2001;36:1361-1371. DOI: 10.1081/ESE-100104884.
- [20] Jean DS, Chu CP, Lee DJ. *Separation Sci and Technol.* 2001;36:2733-2746. DOI: 10.1081/SS-100107222.
- [21] Grübel K, Chrobak E, Rusin A, Machnicka A. *Eliminacja Clostridium perfringens podczas kondycjonowania osadu czynnego nadmiernego.* *Inż Ekol.* 2013;32:40-47.
- [22] Nowicka E, Machnicka A. *Ocena skuteczności osadu nadmiernego suchym lodem. Współczesne problemy ochrony środowiska.* Gliwice: Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska; 2013.
- [23] Hu K, Jun-Qiu J, Qing-Liang Z, Duu-Jong L, Kun W, Wei Q. *Water Res.* 2011;45:5969-5976. DOI: 10.1016/j.watres.2011.08.064.
- [24] Jeyasekaran G, Ganesan P, Anandaraj R, Jeya Shakila R, Sukumar D. *Food Microbiol.* 2006;23:526-533. DOI: 10.1016/j.fm.2005.09.009.
- [25] Jean DS, Lee DJ, Chang CY. *Adv in Envir Res.* 2001;5:145-150. DOI: 10.1016/S1093-0191(00)00052-6.
- [26] Clesceri LS, Greenberg AE, Eaton AD, editors. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20th edn.).* Washington: American Public Health Association; 1999.
- [27] Tchobanoglous G, Burton FL, Stensel HD. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse.* Metcalf & Eddy, Inc.; 2002.
- [28] Kunz P, Wagner S. *Results and outlooks of investigations of sewage sludge disintegration - Ergebnisse und Perspektive aus Untersuchungen zur Klärschlammdeintegration.* Heft 1: AWT Abwassertechnik; 1994.
- [29] Müller J. *Mechanical disintegration of sewage sludge - Mechanischer Klärschlammaufschluß, Schriftenreihe "Berichte aus der Verfahrenstechnik" der Fakultät für Maschinenbau und Elektrotechnik der Universität Braunschweig.* Aachen, Germany: Shaker Verlag; 1996.
- [30] Müller J. *Disintegration as key-step in sewage sludge treatment.* *Water Sci Technol.* 2000;41:123-139.

IMPROVING OF ANAEROBIC DIGESTION BY DRY ICE DISINTEGRATION OF SURPLUS ACTIVATED SLUDGE

Department of Environmental Microbiology and Biotechnology
Institute of Environmental Protection and Engineering, University of Bielsko-Biala

Abstract: Disintegration by dry ice has a positive effect on the degree and rate of surplus activated sludge anaerobic digestion. By applying thermal disintegration the lysis of cells occurs in minutes instead of days. The intracellular and extracellular components are set free and are immediately available for biological degradation which leads to an improvement of the subsequent anaerobic process. Thermal disintegration by dry ice of the surplus activated sludge results in organic matter and a polymer transfer from the solid phase to the liquid. During disintegration process soluble chemical oxygen demand (SCOD) value and proteins concentration increase about 583 and 265 mg/dm³, respectively. In the same time concentration of carbohydrates increase about 53 mg/dm³. In addition the degree of thermal disintegration changed from 13% for the volume ratio of dry ice to surplus activated sludge 0.25:1 to 49% for the volume ratio of dry ice to sludge 1:1. The addition of thermal disintegrated sludge (30% SASDI of volume) to the digestion process leads to increased biogas production about 49%.

Keywords: dry ice, soluble chemical oxygen demand, proteins, carbohydrates, anaerobic digestion, biogas

Ewa OKONIEWSKA¹

ZMIANY WŁAŚCIWOŚCI WĘGLI AKTYWNYCH PO PROCESIE ICH MODYFIKACJI

CHANGES IN THE PROPERTIES OF ACTIVATED CARBONS ON THE PROCESS OF MODIFICATION

Abstrakt: Techniczne węgle aktywne WG-12, ROW 08 Supra i F-300 poddano modyfikacji za pomocą pola ultradźwiękowego. Pierwszy z nich to węgiel WG-12 produkowany przez firmę Gryfskand z Hajnówki. ROW 08 Supra to granulowany i uszlachetniony węgiel aktywowany, który można regenerować termicznie. Produkowany jest z torfu przez holenderską firmę Norit metodą parowo-gazową. Charakteryzuje się dużą objętością porów i znacznym rozmiarem ziaren, co sprawia, że jest powszechnie stosowany do uzdatniania wody pitnej w celu polepszania smaku wody oraz usuwania zapachu, ozonu, chloru i mikrozanieczyszczeń (np. rozpuszczonych substancji organicznych czy pestycydów). Węgiel F-300 to węgiel ziarnowy produkowany przez belgijską firmę Chemviron Carbon. Badano węgle aktywne specjalnie modyfikowane za pomocą roztworu KMnO_4 . Ze względu na redukcyjny charakter powierzchni węglowej Mn^{7+} , pochodzący z roztworu KMnO_4 , redukuje się do Mn^{4+} , tworząc na jego powierzchni nierozpuszczalny MnO_2 . Zmodyfikowany w ten sposób węgiel aktywny może być stosowany do usuwania z wody manganu w niepożądanych ilościach. Celem pracy było wykonanie analiz wybranych wskaźników technicznych, takich jak gęstość nasypowa, liczba jodowa, liczba metylenowa i zawartość popiołu zgodnie z PN.

Słowa kluczowe: węgiel aktywny, modyfikacja

Wykorzystywanie węgla aktywnych zarówno w badaniach naukowych, jak i projektowaniu oraz optymalizacji wielu procesów przemysłowych związane jest z koniecznością ciągłego polepszania ich jakości, a także udoskonalania metod ich otrzymywania. Istotną i niezwykle interesującą właściwością węgla aktywnego jest to, że jego powierzchnia może być modyfikowana odpowiednio do pożądanej zmiany jego charakterystyki adsorpcyjnej w przypadku węgla produkowanych na zamówienie [1-3].

Metody modyfikacji węgla aktywnych można podzielić w zależności od sposobu ich prowadzenia na chemiczne i fizyczne [2]. Modyfikacja chemiczna polega na tworzeniu na powierzchni węgla aktywnego różnych grup powierzchniowych pod wpływem działania czynnika utleniającego lub redukującego. Może być prowadzona zarówno w fazie ciekłej, jak i w fazie gazowej. Substancjami często używanymi do utlenienia w fazie ciekłej są kwas azotowy(V), nadtlenek wodoru oraz mieszanina stężonego kwasu azotowego(V) i siarkowego(VI). Ponadto stosuje się wodę chlorową, chloran(I) sodu, dichromian(VI) potasu, mieszaninę chloranu(VII) i dymiącego kwasu azotowego(V) oraz roztwory nadmanganianu potasu i nadsiarczanu amonowego [4, 5]. Z kolei modyfikację gazową prowadzi się tlenem z powietrza, ozonem, parą wodną, ditlenkiem węgla, a także tlenkami azotu [6, 7]. Utleniacze w postaci substancji ciekłych są najskuteczniejszymi utleniaczami, ponieważ mają wiele zalet, wśród których można wymienić łatwą kontrolę procesu oraz uzyskiwany duży stopień utleniania powierzchni węgla aktywnych. W ten sposób można jednak otrzymać tylko zwiększoną liczbę tlenków o charakterze kwasowym. Jedną z wad

¹ Instytut Inżynierii Środowiska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60A, 42-200 Częstochowa, tel. 34 325 73 34 wewn. 23, email: eokoniewska@is.pcz.czest.pl

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

tej metody może być zanieczyszczenie powierzchni zredukowanymi formami utleniacza, co wymaga jej oczyszczenia i powoduje powstawanie dużej ilości ścieków. Utlenianie gazowe jest nieco mniej skuteczne od utleniania substancjami ciekłymi, ale wówczas można poprawić zarówno kwasowe, jak i zasadowe właściwości powierzchni węgla aktywnego.

Modyfikacja fizyczna polega na działaniu czynnika temperaturowego na tlenki kwasowo-zasadowe, które znajdują się na powierzchni węgla aktywnego. Obecne na powierzchni grupy funkcyjne rozkładają się z wydzieleniem CO₂ (z grup o charakterze kwasowym) lub CO (z grup o charakterze zasadowym) [8-10].

Inne sposoby modyfikacji powierzchni adsorbentów węglowych polegają na ich impregnacji różnymi związkami organicznymi i nieorganicznymi, pokrywaniu olejami, woskami, innymi związkami wielkocząsteczkowymi, ciekłymi fazami, chemicznym wiązaniu różnych ligandów oraz osadzaniu czystych zdyspergowanych metali i ich tlenków. Nanoszenie niektórych pierwiastków ma na celu powstanie centrów działających katalizująco na przebieg niektórych reakcji, zwłaszcza rozkładu związków organicznych. Nanoszenie substancji impregnujących na powierzchnię węgla odbywa się najczęściej z roztworów wodnych, rzadziej alkoholowych. W procesie dalszej obróbki termicznej nasyconego nośnika węglowego sole te najczęściej przekształcają się w chromiany i tlenki. Reakcje, które zachodzą podczas impregnacji węgla, są pierwszym etapem, natomiast obróbka termiczna stanowi drugi etap. Przy naruszeniu reżimu technologicznego proces impregnacji nośnika węglowego może się zmniejszyć nawet o 20-30% [11, 12].

Sorbent węglowy poddany impregnacji znacznie różni się pod względem parametrów charakteryzujących strukturę porowatą od nośnika węglowego. Katalizatory osadzają się głównie w mezoporach i też częściowo w mikroporach, zmniejsza się przez to objętość mikroporów oraz objętość i powierzchnia mezoporów. Po impregnacji zmniejszają się wartości parametrów charakteryzujących strukturę porowatą, wyniki oznaczeń czasów ochronnego działania są dłuższe niż w przypadku zastosowania nośnika węglowego. Katalityczno-chemisorpcyjne właściwości impregnowanych sorbentów węglowych ulegają osłabieniu, gdy są przetrzymywane dłuższy czas w atmosferze powietrza o znacznej wilgotności [12].

Obecnie wiele uwagi poświęca się możliwości zastosowania ultradźwięków w różnych dziedzinach nauki, m.in. w inżynierii środowiska. Publikowane wyniki badań dotyczą głównie wykorzystania ultradźwięków w odwadnianiu osadów, w oczyszczaniu wody i do wspomagania procesów jednostkowych, takich jak: koagulacja, adsorpcja czy ultrafiltracja [13].

Celem niniejszej pracy było zbadanie wybranych wskaźników technicznych (gęstość nasypowa, liczba jodowa i metylenowa, zawartość popiołu) węgla aktywnych modyfikowanych roztworem nadmanganianu potasu.

Metodyka badań

Do badań wybrano trzy przemysłowe węgle aktywne, powszechnie stosowane w stacjach uzdatniania wody. Pierwszy z nich to węgiel WG-12 produkowany przez firmę Gryfskand z Hajnówki. ROW 08 Supra to granulowany i uszlachetniony węgiel aktywowany, który można regenerować termicznie. Produkowany jest z torfu metodą parowo-gazową przez holenderską firmę Norit. Charakteryzuje się dużą objętością porów

i znacznym rozmiarem ziaren, co sprawia, że jest powszechnie stosowany do uzdatniania wody pitnej w celu polepszania smaku wody oraz usuwania zapachu, ozonu, chloru i mikrozanieczyszczeń (np. rozpuszczonych substancji organicznych czy pestycydów). Węgiel F-300 to węgiel ziarnowy produkowany przez belgijską firmę Chemviron Carbon.

W celu analizy wybranych parametrów technicznych węgle mielono i przesiewano przez sита o wymiarach oczka 0,2 i 0,079 mm. Zawartość popiołu oznaczono na węglu przesianym przez sito o wymiarach oczka 0,2 mm, resztę oznaczeń wykonano na węglach przesianych przez sito o wymiarach oczka 0,079 mm. Próbkę przygotowane do oznaczenia zawartości popiołu wypalano w piecu muflowym typu FCF 22 SM firmy Czyłok. Jest to piec przeznaczony do wygrzewania, prażenia, spalania, spopielenia, oznaczeń suchej masy, spiekania materiałów w warunkach laboratoryjnych w sposób ciągły w temperaturze do 950°C.

Oznaczenia wybranych wskaźników technicznych (gęstość nasypowa, liczba jodowa, liczba metylenowa, zawartość popiołu) badanych węgli aktywnych określono według następujących arkuszy:

- gęstość nasypowa - PN-82/C-97555.02
- liczba metylenowa - PN-82/C-97555.03
- liczba jodowa - PN-82/C-97555.04
- zawartość popiołu - PN-82/C-97555.08

W celu przejrzystości nazewnictwa wprowadzono następujące oznaczenia węgli wyjściowych:

W0 - techniczny węgiel aktywny WG-12,

R0 - techniczny węgiel aktywny ROW 08,

F0 - techniczny węgiel aktywny F-300.

W1, R1, F1 - węgiel impregnowany roztworem KMnO_4 o stężeniu 32 g/dm³,

W2, R2, F2 - węgiel impregnowany roztworem KMnO_4 o stężeniu 64 g/dm³,

W3, R3, F3 - węgiel impregnowany roztworem KMnO_4 o stężeniu 96 g/dm³,

W4, R4, F4 - węgiel impregnowany roztworem KMnO_4 o stężeniu 128 g/dm³.

Wyniki badań i ich omówienie

Gęstość nasypowa impregnowanych węgli aktywnych była dużo wyższa w stosunku do węgli wyjściowych i rosła wraz z wyższym stężeniem roztworu użytego do modyfikacji. Tak więc impregnacja roztworem KMnO_4 zdecydowanie poprawiła ten badany wskaźnik techniczny. Najlepsze efekty zaobserwowano w przypadku węgla WG-12 i ROW 08 Supra, gdzie gęstość nasypowa polepszyła się w obu przypadkach o ponad 25%, tylko dla węgla F-300 skuteczność impregnacji roztworem KMnO_4 była niższa na tle pozostałych węgli i wynosiła zaledwie 16%.

Liczba adsorpcji jodu była z kolei dużo niższa w stosunku do węgli technicznych i malała wraz z wyższym stężeniem roztworu użytego do impregnacji. Największy spadek wartości liczby jodowej zaobserwowano dla węgla ROW 08 Supra, który wyniósł prawie 58% w porównaniu do węgla R0. Dla węgla WG-12 liczba jodowa była dużo niższa w przeciwieństwie do węgla W0 i wynosiła około 47%. Natomiast dla węgla aktywnego F-300 spadek liczby adsorpcji jodu był niewiele wyższy w porównaniu do WG-12 i wyniósł 48,7%.

Tabela 1

Wskaźniki techniczne węgla aktywnego WG-12

Table 1

Technical indicators of WG-12

Wskaźniki techniczne	Węgiel aktywny				
	W0	W1	W2	W3	W4
Gęstość nasypowa [g/dm ³]	475,93	582,03	592,73	617,1	638,83
Adsorpcja jodu LJ [mg/g]	830,0	650,0	610,0	520,0	440,0
Adsorpcja błękitu metylenowego LM	38,0	25,5	22,5	21,5	19,5
Zawartość popiołu [%]	9,0	10,0	12,0	11,0	15,0

Tabela 2

Wskaźniki techniczne węgla aktywnego ROW 08

Table 2

Technical indicators of ROW 08

Wskaźniki techniczne	Węgiel aktywny				
	R0	R1	R2	R3	R4
Gęstość nasypowa [g/dm ³]	417,1	513,8	526,73	541,0	554,57
Adsorpcja jodu LJ [mg/g]	760,0	710,0	450,0	360,0	320,0
Adsorpcja błękitu metylenowego LM	34,0	22,0	20,5	19,5	18,0
Zawartość popiołu [%]	7,0	8,5	9,5	13,5	17,0

Tabela 3

Wskaźniki techniczne węgla aktywnego F-300

Table 3

Technical indicators of F-300

Wskaźniki techniczne	Węgiel aktywny				
	F0	F1	F2	F3	F4
Gęstość nasypowa [g/dm ³]	604,27	687,87	696,53	709,7	728,03
Adsorpcja jodu LJ [mg/g]	780,0	570,0	490,0	440,0	400,0
Adsorpcja błękitu metylenowego LM	26,0	19,5	18,0	17,5	15,5
Zawartość popiołu [%]	5,0	4,5	9,0	11,0	13,0

Podobnie jak w przypadku liczby jodowej, liczba metylenowa impregnowanych węgla roztworem KMnO_4 była niższa w stosunku do węgla wyjściowych i także malała wraz z wyższym stężeniem dodawanego roztworu. Modyfikacja węgla aktywnych poprzez impregnację również nie polepszyła tego wskaźnika technicznego. Największy spadek wartości liczby metylenowej zaobserwowano, badając wskaźniki techniczne węgla WG-12, który wynosił prawie 48,7% w porównaniu do węgla W0. Dla węgla ROW 08 Supra adsorpcja błękitu metylenowego była niższa w porównaniu do R0 i wynosiła 47%. Tylko dla węgla F-300 impregnacja roztworem KMnO_4 spowodowała najmniejszy spadek liczby metylenowej o około 40% w porównaniu do węgla F0.

Zawartość popiołu i części lotnych w przypadku modyfikacji poprzez impregnację we wszystkich trzech przypadkach węgla rosła wraz ze wzrostem stężenia dodawanego roztworu KMnO_4 . Tylko w przypadku modyfikowanego WG-12, przy stężeniu roztworu równym 64 g $\text{KMnO}_4/\text{dm}^3$ (W2), nastąpiło delikatne odchylenie i zawartość części

mineralnych zaczęła maleć, ale już przy stężeniu równym $98 \text{ g KMnO}_4/\text{dm}^3$ (W3) rosła ponownie. Z kolei w przypadku badanego węgla F-300, przy najmniejszym stężeniu dodawanego roztworu - $32 \text{ g KMnO}_4/\text{dm}^3$, dla węgla F1 zawartość popiołu była niewiele niższa w porównaniu do węgla technicznego, bo zaledwie o około 0,5 g. Później wartości były już wyższe wraz z wyższym stężeniem dodawanego KMnO_4 . Najlepsze efekty zaobserwowano w przypadku węgla F-300, gdzie zawartość popiołu zmieniła się o około 61,5%. W przypadku węgla ROW 08 Supra zawartość części mineralnych wzrosła o prawie 59%, jedynie dla węgla WG-12 skuteczność impregnacji roztworem KMnO_4 była niższa w porównaniu do pozostałych węgla i wynosiła około 40%.

Na podstawie danych zamieszczonych w tabelach 1-3 można zauważyć, że modyfikacja węgla aktywnych poprzez impregnację roztworem KMnO_4 spowodowała podwyższenie wartości gęstości nasypowych i zawartości popiołu. Najbardziej widoczne było to w przypadku impregnacji węgla F-300. Jeżeli brać pod uwagę liczbę adsorpcji jodu i metylenową, wskaźniki te zdecydowanie się pogorszyły. Analizując węgiel F-300, również w tym przypadku spadek liczby metylenowej i adsorpcji jodu był najbardziej widoczny. Modyfikacja poprzez impregnację wodnym roztworem KMnO_4 największe zmiany spowodowała w przypadku węgla ziarnistego niż formowanych.

Wnioski

Przeprowadzone badania pozwoliły na określenie zmian zachodzących we właściwościach węgla aktywnych w czasie modyfikacji polegającej na impregnacji wodnym roztworem KMnO_4 o różnych stężeniach. Z porównania wybranych wskaźników technicznych badanych węgla wynika, że modyfikowanie wpływa w mniejszy bądź większy sposób na właściwości tych węgla. W przypadku impregnacji wszystkie wybrane wskaźniki techniczne węgla aktywnych zmieniały się rosnąco bądź malejąco wraz z większą dawką roztworu KMnO_4 . Tak więc właściwości zmieniały się proporcjonalnie co do określonej dawki.

Podziękowania

Pracę wykonano w ramach badań statutowych BS/PB-401-301/12.

Literatura

- [1] Bansal RCh, Goyal M. Adsorpcja na węglu aktywnym. Warszawa: WNT; 2009.
- [2] Repelewicz M, Choma J. Fizykochemiczne właściwości niemodyfikowanych i chemicznie modyfikowanych węgla aktywnych na przykładzie węgla WG-12. Konferencja Naukowo-Techniczna „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle”. Częstochowa: 2006;169-180. <http://www.is.pcz.czest.pl/konferencje/weg2013/2006/20.pdf>.
- [3] Bogdan L, Szczodrowska B, Neffe S. Modyfikacja powierzchni węgla aktywnych stosowanych w technologii specjalnego uzdatniania wody. Inż Ochr Środow. 2000;3(3-4):287-297. http://is.pcz.pl/124/index/czasopismo_ochrona_i_inzynieria_srodowiska/8.html.
- [4] Gauden PA, Terzyk AP, Rychlicki G, Furmaniak S, Zarębska K, Dudzińska A, et al. Badania porowatości materiałów węglowych modyfikowanych na drodze chemicznej. Konferencja Naukowo-Techniczna „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle”. Częstochowa: 2008;46-53. <http://www.is.pcz.czest.pl/konferencje/weg2013/2008/06.pdf>.
- [5] Okoniewska E, Lach J, Ociepa E. Removal of manganese and phenol from water on modified activated carbons. Pol J Environ Stud. 2007;16:191-194.

- [6] Strelko V, Malik DJ. Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon. *J Colloid Interf Sci.* 2002;250(1):213-220. DOI: 10.1006/jcis.2002.8313.
- [7] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Orfao JJM. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon.* 1999;37:1379-1389. DOI: 10.1016/S0008-6223(98)00333-9.
- [8] Lach J, Ociepa E. The influence of high-temperature modification of activated carbon on the effectiveness of removing Cr(III) and Cr(VI) from water. *Environ Prot Eng.* 2004;30(4):81-89. http://epe.pwr.wroc.pl/2004/4_2004.html.
- [9] Lach J, Kwiatkowska-Wójcik W, Stępiak L, Wpływ wysokotemperaturowego utleniania węgla aktywnego na zmianę jego struktury porowe. Konferencja Naukowo-Techniczna „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle”. Częstochowa: 2006; 71-77. <http://www.is.pcz.czest.pl/konferencje/weg2013/2006.html>.
- [10] Haydar S, Moreno-Castilla C, Ferro-García MA, Carrasco-Marín F, Rivera-Utrilla J, Perrard A, et al. Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO₂ and CO from activated carbons. *Carbon.* 2000;38(9):1297-1308. DOI: 10.1016/S0008-6223(99)00256-0.
- [11] Okoniewska E, Lach J, Kacprzak M, Neczaj E. The trial of regeneration of used impregnated activated carbons after manganese sorption. *Desalination.* 2008;223:256-263. DOI: 10.1016/j.desal.2007.01.227.
- [12] Choma J, Kloske M. Otrzymywanie i właściwości impregnowanych węgli aktywnych, *Ochr Środow.* 1999;2(73):3-17. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/1999/Choma_2-1999.pdf.
- [13] Zawieja I, Wolny L. Wpływ mocy procesora ultradźwiękowego na biodegradowalność osadów ściekowych. *Roczn Ochr Środow.* 2011;13:1719-1730. http://old.ros.edu.pl/text/pp_2011_110.pdf.

CHANGES IN THE PROPERTIES OF ACTIVATED CARBONS ON THE PROCESS OF MODIFICATION

Institute of Environmental Engineering, Czestochowa University of Technology

Abstract: Technical activated carbons WG-12, ROW 08 Supra and F-300 were modified using ultrasonic field. The first is carbon WG-12 produced by block bags from Hajnowka. ROW 08 Supra is refined granulated activated carbon, which can be regenerated thermally, is produced of peat by the Dutch company NORIT by steam and gas. Characterized by high pore volume and a large grain size, which makes it widely used for drinking water treatment in order to improve the taste of water and removal of odor, ozone, chlorine and micropollutants (for example, organic solutes or pesticides). Coal F-300 is a carbon particle size distribution produced by the Belgian company Chemviron Carbon. Test specially modified activated carbon with a solution of KMnO₄. Due to the reducing nature of the surface of the carbon derived from Mn⁷⁺ KMnO₄ solution reduces to Mn⁴⁺ form on the surface of insoluble MnO₂. This modified activated carbon can be used for removing manganese from water in undesirable amounts. The aim of this study was to perform analyzes of selected technical indicators, such as bulk density, iodine value, the number of methylene and ash content in accordance with Polish standards.

Keywords: activated carbon, modification

Dariusz POPLAWSKI¹, Adam HAŁAT¹, Krystyna HOFFMANN¹, Piotr FALEWICZ¹
i Józef HOFFMANN¹

WPLYW ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH NA STABILNOŚĆ TERMICZNĄ ROZTWORÓW AZOTANU AMONU

THE INFLUENCE OF ORGANIC COMPOUNDS ON THERMAL STABILITY OF AMMONIUM NITRATE SOLUTIONS

Abstrakt: Celem pracy było zbadanie wpływu wybranych związków organicznych na stabilność termiczną wodnych roztworów zawierających do 50% mas. azotanu(V) amonu, buforowanych wodorofosforanem(V) amonu w ilości 15% mas. Pomiary wykonano z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej. Roztwór pozbawiony związków organicznych wykazał stabilność termiczną do 240°C. Dodatek 8% mas. szczawianu amonu nie zwiększył reaktywności azotanu amonu. Zaobserwowano endotermiczną reakcję rozkładu kwasu szczawowego, rozpoczynającą się w 185°C. Podczas pomiaru roztworu zawierającego 6% mas. fenidonu zarejestrowano w 189°C egzotermiczną reakcję o złożonym przebiegu, której efekt cieplny jest niewielki. Dodatek 6% mas. pirogalolu spowodował znaczne obniżenie stabilności termicznej roztworu azotanu amonu. Zaobserwowano silnie egzotermiczną reakcję rozpoczynającą się w 192°C. Pomiar spektrofotometryczny wykazał wyraźny ubytek stężenia azotanów w próbce po pomiarze kalorymetrycznym. Wyniki badań wskazują na to, że jon azotanowy selektywnie utlenia wybrane grupy funkcyjne w związkach organicznych.

Słowa kluczowe: azotan amonu, związki organiczne, stabilność termiczna, kalorymetria

Bezpieczeństwo chemiczne i techniczne jest niezwykle istotnym elementem produkcji przemysłowej. Obejmuje ono swoim zakresem zarówno etap projektowania aparatów oraz urządzeń, jak i właściwej ich eksploatacji. Konieczność zapewnienia odpowiedniego poziomu bezpieczeństwa ludzi i środowiska została uregulowana wieloma aktami prawnymi. Najważniejszym z nich jest Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 96/82/WE (SEVESO II) z dnia 9 grudnia 1996 r. w sprawie kontroli niebezpieczeństwa poważnych awarii związanych z substancjami niebezpiecznymi, zmieniona Dyrektywą 2003/105/WE z dnia 16 grudnia 2003 r. Jej zakres obejmuje nie tylko działalność przemysłową, ale również składowanie niebezpiecznych substancji chemicznych [1].

Sporządzenie większości wymaganych prawem raportów oraz analiz jest związane z koniecznością przeprowadzenia odpowiednich badań oraz symulacji, pozwalających na rzetelną i jednoznaczną opinię dotyczącą stanu bezpieczeństwa danej instalacji. Bardzo często sprowadza się to do oceny stabilności termicznej danego układu oraz efektów z nią związanych. Ich znajomość zmniejsza ryzyko utraty kontroli nad procesem produkcyjnym oraz zajścia niepożądanych reakcji, prowadzących do pogorszenia jakości produktu [2].

Jednym z powszechnie stosowanych w technologii nieorganicznej związków chemicznych, podatnym na gwałtowny rozkład termiczny, jest azotan amonu i jego roztwory. Był on przyczyną licznych wypadków w przemyśle i mimo wielu lat badań zagrożenie to nie zostało całkowicie wyeliminowane [3, 4]. Istotny wpływ na reaktywność azotanu amonu ma obecność innych związków, w tym zanieczyszczeń, katalizujących

¹ Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wroclawska, ul. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 39 30, email: jozef.hoffmann@pwr.edu.pl

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

reakcje rozkładu i prowadzących do destabilizacji termicznej. Dlatego poznanie jego interakcji z innymi związkami jest kluczowe dla bezpiecznego przechowywania i operowania materiałami zawierającymi azotan amonu [5-7].

Na etapie produkcji, magazynowania, transportu i wykorzystywania azotanu amonu i jego roztworów ulega on często zanieczyszczeniu takimi związkami, jak kwasy nieorganiczne, oleje organiczne i inne [8]. Do substancji organicznych o potwierdzonym negatywnym wpływie na bezpieczeństwo azotanu amonu należą: dinitrotoluen, nitroaftalen i podobne związki nitrowe, a także diazotan etylenodiaminy, alkiloaminy alifatyczne i ich sole, estry gliceryny oraz alkohole alifatyczne [9-11]. Wpływ wielu związków organicznych na stabilność termiczną azotanu amonu nie został jednak do tej pory jednoznacznie opisany.

Z wyżej wymienionych względów możliwość oceny stabilności termicznej poszczególnych układów w określonych warunkach jest niezbędna, aby móc w sposób bezpieczny i świadomy projektować i usprawniać procesy technologiczne. Jedną z technik umożliwiających badanie stabilności termicznej związków i ich mieszanin jest skaningowa kalorymetria różnicowa [12].

Metodyka badań

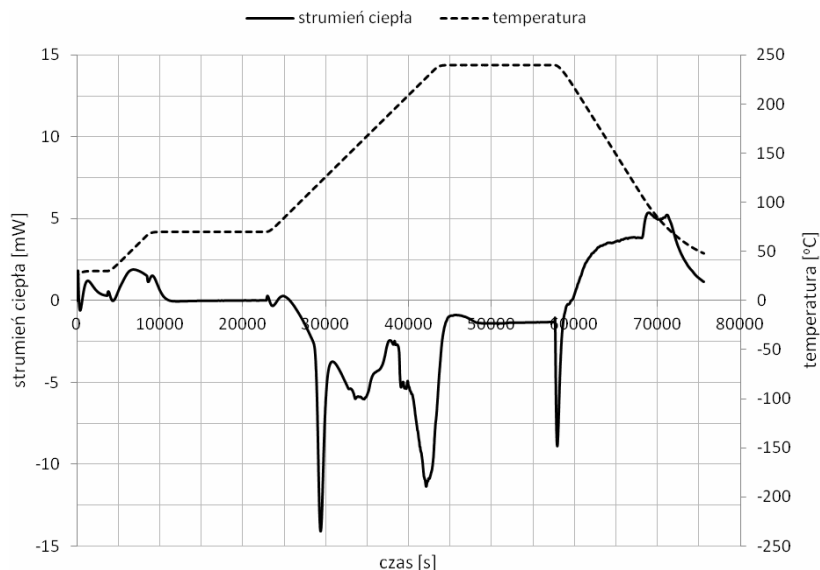
Dominującym składnikiem badanych roztworów był azotan(V) amonu, którego nominalna zawartość wynosiła 50% mas., wodorofosforan(V) amonu w ilości 15% mas. pełnił rolę związku stabilizującego. Do roztworów dodawano wybranych substancji organicznych, takich jak szczawian amonu, fenidon i pirogalol, w ilościach 6-8% mas. Zawartość azotanu amonu pomniejszono tak, aby uzyskiwać jednakową prężność pary wodnej nad roztworem w każdej próbce.

Stabilność termiczną roztworów oceniano na podstawie pomiaru efektu cieplnego reakcji w skaningowym kalorymetrze różnicowym typu Calvet, C80D Setaram. Roztwory umieszczano w szklanej próbówce o pojemności 2 cm³, a masa próbki wynosiła 1 g. Jako odniesienie stosowano roztwór siarczanu(VI) potasu o takim stężeniu, aby prężność pary wodnej była zbliżona do tej w naczyniu pomiarowym. Naczynie było wyposażone w czujnik ciśnienia, umożliwiający jego ciągłą rejestrację. W roztworach po pomiarze kalorymetrycznym oznaczano stężenie jonów azotanowych (NO₃⁻). Do pomiarów wykorzystano spektrofotometr Varian Cary 50 Bio UV/Vis. Stężenie azotanów w roztworze obliczano na podstawie maksymalnej wartości absorbancji przy długości fali 303 nm.

Omówienie wyników badań

Roztwór o nominalnej zawartości azotanu amonu i wodorofosforanu amonu, bez dodatku związków organicznych, wykazał podczas pomiaru kalorymetrycznego stabilność termiczną do temperatury 240°C. Pomiar spektrofotometryczny również potwierdza brak ubytku azotanów w próbce. Dodatek 8% mas. szczawianu amonu nie spowodował obniżenia stabilności termicznej roztworu azotanu amonu. Podczas pomiaru zarejestrowano endotermiczną reakcję rozpoczynającą się w 185°C, której źródłem mógł być rozkład związku organicznego (rys. 1). Maksymalne ciśnienie powstałych produktów gazowych

wyniosło 22,3 bar. Spektrofotometryczny pomiar stężenia azotanów w próbce po pomiarze kalorymetrycznym dowodzi, że azotan amonu nie uległ rozkładowi.

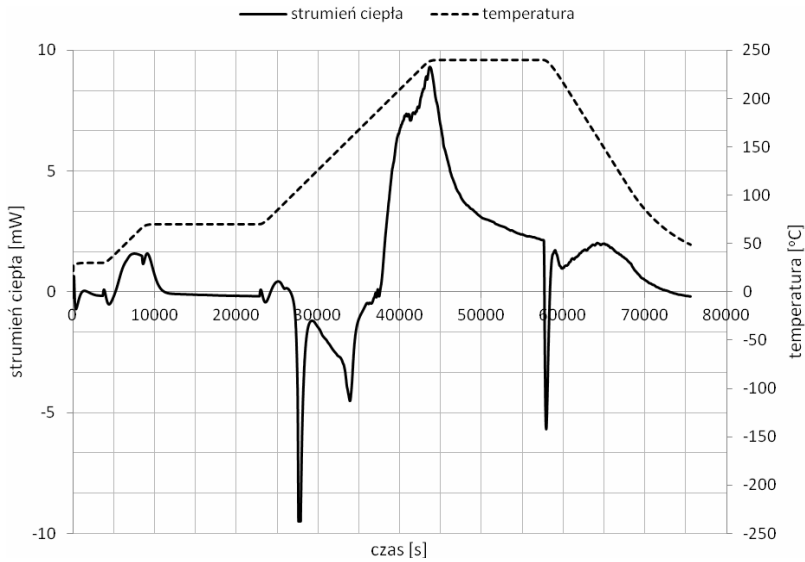


Rys. 1. Wynik pomiaru kalorymetrycznego roztworu o składzie: 8% mas. szczawianu amonu, 42% mas. azotanu(V) amonu, 15% mas. wodorofosforanu(V) amonu, 35% mas. wody

Fig. 1. The result of calorimetric measurement of solution containing: 8 wt. % ammonium oxalate, 42 wt. % ammonium nitrate, 15 wt. % diammonium phosphate, 35 wt. % water

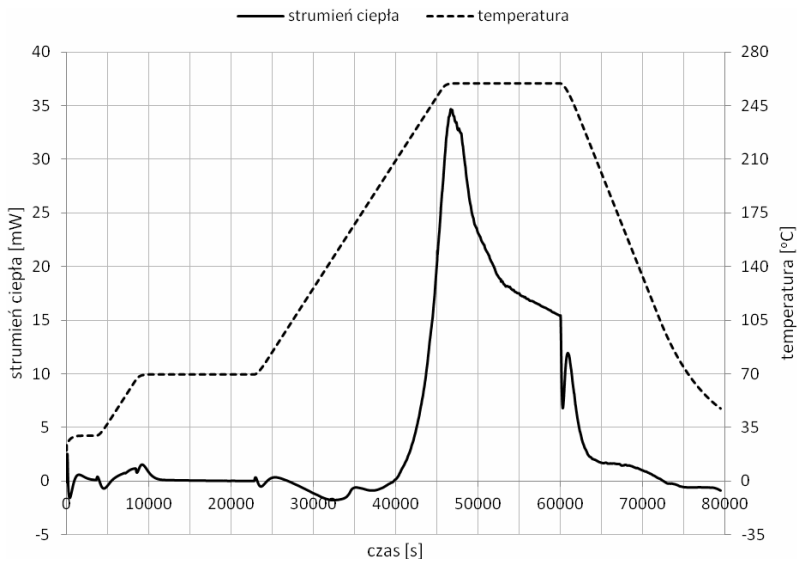
Podczas pomiaru kalorymetrycznego roztworu zawierającego 6% mas. fenidonu zarejestrowano egzotermiczną reakcję rozpoczynającą się w 189°C (rys. 2). Jej efekt cieplny jest jednak niewielki, a przebieg złożony i trudny do interpretacji. Prawdopodobnie wynika on z kilkietapowych przemian i rozkładu związku organicznego. Wygenerowane ciśnienie produktów gazowych również jest niewielkie i wyniosło 9,8 bar. Uzyskane wyniki sugerują, że zastosowany dodatek fenidonu może nieznacznie wpływać na stabilność termiczną azotanu amonu, obniżając ją.

Dodatek 6% mas. pirogalolu spowodował znaczne obniżenie stabilności termicznej roztworu azotanu amonu. Zaobserwowano silnie egzotermiczną reakcję, rozpoczynającą się w 192°C (rys. 3). Pomiar spektrofotometryczny wykazał wyraźny ubytek stężenia azotanów w próbce po pomiarze kalorymetrycznym. W tym przypadku jony azotanowe prawdopodobnie uległy redukcji, jednocześnie utleniając grupy hydroksylowe w pirogalolu. Maksymalne ciśnienie powstałych produktów gazowych wyniosło 21,6 bar i prawdopodobnie zostało wygenerowane głównie przez produkty rozkładu azotanu amonu.



Rys. 2. Wynik pomiaru kalorymetrycznego roztworu o składzie: 6% mas. fenidonu, 44% mas. azotanu(V) amonu, 15% mas. wodorofosforanu(V) amonu, 35% mas. wody

Fig. 2. The result of calorimetric measurement of solution containing: 6 wt. % phenidone, 44 wt. % ammonium nitrate, 15 wt. % diammonium phosphate, 35 wt. % water



Rys. 3. Wynik pomiaru kalorymetrycznego roztworu o składzie: 6% mas. pirogalolu, 44% mas. azotanu(V) amonu, 15% mas. wodorofosforanu(V) amonu, 35% mas. wody

Fig. 3. The result of calorimetric measurement of solution containing: 6 wt. % pyrogallol, 44 wt. % ammonium nitrate, 15 wt. % diammonium phosphate, 35 wt. % water

Na podstawie wyników przeprowadzonych analiz zestawionych w tabeli 1 można zauważyć, że tylko niektóre ze zbadanych związków organicznych wykazały zdolność do obniżenia stabilności termicznej buforowanych roztworów azotanu amonu. Zróźnicowanie to może być związane z rodzajem podstawników obecnych w związkach organicznych. Prawdopodobnie jon azotanowy wykazuje zdolność do selektywnego utleniania wybranych grup funkcyjnych w związkach organicznych, tym samym prowadząc do obniżenia stabilności termicznej azotanu amonu i jego rozkładu.

Tabela 1

Wyniki pomiarów kalorymetrycznych przedstawiające temperaturę początku zarejestrowanej reakcji (T_{ONSET}) oraz maksymalne ciśnienie produktów gazowych (p_{max}) dla każdego ze zbadanych związków organicznych

Table 1

Results of calorimetric measurements presenting the temperature of the beginning of reaction (T_{ONSET}) and the maximum pressure of the gaseous products (p_{max}) for each of tested organic compounds

Związek	T_{ONSET} [°C]	p_{max} [bar]	Efekt cieplny	Grupy funkcyjne
Szczawian amonu	185	22,3	endotermiczny	2 karboksylowe
Fenidon	189	9,8	egzotermiczny	karbonylowa fenyłowa
Pirogalol	192	21,6	egzotermiczny	3 hydroksylowe

Wnioski

Badania przeprowadzone z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej pozwoliły na ocenę wpływu wybranych związków organicznych na stabilność termiczną buforowanych roztworów wodnych azotanu amonu. Dodatek 8% mas. szczawianu amonu nie wpłynął na reaktywność badanego roztworu. Związek ten prawdopodobnie uległ niezależnemu rozkładowi endotermicznemu w temperaturze 185°C. Oddziaływanie 6% mas. fenidonu z azotanem amonu nie jest jednoznaczne ze względu na złożoność zaobserwowanych przemian. W 189°C zarejestrowano początek reakcji egzotermicznej, której towarzyszył niewielki efekt cieplny. Nie można wykluczyć, że fenidon nieznacznie destabilizuje roztwór azotanu amonu. Pirogalol dodany do roztworu w ilości 6% mas. spowodował wyraźne obniżenie jego stabilności termicznej. W 192°C zarejestrowano początek silnie egzotermicznej reakcji, podczas gdy roztwór pozbawiony związków organicznych nie wykazał reaktywności do 240°C. Pomiar spektrofotometryczne wykazały, że w roztworze z pirogalem przereagowała znaczna ilość azotanu amonu. Zróźnicowany wpływ związków organicznych na stabilność badanego roztworu może być związany z rodzajem obecnych w nich podstawników. Potwierdzenie zdolności jonu azotanowego do selektywnego utleniania wybranych grup funkcyjnych wymaga przeprowadzenia dalszych badań.

Literatura

- [1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 96/82/WE z dnia 9 grudnia 1996 r. w sprawie kontroli niebezpieczeństwa poważnych awarii związanych z substancjami niebezpiecznymi (SEVESO II).
- [2] Malow M, Wehrstedt KD. J Hazard Mater. 2005;A120:21-24. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.12.040.

- [3] Oxley JC, Smith JL, Rogers E, Yu M. *Thermochim Acta*. 2002;384:23-45. DOI: 10.1016/S0040-6031(01)00775-4.
- [4] Ettouney RS, EL-Rifai MA. *Process Saf Environ Prot*. 2012;90:1-7. DOI: 10.1016/j.psep.2011.07.007.
- [5] Dechy N, Bourdeaux T, Ayrault N, Kordek MA, Le Coze JC. *J Hazard Mater*. 2004;111:131-138. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.02.039.
- [6] Turcotte R, Lightfoot PD, Fouchard R, Jones DEG. *J Hazard Mater*. 2003;A101:1-27. DOI: 10.1016/S0304-3894(03)00114-6.
- [7] Rubtsov YI, Kazakov AI, Lempert DB, Manelis GB. *Propellants, Explos, Pyrotech*. 2006;31(6):421-434. DOI: 10.1002/prep.200600057.
- [8] Sun J, Sun Z, Wang Q, Ding H, Wang T, Jiang C. *J Hazard Mater*. 2005;B127:204-210. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.07.028.
- [9] Duh YS, Lee C, Hsu CC, Hwang DR, Kao CS. *J Hazard Mater*. 1997;53:183-194. DOI: 10.1016/S0304-3894(96)01829-8.
- [10] Oxley JC, Smith JL, Wang W. *J Phys Chem*. 1994;98:3901-3907. DOI: 10.1021/j100065a054.
- [11] Svatopluk Z, Shu Y, Friedl Z, Vágenknecht J. *J Hazard Mater*. 2005;A121:11-21. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.01.023.
- [12] Frurip DJ, Elwell T. *Process Saf Prog*. 2007;26(1):51-58. DOI: 10.1002/prs.10167.

THE INFLUENCE OF ORGANIC COMPOUNDS ON THERMAL STABILITY OF AMMONIUM NITRATE SOLUTIONS

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

Abstract: The aim of the research was to investigate the effect of selected organic compounds on the thermal stability of aqueous solutions containing up to 50 wt. % ammonium nitrate, buffered with 15 wt. % diammonium phosphate. The measurements were carried out using differential scanning calorimetry. Solution without organic compounds showed thermal stability up to 240°C. The addition of 8 wt. % ammonium oxalate did not increase the reactivity of ammonium nitrate. It was observed an endothermic decomposition reaction of oxalic acid, beginning at 185°C. During the measurement of a solution containing 6 wt. % phenidone, it was registered an exothermic complex reaction, beginning at 189°C and showing relatively small thermal effect. Addition of 6 wt. % pyrogallol caused a significant decrease in the thermal stability of ammonium nitrate solution. Strongly exothermic reaction beginning at 192°C was observed. Spectrophotometric measurement showed a clear nitrate concentration loss in the sample after calorimetric measurement. The results show that the nitrate ion selectively oxidize certain functional groups in organic compounds.

Keywords: ammonium nitrate, organic compounds, thermal stability, calorimetry

Małgorzata RAFAŁOWSKA¹ i Katarzyna SOBCZYŃSKA-WÓJCIK¹

AKUMULACJA MATERII W OSADACH DENNYCH ZATOKI PILWA (JEZIORO DOBSKIE) POD WPŁYWEM INTENSYWNEJ PRODUKCJI ROLNEJ

THE EFFECT OF INTENSIVE AGRICULTURAL PRODUCTION ON ORGANIC MATTER ACCUMULATION IN THE BOTTOM DEPOSITS OF PILWA BAY (LAKE DOBSKIE)

Abstrakt: Badania składu chemicznego osadów dennych przeprowadzono w 2007 roku w zatoce Pilwa. W pracy przedstawiono wyniki badań osadów dennych w aspekcie oceny wybranych parametrów fizykochemicznych tych osadów. Stwierdzono m.in., że wieloletni dopływ zanieczyszczeń pochodzący z intensywnej produkcji rolnej i rozwój roślinności w zatoce spowodował zakumulowanie dużej ilości osadów dennych. Akumulacja biogenów w osadach zatoki stanowi główny element ochrony jeziora przed zanieczyszczeniami w warunkach naturalnych. Oznaczone składniki pod względem stężenia w osadach dennych można uszeregować następująco: Ca > N_{og} > Mg > Na > P_{og} > K.

Słowa kluczowe: osady denne, składniki biogenne, zatoka

Wszystkie akweny na swoim pierwotnym dnie zbudowanym z różnych utworów skalnych mają pewną ilość zdeponowanego allochtonicznego lub autochtonicznego materiału mineralno-organicznego, który nazywamy osadem. Podobnie jak gleby na lądzie, osady są mieszaniną krystalicznych i bezpostaciowych minerałów o różnej wielkości ziaren z mniejszą lub większą ilością materii organicznej oraz mineralnych albo organicznych substancji koloidalnych [1].

Osady denne są integralną częścią środowiska wodnego. Pełnią ważną funkcję w obiegu biogeochemicznym pierwiastków, są miejscem depozycji i chemicznych przemian wielu związków dostających się do wód oraz stanowią środowisko życia wielu organizmów [2, 3]. Wpływ osadów dennych na wodę jest tym większy, im większa część zakumulowanych w osadach dennych składników odżywczych i innych powraca do wody i jest dostępna dla organizmów żywych [4]. Skład chemiczny osadów jest dobrym wskaźnikiem stanu czystości wód powierzchniowych i ma bezpośredni z nim związek, a ich analiza umożliwia wykrywanie zmian stężeń metali ciężkich w środowisku, nawet przy stosunkowo niskiej ich zawartości w wodach powierzchniowych [5].

W zlewniach rolniczych skład osadów dennych jest uzależniony przede wszystkim od sposobu użytkowania i zagospodarowania obszaru zlewni jeziora. Dostające się do wód zanieczyszczenia pochodzące z produkcji rolnej wraz ze spływem powierzchniowym mogą przyczynić się do zmian w składzie osadów.

Celem prezentowanych badań była analiza składu chemicznego osadów dennych pochodzących z zatoki Pilwa oraz ich zróżnicowania w profilu poziomym.

¹ Katedra Melioracji i Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, pl. Łódzki 2, 10-957 Olsztyn, tel. 89 523 39 92, email: małgorzata.rafałowska@uwm.edu.pl

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

Materiał i metody badań

Badane osady denne pochodziły z zatoki Pilwa Jeziora Dobskiego położonego na obszarze mezoregionu Krainy Wielkich Jezior Mazurskich w powiecie giżyckim. Jezioro Dobskie stanowi zachodnią część kompleksu jeziora Mamry i jest typowym jeziorem moreny dennej. Powierzchnia jego wynosi ponad 17 km², zaś zatoka zajmuje powierzchnię 52,98 ha, o średniej głębokości 1,36 m, z dobrze rozwiniętą linią brzegową ($k = 1,88$). Obecna powierzchnia zatoki jest zaledwie pozostałością ponad 100 ha dawnej części Jeziora Dobskiego. Zachodnia część zatoki Pilwa zasilana jest wodami pochodzącymi z cieków odwadniających obszary zlewni o średnio intensywnym użytkowaniu i intensywnym nawożeniu gruntów ornych. Tabela 1 przedstawia cechy morfometryczne tej zatoki.

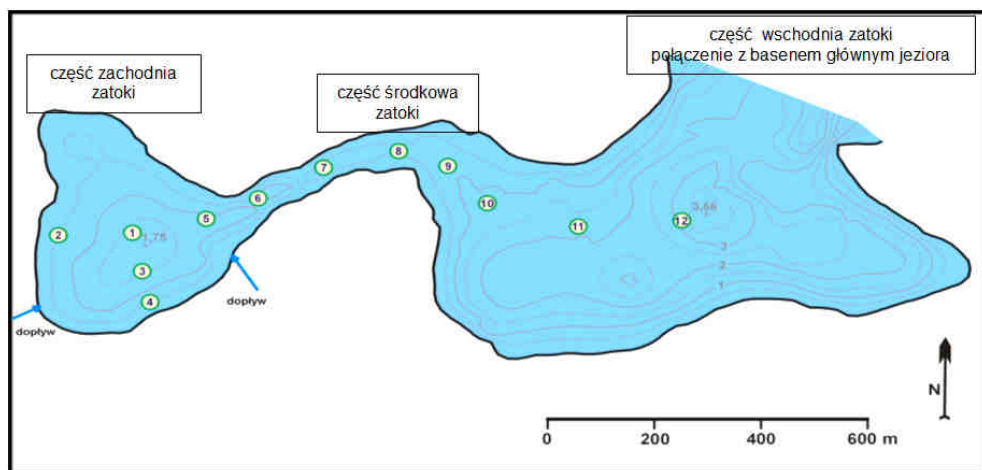
Dane morfometryczne zatoki Pilwa

Tabela 1

Morphometric parameters of Pilwa Bay

Table 1

Parametry	Wartości
Powierzchnia zwierciadła [ha]	52,98
Głębokość max [m]	3,66
Głębokość śr [m]	1,36
Objętość [m ³]	719288
Długość max [m]	1733
Szerokość max [m]	400
Długość linii brzegowej [m]	4847
Rozwinięcie linii brzegowej	1,88
Szerokość geograficzna	54°05'40''
Długość geograficzna	21°35'5''



Rys. 1. Miejsca poboru próbek osadów dennych w zatoce

Fig. 1. Bottom deposit sampling sites in Pilwa Bay

Poboru próbek dokonano za pomocą próbniaka ELCMAN. Ze względu na batymetrię, kształt zatoki i zróżnicowany charakter oraz skład fizykochemiczny osadów dennych zatokę Pilwa podzielono na trzy części zgodnie z kierunkiem odpływu wód: zachodnią, środkową i wschodnią. Osady pobrano wg planu na rysunku 1.

Pobrane osady poddano analizom chemicznym wykonanym w Okręgowej Stacji Chemiczno-Rolniczej w Olsztynie, w których zostały oznaczone formy ogólne poszczególnych pierwiastków wg PN88/R-04013 po uprzedniej mineralizacji próbki w kwasie siarkowym, oznaczając: azot ogólny (N_{og}) - metodą potencjonometrycznego miareczkowania z podbrominem sodu, fosfor ogólny (P_{og}) - metodą kolorymetryczną, potas (K), wapń (Ca), sód (Na) i magnez (Mg) - metodą fotometrii płomieniowej, suchą pozostałość (S.poz.) - metodą wagową ($105^{\circ}C$), pozostałość po prażeniu - metodą wagową ($550^{\circ}C$), pH oznaczono w roztworze KCl.

Wyniki i dyskusja

Odczyn badanych osadów dennych mieścił się w przedziale od pH_{KCl} 7,15 do pH_{KCl} 7,18, a średnia dla całej zatoki wynosiła pH_{KCl} 7,16 (tab. 2)

Tabela 2

Właściwości fizyczne w poszczególnych próbkach powierzchniowej warstwy osadów dennych zatoki

Table 2

Physical properties of the surface layer of bottom deposits in Pilwa Bay

Wskaźnik	Jednostka	Część zachodnia zatoki	Część środkowa zatoki	Część wschodnia zatoki połączenie z basenem głównym Jeziora Dobskiego	Średnia
Sucha masa	[%]	10,98	13,04	11,92	11,98
Gęstość	[$g \cdot cm^{-3}$]	1,15	1,15	1,16	1,15
pH_{KCl}	[-]	7,18	7,15	7,17	7,16
Popiół (poz. po praż.)	[% s.m.]	71,98	78,07	59,83	69,96
Materia organiczna	[% s.m.]	28,02	21,94	40,17	30,04

Średnia gęstość objętościowa osadów kształtowała się na wyrównanym poziomie ($1,15 g \cdot cm^{-3}$). Osady deponowane na dnie badanego zbiornika charakteryzowały się znacznym uwodnieniem oraz niewielką konsolidacją. Ze względu na małą głębokość zatoki (średnia 1,36 m) osady są łatwo podrywane i unoszą się w toni wodnej. Znaczny udział wody w pobranej warstwie osadu (od 86,96 do 89,02%) wskazuje, że w głównej mierze właśnie w obrębie badanej warstwy zachodzą procesy resuspensji oraz wymiany składników osad - woda. Najmniej uwodniony osad występował w środkowej części zatoki, w którym sucha masa osadu wyniosła 13,04%. W tej części zatoki występowały osady o większej zawartości frakcji mineralnych. Wyraźnie pokazuje to procentowy stosunek popiołu do materii organicznej w środkowej części zatoki, wynoszący 78,07%:21,94% (tab. 2). Największą koncentrację materii organicznej obserwowano w osadach we wschodniej części zatoki (40,17%) o największej głębokości (3,66 m), a najniższą w części środkowej (21,94%). Gołębiowski [6], Trojanowski i in. [7] wykazują, że zazwyczaj

w osadach pobranych z największej głębokości występuje największe nagromadzenie materii organicznej, co również potwierdzają przeprowadzone badania.

Pobrane osady dennie z zatoki wykazywały zróżnicowanie pod względem zawartości badanych składników. Spośród analizowanych pierwiastków w rozpatrywanej warstwie osadów zdecydowanie dominował wapń, średnia dla zatoki wynosiła $106,75 \text{ g Ca} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ (tab. 3). Koncentracja wapnia w badanych próbkach osadów kształtowała się w granicach od $93,48$ do $115,50 \text{ g Ca} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ Według Januszkiewicza [8], wapń w osadach dennych występuje prawie wyłącznie w formie węglanowej. Podobnie jak inne pierwiastki, może być wprowadzany do osadów zbiornika ze zlewni, głównie podczas wiosennego wezbrania roztopowego. Drugim źródłem tego pierwiastka w osadach jest materia pochodzenia autochtonicznego.

Kolejnym pierwiastkiem występującym w znacznych ilościach był azot. Dominuje on głównie w części środkowej zatoki - średnio $13,28 \text{ g N}_{\text{og}} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ Świadczy to o kumulowaniu azotu w tej części zatoki, co ma znaczący wpływ na ochronę kolejnego elementu układu, jakim jest Jezioro Dobskie. Z uwagi, że jest to najbardziej wypłycone miejsce w zatoce charakteryzujące się wodami eutroficznymi, podłoże w takich miejscach bywa mineralne, w którym bardzo silnie rozwija się system grubych korzeni wypiętrzających dno. Zbiorowisko roślin zakorzenionych w dnie i o liściach przeważnie pływających na powierzchni wody tworzył grązel żółty, który ilościowo dominował od 50 do 75%. Mała głębokość w tej części zatoki (około 1 m) determinuje wysoki stopień rozkładu materii organicznej, wynikający z lepszego naświetlenia i wyższej temperatury. Żyzne osady wpłynęły również na bujny rozwój roślinności szuwarowej w zatoce. Zaobserwowano, że ilość azotu w badanych osadach odłożonych bliżej dopływów była około dwukrotnie wyższa niż w miejscach bardziej oddalonych. Ich źródłem zapewne były dostające się do wód zanieczyszczenia wraz ze spływem powierzchniowym z gospodarstwa o intensywnej produkcji rolnej (nawożenie gnojowicą). Wyższymi zawartościami azotu charakteryzowały się również osady pobrane ze wschodniej części zatoki (tab. 3). Może być to związane z tym, jak podają Szyperek [9] i Rafałowska i Sobczyńska-Wójcik [10], że azot wnoszony spływami powierzchniowymi migruje do głębszych miejsc i tam jest deponowany.

W badanych próbach osadów notowano znacznie niższe koncentracje fosforu ogólnego w porównaniu do azotu. Wykazywał on również mniejszą zmienność wartości (od $1,50$ do $2,04 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$). Lecz, podobnie jak w przypadku azotu, również w przypadku fosforu wystąpiło zasilanie zlewniowe, które ma wpływ na deponowanie biogenów w osadach. Zawartość fosforu malała wraz z oddaleniem się od miejsca dopływu. Z uwagi na to, że fosfor jest jednym z głównych czynników sprzyjających eutrofizacji wód, w osadach ma on dwojakie znaczenie. Z jednej strony, ilość tego biogenu zatrzymywanego w osadach świadczy o funkcjonowaniu osadów jako pułapki dla fosforu migrującego w środowisku, jednak z drugiej strony, duże koncentracje fosforu mogą być przyczyną procesów zachodzących w obrębie jego misy, prowadzących do przyspieszenia wypływania zbiornika [11].

Potas jest jednym ze składników stosowanych w rolnictwie, chociaż nie jest zaliczany do pierwiastków wpływających na eutrofizację wód, może być wskaźnikiem stopnia intensywności rolniczego użytkowania zlewni. Potwierdzeniem tego jest zawartość w osadach dennych badanego akwenu, która wahała się od $1,01$ do $1,84 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$

Podobne wyniki (od 0,66 do 1,31 g·kg⁻¹ s.m.) w swoich badaniach wykazała Szyperek [9], która badała grupę zbiorników posiadających w zlewniach, oprócz gruntów ornych, również obszary leśne.

Pod względem zasobności w magnez próbki osadów odznaczały się stosunkowo wyrównaną zasobnością od 8,11 do 9,46 g·kg⁻¹ s.m. Prawdopodobnie związki magnezu akumulowane w osadach nie pochodzą z mineralnych składników gleb, ale głównie z rozkładu roślinności. Podobne tendencje stwierdzono w przypadku sodu.

Oznaczone składniki pod względem stężenia w osadach dennych można uszeregować następująco: Ca > N_{og} > Mg > Na > P_{og} > K.

Tabela 3

Zawartość składników biogenych oraz popiołu i materii organicznej w poszczególnych próbkach powierzchniowej warstwy osadów dennych [g·kg⁻¹ s.m.]

Table 3

The content of biogenic elements, ash and organic matter in the surface layer of bottom deposits in Pilwa Bay [g·kg⁻¹ d.m.]

Stanowisko	Nr próby	N	P	K	Ca	Mg	Na	Popiół (poz. po praż.)	Materia organiczna
Część zachodnia zatoki	1	6,33	2,20	1,89	115,50	7,40	3,53	654,6	345,4
	2	12,20	2,20	1,98	110,50	8,59	1,83	644,0	356,0
	3	8,03	1,80	1,97	102,50	10,28	2,59	700,8	299,2
	4	12,30	2,20	1,79	108,32	9,96	1,51	758,5	241,5
	5	6,48	1,80	1,57	110,50	11,05	3,15	841,2	158,8
	średnia	9,07	2,04	1,84	109,46	9,46	2,52	719,8	280,2
Część środkowa zatoki	6	13,53	1,80	1,09	118,00	7,51	0,42	598,0	402,0
	7	13,60	1,40	0,95	102,50	8,67	1,26	890,4	109,8
	8	12,70	2,20	1,09	102,50	8,16	3,12	853,6	146,4
	średnia	13,28	1,80	1,05	107,67	8,11	1,60	780,7	219,4
Część wschodnia zatoki - połączenie z basenem głównym Jeziora Dobskiego	9	16,35	1,40	0,85	93,48	6,48	3,62	818,8	181,2
	10	14,35	1,80	0,98	107,00	9,80	2,57	510,6	489,4
	11	10,33	1,40	1,27	108,00	8,50	3,10	563,8	436,2
	12	8,20	1,40	0,93	104,00	9,90	0,94	500,0	500,0
	średnia	12,27	1,50	1,01	103,12	8,67	2,56	598,3	401,7

Wnioski

1. Wieloletni dopływ zanieczyszczeń pochodzący z intensywnej produkcji rolnej i rozwój roślinności w zatoce spowodował zakumulowanie dużej ilości osadów dennych. Akumulacja biogenów w osadach zatoki stanowi główny element ochrony jeziora przed zanieczyszczeniami w warunkach naturalnych.
2. Oznaczone składniki pod względem stężenia w osadach dennych można uszeregować następująco: Ca > N_{og} > Mg > Na > P_{og} > K.

Literatura

- [1] Pasternak K. Bottom sediments of the polluted dam reservoir at Otmuchów. Acta Hydrobiol. 1970;12:377-380.
- [2] Bojakowska I. Kryteria oceny zanieczyszczenia osadów dennych. Przeg Geol. 2001;49(3): 213-218.
- [3] Kostecki M, Domart A, Kowalski E, Kozłowski J. Badania limnologiczne zbiornika zaporowego Dzierżono Małe. Cz. III. Metale ciężkie w osadach dennych zbiornika. Arch Ochr Środow. 1998;24(2):73-81.

- [4] Trojanowska C, Trojanowski J, Ziemianowicz K. Charakterystyka chemiczna osadów dennych jeziora Gardno. *Słupskie Prace Mat-Przyrod.* 1993;9:193-208.
- [5] Górniak A, Zieliński P. Rozpuszczona materia organiczna w wodach rzek północno-wschodniej Polski. W: *Ochrona zasobów i jakości wód powierzchniowych i podziemnych. Mat. X Między. Konf. Nauk.-Techn. Augustów 1999*:127-131.
- [6] Gołębiowski R. *Osady denne Jezior Raduńskich.* Olsztyn: GTN; 1976.
- [7] Trojanowski J, Trojanowska C, Ratajczyk H. Effect of intensive trout culture of Lake Łętowo in its bottom sediments. *Pol Arch Hydrobiol.* 1982;29(3-4):659-670.
- [8] Januszkiewicz T. Chemical characteristics of recent bottom sediments of Wierzycko lake. *Pol Arch Hydrobiol.* 1979;26(4):475-493.
- [9] Szyperek U. Wpływ zagospodarowania zlewni na skład chemiczny osadów dennych oczek wodnych. Cz. I. Zawartość i akumulacja azotu, fosforu i potasu. *J Elementol.* 2005;10(2):411-419.
- [10] Rafałowska M, Sobczyńska-Wójcik K. The effect of agricultural production on organic matter accumulation in the bottom deposits of Pilwa Bay (Lake Dobskie). *Ecol Chem Eng A.* 2012;19(6):591-599. DOI: 10.2428/ecea.2012.19(06)060.
- [11] Skwierawski A. Skład chemiczny osadów dennych małych zbiorników wodnych jako odzwierciedlenie nasilenia procesów antropopresji w krajobrazie rolniczym. *Chem Inż Ekol.* 2003;10(S1):159-169.

THE EFFECT OF INTENSIVE AGRICULTURAL PRODUCTION ON ORGANIC MATTER ACCUMULATION IN THE BOTTOM DEPOSITS OF PILWA BAY (LAKE DOBSKIE)

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

Abstract: The chemical composition of bottom deposits was analyzed in 2007 in the Pilwa Bay. Selected physicochemical parameters of the studied bottom deposits are presented in the paper. Long-term exposure to agricultural pollution and vegetation growth in the Bay contributed to the deposition of bottom sediments. The accumulation of biogenic elements in the bottom deposits of Pilwa Bay plays a key role in protecting the lake's environment against pollution under natural conditions. With respect to their accumulation in bottom deposits, the analyzed elements may be arranged in the following descending order: $Ca > N_{Tot} > Mg > Na > P_{Tot} > K$.

Keywords: bottom deposits, biogenic elements, bay

Małgorzata RAJFUR¹, Paweł KREMS¹ i Andrzej KŁOS¹

WYKORZYSTANIE GLONÓW *Palmaria palmata* JAKO BIOMONITORÓW ZANIECZYSZCZENIA WÓD POWIERZCHNIOWYCH METALAMI CIĘŻKIMI

THE USE OF *Palmaria palmata* ALGAE AS THE BIOMONITORS OF POINT CONTAMINATION OF SURFACE WATERS

Abstrakt: Celem przeprowadzonych badań była ocena możliwości zastosowania glonów morskich *Palmaria palmata* w aktywnym biomonitoringu wód. Na podstawie pomiaru przyrostu stężeń metali ciężkich w eksponowanych glonach dokonano oceny zanieczyszczenia metalami ciężkimi wód rzeki Jastrzębianka przepływającej przez Jastrzębie Zdrój (województwo śląskie, południowo-zachodnia Polska). Stężenia metali: Mn, Fe, Cu, Zn, Cd i Pb oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS). Wyniki badań biomonitoringowych umożliwiły wstępną ocenę zanieczyszczenia badanych wód oraz wykazały, że jednym z potencjalnych źródeł wzbogacania rzeki metalami: Mn, Fe, Cu i Zn mogą być odcieki kopalniane.

Słowa kluczowe: glony, *Palmaria palmata*, metale ciężkie, biomonitoring wód

Intensywny rozwój przemysłu dokonujący się na przestrzeni ostatniego stulecia, jak również szybki przyrost ludności negatywnie wpłynęły na stan środowiska przyrodniczego. W wyniku uwalnianych substancji chemicznych oraz biologicznych ze źródeł przemysłowych i komunalnych wzrasta poziom zanieczyszczenia wszystkich elementów środowiska [1]. Obecnie zanieczyszczenie wód i gleb metalami ciężkimi, które są toksyczne dla ludzi i zwierząt, stało się poważnym problemem ekologicznym [2].

Od wielu lat w celu oceny zanieczyszczenia ekosystemów wodnych stosuje się monitoring biologiczny. Wykorzystywane są do tego celu m.in. glony [3] i rośliny wodne [4]. Elementy bioty akumulują w swoich organizmach duże ilości zanieczyszczeń, m.in. metali ciężkich [5].

Przykładami badań biomonitoringowych z wykorzystaniem glonów są badania przeprowadzone w Polsce (Duże Jezioro Turawskie) [6], w Indiach: rzeka Kolong [7] oraz jezioro Pulicat [8], w Republice Macedonii (rzeka Vardar) [9], Federacji Rosyjskiej (12 rzek Półwyspu Kolskiego, rzeka Jenisej na Syberii) [10,11], Szkocji (jezioro w paśmie gór Lochnagar) [12], Australii (4 rzeki w pobliżu miasta Sydney: Hawkesbury, Parramatta, Cooks i Clyde) [13].

Celem przeprowadzonych badań była ocena możliwości zastosowania glonów *Palmaria palmata* jako biomonitorów źródeł zanieczyszczenia wód powierzchniowych.

Charakterystyka obszaru badań

Rzeka Jastrzębianka jest dopływem rzeki Szotkówki, która z kolei jest prawym dopływem Olzy (rzeka w dorzeczu Odry). Przepływa ona przez silnie zurbanizowane tereny miasta Jastrzębie Zdrój, położonego na południu województwa śląskiego. Podobnie

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

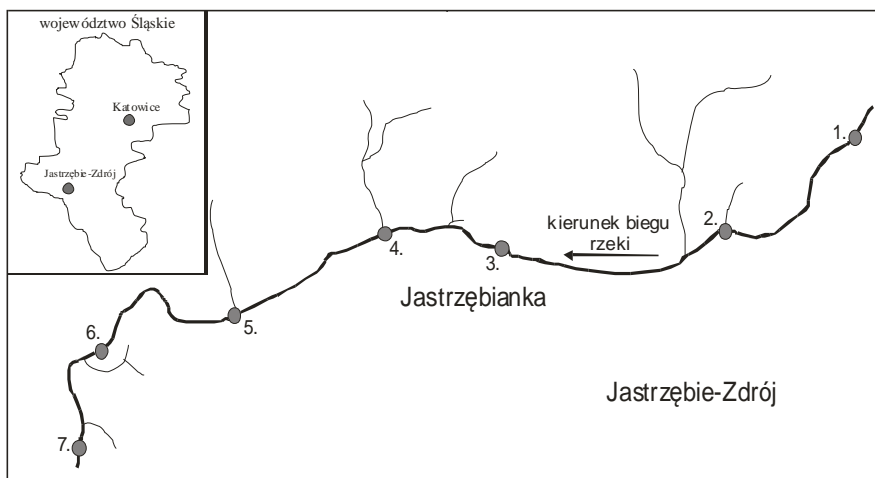
* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

jak większość rzek i strumieni na terenie Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego, rzeka ta jest silnie zanieczyszczona przez przemysł oraz ścieki komunalne. Poważnym problemem na tym terenie jest zasolenie wód kopalnianych [14].

Metodyka badań

Do badań wykorzystano morskie glony *Palmaria palmata* (Linnaeus) Weber & Mohr zakupione w firmie Bogutyn Młyn z Radzyna Podlaskiego. Są to wielokomórkowe i rozgałęzione glony o długości około 20-50 cm o charakterystycznej ciemnoczerwonej barwie [15]. Zakupiony materiał badawczy był w formie wysuszonej. W celu usunięcia soli uwolnionych w wyniku destrukcji błon komórkowych glony przepłukiwano wodą zdemineralizowaną (konduktywność $\kappa = 0.5 \mu\text{S/cm}$) i suszono przez 24 h w temp. 323 K. Tak przygotowane glony były przechowywane w szczelnie zamkniętych pojemnikach polietylenowych.

Reprezentatywne (uśrednione) próbki glonów o masie 1 g zostały umieszczone w perforowanych pojemnikach polietylenowych. Następnie próbki były ekspozowane przez 50 minut w wodach rzeki Jastrzębianka. Próbki zanurzano w odległości około 1 metra od linii brzegowej rzeki. Badania przeprowadzono w pięciu powtórzeniach. Lokalizację punktów pomiarowych przedstawiono na mapie na rysunku 1, a w tabeli 1 krótki opis miejsc pomiarowych.



Rys. 1. Lokalizacja miejsc pomiarowych na rzece Jastrzębianka

Fig. 1. Location of exposure points on the Jastrzębianka river

Po ekspozycji próbki glonów zostały przepłukane wodą zdemineralizowaną i wysuszone w temperaturze 323 K. Tak przygotowane próbki podano mineralizacji w mineralizatorze mikrofalowym Speedwave Four firmy BERGHOF. W zmineralizowanych próbkach glonów oznaczono metale ciężkie (Mn, Fe, Cu, Zn, Cd i Pb) metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS), wykorzystując aparat iCE 3000 firmy Thermo Electron Corporation (USA).

Charakterystyka miejsc ekspozycji glonów w rzece Jastrzębianka

Tabela 1

Characteristics of the exposure points of algae in the Jastrzebianka river

Table 1

Numer miejsca pomiarowego	Opis miejsca pomiarowego
1	przy wylocie ścieków z KWK „Zofiówka”
2	w pobliżu ręcznej myjni samochodowej
3	w pobliżu kościoła św. Katarzyny
4	tereny leśne
5	w pobliżu stacji benzynowej BP
6	w pobliżu kąpieliska „Zdrój”
7	dzielnica Zdrój, w pobliżu Parku Zdrojowego

Tabela 2

Granice wykrywalności (*IDL*) oraz granice oznaczalności (*IQL*) charakteryzujące spektrometr iCE 3500 [mg/dm³]

Table 2

The instrumental detection limits (*IDL*) and instrumental quantification limits (*IQL*) for the spectrometer iCE 3500 [mg/dm³]

Metal	<i>IDL</i>	<i>IQL</i>
Mn	0,0016	0,030
Fe	0,0043	0,060
Cu	0,0045	0,033
Zn	0,0033	0,010
Cd	0,0028	0,013
Pb	0,0130	0,070

Tabela 3

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

Table 3

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

Metal	BCR-414 <i>plankton</i>		AAS		Dev. **
	Stężenie	±Niepewność	Średnia	±SD *	
	[mg/kg s.m.]				
Mn	299	12	284	13	-5,0
Fe	1,85	0,19	1,79	0,20	-3,2
Cu	29,5	1,3	28,4	1,6	-3,7
Zn	112	3	107	3	-4,5
Cd	0,383	0,014	n.d	n.d	n.d
Pb	3,97	0,19	3,75	0,21	-5,5
Metal	BCR-482 <i>lichen</i>		AAS		Dev. **
	Stężenie	±Niepewność	Średnia	±SD *	
	[mg/kg s.m.]				
Mn	33,0	0,5	31,7	0,68	-3,9
Fe	804	160	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	7,03	0,19	6,63	0,17	-5,7
Zn	100,6	2,2	95,1	2,3	-5,5
Cd	0,56	0,02	0,53	0,03	-5,3
Pb	40,9	1,4	38,2	1,0	-6,6

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

Stężenia metali naturalnie zakumulowanych w suchej masie (s.m.) glonów *Palmaria palmata* wynosiły: $c_{Mn,0} = 22,6 \pm 0,04$ mg/kg s.m.; $c_{Fe,0} = 72,6 \pm 0,18$ mg/kg s.m.; $c_{Cu,0} = 1,24 \pm 0,05$ mg/kg s.m.; $c_{Zn,0} = 9,12 \pm 0,03$ mg/kg s.m.; $c_{Cd,0} = < 0,081 \pm 0,008$ mg/kg s.m.; $c_{Pb,0} = < 4,38 \pm 0,07$ mg/kg s.m.

W tabeli 2 podano granice wykrywalności oraz granice oznaczalności metali ciężkich, charakteryzujące spektrometr iCE 3500 [16]. Do kalibrowania aparatu wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ).

W tabeli 3 przedstawiono stężenia metali ciężkich oznaczone w certyfikowanych materiałach referencyjnych BCR-414 *plankton* i BCR-482 *lichen*, wytwarzanych przez *Institute for Reference Materials and Measurements*, Belgia.

Interpretacja wyników badań biomonitoringowych

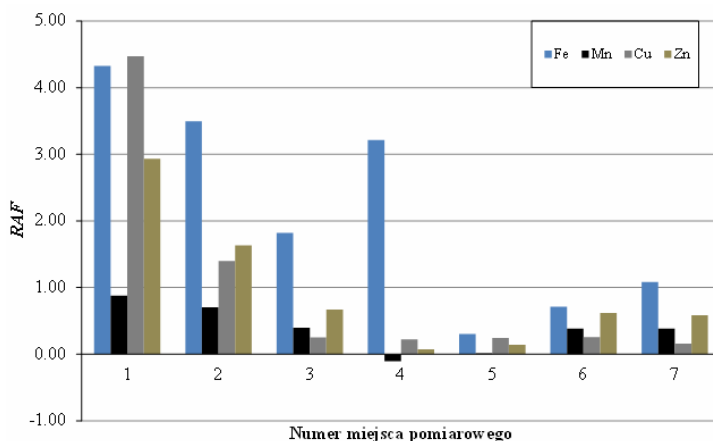
Do oceny przyrostów stężeń analitów w glonach wykorzystano współczynnik akumulacji względnej (*RAF - Relative Accumulation Factor*):

$$RAF = \frac{C_1 - C_0}{C_0} \quad (1)$$

gdzie: C_0 - stężenie analitu przed okresem ekspozycji [mg/kg s.m.], C_1 - stężenie analitu po okresie ekspozycji [mg/kg s.m.] [3].

Wyniki badań biomonitoringowych

Na rysunku 2 przedstawiono wartości współczynników *RAF* dla każdego badanego pierwiastka. Stężenie Cd i Pb w glonach eksponowanych w wyznaczonych punktach pomiarowych na rzece Jastrzębianka było poniżej granicy oznaczalności stosowanej metody analitycznej.



Rys. 2. Przyrost stężeń metali ciężkich w próbkach glonów *Palmaria palmata* eksponowanych w rzece Jastrzębianka

Fig. 2. Increase in the concentrations of heavy metals in samples of *Palmaria palmata* algae exposed in the Jastrzebianka river

Analiza wartości współczynników *RAF* wskazuje na największe stężenia oznaczonych metali: Mn, Fe, Cu i Zn w miejscu 1, w pobliżu kanału ściekowego kopalni. Oddalając się wraz z nurtem rzeki od kanału ściekowego, stężenia metali zmniejszają się, co jest prawdopodobnie spowodowane akumulacją metali ciężkich w osadach dennych rzeki oraz w organizmach żywych bytujących w jej korycie. Ponowny wzrost stężenia żelaza zaobserwowano w miejscu 4, na terenach leśnych. Gleby leśne, ze względu na obniżone pH, często charakteryzują się zawartością wolnego żelaza, tzn. żelaza uwolnionego z sieci krystalicznej minerałów [17].

Podsumowanie

Biomonitoring staje się coraz bardziej popularną metodą oceny zanieczyszczenia różnych komponentów środowiska metalami ciężkimi. Główną zaletą biomonitoringu jest mały koszt pozyskiwania próbek. Wśród metod biomonitoringowych duże znaczenie ma biomonitoring aktywny polegający na ekspozycji materiału biologicznego w różnych matrycach środowiskowych, m.in. w wodach powierzchniowych.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że glony morskie *Palmaria palmata* mogą być wykorzystywane w aktywnym biomonitoringu wód powierzchniowych jako biocebniki do wykrywania miejsc pochodzenia zanieczyszczeń zawierających metale ciężkie. Zdolność glonów do akumulowania metali może być wykorzystywana także w procesach fitoremediacji wód i ścieków.

Podziękowania

„Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/03/D/NZ9/00051”.

Autorzy publikacji składają podziękowania Pani **Magdalenie Wajdzie** za pomoc w przeprowadzeniu badań biomonitoringowych.

Literatura

- [1] Traczewska T. Metody biologiczne w kontroli jakości wody. *Ekotoksykol w Ochr Środow.* 2008;884:435-442.
- [2] Ociepa-Kubicka A, Ociepa E. Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi. *Inż Ochr Środow.* 2012;15(2):169-180.
- [3] Karadede-Akin H, Ünlü E. Heavy metal concentrations in water, sediment, fish and some benthic organisms from Tigris River, Turkey. *Environ Monit Assess.* 2007;131:323-337 DOI: 10.1007/s10661-006-9478-0.
- [4] Robinson B, Nick Kimb N, Marchetti M, Monid C, Schroeter L, van den Dijssel C, et al. Arsenic hyperaccumulation by aquatic macrophytes in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Environ and Experimen Botany.* 2006;58:206-215. DOI: 10.1016/j.envexpbot.2005.08.004.
- [5] Rajfur M, Kłos A, Waclawek M. Sorption properties of algae *Spirogyra* sp. and their use for determination of heavy metal ions concentrations in surface water. *Bioelectrochemistry.* 2010;80:81-86. DOI: 10.1016/j.bioelechem.2010.03.005.
- [6] Rajfur M, Kłos A, Waclawek M. Application of alga in biomonitoring of the Large Turawa Lake. *Int J Environ Sci and Health.* 2011;46(12):1401-1408. DOI: 10.1080/10934529.2011.606717.

- [7] Buragohain BB, Yasmin F, Biomonitoring of pollution by microalgae community in aquatic system with special reference to water quality of River Kolong, Nagaon, Assam, India. *Int J Appl Sci Biotechnol.* 2014;2(1):45-49. DOI: 10.3126/ijasbt.v2i1.9345.
- [8] Kamala-Kannan S, Prabhu Dass Batvari B, Jae Lee K, Kannan N, Krishnamoorthy R, Shanthi K, et al. Assessment of heavy metals (Cd, Cr and Pb) in water, sediment and seaweed (*Ulva lactuca*) in the Pulicat Lake, South East India. *Chemosphere.* 2008;71:1233-1240. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.12.004.
- [9] Levkov Z, Krstic S. Use of algae for monitoring of heavy metals in the River Vardar, Macedonia. *Mediterranean Marine Sci.* 2002;3(1):99-112. DOI: 10.12681/mms.262.
- [10] Komulainen SF, Morozov AK. Heavy metal dynamics in the periphyton in small rivers of Kola Peninsula. *Water Res.* 2010;37(6):874-878. DOI: 10.1134/S0097807810060138.
- [11] Anishchenko OV, Gladyshev MI, Kravchuk ES, Ivanova EA, Gribovskaya IV, Sushchik NN. Seasonal variations of metal concentrations in periphyton and taxonomic composition of the algal community at a Yenisei River littoral site. *Central Europ J Biol.* 2010;5(1):125-134. DOI: 10.2478/s11535-009-0060-y.
- [12] Yang H, Rose NL, Battarbee RW. Distribution of some trace metals in Lochnagar, a Scottish mountain lake ecosystem and its catchment. *Sci Total Environ.* 2002;285:197-208. DOI: 10.1016/S0048-9697(01)00931-7.
- [13] Melville F, Pulkownik A. Investigation of mangrove macroalgae as biomonitors of estuarine metal contamination. *Sci Total Environ.* 2007;387:301-309. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.06.036.
- [14] Swolkień J. Możliwości ograniczenia szkodliwego wpływu wód dołowych na stan rurociągów kolektora „Olza” i środowisko rzeki Odry. Rozprawa doktorska. Kraków: 2007.
- [15] Graham LE, Graham JM, Wilcox LW. *Algae*. Kalifornia: Benjamin Cummings, Uniwersytet Kalifornijski; 2009.
- [16] Instrukcja obsługi aparatu AAS iCE 3000 firmy Thermo Scientific. Warszawa: Spectro-Lab; 2013.
- [17] Dąbkowska-Naskręt H. Status of iron in alluvial soils from the Wisła River Valley. *J Plant Nutrition.* 2000;23:1549-1557.

THE USE OF *Palmaria palmata* ALGAE AS THE BIOMONITORS OF POINT CONTAMINATION OF SURFACE WATERS

Chair of Biotechnology and Molecular Biology, Opole University

Abstract: The aim of the study was evaluation of application of the marine algae *Palmaria palmata* in the active biomonitoring of water. On the base of determination of heavy metals concentrations accumulated in algal thalli the pollution of the Jastrzebianka river, flowing through Jastrzebie Zdroj (Silesia, south-western Poland), was assessed. Concentrations of Mn, Fe, Cu, Zn, Cd and Pb were determined using the atomic absorption spectrometry (AAS). The obtained results of biomonitoring research enabled a preliminary assessment of contamination of analyzed groundwater. It was shown that one of the potential sources of increase in concentrations of the metals Mn, Fe, Cu and Zn in river can be mine effluent.

Keywords: algae, *Palmaria palmata*, heavy metals, water biomonitoring

Marek Romuald RYNKIEWICZ¹

JAKOŚĆ WÓD OSADOWYCH ODPLYWAJĄCYCH PODCZAS MECHANICZNEGO ODWADNIANIA OSADÓW Z GOSPODARSTW RYBACKICH

EFFECTIVENESS OF TREATMENT OF THE WATER SLUDGE IN THE PROCESS OF CONDITIONING AND DEWATERING OF THE SLUDGE FROM A FISH FARM

Abstrakt: Wody osadowe odpływające podczas mechanicznego odwadniania osadów ściekowych charakteryzują się najczęściej wysoką zawartością związków biogenych, dlatego podjęto badania, których celem było określenie jakości wód osadowych uzyskiwanych podczas odwadniania osadów kondycjonowanych siarczanem żelaza(III), siarczanem glinu lub tlenkiem wapnia. Każdy z przebadanych związków miał inny wpływ na jakość odcieków uzależniony głównie od zastosowanej dawki, jak i właściwości osadów. Siarczan żelaza i siarczan glinu zatrzymywał związki fosforu tylko w określonym zakresie pH. Wprowadzenie do osadów siarczanu żelaza w ilości powyżej 15,5% s.m. oraz powyżej 5,0% s.m. w przypadku siarczanu glinu skutkowało znacznym obniżeniem odczynu i wzrostem zawartości ortofosforanów w wodach osadowych. Zastosowany do kondycjonowania osadów tlenek wapnia wykazywał się skutecznością w zatrzymywaniu ortofosforanów w całym przebadanym zakresie dawek. Jednocześnie odcieki odpływające podczas stosowania tego związku charakteryzowały się wzrastającą wartością pH i ChZT.

Słowa kluczowe: kondycjonowanie osadów, odwadnianie osadów, wody osadowe, zanieczyszczenia, związki fosforu, ortofosforany

Podczas prowadzenia towarowego tuczu ryb powstają znaczne ilości wysoko uwodnionych osadów, które są mieszaniną niepobranej przez ryby paszy, ekskrementów i zawiesiny naturalnej zawartej w wodzie pobieranej przez akwakultury. Te zanieczyszczenia stałe charakteryzują się (między innymi) wysoką zawartością materii organicznej (do 75%) oraz związków biogenych - średnio 19,19 mg N/g s.m. azotu i 14,09 mg P/g s.m. fosforu ogólnego [1]. Ich uwodnienie nawet po grawitacyjnym zagęszczaniu nadal jest wysokie i wynosi od 92 do 96% [2]. Stwarza to wiele problemów związanych z dalszą ich przeróbką oraz zagospodarowaniem. Dlatego prowadzone są różne próby nad ich odwadnianiem, głównie z wykorzystaniem metod naturalnych. Jednak wymagany czas oraz bardzo zła jakość odpływających wód osadowych ogranicza możliwości ich stosowania. Uzyskiwane podczas takiego postępowania odcieki wymagają dalszego oczyszczenia głównie z powodu bardzo wysokiej zawartości związków azotu i fosforu. Sposoby usuwania tych pierwiastków ze ścieków zarówno bytowo-gospodarczych, jak i przemysłowych są najczęściej dostosowane do funkcjonowania w dużych obiektach, takich jak oczyszczalnie ścieków, i istnieją ograniczone możliwości wykorzystania ich w skali wymaganej przez akwakultury. Trwają więc poszukiwania innych sprawniejszych i tańszych technologii ich eliminacji, głównie z zastosowaniem nowatorskich rozwiązań [3]. Poszukiwanie właściwych metod

¹ Katedra Inżynierii Środowiska, Centrum Akwakultury i Inżynierii Ekologicznej, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Warszawska 117, 10-957 Olsztyn, tel. 89 523 45 23, email: marek.rynkiewicz@uwm.edu.pl

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

postępowania z osadami z gospodarstw rybackich jest jednak znacznie utrudnione ze względu na konieczność całkowitej weryfikacji dotychczas wykorzystywanych technologii opartych głównie o metody naturalne i o niskiej wydajności. Jednocześnie znaczny i intensywny rozwój tej dziedziny gospodarki rolnej (wynoszący nawet 10% w skali globalnej) wskazuje, że ich oddziaływanie na stan wód powierzchniowych będzie wzrastać, co może wpłynąć na znaczną akumulację w tym środowisku wprowadzanych zanieczyszczeń [4]. Dlatego tak istotne jest poszukiwanie nowych, skutecznych i tanich technologii oczyszczania tego rodzaju wód poprodukcyjnych. Oddzielnym zagadnieniem jest również dalsza utylizacja osadów. Osady powstające w gospodarstwach rybackich ze względu na swój organiczny charakter powinny znaleźć zastosowanie w produkcji rolnej jako nawóz [5]. Z powyższych względów zawartość pierwiastków biogenych w tego typu odpadach ma duże znaczenie.

Dlatego w niniejszej pracy określono wpływ środków chemicznych na jakość odpływających wód osadowych powstających podczas mechanicznego odwadniania osadów.

Metodyka badań

Zastosowane w badaniach osady pochodziły z procesu oczyszczania wód poprodukcyjnych w gospodarstwie rybackim, zajmującym się przemysłowym tuczem pstrąga tęczowego. Były one mieszaniną ekskrementów, paszy oraz zawiesiny naturalnej zawartej w wodzie z rzeki Łyna, wykorzystywanej w toku produkcji.

Badania prowadzono w laboratorium, gdzie w pierwszym etapie osady poddawano zagęszczaniu, następnie kondycjonowaniu związkami chemicznymi, a w dalszej kolejności odwadnianiu. Proces odwadniania kontrolowano, używając aparatu konstrukcji Coackleya, służącego do wyznaczania oporu właściwego filtracji zgodnie z metodyką podaną przez Hermanowicza i in. [6]. W wodach odpływających podczas odwadniania oznaczano pH, ChZT, ortofosforany i fosfor ogólny.

Do kondycjonowania osadów zastosowano siarczan glinu, siarczan żelaza(III), dostępny pod nazwą handlową PIX 113, oraz tlenek wapnia. Zastosowane dawki powyższych środków kondycjonujących zestawiono w tabeli 1.

Badania analityczne służące scharakteryzowaniu osadów obejmowały oznaczenia: zawartość suchej masy (s.m.) i pozostałość po prażeniu, które wykonano zgodnie z metodyką opisaną w Standard Methods [7].

Zakresy zastosowanych dawek substancji kondycjonujących

Tabela 1

The ranges applied doses of the substance conditioning

Table 1

	Jednostka	Siarczan żelaza	Siarczan glinu	Tlenek wapnia
1	2	3	4	5
Dawki substancji kondycjonujących	[% s.m.]	0,19-29,66	0,27-12,66	0,81-33,94

Wyniki badań i dyskusja

Wykorzystane w badaniach osady pochodzące z gospodarstwa pstrągowego charakteryzowały się wysokim uwodnieniem, utrudniającym ich dalsze zagospodarowanie.

Jednocześnie ze względu na konsystencję odwodnienie ich bez zastosowania procesu kondycjonowania było bardzo powolne lub wręcz niemożliwe. Dlatego przed odwadnianiem zastosowano środki kondycjonujące przyspieszające ten proces. Jednak usuwanie wody z osadów powoduje powstanie skoncentrowanej materii stałej oraz znacznej ilości wód osadowych o bardzo wysokiej zawartości zanieczyszczeń. Takim zanieczyszczeniem są m.in. związki fosforu, których ilość w tych wodach dochodziła do 331,7 mg P/dm³ (tab. 2).

Właściwości osadów oraz zawartość w nich substancji organicznych wywierały istotny wpływ na charakterystykę uzyskiwanych wód osadowych. Stwierdzono wysokie wartości współczynników korelacji pomiędzy ilością substancji organicznej w osadzie a zawartością ortofosforanów ($r = 0,795$) i fosforu ogólnego ($r = 0,762$) w wodach osadowych. Tak wysokie stężenia związków fosforu oraz innych zanieczyszczeń wyrażonych wskaźnikiem ChZT uniemożliwiają nawet ich dalsze oczyszczanie, ponieważ powszechnie stosowane proste metody oczyszczania nie są dostosowane do tak skoncentrowanych zanieczyszczeń.

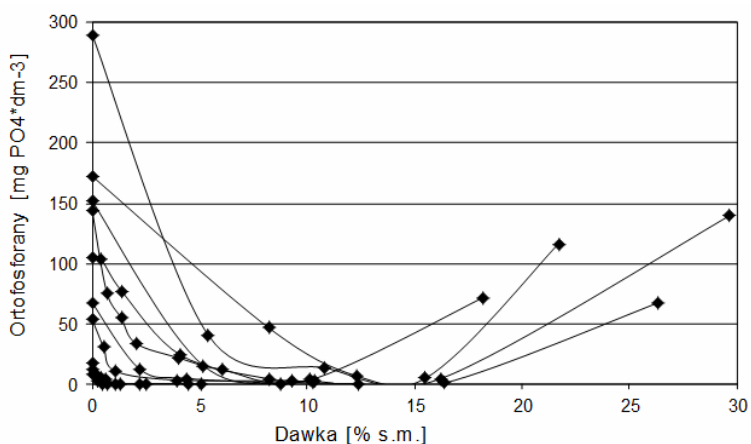
Tabela 2

Charakterystyka wód osadowych

Table 2

Characteristics of the filtrate

Oznaczenie	Jednostka	Wartość minimalna	Wartość maksymalna	Wartość średnia
1	2	3	4	5
pH	-	5,07	6,97	5,78
Sucha masa	[g · dm ⁻³]	46,9	191,0	108,40
Substancje organiczne	[% s.m.]	19,7	74,7	50,71
Ortofosforany	[mg P-PO ₄ · dm ⁻³]	1,96	289,8	81,56
Fosfor ogólny	[mg P · dm ⁻³]	4,65	331,7	104,18
Fosfor organiczny	[mg P · dm ⁻³]	2,69	41,9	22,62
ChZT	[mg O ₂ · dm ⁻³]	267,0	5510,0	2681,7



Rys. 1. Wpływ zastosowanej dawki koagulantu PIX 113 na zawartości ortofosforanów w wodach osadowych

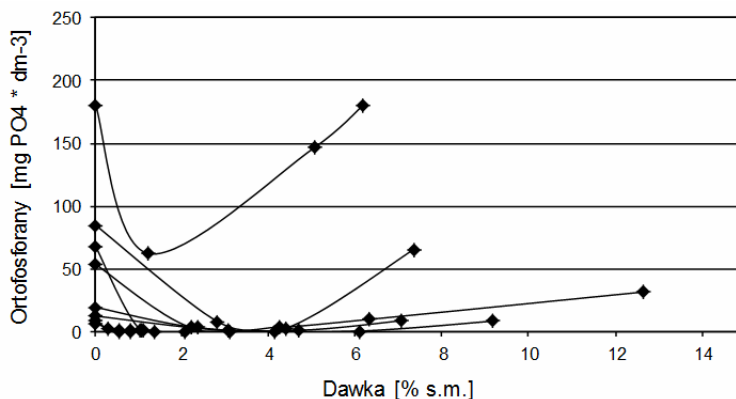
Fig. 1. Effect of the coagulant PIX 113 dose on the content of orthophosphate in the filtrate

Osady te poddawane kondycjonowaniu środkami chemicznymi zmieniały swoje właściwości podobnie jak odpływające z nich wody osadowe. Podczas zastosowania koagulantu PIX 113 (siarczan żelaza) w odpływających odciekach znacznie zmniejszyła się zawartość ortofosforanów. Koagulant ten wiązał i zatrzymywał te związki w osadach proporcjonalnie do zastosowanej dawki, co zaprezentowano na rysunku 1.

Uzyskanie w odciekach poniżej $5,0 \text{ mg P} \cdot \text{dm}^{-3}$ było możliwe dopiero przy dawkach, kiedy stosunek Fe/P zawierał się w granicach od 9,2 do 17,5. Jednocześnie w osadach z wysoką zawartością materii organicznej zastosowane dawki tego koagulantu powodowały znaczne obniżenie pH osadów (do wartości pH poniżej 3,0), przy którym następowało ponowne uwalnianie ortofosforanów i przechodzenie ich do odcieku. Natomiast w odniesieniu do zawartości fosforu organicznego to koagulant ten miał niewielki wpływ na jego zatrzymywanie, co związane było prawdopodobnie z koagulacją koloidów o charakterze organicznym.

W kolejnej serii do kondycjonowania osadów wykorzystano siarczan glinu, którego dawki wynosiły od 0,27 do 12,66% s.m. Podczas stosowania tego związku stosunek glinu do zawartości ortofosforanów w wodach osadowych kształtował się w granicach od 0,7 do 97,3. Ilość usuwanych ortofosforanów podobnie jak w przypadku koagulantu PIX 113 uzależniona była od początkowej zawartości ich w odciekach oraz od wysokości zastosowanej dawki. Im wyższa była początkowa zawartość ortofosforanów w odcieku, tym większą ilość siarczanu glinu trzeba było zastosować, aby zatrzymać je w osadach. Koagulant ten zatrzymywał w osadach głównie ortofosforany, natomiast spadek zawartości fosforu organicznego był nieznaczny z tych samych przyczyn jak w przypadku koagulacji siarczanem żelaza.

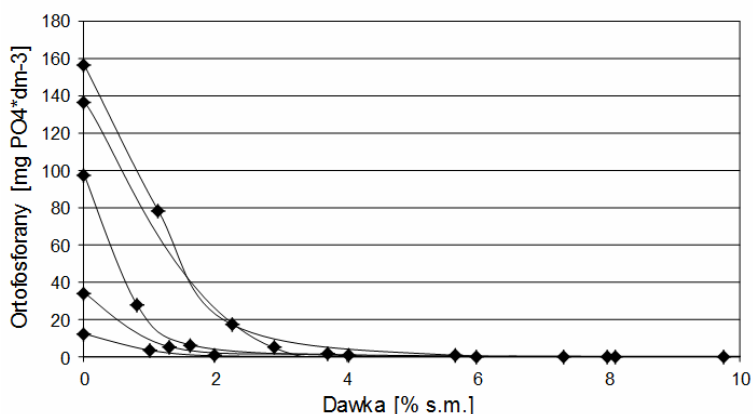
Obniżenie zawartości ortofosforanów poniżej $5 \text{ mg P} \cdot \text{dm}^{-3}$ w tym przypadku było możliwe tylko w odniesieniu do wód osadowych, w których zawartość tego pierwiastka była poniżej $100 \text{ mg P} \cdot \text{dm}^{-3}$. Podczas kondycjonowania osadów o wysokiej zawartości materii organicznej oraz związków fosforu w wodach osadowych zastosowanie już niewysokich dawek tego koagulantu powodowało spadek pH poniżej 4,5, przy którym następowało ponowne uwalnianie ortofosforanów i przechodzenie ich do odcieków (rys. 2).



Rys. 2. Wpływ siarczanu glinu na zawartości ortofosforanów w wodach osadowych w zależności od pH

Fig. 2. Effect of the aluminium sulphate on the content of orthophosphate in the filtrate in function of pH

Kolejnym przebadanym związkiem chemicznym był tlenek wapnia, którego wprowadzane ilości mieściły się w zakresie od 0,81 do 33,94% s.m. osadu. Stosunek wapnia do ortofosforanów kształtował się od 4,56 do 1157,0. Odcieki odpływające z osadów kondycjonowanych tym związkiem zawierały natomiast wzrastające ilości zanieczyszczeń wyrażonych wskaźnikiem ChZT nawet do $4212,6 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$. Jednak w odróżnieniu od wcześniej badanych koagulantów ten umożliwiał związanie i zatrzymywanie w osadach ortofosforanów w całym zakresie zastosowanych dawek (rys. 3). Nie obserwowano, jak w przypadkach poprzednich, ponownego uwalniania ortofosforanów i przechodzenia ich do wód osadowych. Powodował on natomiast znaczny wzrost pH osadów do wartości 13,1 (przy maksymalnych dawkach tego związku), co jednocześnie sprzyjało ich higienizacji.



Rys. 3. Wpływ tlenku wapnia na zawartości ortofosforanów w wodach osadowych w zależności od dawki

Fig. 3. Effect of the calcium oxide on the content of orthophosphate in the filtrate in function of doses

Podsumowanie

Opisany w pracy sposób postępowania podyktowany był chęcią uzyskania w procesie odwadniania jednocześnie osadów o wysokiej zawartości substancji stałych i składników odżywczych dla roślin, jak również odcieków o niskiej zawartości fosforu, co sprzyjałoby dalszemu ich zagospodarowaniu. Wszystkie przebadane związki stosowane do kondycjonowania osadów pomimo wielu wad pozwalają na zatrzymywanie ortofosforanów w osadach, a w przypadku tlenku wapnia nawet do 100% jego zawartości. Siarczan żelaza oraz glinu, ze względu na swoje właściwości, powinien być natomiast stosowany pod ścisłą kontrolą zarówno charakterystyki osadów, jak i dawki środka kondycjonującego. Porównując oba związki, należy stwierdzić, że różniły się one między sobą wielkością wymaganej dawki oraz zakresem pH, w jakim wpływały na zawartość związków fosforu. W znacznie szerszym przedziale pH oddziaływał na zawartość ortofosforanów siarczan żelaza(III). A więc poprawa jakości wód osadowych przy zastosowaniu tych środków kondycjonujących wymaga dostosowania dawki do indywidualnych cech i właściwości

osadów w konkretnym przypadku, uwzględniającym również przewidziany w gospodarstwie sposób dalszego zagospodarowania osadów.

Literatura

- [1] Rynkiewicz MR. Efektywność stosowanej w gospodarstwach rybackich technologii oczyszczania wód odprowadzanych do środowiska. Zesz Probl Post Nauk Roln. 2005;506:355-361.
- [2] Rynkiewicz MR. Możliwości wykorzystania technologii przeróbki i unieszkodliwiania komunalnych osadów ściekowych do zagospodarowania zanieczyszczeń stałych powstających w toku produkcji ryb łososiowatych. W: Goryczko K, redaktor. Problemy pstrągarstwa polskiego w 2001 roku. Olsztyn: Wyd IRS; 2002; 112-121.
- [3] Wysocka I, Giza MN. Comparison of the results of removing orthophosphates from sewage using the electrocoagulation method and the metal digestion method. Roczni Ochr Środow. 2011;13:1915-1925.
- [4] Rajfur M, Klos A, Waclawek M. Bioaccumulation of heavy metals in aquatic plants the example of elodea canadensis Michx. Proc ECOpole. 2010;4(1):193-198.
- [5] Kalisz B, Lachacz A, Glazewski R, Klasa A. Effect of municipal sewage sludge under *Salix* plantations on dissolved soil organic carbon pools. Archives Environ Protect. 2012;38(4):87-97. DOI: 10.2478/v10265-012-0030-8.
- [6] Hermanowicz W, Dojlido J, Dożańska W, Koziorowski B, Zerze J. Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Warszawa: Arkady; 1999.
- [7] American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. Washington DC: American Water Works Association; 1998.

EFFECTIVENESS OF TREATMENT OF THE WATER SLUDGE IN THE PROCESS OF CONDITIONING AND DEWATERING OF THE SLUDGE FROM A FISH FARM

University of Warmia and Mazury in Olsztyn

Abstract: During mechanical sludge dewatering the filtrate is produced. Filtrate is usually characterized by a high content of nutrients. In order to determine the possibility of simultaneous process of dewatering and retention of phosphorus compounds in the sludge, the studies have been carried out using organic and inorganic coagulant in the process of conditioning. These treatments have an impact both on the efficiency of the dewatering process and the characteristics of water flowing from the sludge. The studies was conducted in the laboratory using the sludge from a fish farm applying an industrial the fattening of the rainbow trout. For the conditioning of the sludge inorganic metal salts were used: iron sulfate, aluminum sulfate and calcium oxide. The sludge used in the studies characterized a high content of phosphorus, which had an impact on the concentration of these components in the water from the sludge. The use of coagulants in the process of conditioning influenced both positively and negatively on the quality of the effluent leachate. It was dependent on the type of conditioning agent, the size of the dose and the sludge characteristics. High doses of ferrous sulfate and aluminum sulfate resulted in a reduction to a value of pH of the sludge at which phosphorus compounds did not precipitated. In these conditions an increase of the contents of these compounds in the sludge water was observed. With the increase of the dose of the calcium oxide used for the conditioning of the sludge the efficiency of the phosphorus compounds removal was increased. This water from the sludge also characterized by a high pH value, which contributed to their hygienization.

Keywords: conditioning of sludge, dewatering of sludge, water from sludge, leachate, pollution, phosphorus compounds, orthophosphate

Jakub SIKORA¹, Anna SZELAĞ-SIKORA¹, Michał CUPIAŁ¹, Marcin NIEMIEC²
i Anna KLIMAS³

MOŻLIWOŚĆ WYTWARZANIA BIOGAZU NA CELE ENERGETYCZNE W GOSPODARSTWACH EKOLOGICZNYCH

BIOGAS PRODUCTION POTENTIAL FOR ENERGY PURPOSES IN ECOLOGICAL FARMS

Abstrakt: Celem pracy było wykazanie możliwości zastosowania małych biogazowni rolniczych w gospodarstwach ekologicznych na przykładzie gospodarstw zlokalizowanych na terenie gmin powiatu staszowskiego. Gospodarstwa te ukierunkowały się na ekologię jeszcze w latach 90. ubiegłego wieku. Rolnictwo ekologiczne oznacza system gospodarowania o zrównoważonej produkcji roślinnej i zwierzęcej w obrębie gospodarstwa oparty na środkach pochodzenia biologicznego i mineralnego, nieprzetworzonych technologicznie. Większość gospodarstw konwencjonalnych na terenie powiatu staszowskiego posiada słabo rozwinięte zaplecze techniczne i prowadzi gospodarkę ekstensywną, co ułatwia ich przestawienie na produkcję ekologiczną. Zasadniczą przyczyną w gospodarstwach ekologicznych zubażania gleby w składniki pokarmowe jest ich „wywożenie” z gospodarstwa wraz ze sprzedawanymi płodami rolnymi. Poza wywożeniem składników pokarmowych z płodami rolnymi następują ich straty poprzez wymywanie. Nawożenie w gospodarstwach ekologicznych oparte jest na masach odpadowych z produkcji zwierzęcej (obornik, gnojówka, gnojowica). Problemem podczas nawożenia nawozami naturalnymi w gospodarstwach ekologicznych jest wprowadzanie w obieg nasion chwastów, które występują w tych masach.

Słowa kluczowe: gospodarstwo ekologiczne, energia odnawialna, biogaz

Walka z chwastami w gospodarstwach ekologicznych jest uciążliwa i pracochłonna, co podnosi koszty produkcji. Tym samym uzasadnione wydaje się być stosowanie mineralizacji nawozów naturalnych w procesie fermentacji metanowej. Po fermentacji aerobowej otrzymujemy pełnowartościowy nawóz biologiczny niezawierający nasion chwastów. W procesie fermentacji metanowej można osiągnąć rozkład masy organicznej nawet do 90%. Proces zgazowywania powoduje koncentrację składników mineralnych w masie nawozowej, która jest niezbędna w stosowanych technologiach uprawy roślin w gospodarstwach ekologicznych. Wielu autorów zajmujących się fermentacją beztlenową podkreśla znaczenie mineralizacji masy podczas tego procesu zwłaszcza w osadach ściekowych przeznaczonych do nawożenia lub kompostowania [1, 2].

Dodatkowym aspektem są korzyści ekonomiczne, bowiem dochody ze sprzedaży energii elektrycznej i ciepłej wytworzonej w biogazowni spowodują dywersyfikację dochodów w gospodarstwach ekologicznych.

Praca przedstawia skalę rozwoju rolnictwa ekologicznego w powiecie staszowskim i możliwość wykorzystania mas odpadowych w biogazowniach. W roku 2011 w powiecie staszowskim było 131 gospodarstw ekologicznych, co stanowi 0,92% wszystkich

¹ Instytut Inżynierii Rolniczej i Informatyki, Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie, ul. Balicka 116b, 30-149 Kraków, tel. 12 662 46 60, email: Jakub.Sikora@ur.krakow.pl

² Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Wydział Rolno-Ekonomiczny, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, al. A. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków, tel./fax 12 662 43 41

³ TÜV Rheinland Polska Sp. z o.o., Park Kingi 1, 32-020 Wieliczka, tel. 12 288 30 90, email: anna.klimas@pl.tuv.com

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

gospodarstw na tym terenie. W 2006 roku było ich 63, a zatem wskaźnik wzrostu tych gospodarstw w powiecie wynosił 107,9%. Dla porównania w kraju kształtował się na poziomie 15%.

Aktualny i przyszły rozwój rolnictwa ekologicznego jest ściśle związany z jego konkurencyjnością wobec innych systemów rolniczych. Produkcja ekologiczna w gospodarstwach średnich i małych na badanym terenie wydaje się być alternatywą, jak również szansą na przetrwanie tych jednostek jako producentów rolnych. Ostatnie lata w rozwoju rolnictwa ekologicznego w Polsce charakteryzują się stałą dynamiką wzrostu liczby gospodarstw ekologicznych, powierzchni upraw, a także liczby przetwórci. W 2008 roku liczba producentów w rolnictwie „Eko” wynosiła 14 896, co stanowi w porównaniu do 2007 roku wzrost o około 28%, zaś liczba przetwórci ekologicznych wynosiła 236. Znacząco wzrosła powierzchnia upraw ekologicznych, osiągając w 2008 roku poziom 314 848 ha, co stanowi w porównaniu z 2007 rokiem wzrost o prawie 30%. Ostatnie dostępne dane wskazują, że w 2012 roku liczba gospodarstw ekologicznych wynosiła 25 944, z czego najwięcej ekologicznych gospodarstw rolnych było w województwach: warmińsko-mazurskim (3793), zachodniopomorskim (3579) i podlaskim (2924). Ze względu na liczbę przetwórci dominują natomiast województwa mazowieckie (59), wielkopolskie (42) oraz lubelskie (36). Największa powierzchnia użytkowana ekologicznie w 2012 roku znajdowała się w województwach: zachodniopomorskim (135 366,80 ha), warmińsko-mazurskim (112 945,30 ha) oraz podlaskim (55 804,15 ha). Powierzchnia upraw użytkowanych zgodnie z przepisami o rolnictwie ekologicznym wyniosła w 2012 roku w sumie ponad 661 687 ha. Jest to 10% wzrost w odniesieniu do 2011 roku [3].

Produkcja ekologiczna w Polsce skupia się przede wszystkim na produkcji roślinnej. Głównym produktem „Eko” są warzywa, owoce oraz zboża. W produkcji zwierzęcej pierwsze miejsce zajmuje drób nieśny, dalej rzeźny oraz bydło mleczne i mięsno-mleczne, owce i trzoda chlewna. W przypadku produktów pochodzenia zwierzęcego większość stanowi produkcja mleka, która wynosi średnio 3,5-4 tys. litrów rocznie od jednej krowy. Rynek produktów ekologicznych w Polsce ciągle rośnie. Rolnicy dostarczają na rynek szereg gatunków owoców i warzyw wyprodukowanych metodami ekologicznymi. Ekologiczne sery i produkowane wędliny również charakteryzują się niepowtarzalnymi walorami smakowymi.

W województwie świętokrzyskim produkcję metodami ekologicznymi prowadzi 1197 gospodarstw, z czego blisko 700 posiada certyfikat zgodności produkcji z zasadami rolnictwa ekologicznego. Produkcja ekologiczna jest prowadzona na powierzchni 10 646 ha użytków rolnych. Rolnicy, aby ułatwić sobie możliwość zbytu produktów, łączą swoje działania, tworząc grupy producentów rolnych. Na terenie województwa świętokrzyskiego działają dwie takie grupy w Kijach i Ostrowcu Świętokrzyskim. Skupiają one głównie producentów warzyw i owoców. Choć na terenie powiatu staszowskiego takich grup nie utworzono, to chętni rolnicy mogą być członkami istniejących. Obszarem działania stowarzyszeń jest teren całego kraju oraz zagranica. Współpraca w ramach grup producenckich jest jedyną szansą zaistnienia świętokrzyskich rolników na rynku krajowym i europejskim [3].

W ramach Programu Rozwoju Obszarów Wiejskich na lata 2007-2013 rolnictwo ekologiczne jest wspierane formą płatności rolno-środowiskowych, jak też poprzez działanie: „Działania informacyjne i promocyjne”, a także „Uczestnictwo rolników

w systemach jakości żywności”. W ramach drugiego z wymienionych działań zwracane są producentowi rolnemu (rolnikowi) „koszty stałe” związane z uczestnictwem w systemie, tj. koszty poniesione na wprowadzenie wspieranego systemu jakości żywności, roczna składka za udział w tym systemie oraz koszty związane z wydatkami na wymagane kontrole sprawdzenia zgodności z wymaganiami systemu. W ramach działania wsparcie przysługuje wyłącznie producentom rolnym wytwarzającym produkty rolne przeznaczone do spożycia przez ludzi. Odchodzi się zatem od wspierania producentów rolnych, którzy nie wytwarzają produktów w celu wprowadzenia ich do obrotu. W przypadku rolnictwa ekologicznego maksymalne wsparcie dla producenta zostało określone na poziomie 996 zł/rok przez pięć lat. W dniu 7 grudnia 2011 r. Komisja Europejska wyraziła zgodę na podniesienie maksymalnej kwoty wsparcia dla producentów rolnych w przypadku wspólnotowego systemu jakości żywności - rolnictwo ekologiczne do wysokości 3000 zł. Zwiększona stawka wsparcia będzie obowiązywała od momentu wprowadzenia zmiany do treści PROW 2007-2013 oraz rozporządzenia wykonawczego dla działania „Uczestnictwo rolników w systemach jakości żywności”. Przewidywany budżet działania w ramach PROW 2007-2013 wynosi 30 mln euro [3].

Problematykę potencjału rolniczych surowców w aspekcie produkcji biogazu, pochodzących z gospodarstw ekologicznych, porusza w swych pracach wielu autorów [4, 5], wskazując równocześnie na istotność i aktualność omawianego zagadnienia. Ostateczna ilość metanu, dająca się uzyskać z używanych podłoży rolniczych, jest określona poprzez zawartości białek, węglowodanów i tłuszczów. Przykładowo, z 1 kg suchej masy organicznej w wyniku anaerobowej fermentacji białka uzyskuje się od 0,6 do 0,7 m³ biogazu, w przypadku węglowodanów jest to 0,8-0,9 m³, a tłuszczów - od 1,2 do 1,5 m³ [6]. Ponadto o stabilnym przebiegu procesu decyduje również stosunek C:N w używanym podłożu. Jeśli ten stosunek jest za wysoki, nie może dojść do całkowitej przemiany węgla, a tym samym nie można uzyskać właściwej wydajności procesu. W odwrotnym przypadku, przy nadmiarze azotu może dojść do powstania amoniaku (NH₃), który już w niewielkich stężeniach hamuje wzrost bakterii i może doprowadzić nawet do zniszczenia całej populacji. Do prawidłowego przebiegu procesu stosunek węgla do azotu (C:N) powinien kształtować się w zakresie od 10 do 40. Aby bakterie otrzymywały z podłoża dostateczną porcję substancji pokarmowych, optymalny stosunek węgla, azotu, fosforu i siarki (C:N:P:S) powinien wynosić 600:15:5:1 [7-10].

Mimo wyraźnej tendencji zwiększenia zainteresowania produkcją biogazu, w rolnictwie nadal często brakuje odpowiedniej wiedzy i technologii. Wiedza z zakresu instalacji biogazowych oparta jest głównie na doświadczeniach niemieckich, gdzie znaczenie wcześniej wdrożono szereg procedur do praktyki [11, 12]. Udana wdrożenie jak największej ilości projektów związanych z instalacjami odzysku biogazu wymagać będzie przynajmniej ich wdrożeniowego przeprowadzenia i przekazywania informacji na drodze od rolnictwa do technologii energetycznych wraz z wszystkimi aspektami prawnymi, ekologicznymi, administracyjnymi, organizacyjnymi i logistycznymi [13].

Biogazownie rolnicze wykorzystują jako substraty między innymi produkty upraw, np. kukurydzy czy buraków cukrowych. Sprzedaż tych produktów może być dla rolników źródłem dochodu alternatywnym dla sprzedaży roślinności do przemysłu spożywczego. Biogazownie utylizacyjne i rolniczo-utylizacyjne mogą jako substrat wykorzystywać m.in. odpady poubojowe kategorii K2 i K3. Utylizacja odpadów tego typu wiąże się

z poniesieniem nakładów przez ubojnię. Nakłady te mogą być dodatkowym źródłem przychodu dla biogazowni.

Substratami dla biogazowni może być zdecydowana większość substancji organicznych. Pozwala to na produkcję biogazu z uciążliwych odpadów. Trzeba jednak pamiętać o tym, że poddane procesowi fermentacji odpady zanieczyszczone zbyt dużą ilością antybiotyków, środków dezynfekujących, rozpuszczalników, pestycydów, soli lub metali ciężkich mogą znacznie zakłócić proces powstawania metanu i/lub sprawić, że pulpa pofermentacyjna nie będzie się nadawała do nawożenia. W tym kontekście pozyskiwanie wsadu z produkcji ekologicznych eliminuje niebezpieczeństwo występowania wyżej wymienionych szkodliwych czynników [6].

Podstawową biomasą uprawianą dla potrzeb biogazowni jest kukurydza. Zwiększenie zapotrzebowania na rośliny, które mogą być substratem dla biogazowni, zwiększa możliwości wykorzystania gruntów rolnych, które nie są wykorzystywane ze względu na sytuację na rynku spożywczym. W okresie wegetacji, po rozdrobieniu, może być stosowana bezpośrednio. Dla zapewnienia ciągłości technologicznego funkcjonowania biogazowni niezbędne jest zakonserwowanie biomasy poprzez kiszenie. Plony kukurydzy zbierane z hektara są różne, ale średnio wynoszą 75 t świeżej masy. Hodowla kukurydzy ukierunkowana jest między innymi na selekcję odmian gwarantujących lepszy plon biogazu z 1 ha i większą produkcję gazu na kg substratu. Odmiany te powinny być odpowiednio wczesne, tak, żeby w latach chłodnych można osiągnąć 30% s.m. Zapobiega się wówczas stratom spowodowanym wyciekaniem soku i nieproduktywnemu transportowi wody. Przechowywanie kiszonki kukurydzy odbywa się w silosie przejazdowym pod przykryciem folii plastikowej. Po zakończeniu fazy kiszenia (od 4 do 6 tygodni) kiszonka nadaje się bezpośrednio do użytku w instalacji biogazowej. Warunkiem w produkcji kiszonek jest właściwy czas zbioru, który powinien być przeprowadzony przy zawartości suchej masy 28-30%. Mniejsza zawartość suchej masy przyczynia się do zwiększonych strat w gospodarce wodą, a większa uniemożliwia prawidłowe ugniecenie. Istotną dla procesu kiszenia jest również długość siewki (4-6 mm) oraz warstwowe ugniecenie. Wyboru odmian do produkcji biogazu dokonuje się, uwzględniając produkcję wysokich plonów strawnej suchej masy na określonym stanowisku. Zalecenia uprawowe dla kukurydzy w wilgotnych i chłodnych warunkach Polski do produkcji biogazu to: zwiększona obsada (+10%), opóźniony siew zgodny z miejscowymi warunkami, dobór odmian wczesnych, tolerancyjnych na chłód, stabilnych. Perspektywy rozwoju rynku biogazowego to również produkcja wyselekcjonowanych roślin, tzw. energetycznych, w systemie rotacyjnym bez konkurencji z uprawami na cele produkcji żywności i pasz. Rośliny uprawiane na biomasę w celach energetycznych to między innymi miskant olbrzymi, ślaziovec pensylwański, topinambur. Rośliny te budzą zainteresowanie ze względu na wydajność biomasy z hektara oraz porównywalną do kukurydzy wydajność biogazową z jednostki masy. Prowadzone szeroko w wielu krajach badania pozwolą wkrótce odpowiedzieć, które z upraw przeznaczonych na biogaz są optymalne na danym stanowisku pod względem ekonomicznym i ekologicznym, biorąc pod uwagę indywidualne uwarunkowania gospodarstw. W przypadku nowych, alternatywnych upraw z przeznaczeniem na produkcję biogazu zapoczątkowana została hodowla odmian specjalnie przystosowanych do tego typu produkcji. Kompromisowym rozwiązaniem jest uprawa tradycyjnych odmian tych gatunków i wykorzystanie do produkcji biogazu kiszonki z całych roślin przy zastosowaniu

biomasy z nawozów naturalnych, gdzie zostaje zachowane pH i optymalny stosunek C:N. Wydaje się, że w gospodarstwach ekologicznych można prowadzić pozyskiwanie energii z biomasy przy zachowaniu równowagi biologicznej. W obiektach Wydziału Inżynierii Produkcji i Energetyki UR w Krakowie znajdują się doświadczalne poletka roślin energetycznych.

Ze względu na wartość energetyczną biogaz może być wykorzystywany wielokierunkowo: do wytwarzania energii cieplnej, energii elektrycznej oraz do skojarzenia produkcji energii elektrycznej i cieplnej. Z kolei wytworzone ciepło może służyć do ogrzewania komór fermentacyjnych oraz pomieszczeń produkcyjnych i budynków mieszkalnych. Ciepło odzyskane z gazów w procesie spalania biogazu może znaleźć zastosowanie w operacjach suszenia różnych surowców. Biogaz sprężony w butlach może być stosowany jako paliwo do traktorów. Technologie produkcji ciepła i elektryczności, które wykorzystują odpady organiczne i specjalnie uprawiane rośliny energetyczne, należą na chwilę obecną do jednych z najtańszych i przyjaznych dla środowiska naturalnego form wytwarzania energii. Produkowany w ten sposób biogaz może być źródłem energii dla wodnych kotłów gazowych lub jako paliwo stosowane w spalinowych silnikach pracujących w układach kogeneracyjnych, a więc w systemach pośrednich w produkcji energii elektrycznej. Produkowany biogaz w części przeznaczony może być również na produkcję ciepła i utrzymanie odpowiednich warunków termicznych, w których zachodzi proces fermentacji.

Materiał i metody

Dane zawarte w analizach pracy pozyskano z materiałów i opracowań empirycznych Inspekcji Jakości Handlowej Artykułów Rolno-Spożywczych, opracowań GUS oraz z wywiadu bezpośrednio przeprowadzonego u rolnika. Dane dotyczące ilości obiektów na terenie gmin powiatu staszowskiego pozyskano w Ośrodkach Doradztwa Rolniczego w Modliszewicach i Staszowie. Pozyskane dane w postaci analogowej wprowadzono do arkusza kalkulacyjnego i przeprowadzono analizę w przyjętym okresie czasu. Wywiady były przeprowadzone bezpośrednio z właścicielami gospodarstw, którzy na potrzeby realizacji badań udostępniłi m.in. swoje wnioski o przyznanie płatności bezpośrednich i płatności z tytułu prowadzenia produkcji rolniczej zgodnie z zasadami rolnictwa ekologicznego oraz tzw. plany rolno-środowiskowe. Wspomniane dokumenty składane są do Agencji Rozwoju i Modernizacji Rolnictwa. Zebrane informacje dotyczyły okresu 2006-2010, jak również opinii na temat lat poprzednich.

Merytoryczny zakres pytań zamieszczonych w opracowanym arkuszu, który był wykorzystywany w trakcie badań terenowych, pozwolił ustalić kierunki działalności, główne źródła dochodu i problematykę związane z prowadzeniem gospodarstw ekologicznych w kontekście produkcji biogazu. Podjęta tematyka badań wpisuje się w politykę Polski w zakresie wzmocnienia potencjału odnawialnych źródeł energii. Główne cele wyznaczone w projekcie Polityki energetycznej Polski do 2030 r. w zakresie rozwoju wykorzystania OZE obejmują m.in. wzrost udziału odnawialnych źródeł energii w finalnym zużyciu energii do poziomu 15% w 2020 r. oraz do 20% w 2030 r., ochronę lasów przed nadmiernym eksploataowaniem w celu pozyskiwania biomasy oraz zrównoważone wykorzystanie obszarów rolniczych na cele OZE, w tym biopaliw, tak aby

nie doprowadzić do konkurencji pomiędzy energetyką odnawialną i rolnictwem. W dniu 13 lipca 2010 r. Rada Ministrów przyjęła opracowany przez Ministerstwo Gospodarki we współpracy z Ministerstwem Rolnictwa i Rozwoju Wsi dokument „Kierunki rozwoju biogazowni rolniczych w Polsce w latach 2010-2020”. Dokument zakłada, że w każdej polskiej gminie do 2020 r. powstanie średnio jedna biogazownia, wykorzystująca biomasę pochodzenia rolniczego przy założeniu posiadania przez gminę odpowiednich warunków do uruchomienia takiego przedsięwzięcia. Dokument opracowano w celu stworzenia optymalnych warunków do rozwoju instalacji wytwarzających biogaz rolniczy, wskazania możliwości współfinansowania tego typu instalacji ze środków publicznych oraz przeprowadzenia stosownych działań edukacyjno-promocyjnych w zakresie budowy i eksploatacji biogazowni rolniczych. Przewiduje się, że biogazownie będą powstawać w tych gminach, w których występują duże zasoby areалу, z którego można pozyskiwać biomasę, co jest swego rodzaju harmonizacją działań krajowych z priorytetami Wspólnej Polityki Rolnej Unii Europejskiej [14].

Wyniki i dyskusja

Jak podkreślają rolnicy, głównym problemem wzrostu efektywności prowadzenia ekologicznej produkcji żywności jest niska świadomość konsumentów, trudności z zaopatrzeniem w środki do produkcji ekologicznej, niska opłacalność, duże nakłady. Różnorodna działalność w gospodarstwie wymaga dużej wiedzy przyrodniczej, stałej obserwacji przyrody, dobrej organizacji pracy oraz dużego zaangażowania. Zdaniem rolników, jest to dziedzina dla pasjonatów, którzy rozumieją zasady ekologii, znają jakość produktów ekologicznych, ich skład, tj. zawartość suchej masy, witamin, składników mineralnych, lepszy smak, zapach oraz brak pozostałości substancji szkodliwych. Wydaje się, że poszukiwanie alternatywy w postaci dywersyfikacji przychodów w gospodarstwach ekologicznych, zakładając mikrobiogazownie rolnicze, daje podwójne korzyści z wprowadzania tego typu rozwiązań. Z jednej strony gospodarstwa otrzymają cenny nawóz organiczny w postaci pofermentu, zaś z drugiej pozwoli zwiększyć dochodowość produkcji rolniczej.

Trudne warunki prowadzenia ekologicznej produkcji rolnej są w jakimś stopniu rekompensowane szansą dodatkowych dopłat do produkcji. Dopłaty wprawdzie nie pokrywają całości trudów związanych z ekologicznym prowadzeniem gospodarstw, ale w wielu wypadkach są znaczącym aspektem przemawiającym za zmianą systemu przestawienia całości lub wydzielonej części gospodarstwa z produkcji konwencjonalnej na ekologiczną. Tak właśnie postępuje wielu rolników posiadających duże gospodarstwa, szczególnie w początkowym okresie, bądź dysponujących większymi powierzchniami użytków zielonych. Przykładem może tu być jedno z gospodarstw zlokalizowanych na terenie badań (w gminie Łubnica), gdzie w systemie ekologicznym prowadzone były trwałe użytki zielone na powierzchni 95 ha z całości gospodarstwa o powierzchni 300 ha.

Najczęściej na terenie Polski w przypadku biogazowni rolniczych można spotkać rozwiązania, które wytwarzają biogaz z odpadów produkcji zwierzęcej (gnojówka, gnojowica i rzadziej obornik). Drugim rozwiązaniem jest produkcja biogazu z płodów rolnych, a zwłaszcza z kiszonki kukurydzianej. Takie podejście do zagospodarowania nadwyżek biomasy w gospodarstwie prowadzi do uprawy monokulturowej, co jest

niepożądane zwłaszcza w gospodarstwach o zróżnicowanym kierunku produkcji. Dotyczy to wymagań standardowego równoważenia produkcji wg zasad Kodeksu Dobrych Praktyk Rolniczych (KDPR) oraz wymagań wprowadzania coraz mniejszej chemizacji rolnictwa.

Liczba gospodarstw ekologicznych w powiecie staszowskim

Tabela 1

Number of organic farms in the county Staszów

Table 1

Lp.	Nazwa	Liczba gospodarstw ekologicznych	
		2006 rok	2010 rok
1	Bogoria	9	18
2	Lubnice	12	32
3	Oleśnica	5	17
4	Osiek	12	17
5	Połaniec	3	6
6	Rytwiany	1	3
7	Staszów	15	32
8	Szydłów	6	6
Suma		63	131

Potencjał rozwoju produkcji ekologicznej w powiecie staszowskim odzwierciedla wzrost liczby gospodarstw w latach 2006-2010 produkujących zgodnie z zasadami rolnictwa ekologicznego (tab. 1). W ciągu czterech lat liczba gospodarstw wzrosła ponad 2-krotnie z 63 w 2006 r. do 131 w 2010 r. Dynamika wzrostu cechowała każdą z gmin z wyjątkiem gminy Szydłów. W powiecie staszowskim warunki klimatyczne są nieco gorsze z uwagi na wpływ Gór Świętokrzyskich. Okres wegetacji jest krótszy niż w pozostałej części woj. świętokrzyskiego o około 2 tygodnie. Krótszy okres wegetacji nie ma wpływu na tradycyjne uprawy zbożowe i okopowe na terenie badanych gmin, problem skróconego okresu wegetacji pojawia się przy uprawach warzywnych i sadowniczych. Gospodarstwa są tu niewielkie, większość z nich mieści się w przedziale od 1 do 5 ha, ale ich powierzchnia systematycznie rośnie. Proces ten jest korzystny, bowiem poprawia się struktura agrarna, a tylko duże, towarowe gospodarstwa są w stanie zapewnić minimum wystarczające do utrzymania rodziny. Właściciele mniejszych muszą poszukiwać zatrudnienia w sektorach pozarolniczych. Obok problemów z niekorzystną strukturą agrarną często w polskim rolnictwie mamy bowiem do czynienia z tzw. przeludnieniem agrarnym w gospodarstwach rolnych.

W badanych gospodarstwach ekologicznych poza uprawami głównymi uprawiane są poplony ścierniskowe i ozime oraz wsiewki poplonowe. Zabiegi te mają na celu ochronę gleby przed erozją i ograniczają straty materii organicznej gleby. Powstała w tym procesie nadwyżka biomasy w perspektywie funkcjonowania biogazowni może stanowić wartościowy materiał wsadowy.

W tabeli 2 dokonano zestawienia możliwości produkcji biogazu w gospodarstwach ekologicznych powiatu staszewskiego. Wyznaczając wielkości produkcyjne biogazowni rolniczych w gospodarstwach, oparto się na masach odpadowych z produkcji zwierzęcej. Ilość uzyskanych nawozów naturalnych w gospodarstwach wyznaczono na podstawie dużej jednostki przeliczeniowej (DJP - ang. *LU*, *LSU* - *Livestock Unit* - umowna jednostka liczebności zwierząt hodowlanych w gospodarstwie) inwentarza utrzymywanego

w gospodarstwie. Na podstawie średniej uzyskanej od jednej DJP ilości nawozów naturalnych przyjętej zgodnie z norami na poziomie 10 t obornika oraz 7 m³ na jeden cykl produkcji rocznej obliczono średnią ilość możliwości produkcji biogazu.

Najwyższy potencjał produkcji biometanu cechował gminę Rytwiany, w której znajdowały się gospodarstwa posiadające największe pogłowie inwentarza żywego. Obowiązujące zasady rolnictwa ekologicznego mają charakter ekstensyfikacji produkcji rolniczej, dla przykładu w produkcji zwierzęcej zakłada się, że samowystarczalność paszowo-nawozową umożliwia obsada zwierząt 0,5-1,5 DJP/ha. Dopuszczalna obsada to 2 DJP/ha, co w skali roku daje rocznie 170 kg azotu zawartego w odchodach zwierząt. Tym samym, aby zapewnić opłacalność funkcjonowania biogazowni, należy przeprowadzić bilans w zakresie dostępności poszczególnych rodziców wsadu. Celem takiego podejścia jest również uzyskanie dobrze zmineralizowanego nawozu naturalnego, gdzie zostały wyeliminowane nasiona chwastów, które są bardzo uciążliwe w produkcji ekologicznej. Brak bowiem możliwości stosowania chemicznych środków ochrony roślin zwiększa pracochłonność produkcji, może również niekorzystnie wpływać na wielkość uzyskiwanych plonów. Dodatkowo jako wsad do biogazowni współpracujących z gospodarstwami ekologicznymi można rozpatrywać plon z poplonów ścierniskowych i pokosy niedojadów na trwałych użytkach zielonych.

Możliwość produkcji biogazu w gospodarstwach ekologicznych

Tabela 2

The possibility of biogas production in organic farms

Table 2

Lp.	Gmina	Średnia wielkość gospodarstwa w hektarach	Średnia liczba DJP w gospodarstwie	Ilość produkcji biogazu średnio w gospodarstwie [m ³]	Ilość energii [MWh] - średnio w gospodarstwie/rok
1	Bogoria	6,40	9,60	4320,00	38,40
2	Łubnice	7,60	13,68	6156,00	45,60
3	Oleśnica	5,30	6,36	2862,00	31,80
4	Osiek	6,80	9,52	4284,00	40,80
5	Połaniec	9,70	15,52	6984,00	49,80
6	Rytwiany	8,30	17,43	7843,50	58,20
7	Staszów	7,50	8,25	3712,50	45,00
8	Szydłów	6,20	8,06	3627,00	37,20

Struktura użytkowania gruntów zmienia się z różnych powodów. Zmniejsza się również pogłowie zwierząt gospodarskich. Nie każdy użytek zielony nadaje się do zmiany użytkowania na grunty orne. Przy braku możliwości spasania traw pozostaje problem zagospodarowania biomasy z użytków zielonych. Prosty sposobem, w pewnym stopniu niezależnym od warunków pogodowych, jest przygotowanie sianokiszzonek. Ilość biomasy i wydajność biogazowa uzasadnia uwzględnienie tego substratu w procesie fermentacji metanowej. Ze względu na dopłaty do poplonów, ale również strukturotwórcze i ochronne znaczenie dla gleby rolnicy są zainteresowani uprawą poplonów z roślin motylkowatych. Część tej biomasy wytwarzanej w gospodarstwie może być ważna w doborze komponentów do fermentacji ze względu na możliwość korekty stosunku składników, w tym głównie C:N.

Wnioski

1. Biorąc pod uwagę tylko nawozy naturalne w gospodarstwach jako wsad do procesu fermentacji metanowej, gminy Połaniec i Rytwiany mają możliwość zainstalowania największej biogazowni o łącznej produkcji biogazu 7843,50 m³.
2. W gminie Rytwiany jest zlokalizowane duże gospodarstwo ekologiczne, które prowadzi uprawę ekologiczną na powierzchni 95 ha jako trwałe użytki, natomiast całość stanowi 300 ha. W tym gospodarstwie utrzymuje jest stado bizonów i w gospodarstwach tego typu upatruje się wprowadzania bioenergii w ekologiczną uprawę.
3. Poferment z biogazowni rolniczych jest dobrym nawozem naturalnym, ponieważ proces fermentacji mineralizuje biomasę w 90% i z powodzeniem może być stosowany w gospodarstwach ekologicznych.

Podziękowania

Pracę wykonano w ramach grantu rozwojowego NR 12 0165 10.

Literatura

- [1] Appels L, Baeyens J, Degreve J, Dewil R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Prog Energy Combust Sci.* 2008;34:755-781. DOI: 10.1016/j.pecs.2008.06.002.
- [2] Barański M, Zawieja I, Wolny L. Effect of thermo-ultrasonic disintegration of excess sludge on the effectiveness of anaerobic stabilization process. *Proc ECOpole.* 2012;6(1):21-29. DOI: 10.2429/proc.2012.6(1)002.
- [3] Nachtman G. Rolnictwo ekologiczne w Polsce w 2008 r. Warszawa: Wydawnictwo IERiGŻ-PIB; 2011;7-43.
- [4] Pawlik A, Skarpa P. Copper and zinc concentrations in soil, pasture sward and blood plasma of beef cattle. *Ecol Chem Eng A.* 2012;19(4-5):495-498.
- [5] Zamorska-Wojdyła D, Gaj K, Hołtra A, Sitarska M. Quality evaluation of biogas and selected methods of its analysis. *Ecol Chem Eng S.* 2012;19(1):77-87. DOI: 10.2478/v10216-011-0008-9.
- [6] Masarovičová E, Kráľová K, Peško M. Energetic plant species that not compete with conventional agriculture. *Proc ECOpole.* 2010;4(2):235-240.
- [7] Jędrzak A. Biologiczne przetwarzanie odpadów. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2007:85-100.
- [8] Kacprzak A, Matyka M, Krzystek L, Ledakowicz S. Evaluation of biogas collection from reed canary grass, depending on nitrogen fertilisation levels. *Chemical and Process Engineering.* 2012;33(4):697-701. DOI: 10.2478/v10176-012-0059-1.
- [9] Weiland P. Biogas als regenerative Energie - Stand und Perspektiven. *Grundlagen der Methangärung - Biologie und Substrate.* VDI-Berichte. 2001;1620:19-32.
- [10] Ceotto E, Di Candilo M. Sustainable bioenergy production, land and nitrogen use. In: Lichtfouse E, editor. Biodiversity, biofuels, agroforestry and conservation agriculture. *Sustainable Agriculture Reviews.* 2011;5:101-22. DOI: 10.1007/978-90-481-9513-8_3.
- [11] Ledakowicz S, Krzyste L. Wykorzystanie fermentacji metanowej w utylizacji odpadów przemysłu rolno-spożywczego. *Biotechnologia.* 2005;3(70):165-183.
- [12] Sikora J. Badanie efektywności produkcji biogazu z frakcji organicznej odpadów komunalnych zmieszanej z biomasą pochodzenia rolniczego. *Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich.* 2012;2(IV):89-98. www.infraeco.pl.
- [13] Ministerstwo Środowiska Departament Gospodarki Odpadami. Wytyczne dotyczące wymagań dla procesów kompostowania, fermentacji i mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów (według stanu prawnego na dzień 15 grudnia 2008 r.) Warszawa: grudzień 2008.
- [14] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady. W sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych. Nr 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009.

PROBLEM OF MANAGEMENT OF NUTRIENTS IN ORGAIC FARMS

Institute of Agricultural Engineering and Computer Science, University of Agriculture in Krakow

Abstract: Ecological farming is a system of farming characterized by sustainable plant and animal production within a farm, based on biological and mineral products that are not technologically processed. A majority of conventional farms in Staszów District has a weakly developed technical infrastructure and is engaged in extensive farming, which facilitates adapting to ecological farming. The fundamental reason for soil impoverishment in nutrients in ecological farms is their transfer from the farms while selling crops. The removal of nutrients due to crop selling is followed by their loss through leaching. Fertilizing in ecological farms is based on animal production wastes (manure, liquid manure, slurry). Fertilizing with natural fertilizers is problematic due to introducing into the object weed kernels which are found in these masses.

Keywords: ecological farm, renewable energy, biogas

Agnieszka STEC¹ i Daniel SŁYŚ¹

OPTIMALIZACJA ZBIORNIKA RETENCYJNEGO NA SIECI KANALIZACJI OGÓLNOSPŁAWNEJ MIASTA PRZEMYSŁ

OPTIMIZATION OF THE RETENTION RESERVOIR WITHIN THE COMBINED SEWAGE SYSTEM OF PRZEMYSL CITY

Abstrakt: W artykule przedstawiono problem optymalizacji układu hydraulicznego zbiornika retencyjnego Czuwaj, który zlokalizowany jest w systemie kanalizacji ogólnospławnej dzielnicy Zasanie miasta Przemyśl. W związku z tym, że w części lewobrzeżnej miasta występują największe przeciążenia hydrauliczne sieci kanalizacyjnej, to podjęto działania mające na celu ograniczenie występowania tych niekorzystnych zjawisk. Opracowano koncepcję rozbudowy i modernizacji systemu kanalizacyjnego uwzględniając zastosowanie w tym systemie zbiorników retencyjnych, m.in. zbiornika Czuwaj, odciążających hydraulicznie sieć kanalizacyjną. W celu dokonania wyboru optymalnego układu hydraulicznego zbiornika retencyjnego Czuwaj opracowano modele optymalizacyjne wybranych typów grawitacyjno-pompowych zbiorników retencyjnych. Kryterium wyboru układu hydraulicznego zbiornika Czuwaj stanowiły najniższe koszty Life Cycle Cost budowy i funkcjonowania zbiornika retencyjnego w rozpatrywanym systemie kanalizacyjnym.

Słowa kluczowe: zbiorniki retencyjne, systemy kanalizacyjne, optymalizacja

Wstęp

Sieci kanalizacyjne wraz z obiektami z nimi współdziałającymi należą do jednych z najbardziej kapitałochłonnych inwestycji, które realizowane są w ramach budowy i rozbudowy infrastruktury technicznej miast. W obecnych czasach zagadnienie to nabiera coraz większego znaczenia, gdyż rozwój miast ukierunkowany jest na zwiększanie zasięgu terytorialnego lub zagęszczanie istniejącej już zabudowy, co powoduje wzrost uszczelnienia powierzchni terenu [1, 2]. Wody deszczowe z terenów, z których uprzednio wsiąkały do gruntu, odprowadzane są zazwyczaj kanałami do odbiorników. Wpływa to na intensyfikację spływu wód deszczowych do systemów kanalizacyjnych, które często nie posiadają odpowiedniej przepustowości hydraulicznej do odprowadzenia nadmiaru ścieków [3].

Intensyfikacja odpływu wód opadowych wpływa również bardzo niekorzystnie na stosunki gruntowo-wodne oraz stan jakości wód powierzchniowych, które są odbiornikami ścieków deszczowych [4-10]. Problem ten dotyczy w szczególności systemów kanalizacji ogólnospławnej, które funkcjonują w większości miast na całym świecie [11-13]. Odprowadzane do wód powierzchniowych wraz ze ściekami substancje biogenne mogą powodować zmianę parametrów fizykochemicznych wód oraz zaburzać zdolność do samoregulacji i samooczyszczania ekosystemów wodnych.

Te nasilające się problemy mogą być ograniczane poprzez stosowanie nowoczesnej i racjonalnej gospodarki wodno-ściekowej, która zgodnie z wytycznymi Ramowej Dyrektywy Wodnej Unii Europejskiej powinna się opierać przede wszystkim na filozofii rozwoju zrównoważonego [14]. W myśl tej idei powinny być głównie podjęte działania

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

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

zmierzające do ograniczenia wielkości spływów wód deszczowych poprzez zastosowanie w zlewniach różnych form retencji i infiltracji wód do gruntu.

Zbiorniki retencyjne stanowią nieodłączny element współczesnych systemów kanalizacyjnych. Stosowane są w procesie regulowania przepływu ścieków deszczowych i ogólnospławnych sieciami kanalizacyjnymi do oczyszczalni oraz ograniczania falowych zrzutów ścieków w celu ochrony wód odbiornika. Zbiorniki retencyjne pozwalają w okresach szczytowych przepływów na przechwycenie i czasowe przetrzymanie nadmiaru ścieków deszczowych oraz stopniowe ich odprowadzanie do sieci położonej poniżej zbiornika lub odbiorników.

W artykule dokonano analizy funkcjonowania systemu kanalizacyjnego miasta Przemyśl oraz optymalizowano układ hydrauliczny zbiornika retencyjnego Czuwaj, którego budowa jest planowana w celu odciążenia hydraulicznego istniejącej sieci kanalizacyjnej.

Charakterystyka zlewni i systemu kanalizacyjnego miasta Przemyśl

Przemyśl położony jest w południowo-wschodniej części Polski w dolinie rzeki San, która dzieli miasto na część prawo- i lewobrzeżną. Miasto to charakteryzuje się bardzo zróżnicowanymi warunkami topograficznymi, które w decydujący sposób wpływają na funkcjonowanie systemu kanalizacyjnego miasta.

Sieć kanalizacyjna miasta Przemyśl opiera się głównie na odprowadzaniu ścieków systemem mieszanym rozdzielczo-ogólnospławnym. Ścieki z obszaru miasta transportowane są grawitacyjnie kolektorami głównymi zlokalizowanymi po obydwu stronach rzeki San do miejskiej oczyszczalni ścieków. Ze zlewni lewobrzeżnej rzeki San z dzielnicy Zasanie ścieki odprowadzane są ciśnieniowo na drugą stronę rzeki z wykorzystaniem pompowni ścieków o wydajności maksymalnej 900 dm³/s, która współdziała hydraulicznie z przelewem burzowym. Następnie po połączeniu z prawobrzeżnym kolektorem kierowane są do oczyszczalni ścieków. Ponadto w miejskim systemie kanalizacyjnym występują lokalne miejsca zrzutu ścieków z przelewów burzowych do sąsiednich cieków i potoków.

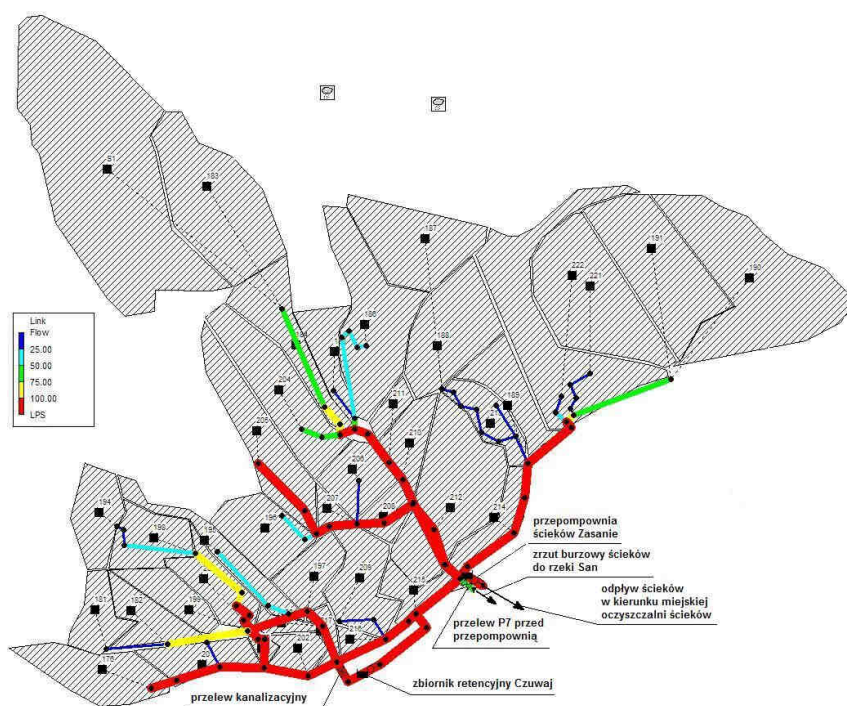
Na znacznej długości sieci kanalizacyjnej, zwłaszcza na trasie przepływu ścieków kolektorami położonymi w bliskim sąsiedztwie rzeki San, występują duże przeciążenia hydrauliczne, które przy intensywnych opadach deszczu powodują podtopienia oraz ciśnieniowe działanie sieci [15, 16].

W związku z tym, że w części lewobrzeżnej miasta występują przeciążenia hydrauliczne sieci kanalizacyjnej, podjęto działania mające na celu ograniczenie występowania tych niekorzystnych zjawisk. Na zlecenie Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji w Przemyślu została opracowana koncepcja rozbudowy i modernizacji systemu kanalizacyjnego uwzględniająca zastosowanie w tym systemie zbiorników retencyjnych odciążających hydraulicznie sieć kanalizacyjną [17]. Nie został jednak wybrany optymalny układ hydrauliczny zbiornika retencyjnego, który determinowałby najniższe koszty w całym okresie jego budowy i funkcjonowania w systemie kanalizacji ogólnospławnej. W związku z tym zastosowano sformułowany przez Stec algorytm wyboru optymalnego rozwiązania zbiornika retencyjnego, który umożliwił dla rzeczywistych uwarunkowań inwestycyjnych dobór układu hydraulicznego zbiornika charakteryzującego się najniższymi kosztami Life Cycle Cost.

Analiza warunków hydraulicznych systemu kanalizacyjnego

W celu dokonania analizy warunków hydraulicznych sieci kanalizacyjnej dzielnicy Zasanie miasta Przemyśl oraz określenia wymaganej pojemności retencyjnej zbiornika wykorzystano model hydrodynamiczny, który został opracowany za pomocą programu Storm Water Management Model (SWMM) [18].

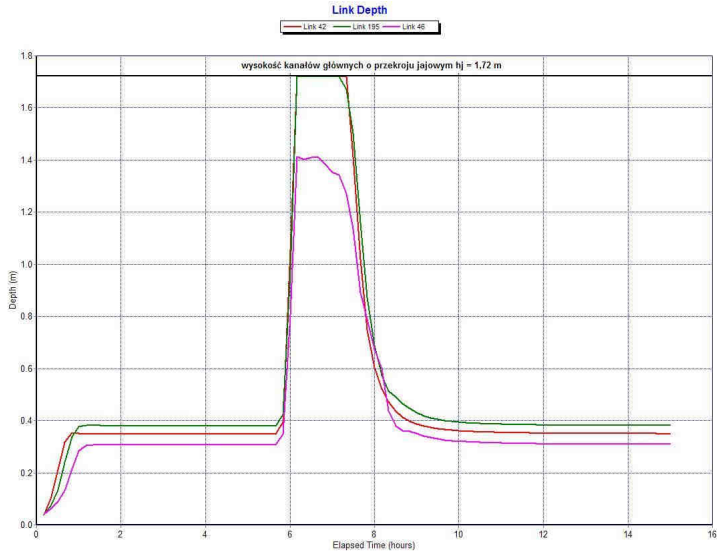
Na rysunku 1 przedstawiono opracowany w programie SWMM model analizowanej zlewni dzielnicy Zasanie, uwzględniający planowany do realizacji zbiornik retencyjny Czuwaj. Ze względu na układ wysokościowy istniejącej sieci kanalizacyjnej możliwe jest zaprojektowanie wyłącznie zbiornika retencyjnego, posiadającego grawitacyjno-pompowy układ hydrauliczny komór akumulacyjnych.



Rys. 1. Schemat modelowanej zlewni dzielnicy Zasanie wraz z zaznaczonymi głównymi elementami systemu kanalizacyjnego

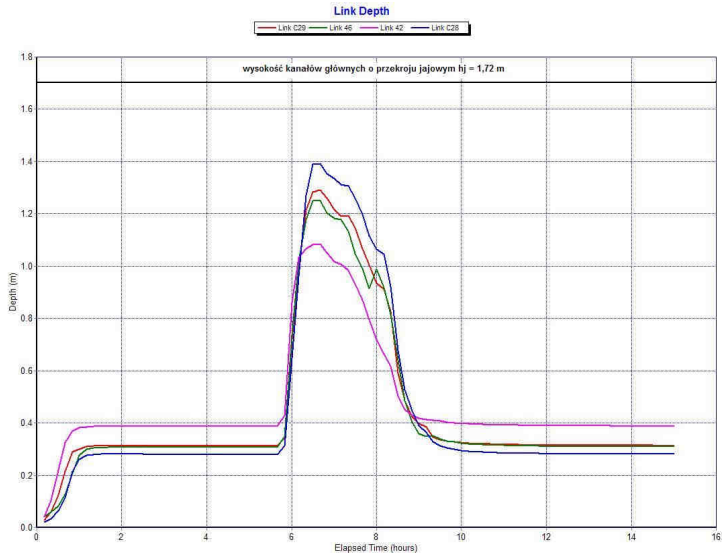
Fig. 1. Scheme of the modeled Zasanie quarter in Przemyśl with the marked main elements of the sewage system

W badaniach wykonano analizy wpływu zbiornika retencyjnego Czuwaj na działanie systemu kanalizacyjnego dzielnicy Zasanie. Wyniki symulacji przeprowadzonych na modelu hydrodynamicznym tej dzielnicy potwierdziły zasadność jego budowy. Na rysunku 2 zamieszczono wyniki obliczeń przedstawiające napelnienie w głównych kanałach sieci kanalizacyjnej w stanie istniejącym dla wybranego opadu z dnia 3 lipca 2006 roku. Przepływy ścieków w tych kanałach dla intensywnych opadów odbywa się pod ciśnieniem.



Rys. 2. Wysokość napętnienia ścieków w głównych kanałach biegnących wzdłuż rzeki San dla opadu z dnia 3 lipca 2006 r. - system kanalizacyjny w stanie istniejącym

Fig. 2. Level of sewage in main canals, situated along San river, estimated for the precipitation from 03/07/2006 - sewage system in current state



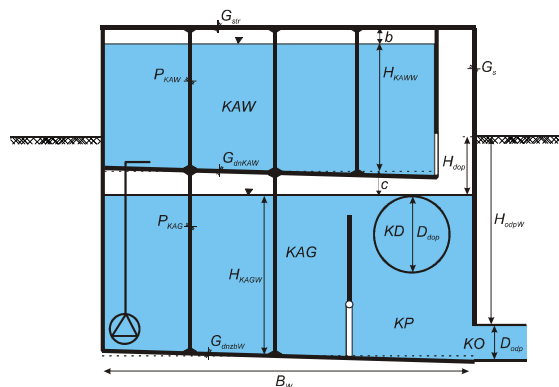
Rys. 3. Wysokość napętnienia ścieków w głównych kanałach biegnących wzdłuż rzeki San dla opadu z dnia 3 lipca 2006 r. - system kanalizacyjny ze zbiornikiem retencyjnym Czuwaj

Fig. 3. Level of sewage in main canals, situated along San river, estimated for the precipitation from 03/07/2006 - sewage system with Czuwaj storage reservoir

W symulacjach, w których uwzględniony był w systemie kanalizacyjnym zbiornik retencyjny Czuwaj, zaobserwowano jego znaczny wpływ na redukcję ciśnieniowych przepływów ścieków głównymi kanałami sieci kanalizacyjnej. Zbiornik współdziałający z przelewem nadmiarowym zlokalizowanym przed nim odciążał hydraulicznie kanały, w których ścieki okresowo przepływają pod ciśnieniem. Wyniki tych symulacji dla opadu z dnia 3 lipca 2006 roku przedstawiono na rysunku 3.

Optymalizacja układu hydraulicznego zbiornika retencyjnego Czuwaj

W celu zoptymalizowania układu hydraulicznego zbiornika retencyjnego Czuwaj sformułowano modele optymalizacyjne zbiorników retencyjnych grawitacyjno-pompowych typu *GPW*, *GPD* i *GPH*, których przekroje wraz z charakterystycznymi parametrami projektowymi przedstawiono na rysunkach 4-6.

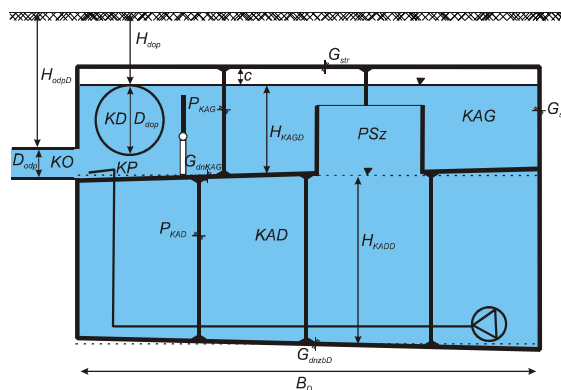


Rys. 4. Charakterystyczne parametry projektowe zbiornika retencyjnego grawitacyjno-pompowego typu *GPW* (*KP* - komora przepływowa, *KAG* - grawitacyjna komora akumulacyjna, *KAW* - górna komora akumulacyjna napełniana pompowo, *KD* - kanał dopływowy, *KO* - kanał odpływowy, H_{KAWW} - maksymalny poziom napętnienia ściekami w komorze *KAW* w zbiorniku retencyjnym typu *GPW*, H_{KAGW} - maksymalny poziom napętnienia ściekami w komorze *KAG* w zbiorniku retencyjnym typu *GPW*, H_{odpW} - zagłębienie kanału odpływowego ze zbiornika retencyjnego typu *GPW*, H_{dop} - zagłębienie kanału dopływowego, D_{dop} - średnica kanału dopływowego, D_{odp} - średnica kanału odpływowego, G_s - grubość ścian zbiornika, G_{str} - grubość stropu zbiornika, G_{dnKAW} - grubość dna komory *KAW*, G_{dnczW} - grubość dna zbiornika retencyjnego typu *GPW*, P_{KAW} - przekrój poprzeczny przez słup komory *KAW*, P_{KAG} - przekrój poprzeczny przez słup komory *KAG*)

Fig. 4. Characteristic design parameters of gravity-pump storage reservoir type *GPW* (*KP* - flow chamber, *KAG* - gravity accumulation chamber, *KAW* - upper accumulation chamber, *KD* - inflow channel, *KO* - outflow channel, H_{KAWW} - maximum level of sewage in *KAW* chamber in storage reservoir type *GPW*, H_{KAGW} - maximum level of sewage in *KAG* chamber in storage reservoir type *GPW*, H_{odpW} - level of the outflow channel, H_{dop} - level of the inflow channel, D_{dop} - diameter of the inflow channel, D_{odp} - diameter of the outflow channel, H_{odp} - level of the inflow channel, D_{dop} - diameter of the inflow channel, D_{odp} - diameter of the outflow channel, H_{odp} - level of the inflow channel, D_{dop} - diameter of the inflow channel, D_{odp} - diameter of the outflow channel, G_s - thickness of the storage reservoir wall, G_{str} - thickness of the storage reservoir floor, G_{dnKAW} - thickness of the *KAW* chamber bottom, G_{dnczW} - thickness of the storage reservoir *GPW* type bottom, P_{KAW} - cross-section of the pole in the *KAW* chamber, P_{KAG} - cross-section of the pole in the *KAG* chamber)

W rozwiązaniu złożonego problemu decyzyjnego dotyczącego wyboru optymalnego układu hydraulicznego zbiornika retencyjnego Czuwaj zastosowano metodę optymalizacji

jednokryterialnej. Kryterium wyboru rozwiązania optymalnego stanowiło minimum kosztów Life Cycle Cost (*LCC*) budowy i funkcjonowania zbiornika retencyjnego w systemie kanalizacyjnym w całym okresie istnienia tego obiektu. Dla analizowanych zbiorników retencyjnych grawitacyjno-pompowych opracowano ogólne i szczegółowe modele kosztowe *LCC*.



Rys. 5. Charakterystyczne parametry projektowe zbiornika retencyjnego grawitacyjno-pompowego typu *GPD* (*KAD* - dolna komora akumulacyjna opróżniana pompowo, H_{KADD} - maksymalny poziom napęnienia ściekami w komorze *KAD* w zbiorniku retencyjnym typu *GPD*, H_{KAGD} - maksymalny poziom napęnienia ściekami w komorze *KAG* w zbiorniku retencyjnym typu *GPD*, H_{odpD} - zagłębienie kanału odpływowego ze zbiornika retencyjnego typu *GPD*, G_{dncbD} - grubość dna zbiornika retencyjnego typu *GPD*, P_{KAD} - przekrój poprzeczny przez słup komory *KAD*)

Fig. 5. Characteristic design parameters of gravity-pump storage reservoir type *GPD* (*KAD* - lower accumulation chamber, H_{KADD} - maximum level of sewage in *KAD* chamber in storage reservoir type *GPD*, H_{KAGD} - maximum level of sewage in *KAG* chamber in storage reservoir type *GPD*, H_{odpD} - level of the outflow channel, H_{dop} - level of the inflow channel, G_{dncbD} - thickness of the storage reservoir *GPD* type bottom, P_{KAD} - cross-section of the pole in the *KAD* chamber)

Analiza kosztów *LCC* jest metodologią określania kosztów jako tzw. kosztów całego życia lub przez całe życie. Jest ona zalecana przez światowe instytucje finansowe do stosowania w złożonym procesie decyzyjnym. W analizie tej uwzględniane są nie tylko początkowe nakłady inwestycyjne, ale również koszty eksploatacyjne ponoszone w całym cyklu istnienia obiektu. W związku z powyższym koszty *LCC* dla zbiorników retencyjnych obliczono z równania:

$$LCC = K_I + \sum_{t=1}^T K_E \left(\frac{1}{(1+r)^t} \right) \quad (1)$$

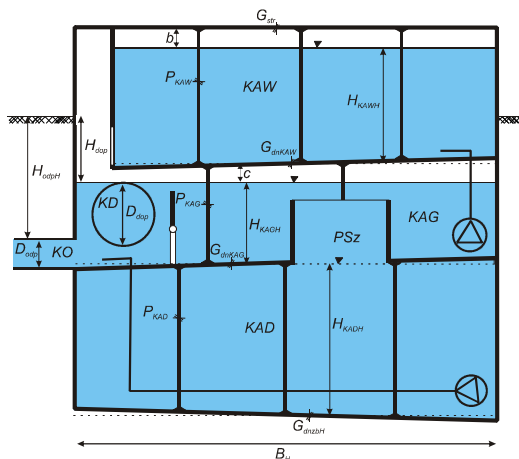
gdzie: K_I - całkowite nakłady inwestycyjne przeznaczone na budowę zbiornika retencyjnego [zł]; K_E - roczne koszty eksploatacyjne związane z funkcjonowaniem zbiornika retencyjnego w systemie kanalizacyjnym [zł]; T - okres eksploatacji zbiornika retencyjnego [lata]; t - kolejny rok eksploatacji zbiornika [-]; r - stopa dyskontowa [-].

Całkowite nakłady inwestycyjne budowy zbiornika retencyjnego uwzględniają nakłady przeznaczone na zakup terenu pod realizację inwestycji, nakłady związane z realizacją robót ziemnych, nakłady przeznaczone na wykonanie konstrukcji zbiornika

retencyjnego i nakłady wynikające z wyposażenia zbiornika w instalacje oraz nakłady inwestycyjne przeznaczone na wykonanie sieci kanalizacyjnej zlokalizowanej poniżej zbiornika. Całkowite nakłady inwestycyjne K_I można zatem opisać zależnością:

$$K_I = K_{ziem} + K_{rz} + K_k + K_w + K_{sieci} \quad (2)$$

gdzie: K_{ziem} - nakłady inwestycyjne przeznaczone na zakup terenu pod realizację inwestycji [zł]; K_{rz} - nakłady inwestycyjne przeznaczone na realizację robót ziemnych związanych z budową zbiornika retencyjnego [zł]; K_k - nakłady inwestycyjne przeznaczone na wykonanie konstrukcji zbiornika retencyjnego [zł]; K_w - nakłady inwestycyjne przeznaczone na wyposażenie zbiornika retencyjnego w niezbędne instalacje [zł]; K_{sieci} - nakłady inwestycyjne przeznaczone na budowę sieci kanalizacyjnej zlokalizowanej poniżej zbiornika retencyjnego [zł].



Rys. 6. Charakterystyczne parametry projektowe zbiornika retencyjnego grawitacyjno-pompowego typu GPH (H_{KAWH} - maksymalny poziom napędzania ściekami w komorze KAW w zbiorniku retencyjnym typu GPH, H_{KADH} - maksymalny poziom napędzania ściekami w komorze KAD w zbiorniku retencyjnym typu GPH, H_{KAGH} - maksymalny poziom napędzania ściekami w komorze KAG w zbiorniku retencyjnym typu GPH, H_{odbH} - zagłębienie kanału odpływowego ze zbiornika retencyjnego typu GPH, G_{dnczBH} - grubość dna zbiornika retencyjnego typu GPH)

Fig. 6. Characteristic design parameters of gravity-pump storage reservoir type GPH (H_{KAWH} - maximum level of sewage in KAW chamber in storage reservoir type GPH, H_{KADH} - maximum level of sewage in KAD chamber in storage reservoir type GPH, H_{KAGH} - maximum level of sewage in KAG chamber in storage reservoir type GPH, H_{odbH} - level of the outflow channel, G_{dnczBH} - thickness of the storage reservoir GPH type bottom)

Z kolei w zmiennych kosztach eksploatacji zbiornika K_E uwzględniono koszt energii elektrycznej zużytej do pompowego transportu ścieków w trakcie procesu napełniania i opróżniania komór akumulacyjnych, koszty czyszczenia komór z osadów ściekowych, koszty awarii i wymiany pomp oraz koszt obsługi. W ujęciu całościowym koszty te opisano zależnością:

$$K_E = K_p + K_{cz} + K_a + K_{wym} + K_{ob} \quad (3)$$

gdzie: K_p - koszt transportu pompowego w trakcie procesu napełniania i opróżniania komór akumulacyjnych zbiornika [zł]; K_{cz} - koszt czyszczenia komór zbiornika retencyjnego [zł]; K_a - koszt awarii [zł]; K_{wym} - koszt wymiany pomp ściekowych [zł]; K_{ob} - koszt obsługi [zł].

Następnie ogólne modele kosztowe opisane równaniami (3) i (4) zostały rozbudowane i uszczegółowione, w wyniku czego otrzymano całościowe modele kosztowe *LCC* dla wszystkich analizowanych zbiorników retencyjnych.

W dalszym etapie badań modele kosztowe *LCC* zostały przekształcone z wykorzystaniem języka programowania matematycznego A Mathematical Programming Language (AMPL) w modele optymalizacyjne. Przyjęte narzędzie jest zaawansowanym i efektywnym soft'warem stosowanym w rozwiązywaniu złożonych zadań optymalizacyjnych.

W opracowanych modelach optymalizacyjnych zostały wyznaczone zmienne decyzyjne, którymi były poszukiwane parametry geometryczne zbiornika retencyjnego Czuwaj determinujące najniższe koszty *LCC*.

W związku z tym, iż zbiornik retencyjny Czuwaj projektowany jest w ramach modernizacji istniejącego systemu kanalizacyjnego, określona została wysokość zagłębienia kanału odpływowego ze zbiornika wynikająca z wysokości położenia sieci na odcinku, na którym włączany jest do systemu kanał odprowadzający ścieki z tego zbiornika.

Na podstawie dokumentacji projektowej istniejącej sieci kanalizacyjnej oraz danych uzyskanych z symulacji hydrodynamicznych modelu zlewni dzielnicy Zasanie uzyskano niezbędne wartości parametrów modeli optymalizacyjnych, które przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1
Parametry stałe modeli optymalizacyjnych zbiorników retencyjnych grawitacyjno-pompowych charakteryzujące zbiornik retencyjny Czuwaj

Table 1
Constant parameters of optimization models of the gravity-pump storage reservoirs characterized the Czuwaj storage reservoir

Parametr	Jednostka miary	Wartość
Pojemność retencyjna zbiornika Czuwaj V_{zbCz}	[m ³]	6100
Średnica kanału dopływowego do zbiornika retencyjnego Czuwaj D_{dopCz}	[m]	2
Średnica kanału odpływowego ze zbiornika retencyjnego Czuwaj D_{odpCz}	[m]	1,2
Zagłębienie kanału dopływowego do zbiornika retencyjnego Czuwaj H_{dopCz}	[m]	2,35
Zagłębienie kanału odpływowego ze zbiornika retencyjnego Czuwaj H_{odpCz}	[m]	3,2
Długość kanału odpływowego ze zbiornika retencyjnego Czuwaj L_{przLCz}	[m]	650

Pozostałe parametry modeli optymalizacyjnych związane były z jednostkowymi cenami poszczególnych materiałów i robót budowlanych oraz z wymiarami podstawowych elementów konstrukcyjnych zbiorników.

Analiza uzyskanych wyników badań

Uwzględniając dane wejściowe do modeli optymalizacyjnych zbiorników retencyjnych oraz wyznaczone ograniczenia i zakresy dopuszczalnych wartości zmiennych decyzyjnych, wykonano obliczenia mające na celu wybór optymalnego układu hydraulicznego zbiornika

retencyjnego Czuwaj. Badania przeprowadzono na modelach optymalizacyjnych zbiorników retencyjnych typu *GPW*, *GPD* oraz *GPH*.

Otrzymane wyniki badań w zakresie optymalnych parametrów projektowych zbiornika Czuwaj w zależności od układu hydraulicznego zbiornika przedstawiono w tabeli 2. Zamieszczono również w niej wartość kosztów *LCC*, na podstawie których dokonano wyboru optymalnego rozwiązania układu hydraulicznego zbiornika retencyjnego Czuwaj.

Tabela 2

Poszukiwane parametry geometryczne zbiornika retencyjnego Czuwaj oraz jego koszty *LCC* w zależności od układu hydraulicznego zbiornika

Table 2

Geometric parameters of the Czuwaj storage reservoir and the *LCC* costs depending on the hydraulic system of the tank

Rodzaj układu hydraulicznego zbiornika retencyjnego	Parametry projektowe zbiornika retencyjnego Czuwaj				Koszty <i>LCC</i> [zł]
	Wewnętrzna długość zbiornika retencyjnego Czuwaj - L_{Cz} [m]	Wewnętrzna szerokość zbiornika retencyjnego Czuwaj - B_{Cz} [m]	Maksymalne napełnienie ściekami w komorze $KAW - H_{KAWCz}$ [m]	Maksymalne napełnienie ściekami w komorze $KAD - H_{KADCz}$ [m]	
Zbiornik retencyjny typu <i>GPW</i>	29,42	29,42	5	-	8 751 047
Zbiornik retencyjny typu <i>GPD</i>	29,42	29,42	-	5	6 436 117
Zbiornik retencyjny typu <i>GPH</i>	22,49	22,49	5	5	10 422 378

Jednoznacznie można stwierdzić, iż dla analizowanego okresu $T = 30$ lat i dla lokalnych uwarunkowań inwestycyjnych układem optymalnym jest układ hydrauliczny zbiornika grawitacyjno-pompowego typu *GPD*.

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania na rzeczywistej zlewni dzielnicy Zasanie potwierdziły zasadność wykonywania analizy *LCC* dla obiektów retencyjnych, które współdziałają z systemami kanalizacyjnymi przez dziesiątki lat.

Podejmując decyzję inwestycyjną popartą jedynie kalkulacjami początkowych nakładów inwestycyjnych K_I , tak jak często ma to miejsce w procedurach przetargowych, można dokonać błędnego wyboru, który będzie skutkował przez kilkadziesiąt następnych lat wysokimi kosztami eksploatacyjnymi K_E .

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na sformułowanie podstawowego wniosku o znaczeniu praktycznym, a mianowicie, że zbiornik retencyjny grawitacyjno-pompowy typu *GPD* stanowi optymalne rozwiązanie dla analizowanego problemu decyzyjnego, gdyż charakteryzuje się najniższymi kosztami *LCC* spośród rozpatrywanych wariantów układów hydraulicznych zbiorników retencyjnych.

W przypadku modernizacji systemu kanalizacyjnego, która, jak wykazały to symulacje hydrodynamiczne, jest konieczna w celu zapewnienia prawidłowego funkcjonowania tego

systemu, powyższy wniosek może stanowić cenną wskazówkę dla Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji w Przemyślu.

Literatura

- [1] Carlson TN, Arthur ST. The impact of land use - land cover changes due to urbanization on surface microclimate and hydrology: a satellite perspective. *Global and Planetary Change*. 2000;25:49-65. DOI: 10.1016/S0921-8181(00)00021-7.
- [2] Pauleit S, Ennos R, Golding Y. Modeling the environmental impacts of urban land use and land cover change - a study in Merseyside, UK. *Landscape and Urban Planning*. 2005;71:295-310. DOI: 10.1016/j.landurbplan.2004.03.009.
- [3] Dallman S, Piechota T. Stormwater: Asset Not Liability. The Los Angeles and San Gabriel Rivers Watershed Council, Los Angeles: 1999. <http://www.amazon.com/Stormwater-Liability-Suzanne-Dallman-Ph-D/dp/1453872329>.
- [4] Chralowicz D, Dominguez A, Goff T, Mascali M, Taylor E. Infiltration of Urban Stormwater Runoff to Recharge Groundwater Used for Drinking Water: A Study of the San Fernando Valley. California: Project Report. University of California; 2001. http://www.esm.ucsb.edu/research/2001Group_Projects/Final_Docs/stormwater_final.pdf.
- [5] Walsh CJ. Urban impacts on the ecology of receiving waters: a framework for assessment, conservation and restoration. *Hydrobiologia*. 2000;431:107-114. DOI: 10.1023/A:1004029715627.
- [6] Wong THF, Breen PF, Lloyd SD. Water sensitive road design-Design options for improving stormwater quality or road runoff. Technical report 00/01. Cooperative Research Centre for Catchment Hydrology, Melbourne: 2000. <http://www.clearwater.asn.au/user-data/resource-files/technical200001.pdf>.
- [7] Roesner LA, Bledsoe BP, Brasher RW. Are best-management practice criteria really environmentally friendly? *J Water Resources Plan Manage*. 2001;May/June:150-154. <http://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/%28ASCE%290733-9496%282001%29127%3A3%28150%29>.
- [8] Paul M, Meyer J. Streams in the urban landscape. *Annu Rev Ecol Syst*. 2001;32:333-365. DOI: 10.1146/annurev.ecolsys.32.081501.114040.
- [9] Rauch W, Bertrand-Krajewski J, Krebs P, Mark O, Schilling W, Schütze M, et al. Mathematical modelling of integrated urban drainage systems. *Wat Sci Tech*. 2002;45:81-94. <http://modeleau.fsg.ulaval.ca/fileadmin/modeleau/documents/Publications/pvr289.pdf>.
- [10] Hatt BE, Fletcher TD, Walsh CJ, Taylor SL. The influence of urban density and drainage infrastructure on the concentrations and loads of pollutants in small streams. *Environ Manage*. 2004;34:112-124. DOI: 10.1007/s00267-004-0221-8.
- [11] Semadeni-Davies A, Hernebring C, Svensson G, Gustafsson L. The impacts of climate change and urbanisation on drainage in Helsingborg, Sweden: Combined sewer system. *J Hydrology*. 2008;350:100-113. DOI: 10.1016/j.jhydro.2007.05.028.
- [12] Daniel MH, Montebelo AA, Bernardes MC, Ometto JP, de Camargo PB, Krusche AV, et al. Effects of urban sewage on dissolved oxygen, dissolved inorganic and organic carbon, and electrical conductivity of small streams along a gradient of urbanization in the Piracicaba River Basin. *Water Air and Soil Pollut*. 2002;136:189-206. DOI: 10.1023/A:1015287708170.
- [13] Durchschlag A, Härtel L, Hartwig P, Kaselow M, Kollatsch D, Schwentner G. Total emissions from combined sewer overflow and wastewater treatment plants. *European Water Pollut Control*. 1991;6:13-23.
- [14] Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy in 2000.
- [15] Stec A, Słyś D. Effect of development of the town of Przemyśl on operation of its sewerage system. *Ecol Chem Eng S*. 2013;2:381-396. DOI: 10.2478/eces-2013-0028.
- [16] Słyś D, Dziopak J. Development of mathematical model for sewage pumping-station in the modernized combined sewage system for the town of Przemyśl. *Polish J Environ Stud*. 2011;3:743-753.
- [17] Dziopak J, Słyś D. The importance of planned reservoirs for the operation of the sewage system of the Zasanie district of the city of Przemyśl and their impact on the status of the San River. *Rzeszów*: 2008.
- [18] Słyś D, Stec A. Hydrodynamic modeling of the combined sewage system for the city of Przemyśl. *Environ Protect Eng*. 2012;4:99-112. DOI: 10.5277/EPE120409.

OPTIMIZATION OF THE RETENTION RESERVOIR WITHIN THE COMBINED SEWAGE NETWORK OF PRZEMYSŁ CITY

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

Abstract: In the article the problem of optimization of storage reservoir Czuwaj located within combined sewage network of Zasanie quarter in Przemysł city was solved. Due to the fact that left-bank part of the city experiences higher hydraulic overloads of sewage network some actions were taken in order to decrease frequency of these negative phenomena. Concept of sewage system extension and modernization was worked out. It includes the use of storage reservoirs within the network (such as Czuwaj reservoir), which relieve hydraulically the sewage network. In order to choose the optimal hydraulic system of Czuwaj storage reservoir optimization models of chosen gravity-pump reservoirs were developed. The lowest costs (Life Cycle Cost) of storage reservoir construction and functioning constituted the criterion for choosing the hydraulic system of Czuwaj reservoir.

Keywords: storage reservoirs, sewage systems, optimization

Ilona Joanna ŚWITAJSKA¹ i Sławomir SZYMCZYK¹

WPŁYW WIERZBY UPRAWIANEJ NA CELE ENERGETYCZNE NA ZAWARTOŚĆ ZWIĄZKÓW AZOTU I FOSFORU W WODACH GRUNTOWYCH

EFFECT OF THE WILLOW PLANTED TO ENERGY PURPOSES ON THE NITROGEN AND PHOSPHORUS COMPOUNDS IN GROUNDWATERS

Abstrakt: W okresie od stycznia do grudnia 2011 roku na terenie obiektu doświadczalnego UWM w Olsztynie, zlokalizowanego we wsi Samławki (ok. 80 km od Olsztyna), prowadzono badania nad dynamiką stężeń składników biogennych w wodach gruntowych pod plantacją wierzby krzewiastej (*Salix viminalis* L.), uprawianej na cele energetyczne, oraz na obiektach porównawczych. Wody gruntowe pobierano z sześciu piezometrów. Trzy z nich zainstalowano na plantacji wierzby: po jednym na wzniesieniu terenu, na stoku i w obniżeniu terenu oraz trzy w celach porównawczych umieszczono - na gruntach ornych (1 szt.) i dwa w lesie (po jednym na wierzchołku i w obniżeniu terenu). Wody gruntowe do analiz chemicznych pobierano raz w miesiącu i oznaczono w nich standardowymi metodami: azot azotanowy(V) (N-NO₃), azot azotanowy(III) (N-NO₂), azot amonowy (N-NH₄), a także fosfor ogólny (P) i fosforanowy (P-PO₄). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że na zawartość związków azotu i fosforu w wodach gruntowych znacząco wpływał sposób użytkowania terenu oraz jego ukształtowanie, a także warunki meteorologiczne, w tym przede wszystkim opady atmosferyczne, modyfikujące dostępność dla roślin i mobilność składników pokarmowych w środowisku glebowym. Ze względu na ochronę wód gruntowych przed zanieczyszczeniami związków fosforu zaleca się uprawę wierzby, która znacznie redukuje te związki.

Słowa kluczowe: wody gruntowe, azotany, azot amonowy, fosforany, fosfor, wierzba krzewiasta, uprawa energetyczna

Na obszarach użytkowanych rolniczo w wyniku obiegu wody z gleb wyprowadzane są znaczne ilości substancji biogennych. Czynniki, które kształtują tempo i ilość wymywanych składników, to zarówno ukształtowanie terenu, jak i warunki klimatyczne, hydrologiczne oraz glebowe, w tym głównie przepuszczalność gleb. Ponadto duże znaczenie ma zagospodarowanie terenu [1]. Główną rolę w transportowaniu związków biogennych odgrywa odpływ gruntowy [2] oraz spływ powierzchniowy i podpowierzchniowy [3]. Czas przemieszczania oraz stężenie związków w wodach gruntowych zależą od budowy geologicznej zlewni, w tym m.in. korytarzy fauny glebowej, spękań czy makroporów [4]. Na chemizm górnej strefy wód gruntowych znaczący wpływ ma również rzeźba terenu. Wody zalegające pod niewielkimi obniżeniami terenu wykazują znacznie mniejszą mineralizację, spowodowaną lepszym nawilżaniem takich stref [5]. Najbardziej na zanieczyszczenia, szczególnie pochodzące ze źródeł rolniczych i atmosferycznych, narażone są wody, które znajdują się w warstwie glebowej i podglebowej, zaś wody podziemne znacznie mniej [6].

Wobec poszukiwania nowych dróg ograniczenia ilości źródeł zanieczyszczeń, a jednocześnie zmniejszania antropopresji na środowisko, do których zalicza się chociażby emisję ditlenku węgla poprzez spalanie paliw kopalnych, należy uwzględnić odnawialne

¹ Katedra Melioracji i Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, pl. Łódzki 2, 10-719 Olsztyn, email: ilona.switajska@uwm.edu.pl, szymek@uwm.edu.pl

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

źródła energii. W tym przypadku jedną z alternatyw jest uprawa i pozyskiwanie biomasy na cele energetyczne, tj. paliwa do technicznego pozyskiwania energii [7]. Szacunkowy udział biomasy w gospodarce surowcowo-energetycznej zgodnie z prognozami w 2050 roku ma wzrosnąć do 17% [8].

Założeniem przeprowadzonych badań było określenie wpływu wierzby uprawianej na cele energetyczne na zmienność stężeń najważniejszych składników biogennych (azot i fosfor) w wodach gruntowych w odniesieniu do oddziaływania intensywnej uprawy rolniczej gleb oraz najmniej z antropogenizowanych obszarów leśnych.

Metodyka

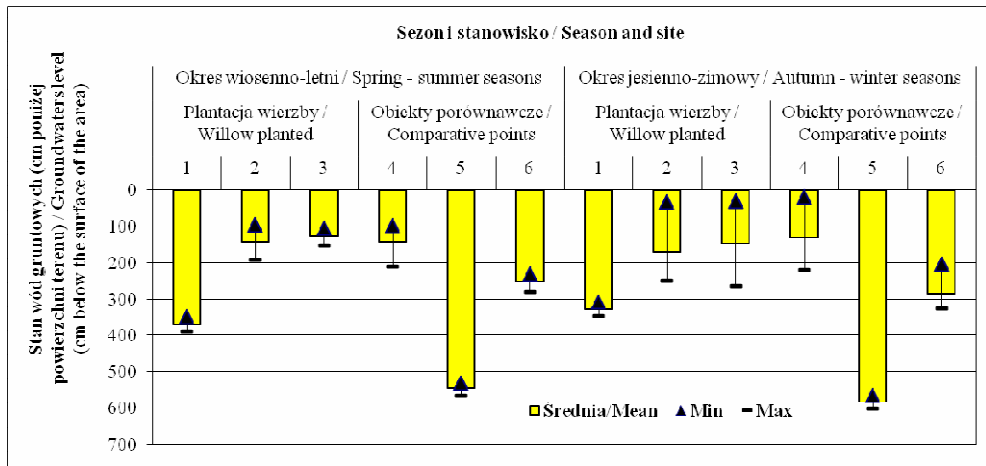
W 2011 roku w okresie od stycznia do grudnia przeprowadzono badania, mające na celu określenie dynamiki stężeń związków biogennych w wodach gruntowych na plantacji wierzby krzewiastej (*Salix viminalis* L.), uprawianej w systemie wieloletnim w celach energetycznych. Badania realizowano we wsi Samławki (ok. 80 km od Olsztyna) na terenie stanowiącym obiekt doświadczalny UWM w Olsztynie. Ich przedmiot stanowiły wody gruntowe, które pobierano systematycznie raz w miesiącu. Wody gruntowe do badań laboratoryjnych pobierano z sześciu piezometrów, trzy na plantacji wierzby i trzy na sąsiednich terenach, które potraktowano jako porównawcze. Ze względu na urozmaiconą rzeźbę terenu, reprezentatywną dla obszarów pojezierzy, na plantacji wierzby zainstalowano trzy piezometry: po jednym na wzniesieniu, stoku i w obniżeniu terenu oraz w celach porównawczych trzy piezometry umieszczono na sąsiednim terenie - jeden na gruntach ornych (najwyższy poziom antropopresji) i dwa w lesie (po jednym na wierzcholinie i w obniżeniu terenu), reprezentującym obszar najmniej z antropogenizowany.

Wody gruntowe do analiz chemicznych pobrano raz w miesiącu i oznaczono w nich standardowymi metodami: azot azotanowy(V) ($N-NO_3$), azot azotanowy(III) ($N-NO_2$), azot amonowy ($N-NH_4$), a także związki fosforu ogólnego (P_{og}) oraz fosforanów ($P-PO_4$). W celu uwypuklenia roli szaty roślinnej w ograniczaniu poziomu zanieczyszczenia wód gruntowych składnikami biogennymi uzyskane wyniki badań opracowano dla dwóch okresów: wiosenno-letniego (marzec-sierpień) oraz jesienno-zimowego (styczeń-luty oraz wrzesień-grudzień).

Wyniki i ich omówienie

Badania wykazały znaczący wpływ sposobu użytkowania terenu na dynamikę jakości wód gruntowych w szczególności pod względem zawartości analizowanych związków azotu i fosforu. W zależności od warunków meteorologicznych, a przede wszystkim od ilości opadów i temperatury powietrza modyfikującej intensywność parowania terenowego, poziom wód gruntowych wahał się od 127 cm poniżej powierzchni terenu w okresie wiosenno-letnim w punkcie pomiarowym na terenie obniżenia plantacji wierzby do 585 cm poniżej powierzchni terenu w okresie jesienno-zimowym w punkcie pomiarowym zlokalizowanym w lesie na wierzcholinie (rys. 1). Jednakże na wierzcholinie plantacji wierzby w przedwegetacyjnym okresie badań woda w piezometrze znajdowała się głębiej niż 390 cm poniżej powierzchni terenu, co uniemożliwiło jej pobór do analiz chemicznych.

Głębokość położenia wód gruntowych wpływała na dostępność wody dla roślin, zarówno na plantacji wierzby, polu uprawnym, jak i w lesie, ponadto była elementem decydującym w znacznym stopniu o składzie chemicznym wód gruntowych.



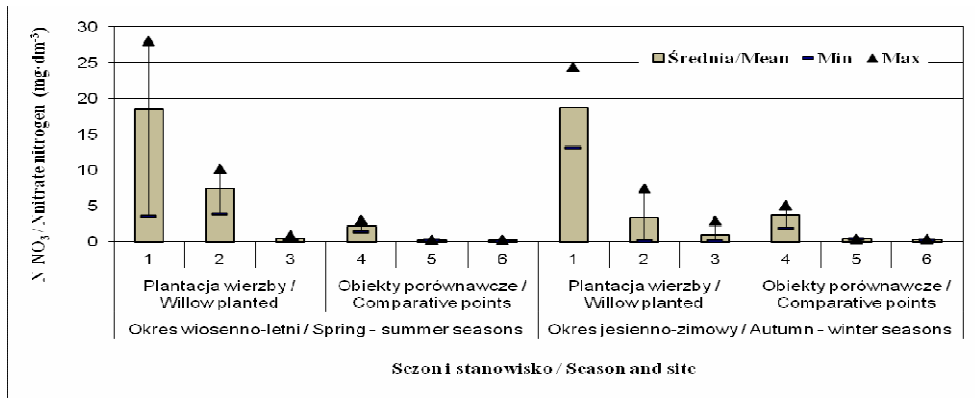
Oznaczenia/ Sign: 1 - Wierzchowina/ the elevation of land; 2 - Stok/ Slope; 3 - Obniżenie/ Depression of land; 4 - Grunt orny w sąsiedztwie wierzby/ Arable land located in the vicinity of the plantation; 5 - Las - wierzchowina/ Elevation of forest; 6 - Las - obniżenie/ Depression of forest

Rys. 1. Zmienność stanów wód gruntowych w okresie wiosenno-letnim i jesienno-zimowym w 2011 roku [cm poniżej powierzchni terenu]

Fig. 1. Changeability of groundwaters level in the spring-summer and autumn-winter period in 2011 [cm below the surface of the area]

Wśród oznaczanych stężeń w wodach gruntowych mineralnych związków azotu ($N-NO_3$, $N-NO_2$ i $N-NH_4$) dominowała forma $N-NO_3$ (rys. 2-4). Ich stężenia miały ścisły związek z poziomem położenia wód gruntowych zarówno na plantacji wierzby, jak i obiektach porównawczych, które z kolei były ściśle uzależnione od aktualnie panujących warunków atmosferycznych, a także od ukształtowania terenu i nasilenia wegetacji roślin. Wpływ głębokości położenia wód gruntowych na możliwość fitorsorpcji azotu był szczególnie widoczny w przypadku $N-NO_3$ na plantacji wierzby, gdzie większe jego stężenia stwierdzano na wierzchowinie (średnio $18,553 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) i stoku ($7,452 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) w okresie wiosenno-letnim, czyli w przypadku głęboko zalegającego poziomu wód gruntowych znajdujących się poza zasięgiem korzeni wierzby. Potwierdza to najmniejsze jego stężenie (średnio $0,431 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) w obniżeniu terenu (rys. 2). Należy tłumaczyć to dużą ruchliwością azotanów(V) w profilu glebowym, który może ulegać tylko fitorsorpcji, zaś niepobrane azot migruje w głąb profilu wraz z wodą przez strefę areacji aż do jej stabilnego poziomu w gruncie. W okresie jesienno-zimowym tendencje zmian stężeń $N-NO_3$ w wodzie gruntowej z poszczególnych punktów badawczych szczególnie pod uprawą wierzby były zbliżone, chociaż w okresie jesienno-zimowym stwierdzono nieco mniejszą jego dynamikę, co było związane z mniejszą ruchliwością wody w profilu glebowym.

Stosunkowo wysokie stężenia azotanów(V) w wodach gruntowych pod plantacją wierzby na wierzcholinie i stoku (średnio $2,123 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w okresie wiosenno-letnim i $3,711 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w okresie jesienno-zimowym) należy wiązać z dużą zasobnością gleby wynikającą z wcześniejszej uprawy rolniczej. Potwierdzają to obniżające się stężenia azotanów(V) w wodach gruntowych, obserwowane na plantacji wierzby w kolejnych miesiącach okresu badawczego.

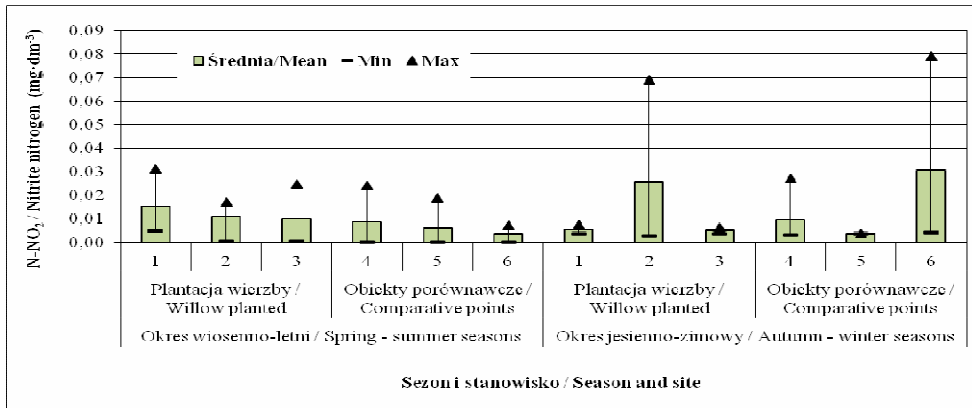


Oznaczenia/ Sign: 1 - Wierzchoлина/ the elevation of land ; 2 - Stok/ Slope; 3 - Obniżenie/ Depression of land; 4 - Grunt orny w sąsiedztwie wierzby/ Arable land located in the vicinity of the plantation; 5 - Las - wierzchoлина/ Elevation of forest; 6 - Las - obniżenie/ Depression of forest

Rys. 2. Stężenie azotu azotanowego(V) (N-NO₃) w wodach gruntowych na plantacji wierzby i obiektach porównawczych [mg · dm⁻³]

Fig. 2. Nitrate nitrogen (N-NO₃) concentrations [mg · dm⁻³] in groundwater on the area of the planted willow and comparative points

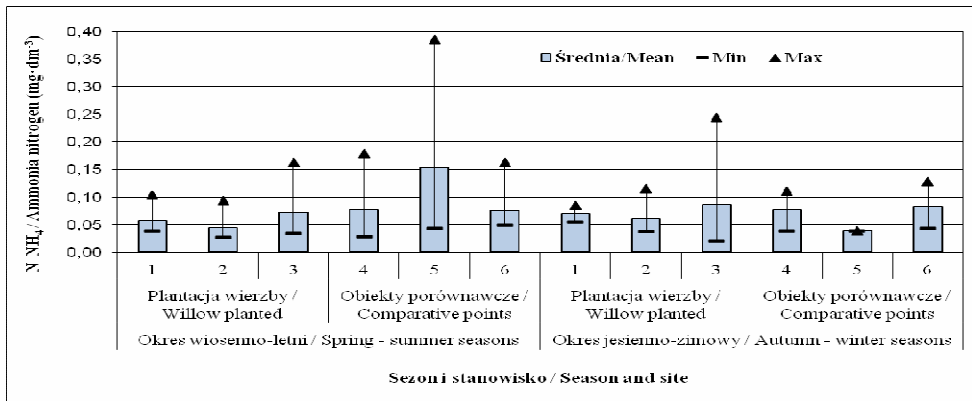
W porównaniu do N-NO₃ stężenie N-NO₂ szczególnie w sezonie wiosenno-letnim wykazywało się znacznie mniejszą zmiennością w stosunku do sezonu jesienno-zimowego (rys. 3). W sezonie wiosenno-letnim w wodach gruntowych pod plantacją wierzby stężenia N-NO₂ były nieco większe niż na obiektach porównawczych i wahały się średnio od $0,0154 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ na wierzcholinie do $0,0102 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w obniżeniu terenu. Zaś najmniejsze stężenia były charakterystyczne dla lasu, gdzie w szczególności w obniżeniu terenu osiągnęły one $0,0060 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. W okresie jesienno-zimowym nastąpił znaczący wzrost stężenia azotu azotanowego(III) w wodach gruntowych na stoku plantacji wierzby (średnio $0,0256 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) i w obniżeniu terenu lasu (średnio $0,0307 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), co miało związek ze zwiększoną intensywnością wymywania tej formy azotu z gleb w warunkach okresowego spowolnienia procesu przemian związków azotu. Jednocześnie właśnie w tych punktach stwierdzono największe wahania poziomu wody, co mogło być przyczyną łatwiejszego wymywania z gruntu do wód azotanów znajdujących się w pierwszym etapie nityfikacji. W pozostałych punktach: plantacja wierzby - wierzchoлина terenu i obniżenie oraz las - wierzchoлина stwierdzono znaczący spadek stężeń N-NO₂ oraz niewielką ich zmienność.



Oznaczenia/ Sign: 1 - Wierzchowina/ the elevation of land; 2 - Stok/ Slope; 3 - Obniżenie/ Depression of land;
 4 - Grunt orny w sąsiedztwie wierzby/ Arable land located in the vicinity of the plantation;
 5 - Las - wierzchowina/ Elevation of forest; 6 - Las - obniżenie/ Depression of forest

Rys. 3. Stężenie azotu azotanowego(III) (N-NO₂) w wodach gruntowych na plantacji wierzby i obiektach porównawczych [mg · dm⁻³]

Fig. 3. Nitrite nitrogen (N-NO₂) concentrations [mg · dm⁻³] in groundwater on the area of the planted willow and comparative points



Oznaczenia/ Sign: 1 - Wierzchowina/ the elevation of land; 2 - Stok/ Slope; 3 - Obniżenie/ Depression of land;
 4 - Grunt orny w sąsiedztwie wierzby/ Arable land located in the vicinity of the plantation;
 5 - Las - wierzchowina/ Elevation of forest; 6 - Las - obniżenie/ Depression of forest

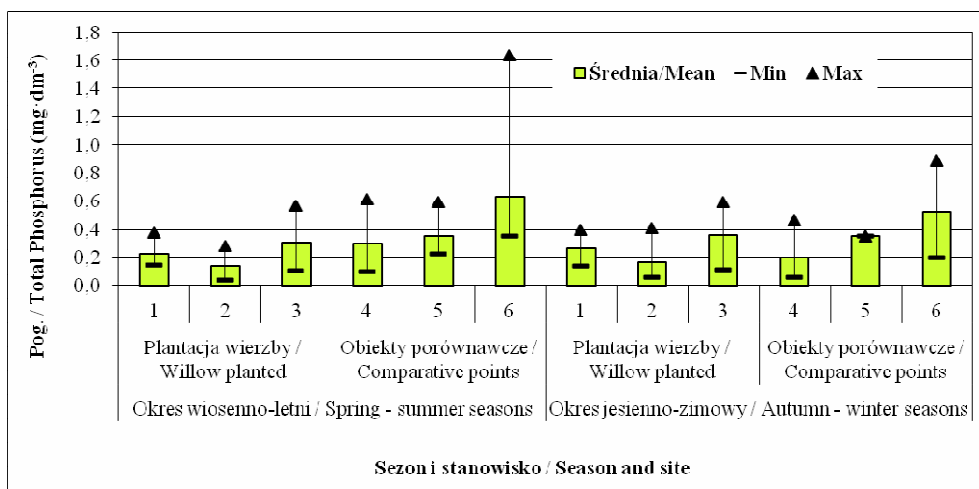
Rys. 4. Stężenie azotu amonowego (N-NH₄) w wodach gruntowych na plantacji wierzby i obiektach porównawczych [mg · dm⁻³]

Fig. 4. Amonia nitrogen (N-NH₄) concentrations [mg · dm⁻³] in groundwater on the area of the planted willow and comparative points

W odróżnieniu od N-NO₃ i N-NO₂ największe stężenia azotu amonowego (N-NH₄) w wodzie gruntowej, a jednocześnie jego największą dynamikę stwierdzono w okresie wiosenno-letnim (rys. 4) w punkcie zlokalizowanym w lesie na wierzchowinie (średnio 0,154 mg · dm⁻³). Zależność ta ma związek ze znacznie większym zanieczyszczeniem związku

N-NH₄ w warunkach niskiego poziomu wód gruntowych i jego wahanie uzależnione jest od dostępności wody. Na plantacji wierzby najmniejsze stężenie N-NH₄ (średnio 0,045 mg · dm⁻³) stwierdzono w wodach gruntowych punktu położonego na stoku, zaś największe w obniżeniu terenu (średnio 0,072 mg · dm⁻³), co mogło być związane ze spowolnieniem przemian związków azotu w glebie mniej zasobnej w tlen w warunkach wyższego poziomu wód gruntowych. W okresie jesienno-zimowym w porównaniu do okresu wiosenno-letniego obserwowano przeciwstawne tendencje zmienności stężeń N-NH₄. W wodach gruntowych pod uprawianą wierzbą stwierdzono jego wzrost, zaś na obiektach porównawczych znaczący spadek.

Analizując zmienność stężenia fosforu ogólnego (rys. 4), jak również fosforanów (rys. 5) w badanych wodach gruntowych, stwierdzono nieco inną tendencję niż w przypadku omawianych związków azotu. Fosfor w glebie zasadniczo jest mało ruchliwy w środowisku glebowym, czyli stosunkowo wolno przechodzi do wód gruntowych. Pogląd ten potwierdzają uzyskane wyniki badań, które wskazują wyraźnie, że na obiektach, gdzie utrzymuje się wyższy poziom wód gruntowych (zarówno obniżenie terenu na plantacji wierzby, jak i w lesie), stężenia fosforu ogólnego są znacznie większe.



Oznaczenia/ Sign: 1 - Wierzchowina/ the elevation of land ; 2 - Stok/ Slope; 3 - Obniżenie/ Depression of land;
 4 - Grunt orny w sąsiedztwie wierzby/ Arable land located in the vicinity of the plantation;
 5 - Las - wierzchowina/ Elevation of forest; 6 - Las - obniżenie/ Depression of forest

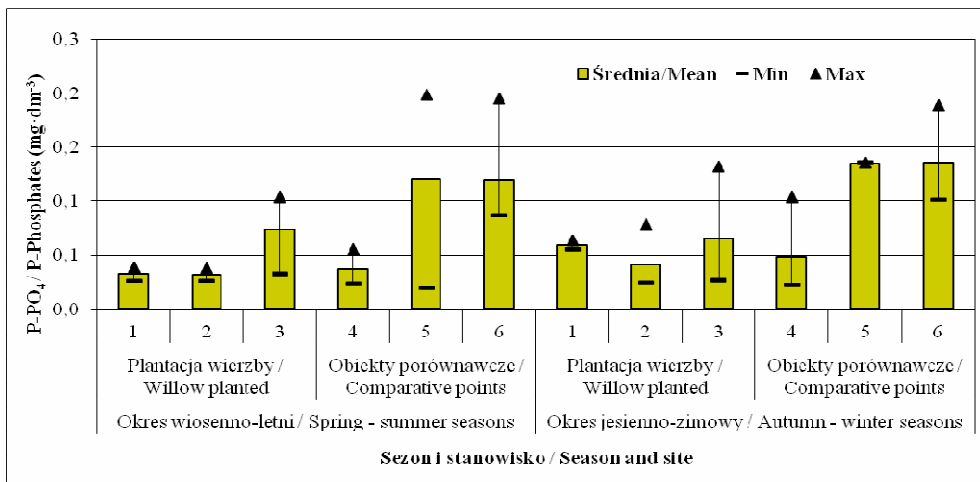
Rys. 5. Stężenie fosforu ogólnego (P_{og.}) w wodach gruntowych na plantacji wierzby i obiektach porównawczych [mg · dm⁻³]

Fig. 5. Total phosphorus (P_{og.}) concentrations [mg · dm⁻³] in groundwater on the area of the planted willow and comparative points

W badanych wodach gruntowych stężenie fosforu ogólnego zarówno w okresie wiosenno-letnim, jak i jesienno-zimowym wykazywało podobną tendencję. Najwyższe stężenia fosforu ogólnego na plantacji wierzby (średnio 0,304 mg · dm⁻³ - okres wiosenno-letni; 0,359 mg · dm⁻³ - okres jesienno-zimowy) odnotowano w obniżeniu terenu, gdzie poziom wód gruntowych był znacznie wyższy. Zapewne związane było to z powolną,

ale ciągłą jego migracją wraz z wodami spływającymi z wierzchowiny ku obniżeniu terenu. Najmniejsze jego stężenia stwierdzono w wodzie gruntowej na stoku (średnio $0,142 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ - okres wiosenno-letni; $0,168 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ - okres jesienno-zimowy). Spośród obiektów porównawczych największe stężenia fosforu w wodach gruntowych w obydwu okresach stwierdzono w lesie zarówno na wierzchowinie, jak i obniżeniu terenu, co może wiązać się z mniejszym wykorzystaniem fosforu przez rośliny leśne w stosunku do wierzby (średnio $0,350 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ na wierzchowinie i $0,633 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w obniżeniu - okres wiosenno-letni oraz $0,350 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ na wierzchowinie i $0,527 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w obniżeniu - okres jesienno-zimowy). W okresie jesienno-zimowym zawartość fosforu ogólnego we wszystkich wodach gruntowych wybranych punktów pomiarowych wzrosła, co ma zapewne związek z ograniczeniem fitosorpcji jego form przyswajalnych.

W badanych wodach gruntowych stężenie fosforanów (rys. 6) było silnie powiązane z zawartością jego formy ogólnej, ale w znacznej mierze uzależnione od opadów atmosferycznych oraz stanu wód gruntowych. Najwyższe stężenia fosforanów zaobserwowano, podobnie jak w przypadku fosforu ogólnego, w wodach gruntowych lasu (średnio od $0,120 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ dla okresu wiosenno-letniego do $0,136 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ dla okresu jesienno-zimowego). Najwyższe zawartości fosforanów (P-PO_4) na plantacji wierzby zaobserwowano w wodach gruntów punktu położonego w obniżeniu terenu, co zapewne miało związek z wypłukiwaniem z gleby tych związków wobec zwiększonego poziomu wód gruntowych (średnio $0,074 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w okresie wiosenno-letnim).



Oznaczenia/ Sign: 1 - Wierzchowina/ the elevation of land ; 2 - Stok/ Slope; 3 - Obniżenie/ Depression of land;
 4 - Grunt orny w sąsiedztwie wierzby/ Arable land located in the vicinity of the plantation;
 5 - Las - wierzchowina/ Elevation of forest; 6 - Las - obniżenie/ Depression of forest

Rys. 6. Stężenie fosforanów (P-PO_4) w wodach gruntowych na plantacji wierzby i obiektach porównawczych [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$]

Fig. 6. Phosphates (P-PO_4) concentrations [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$] in groundwater on the area of the planted willow and comparative points

Niskie zawartości fosforanów w wodach gruntowych pod plantacją wierzby szczególnie w stosunku do wód gruntowych z lasu w okresie wegetacyjnym (średnio $0,032 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ na wierzchowinie i stoku - okres wiosenno-letni do $0,059$ na wierzchowinie i stoku $0,049 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w okresie jesienno-zimowym) wskazują na duże zapotrzebowanie wierzby na fosfor, a tym samym można przypuszczać, iż wieloletnia uprawa wierzby może sprzyjać ograniczeniu odpływu fosforu z terenów użytkowanych rolniczo, nawet bardziej niż zbiorowiska leśne, ale jednocześnie będzie prowadzić do znacznego zubożenia gleby w przyswajalny fosfor. To kolei może wiązać się z koniecznością stosowania wysokiego nawożenia fosforem podczas przywracania gleb do ponownego użytkowania rolniczego.

Wnioski

1. Poziom obciążenia wód gruntowych mineralnymi związkami azotu oraz fosforu pod plantacją wierzby oraz na obiektach porównawczych był uzależniony od ukształtowania terenu, sposobu użytkowania, warunków dostępności wody dla roślin i meteorologicznych sprzyjających ich fitosorpcji bądź wymywaniu z gleby.
2. Stwierdzono, że szczególnie uzależnione od poziomu położenia wód gruntowych było stężenie azotanów(V). Największe ich stężenia wystąpiły w głęboko położonych wodach gruntowych na wierzchowinie i na stoku pod plantacją wierzby. Wynikało to głównie z ograniczenia dostępności wody dla roślin, a jednocześnie zmniejszenia możliwości pobrania bardzo mobilnego w środowisku glebowym N-NO_3 .
3. Największe stężenia fosforu ogólnego oraz fosforanów w wodach gruntowych na stanowiskach wierzby w obniżeniu terenu oraz lesie (obniżenie) sugeruje, że utrzymywanie wyższego poziomu wód gruntowych zwiększa zawartości tych związków.
4. Stwierdzenie najmniejszych stężeń związków fosforu w wodach gruntowych na plantacji wierzby w stosunku do wód gruntowych pod gruntami ornymi i lasem wskazuje na znaczne potencjalne możliwości uprawy wierzby na cele energetyczne w ograniczaniu rozproszenia fosforu w środowisku, co w efekcie będzie sprzyjało zmniejszeniu tempa eutrofizacji lokalnych wód powierzchniowych.

Podziękowania

Badania realizowano w ramach projektu badawczego NCBiR nr SP.E/4/65786/10 / The research was a part of a research Project NCBiR nr SP.E/4/65786/10.

Literatura

- [1] Koc J, Szymczyk S, Cymes I. Zesz Probl Post Nauk Roln. 2003;Z493:395-400.
- [2] Haag D, Kaupenjohann M. Agriculture, Ecosystems and Environ. 2001;86:1-21.
- [3] Banaszuk P. Wodna migracja składników rozpuszczonych do wód powierzchniowych w zlewni górnej Narwi. Białystok: Wyd Pol Biał; 2007; 182.
- [4] Weiler M, Maef F. Hydrological Processes. 2003;17(2):477-493.
- [5] Macioszczyk A, Dobrzyński D. Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2002; 448.
- [6] Maciak F. Ochrona i rekultywacja środowiska. Wyd. 2. Warszawa: Wyd SGGW; 1999.
- [7] Sapek A, Sapek B. Informator ITP. 2012;04-06:81-83.
- [8] Warowny W. Gaz, Woda i Technika Sanitarna. 2010;12:2-6.

THE EFFECT OF THE WILLOW PLANTED TO ENERGY PURPOSES ON THE NITROGEN AND PHOSPHORUS COMPOUNDS IN GROUNDWATERS

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

Abstract: In the period from January to December 2011 in the area of the experimental object University of Warmia and Mazury in Olsztyn, located in the village Samławki (about 80 km from Olsztyn distance) the research was concerned of nutrients compounds on dynamics concentrations in groundwaters on the long-term plantation of the willow (*Salix viminalis* L.) and comparative points. Groundwaters were being taken up from 6 piezometers. Three of them were installed on the area of the planted willow: the elevation of land (1 piece), slope (1 piece), the depression of land (1 piece). The three comparative points was installed in the forest (2 pieces - elevation and depression of forest) and on the arable land (1 piece) located in the vicinity of the plantation. Groundwaters for chemical analyses have been taken up once a month to determine with standard methods: the nitrate nitrogen (N-NO₃), nitrite nitrogen (N-NO₂) ammonia nitrogen (N-NH₄), as well as compounds of total phosphorus (P) and of phosphates (P-PO₄). As a result of examinations carried out, it was found that nitrate, nitrite and ammonia nitrogen, total phosphorus and phosphates concentration in groundwaters was affected the method of agricultural use, land form and meteorological conditions especially precipitations which modified the availability for plants and of nutrients in the soil environment. The willow plantation (*Salix viminalis* L.) as form excluded from agricultural use proved to be the most effective method of protecting groundwaters before total phosphorus.

Keywords: groundwater, nitrate nitrogen, nitrite nitrogen, ammonia nitrogen, phosphates, phosphorus, *Salix viminalis* (willow), energy cultivation

Elwira TOMCZAK¹ i Anna DOMINIAK²

HISTORYCZNE ZMIANY STRUKTURY SIECI WODOCIĄGOWEJ NA TLE UTRZYMANIA STANDARDÓW WODY PITNEJ DLA MIASTA ŁODZI

HISTORICAL CHANGES IN THE WATER SUPPLY SYSTEM AND MAINTENANCE OF DRINKING WATER QUALITY STANDARDS IN THE CITY OF ŁODZ

Abstrakt: Projekt łódzkiej sieci wodociągowej, wykonany przez najlepszego europejskiego fachowca W. Lindleya, powstał już w 1909 roku. Realizację rozpoczęto w 1934 roku przy współudziale polskiego inżyniera S. Skrzywana. Po II wojnie światowej dokonano wiercenia dalszych studni głębinowych i zbudowano system wodociągowy oraz stację uzdatniania wody. Zbudowano 50 km rurociągu Tomaszów-Łódź (1955 rok), zbiornik retencyjny na Pilicy (1968-1973) i kolejne studnie głębinowe. W 2010 roku istniało już 58 ujęć wód podziemnych, dlatego też w 2013 roku zapadła decyzja o rezygnacji z ujmowania wody powierzchniowej z Zalewu Sulejowskiego. Celem pracy było przedstawienie miejsc poboru wody i struktury sieci wodociągowej, której budowa ulegała zmianom w zależności od potrzeb i rozwoju dużego miasta, w powiązaniu z uzyskiwaniem wody pitnej najwyższej jakości. Pieczę nad eksploatacją i dystrybucją nieprzerwanie od 1925 roku sprawuje Zakład Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. w Łodzi.

Słowa kluczowe: wodociąg łódzki, eksploatacja wody, jakość wody pitnej

Wstęp

Gwałtowny rozwój fabrykanckiej Łodzi w XIX i początkach XX wieku spowodował intensywną eksploatację naturalnych zasobów wodnych oraz drastyczny spadek jakości wód gruntowych. Industrializacja obszaru miasta, przeprowadzone prace regulujące i zmieniające koryta i biegi łódzkich rzek oraz osuszanie terenów podmokłych doprowadziły do zmian hydrograficznej mapy terenu. Powstanie miejskich wodociągów zaspokoiło pierwsze potrzeby zaopatrzenia w wodę mieszkańców i przemysłu. Dalszy rozwój miasta wymuszał kolejne poszukiwania obfitych i niezawodnych (choć odległych) źródeł wody pitnej dla miasta oraz budowę infrastruktury ujęć, uzdatniania i transportu wody. Opracowywano wciąż nowe technologie zapewniające dostarczenie mieszkańcom odpowiedniej ilości wody o jak najwyższej jakości.

Władze Łodzi opracowanie projektu wodociągów i kanalizacji miejskiej w 1909 r. zleciły inżynierowi Lindleyowi, który jako miejsca ujęcia wody dla Łodzi wskazał:

1. Wodonośne warstwy formacji kredowych górnej jury z rejonu powyżej Tomaszowa - Sulejowa oraz wody głębinowe z okolic Łodzi.
2. Wodonośne warstwy z okresu czwartorzędu w rejonie na północny zachód od Pilicy i na południe i południowy zachód od Łodzi.
3. Otwarte zasoby wodne rzeki Pilicy.

¹ Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, tel. 42 631 37 88, email: tomczak@wipos.p.lodz.pl

² Zakład Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o., ul. Wierzbowa 52, 90-133 Łódź, tel. 42 677 82 54, email: adominiak@zwik.lodz.pl

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

Projekt wodociągów był gotowy już 30 października 1909 r., a w listopadzie gotowe były plany miasta w skali 1:10.000 z przebiegiem linii wodociągów i kanalizacji, wykonane nową wówczas techniką heliografii.

Ówczesna Łódź była najęściej zaludnionym miastem w Polsce - na 1 km² mieszkało wtedy 10 439 osób. Tak duża liczba mieszkańców zdana była wyłącznie na wodę (często zanieczyszczoną) czerpaną z indywidualnych, płytkich studni. Wody podskórne zasilające te studnie powoli zaczynały się wyczerpywać z uwagi na ich powszechną eksploatację oraz dodatkowo coraz większe zużycie przez liczne manufaktury włókiennicze.

Budowa łódzkiego wodociągu

Prace nad siecią wodociągową rozpoczęły się dopiero w 1934 roku. W wyniku szalejącego kryzysu budowę rozpoczęto w najtańszej z możliwych wersji - opartej na studniach głębinowych. Początkowy etap zakładał wywiercenie 5 ujęć i budowę sieci o długości 100 km. Na Dąbrowie miała powstać stacja pomp i odżelaziaczy, połączona rurociągami ze studniami i zbiornikiem wody pitnej na Stokach, skąd 3 magistralami i siecią rurociągów rozdzielczych woda miała być grawitacyjnie doprowadzana do miasta. Bardzo kapitałochłonnym elementem projektu był zbiornik na Stokach, który powstał pomiędzy 1935 a 1937 rokiem i służy miastu do dziś.

Składa się on z dwóch bliźniaczych zbiorników (15 000 m³), z których każdy zbudowano na planie kwadratu o boku 60 metrów. Ich wysokość wynosi 7 metrów, a lustro wody sięga 5 metrów. Sklepienie każdego zbiornika tworzy 100 ceglanych kopuł wspartych na 81 kolumnach. Każda z kopuł to murowana konstrukcja, mająca u swej podstawy kwadrat o boku 5,5 metra.

W dniu wybuchu drugiej wojny światowej miasto miało zaledwie: 3 studnie głębinowe, rozpoczętą budowę stacji filtrów i pomp tłocznych, 9,4 km rurociągu tłoczego, zbiornik wyrównawczy na Stokach o pojemności 30 000 m³ oraz około 62 km przewodów rozprowadzających. Wodociąg nie przeszedł jeszcze nawet pierwszych prób.

Po zakończeniu II wojny światowej, pod koniec 1945 r., do wodociągu podłączono już 204 nieruchomości, w których mieszkało prawie 20 000 osób. Do końca 1949 r. wybudowano 21,6 km miejskiej sieci wodociągowej. W tym samym czasie zaczęła się eksploatacja kolejnych 3 studni, sięgających zasobów górnokredowych.

Zwiększająca się szybko liczba domowych przyłączy powodowała coraz bardziej odczuwalny deficyt wody. Sytuację ratowano, budując uliczne źródła i dowożąc wodę beczkowozami, ale i tak w 1950 r. zaczęto w Łodzi wodę racjonować. Było to wówczas jedyne miasto w Polsce, w którym obowiązywało kontyngentowanie wody dla prywatnych odbiorców (80, a później 100 litrów na osobę).

W 1951 r. rząd podjął długo oczekiwaną przez miasto decyzję o rozpoczęciu budowy wodociągu Tomaszów-Łódź. Budowa pierwszej nitki wodociągu zajęła 3 lata. Uregulowano wówczas brzegi Pilicy na długości 2 km i wybudowano piętrzący wodę jaz. Powstała hala pomp tłoczących wodę do oddalonej o około 1,5 km stacji uzdatniania. Tam rzeczna woda poddawana była procesom uzdatniania i już jako krystalicznie czysta płynęła specjalnym rurociągiem do przepompowni w Rokicinach i dalej do zbiorników na Stokach. Zaopatrzenie w wodę zwiększyło się do 92 000 m³.

W dalszym etapie zaprojektowano spiętrzenie wody Pilicy w Smardzewicach przez budowę dużej zapory i sztucznego jeziora o długości 17 km, pojemności 75 000 000 m³ i powierzchni 23 km². Zalew napełniono wodą w maju 1973 r., jednocześnie uruchamiając stację pomp we wsi Bronisławów leżącej nad brzegami zbiornika. Pół roku później z zalewu można było czerpać ponad 132 000 m³ wody na dobę.

Pod koniec lat 90. ubiegłego wieku powstała koncepcja stopniowego zastępowania wody powierzchniowej wodą podziemną pochodzącą ze studni wierconych w sąsiedztwie zalewu. W Bronisławowie powstało kolejno siedem studni, które pobierają wodę z pokładów górnokredowych. Mogą one pracować z wydajnością ponad 18 000 000 m³ wody rocznie (50 000 m³ na dobę).

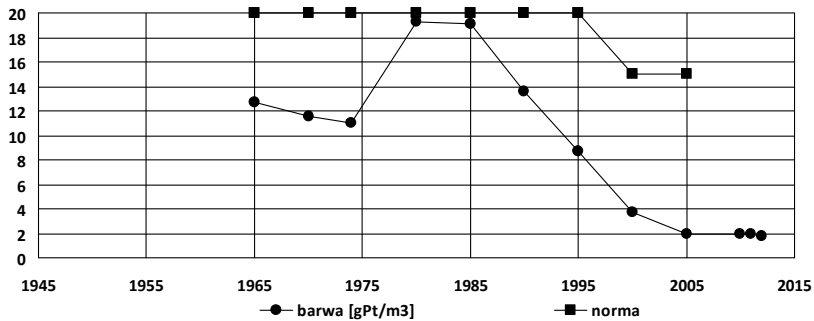
W 2000 roku wprowadzono modernizację usprawniającą funkcjonowanie łódzkiej sieci wodociągowej. W związku ze szczególnym ukształtowaniem terenu, na którym położone jest miasto, podzielono ją na dwie strefy ciśnień. Część północna jest zaopatrywana w wodę dzięki sile grawitacji ze zbiorników na Stokach. Woda stanowi tu mieszaninę tej z ujęć głębinowych z niewielkim dodatkiem pilicznej z ujęcia w Tomaszowie Mazowieckim. Część południowa, mniejsza zarówno jeśli chodzi o zajmowany teren, jak i liczbę mieszkańców, zasilana jest całkowicie ze studni głębinowych w Bronisławowie, a pompowana jest ze zbiorników na Chojnach zaopatrywanych w wodę z wodociągu Sulejów-Łódź. Bezpośrednio na terenie miasta lub jego obrzeżach umiejscowione są 43 studnie, przy czym w 22 z nich woda jest tak dobrej jakości, że nie wymaga uzdatniania. Łódź eksploatuje ponadto 8 studni głębinowych położonych w Rokicinach, 7 w okolicy Zalewu Sulejowskiego i ujęcie na Pilicy w Tomaszowie Mazowieckim, którego całkowity udział w zaopatrzeniu w wodę wynosił w 2010 roku tylko około 10%.

Jakość wody pitnej w latach 1945-2013

W celu odzwierciedlenia wpływu miejsca ujęcia wody na jej jakość w kranie odbiorcy w omawianym okresie wzięto pod uwagę 5 wskaźników jakości łódzkiej wody pitnej: barwę, mętność, utlenialność, zawartość żelaza oraz zawartość manganu [1-5].

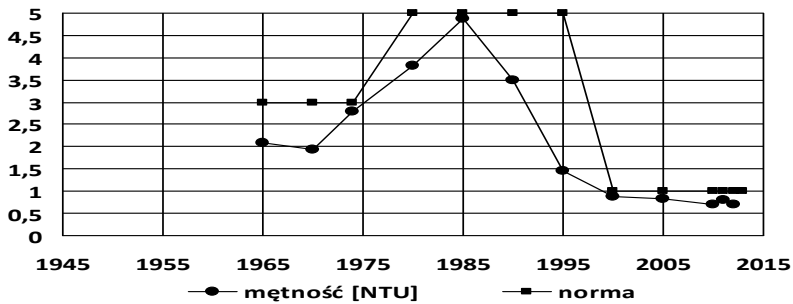
Barwa i mętność

Barwa i mętność, czyli wskaźniki najbardziej widoczne dla konsumenta, ulegały wyraźnym zmianom w zależności od źródeł pozyskiwania wody. W latach 1945-1960 krajowe przepisy prawne nie normowały takich parametrów, zatem brak jest obecnie tych danych. Z chwilą wprowadzenia przez ministra zdrowia w 1965 r. obowiązku badań wody pitnej pod kątem jej barwy i mętności okazało się, że łódzka woda czerpana powierzchniowo z Pilicy wykazuje wartości bliskie górnej granicy prawnie dopuszczalnej. Po uruchomieniu ujęcia na Zalewie Sulejowskim wskaźniki te wciąż utrzymywały się na wysokim poziomie. Dopiero rezygnacja w 2000 r. z większościowego udziału wody powierzchniowej na rzecz ujęć wód podziemnych poprawiła barwę i mętność łódzkiej wody pitnej [6], co przedstawiono na rysunkach 1 i 2.



Rys. 1. Zmiany barwy łódzkiej wody pitnej na przestrzeni lat 1945-2013

Fig. 1. Changes of the color of Lodz drinking water over the year

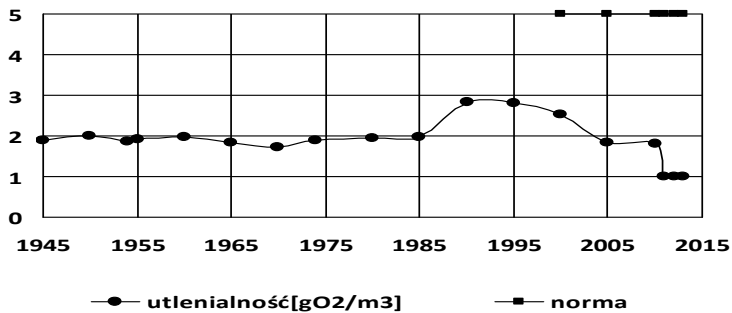


Rys. 2. Zmiany mętności łódzkiej wody pitnej na przestrzeni lat 1945-2013

Fig. 2. Changes of the turbidity of Lodz drinking water over the year

Utlenialność

Utlenialność wody pitnej jest wskaźnikiem zawartości związków organicznych i niektórych nieorganicznych w wodzie przeznaczonej do spożycia. Przez długi czas nie była normowana, dopiero w 2000 roku minister zdrowia objął obowiązkiem badań ten wskaźnik.



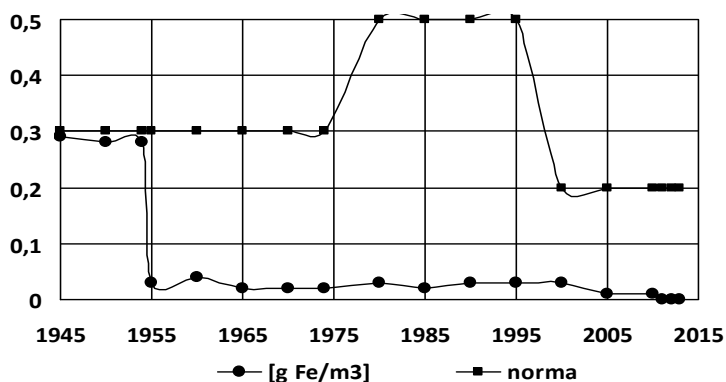
Rys. 3. Zmiany utlenialności łódzkiej wody pitnej na przestrzeni lat 1945-2013

Fig. 3. Changes of the oxidation of Lodz drinking water over the year

W łódzkich wodociągach utlenialność z KMnO_4 oznaczano od 1945 r., ale w ramach wewnętrznych badań technologicznych, przy ocenie dawek chloru stosowanych do dezynfekcji. Najwyższe wartości utlenialności notowano w latach 1985-2000, czyli w okresie ujmowania wody powierzchniowej z Zalewu Sulejowskiego, co było ściśle związane z zakwitami sinic [6] (rys. 3).

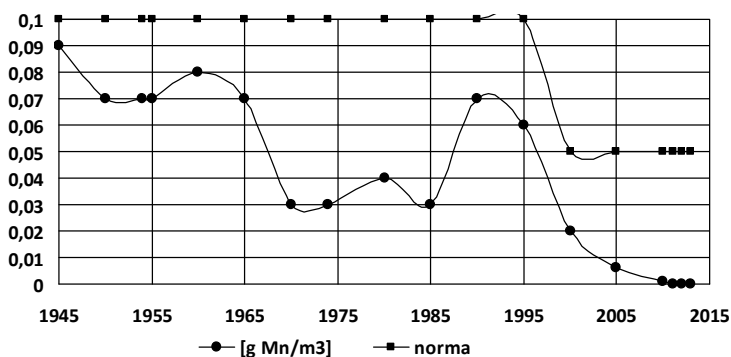
Zawartość żelaza i manganu

Zawartość żelaza i manganu w wodzie pitnej jest charakterystyczna dla ujęć wody podziemnej, wody powierzchniowe z reguły nie zawierają tych pierwiastków bądź znajdują się one w bardzo małych ilościach. Przedstawione na rysunkach 4 i 5 wartości żelaza i manganu w wodzie pitnej obrazują zależność stężeń tych pierwiastków od miejsca ujęcia wody surowej.



Rys. 4. Zmiany zawartości żelaza łódzkiej wody pitnej na przestrzeni lat 1945-2013

Fig. 4. Changes of the iron content in Lodz drinking water over the year



Rys. 5. Zmiany zawartości manganu łódzkiej wody pitnej na przestrzeni lat 1945-2013

Fig. 5. Changes of the manganese content in Lodz drinking water over the year

Bardzo wysokie stężenia notowano w latach 1945-1954, czyli w czasie eksploatacji stosunkowo płytkich łódzkich studni głębinowych.

Lata 1945-2000, to jest okres pozyskiwania wody powierzchniowej, wyeliminowały problem wysokich zawartości żelaza i manganu w wodzie pitnej. Obecnie, dzięki ujmowaniu wody z większych głębokości oraz stosowaniu nowych technologii uzdatniania, zawartość tych pierwiastków znajduje się poniżej granicy oznaczalności referencyjnych metodyk badawczych.

Perspektywy eksploatacji i dystrybucji wody

Sytuacja gospodarcza i ekonomiczna w Łodzi wpływa znacząco na gospodarkę eksploatacyjną miejskiej sieci wodociągowej. Z uwagi na mniejsze zapotrzebowanie od 1989 r. notuje się stały spadek wtłoczenia wody do sieci z poziomu 350 000 m³/dobę w 1989 r. do około 90 000 m³/dobę w 2013 r. Dodatkowo w tym okresie długość sieci uległa zwiększeniu o około 260 km. Zatem przy zwiększeniu pojemności całego układu sieciowego w Łodzi ilość wody przepływającej w sieci w funkcji czasu zmniejszyła się znacząco [7, 8]. W konsekwencji każda zmiana kierunku przepływu wody w rurociągu, związana z sytuacjami awaryjnymi czy koniecznym przeregulowaniem pracy sieci, może skutkować pogorszeniem jakości wody u odbiorców [9]. Obecnie priorytetem są prace konserwacyjne oraz przeciwdziałanie zjawisku wtórnego zanieczyszczenia wody w sieci. Przygotowywany jest program pilotażowych badań zanieczyszczeń mikrobiologicznych wody w sieci z zastosowaniem metody luminescencyjnej [10], opartej na wykrywaniu ATP (adenozynotrójfosforanu) zawartego w żywych komórkach. Pozwoli to na natychmiastowy wynik badań bakteriologicznych oraz natychmiastową reakcję w przypadku skażenia biologicznego wody pitnej [11].

Planowany jest również rozwój monitoringu sieci wodociągowej w celu pozyskiwania w czasie rzeczywistym danych o pracy miejskiej sieci, to jest natężenie przepływu, kierunek przepływu, ciśnienie i mętność. Pozwoli to na szybkie reagowanie na niewłaściwą pracę sieci oraz wyeliminowanie bądź ograniczenie zaistniałych niekorzystnych zjawisk. System monitoringu będzie podstawą do zbudowania matematycznego hydraulicznego modelu sieci wodociągowej, za pomocą którego zapadną decyzje w zakresie doboru średnic przewodów do aktualnych potrzeb.

Podsumowanie

Od chwili powstania łódzka gospodarka wodociągowa podlega ciągłym zmianom w odpowiedzi na potrzeby miasta. Jakość wody pitnej w Łodzi uległa zmianom w zależności od rodzaju wody ujmowanej: powierzchniowej, głębinowej lub mieszanej. W latach 1945-2000 priorytetem dla łódzkich wodociągów było zaspokojenie potrzeb rozwijającego się miasta w zakresie ilości dostarczanej wody. Przekładało się to również na jej niższą jakość, tj. wysoką utleniałość i mętność, zaś barwa wody w kranie była częstą przyczyną reklamacji odbiorców, szczególnie w okresie ujmowania wody z Zalewu Sulejowskiego.

Jakość łódzkiej „kranówki” jest wciąż kontrolowana. Przy czym woda do badania jest pobierana nie tylko w stacjach uzdatniania i przy wtłaczaniu do sieci wodociągowej, ale również z rurociągów w blisko 100 punktach miasta. W laboratoriach zakładu sprawdzanych jest kilkadziesiąt parametrów wody. Dodatkowo nad jej jakością czuwają ryby i małże (to tzw. bioindykacja) żyjące w akwariach w 11 obiektach ZWiK. Przez

akwaria wciąż przepływa pompowana do łódzkich domów woda, a okonie i małże to niezwykle czułe organizmy, które natychmiast reagują na zmianę jakości wody czy zanieczyszczenia, mogące stanowić niebezpieczeństwo dla zdrowia lub życia ludzi. Od grudnia 2009 r. małże podłączone są do specjalnej aparatury, która na bieżąco informuje o ich stanie.

Od 2000 r., czyli likwidacji największych zakładów przemysłowych w mieście, problemem stał się nadmiar wody, infrastruktura w punktach ujęć oraz stacjach uzdatniania, przewymiarowanie przewodów oraz zastoje wody w sieci wodociągowej. Podejmowane działania sprawiły, że ujmowana woda podziemna jest jedną z najlepszych dostarczanych mieszkańcom wód w Polsce.

Literatura

- [1] Archiwum i materiały wewnętrzne Zakładu Wodociągów i Kanalizacji w Łodzi.
- [2] Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 4 maja 1990 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i potrzeb gospodarczych.
- [3] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 4 września 2000 r. w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze, woda w kąpieliskach, oraz zasad sprawowania kontroli jakości wody przez organy Inspekcji Sanitarnej.
- [4] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
- [5] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
- [6] Świerk D, Szpakowska B. An ecosystem valuation method for small water bodies. *Ecol Chem Eng S.* 2013;20(2):397-418. DOI: 10.2478/eces-2013-0029
- [7] Tynan N. Nineteenth century London water supply: Processes of innovation and improvement, *The Review of Austrian Economics.* 2013;26(1):73-91. DOI: 10.1007/s11138-012-0182-8.
- [8] Bruggen B, Borghraef K, Vinckier C. Causes of water supply problems in urbanised regions in developing countries. *Water Res. Manag.* 2010;24(9):1885-1902. DOI: 10.1007/s11269-009-9529-8.
- [9] Patterson C, Adams J. Emergency response planning to reduce the impact of contaminated drinking water during natural disasters. *Frontiers of Earth Sci.* 2011;5(4):341-349. DOI: 10.1007/s11707-011-0196-8.
- [10] Chmiel MJ. Metoda luminescencyjna jako alternatywa w badaniach zanieczyszczenia bakteriologicznego wody. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna.* 2012;(12):539-541.
- [11] Goncharuk VV, Kovalenko VF, Zlatskii IA. Comparative analysis of drinking water quality of different origin based on the results of integrated bioassay. *Journal of Water Chemistry and Technology.* 2012;34(1):61-64. DOI: 10.3103/S1063455X12010092.

HISTORICAL CHANGES IN THE WATER SUPPLY SYSTEM AND MAINTENANCE OF DRINKING WATER QUALITY STANDARDS IN THE CITY OF LODZ

¹ Faculty of Process and Environmental Engineering, Lodz University of Technology

² Municipal Water and Wastewater Company in Lodz

Abstract: The water supply system for Lodz was designed in 1909 by W. Lindley who was the best European civil engineer. The works started in 1934 and were supervised by a Polish engineer S. Skrzywan. After the World War II another deep water wells were drilled and water-pipe network and water conditioning plant were built: the first line of a 50-kilometre Tomaszow-Lodz pipeline (1955), the reservoir on the Pilica River (1968-1973). Due to that Lodz had 58 groundwater intakes in 2010 a decision was made to stop taking surface water from the Sulejowski Reservoir in 2013. The aim of the paper is to present water intake points and the structure of water supply system that was modified to meet the needs of a big city and provide drinking water of the highest quality. Municipal Water and Wastewater Company in Lodz manages the exploitation, transfer and conditioning of water for Lodz since 1925.

Keywords: Lodz water supply system, water exploitation, quality of drinking water

Sebastian WERLE¹ i Mariusz DUDZIAK²

CHEMICZNA ANALIZA JAKOŚCI WYSUSZONYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH ORAZ STAŁYCH PRODUKTÓW ZGAZOWANIA

CHEMICAL ANALYSIS OF QUALITY OF THE DRIED SEWAGE SLUDGE AND SOLID GASIFICATION WASTE-PRODUCTS

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki analiz chemicznych jakości stałych produktów odpadowych uzyskanych podczas zgazowania dwóch rodzajów wysuszonych osadów ściekowych. Analiza obejmowała ocenę zawartości m.in. metali alkalicznych, fosforu, siarki, magnezu, wapnia, a także metali ciężkich. Otrzymane wyniki odniesiono do analiz składu substancji nieorganicznej występującej w paliwie przed poddaniem go procesowi zgazowania. Przeanalizowano wpływ obróbki termicznej na transport badanych związków na drodze: wysuszony osad ściekowy - proces zgazowania - stały produkt odpadowy. Na podstawie wyników badań wykazano, że proces zgazowania promuje migrację niektórych związków, jak na przykład fosforu czy też cynku, z osadu ściekowego do fazy stałej powstającej po obróbce termicznej tego osadu.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, zgazowanie, stałe produkty uboczne

Zgazowanie jest uważane za perspektywiczną i obiecującą metodę unieszkodliwiania osadów ściekowych. Proces ten oprócz wytworzenia wartościowego paliwa gazowego wiąże się jednak z powstawaniem stałych i ciekłych ubocznych produktów odpadowych [1-4]. Na skutek przechodzenia substancji mineralnej do fazy stałej w trakcie zgazowania powstają produkty stałe, w tym głównie popiół, a w szczególnych przypadkach również spiek [2]. Powstawanie spieku zależy od składu niepalnej substancji nieorganicznej w osadzie powodującej znaczące obniżenie temperatur charakterystycznych popiołu. Z kolei w wyniku kondensacji zanieczyszczeń znajdujących się w gazie powstają produkty ciekłe, tj. smoły.

Parametry gazu procesowego powstającego podczas zgazowania osadów ściekowych zostały omówione we wcześniejszej pracy z tego zakresu [2]. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki porównawczych analiz chemicznych jakości wysuszonych osadów ściekowych i stałych produktów odpadowych powstających podczas ich zgazowania (popiół i spiek). Ocena transportu substancji nieorganicznej, m.in. metali alkalicznych, fosforu, siarki, magnezu, wapnia, a także metali ciężkich na drodze: wysuszony osad ściekowy - proces zgazowania - stały produkt odpadowy, jest istotna zarówno z punktu oceny stopnia zagrożenia ekologicznego, jak i potencjalnych możliwości ich dalszego wykorzystania (waloryzacja i odzysk).

Materiały i metodyka badań

Do badań wybrano dwa różne osady ściekowe, które pochodziły z oczyszczalni ścieków zlokalizowanych w Polsce. Osad nr 1 pochodził z oczyszczalni ścieków pracującej

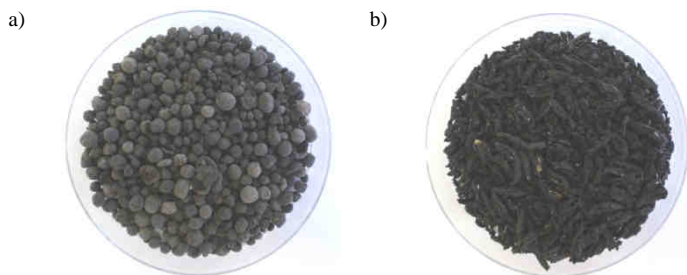
¹ Instytut Techniki Ciepłej, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 22, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 29 83, fax 32 237 28 72, email: sebastian.werle@polsl.pl

² Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 16 98, fax 32 237 10 47, email: mariusz.dudziak@polsl.pl

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

w układzie mechaniczno-biologicznym, a osad nr 2 z oczyszczalni mechaniczno-biologiczno-chemicznej z symultanicznym strącaniem fosforu. Powstające w oczyszczalniach osady poddawane są procesowi fermentacji, a następnie po odwodnieniu są suszone w suszarce cylindrycznej na półkach podgrzanych do 260°C (osad nr 1) i przy użyciu gorącego powietrza o temperaturze 150°C w suszarce taśmowej (osad nr 2). W końcowym efekcie powstały osad nr 1 ma formę granulatu, a osad nr 2 nieregularnie ciętych „makaroników” (rys. 1).

Badane osady poddawano procesowi zgazowania w reaktorze ze złożem stałym przy użyciu powietrza jako czynnika zgazowującego o temperaturze 298 K oraz stosując ilość czynnika odpowiadającą stosunkowi nadmiaru powietrza (λ) 0,18. Wpływ parametrów zgazowania na parametry gazu procesowego, w szczególności na jego skład oraz wartość opałową, omówiono szczegółowo w pracy [2]. Spośród ubocznych produktów stałych w przypadku zgazowania osadu nr 1 powstawał zarówno popiół, jak i spiek, a w przypadku osadu nr 2 powstawał tylko popiół.



Rys. 1. Badane osady: nr 1 (a), nr 2 (b)

Fig. 1. Sewage sludge analyzed: no 1 (a), no 2 (b)

Chemiczna analiza jakości wysuszonych osadów ściekowych oraz produktów stałych powstających w procesie ich zgazowania obejmowała ocenę zawartości pierwiastków podstawowych (węgiel, wodór, azot, chlor, fluor, siarka i tlen), metali alkalicznych, fosforu, magnezu i wapnia (pierwiastki mineralne), a także wybranych metali ciężkich. Zawartość pierwiastków podstawowych określono, stosując pomiar automatyczny analizatorem IR. Z kolei zawartość pierwiastków mineralnych, jak też metali ciężkich w badanych próbkach została określona z wykorzystaniem spektrometrii plazmowej lub absorpcyjnej.

We wcześniejszej pracy z tego zakresu [2] dla osadów ściekowych poddawanych zgazowaniu wyznaczono również zawartość wilgoci, części lotnych i popiołu oraz ciepło spalania i ich wartość opałową. Zawartość wilgoci, części lotnych i popiołu uzyskano, stosując metodę wagową opisaną odpowiednio w normie PN-EN 14774-3:2010, PN-EN 15402:2011 i PN-EN 15403:2011. Natomiast ciepło spalania określono metodą kalorymetryczną, a wartość opałowa została obliczona z wykorzystaniem udziałów masowych głównych pierwiastków w próbce. Wyznaczone właściwości osadów ściekowych przedstawiono w tabeli 1.

Właściwości osadów ściekowych

Tabela 1

Table 1

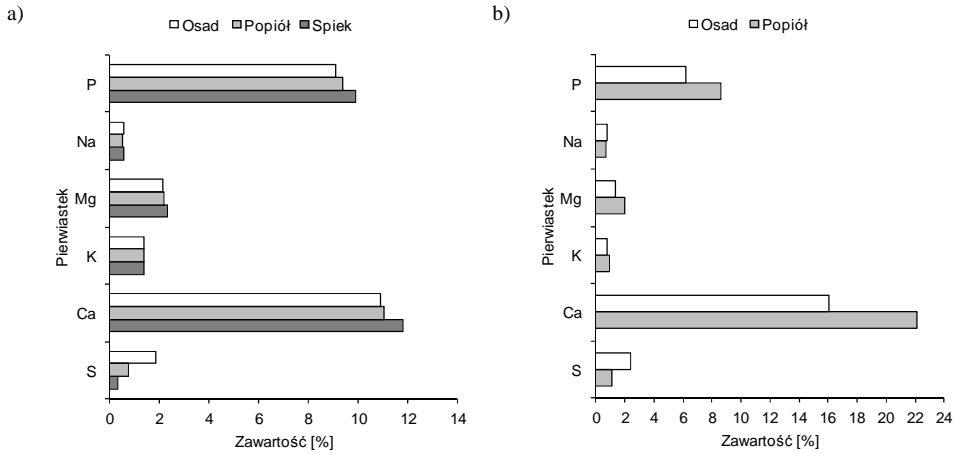
Sewage sludge properties

Analiza i badana cecha		Osad ściekowy	
		Nr 1	Nr 2
Analiza techniczna [% wag.] (stan roboczy)*	Wilgoć	5,30	5,30
	Części lotne	51,00	49,00
	Popiół	36,50	44,20
Analiza elementarna [% wag.] (stan suchy)	Węgiel (C)	31,79	27,72
	Chlor (Cl)	0,22	0,03
	Fluor (F)	0,013	0,003
	Wodór (H)	4,36	3,81
	Azot (N)	4,88	3,59
	O (jako różnica)	20,57	18,84
	Siarka (S)	1,67	1,81
Zawartość pierwiastków mineralnych [% wag.] (stan suchy)	Wapń (Ca)	10,87	16,02
	Potas (K)	1,34	0,77
	Magnez (Mg)	2,10	1,37
	Sód (Na)	0,56	0,73
	Fosfor (P)	9,07	6,19
Zawartość metali ciężkich [mg/kg s.m.]	Arsen (As)	4,19	3,94
	Kadm (Cd)	6,47	3,24
	Chrom (Cr)	180,53	584,53
	Miedź (Cu)	495,30	183,16
	Rtęć (Hg)	0,99	0,96
	Nikiel (Ni)	103,67	18,9
	Ołów (Pb)	119,30	59,97
	Selen (Se)	9,84	1,70
Kaloryczność (suchej masy)*	Ciepło spalania, MJ/kg	14,05	11,71
	Wartość opałowa, MJ/kg	12,96	10,75

* podano na podstawie wyników pracy [2]

Wyniki i dyskusja

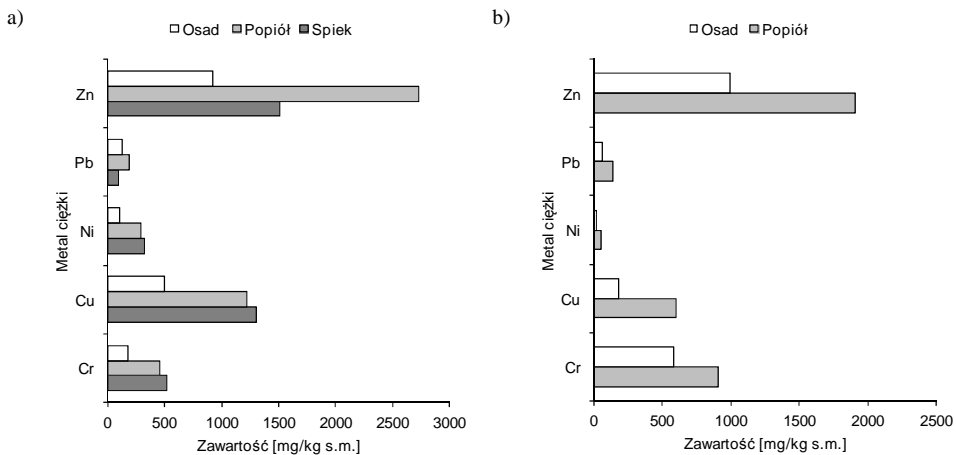
Porównując badane osady ściekowe, można stwierdzić, że większą kalorycznością charakteryzuje się osad nr 1 niż osad nr 2 (tab. 1). Potwierdziły to również badania składu gazu oraz jego wartości opałowej przedstawione w pracy [2]. W przypadku procesu zgazowania tego osadu, co jak już wspomniano wcześniej, powstają dwa rodzaje stałych produktów ubocznych, tj. popiół i spiek. Na podstawie uzyskanych wyników analiz chemicznych określono, że udział masowy fosforu i wapnia w powstających produktach stałych był większy niż oznaczony w osadzie przed obróbką termiczną, przy czym największa ich kumulacja występowała w próbkach spieku (rys. 2a). Podobną tendencję obserwowano w przypadku osadu nr 2 i powstającego podczas jego zgazowania popiołu (rys. 2b).

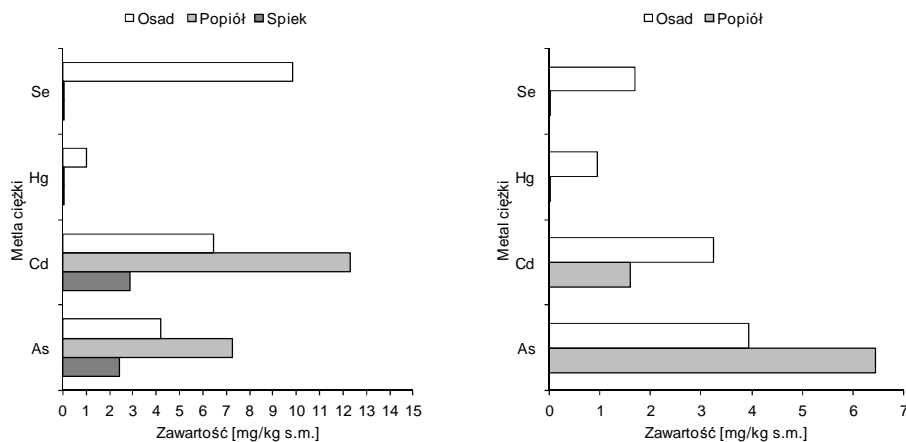


Rys. 2. Udział masowy wybranych pierwiastków w osadach (nr 1 - a, nr 2 - b) i w produktach stałych powstających podczas ich zgazowania

Fig. 2. Mass fraction of the selected components in sewage sludge (no 1 - a, no 2 - b) and in solid waste gasification products

Również w przypadku metali ciężkich wykazano, że ich stężenie było większe w próbkach popiołu i spieku niż oznaczone w osadzie (rys. 3a i b). Zjawisko to dotyczyło siedmiu z dziewięciu badanych metali ciężkich (Zn, Pb, Ni, Cu, Cr, Cd i As) bez względu na rodzaj osadu ściekowego. Różnice odnotowano jednak w stopniu kumulacji w produktach stałych poszczególne metali ciężkich. Dla przykładu, stężenie cynku (Zn) w przypadku próbki popiołu powstającego w trakcie zgazowania osadu ściekowego nr 2 zwiększyło się dwukrotnie, a w przypadku osadu nr 1 aż trzykrotnie.





Rys. 3. Zawartość wybranych metali ciężkich w osadach (nr 1 - a, nr 2 - b) i w produktach stałych powstających podczas ich zgazowania

Fig. 3. Amount of the selected heavy metals in sewage sludge (no 1 - a, no 2 - b) and in solid waste gasification products

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie wyników badań wykazano, że proces zgazowania promuje migrację niektórych związków nieorganicznych, jak na przykład fosforu czy też cynku z osadu ściekowego do fazy stałej powstałej po obróbce termicznej tego osadu. Zjawisko to zależało zarówno od rodzaju ubocznego produktu stałego (popiół i spiek), jak i wykorzystanego osadu ściekowego. Biorąc powyższe pod uwagę, jako kierunek przyszłych prac można wskazać badania dotyczące procesu odzysku fosforu z produktów stałych powstających podczas zgazowania osadów ściekowych np. poprzez ługowanie fosforu z popiołu czy też spieku kwasami mineralnymi. Z kolei wykazana w pracy duża kumulacja metali ciężki, w tym głównie chromu, w badanych ubocznych produktach stałych, wskazuje na ekologiczne zagrożenia ze strony tego rodzaju odpadów, które potencjalnie mogą być toksyczne.

Podziękowania

Praca naukowa wykonana w ramach projektu własnego UMO-2011/03/D/ST8/04035 „Eksperymentalna i numeryczna analiza własności palnych gazów ze zgazowania osadów ściekowych”, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Literatura

- [1] Hernandez AB, Ferrasse JH, Chaurand P, Saveyn H, Borschneck D, Roche N. *J Hazard Mater.* 2011;191:219-227. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.04.070.
- [2] Werle S, Dudziak M. *Proc of 40th Intern Conf of Slovak Society of Chemical Eng. (SSCHE 2013)*, Tatranské Matliare (Słowacja), 27-31 maja 2013 r.
- [3] Font Palma C. *Appl Ener.* 2013;111:129-141. DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.04.082.
- [4] Devi L, Ptasiński KJ, Janssen FJJG. *Biom Bioen.* 2002;24:125-140. DOI: 10.1016/S0961-9534(02)00102-2.

CHEMICAL ANALYSIS OF QUALITY OF THE DRIED SEWAGE SLUDGE AND SOLID GASIFICATION WASTE-PRODUCTS

¹Institute of Thermal Technology, Silesian University of Technology, Gliwice

²Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: The paper presents results of the chemical analysis of quality of solid waste-products from dried sludge gasification process. Analysis consist e.g. content of alkali metals, phosphorus, sulfur, magnesium, calcium, and heavy metal contents. Results were compared to inorganic compounds analysis of dried sewage sludge samples before gasification. Influence of thermal treatment on the transport of analyzed components in the scheme: dried sewage sludge - gasification process - solid waste product were analyzed. Results shows, that gasification process promoting migration of the selected components from sludge (*eg* phosphorus, zinc) to solid phase after thermal treatment of such sludge.

Keywords: sewage sludge, gasification, solid waste-products

Krystyna ZARZECKA¹, Marek GUGAŁA¹, Iwona MYSTKOWSKA¹
i Magdalena ZARZECKA²

OCENA JAKOŚCI MORFOLOGICZNEJ I KULINARNEJ BULW ZIEMNIAKA JADALNEGO POCHODZĄCEGO Z REGIONU ŚRODKOWO-WSCHODNIEJ POLSKI

ESTIMATION OF MORFOLOGICAL AND CULINARY QUALITY OF TABLE POTATO TUBERS FROM THE REGION CENTRAL-EASTERN POLAND

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące wybranych cech morfologicznych (procentowy udział bulw jadalnych, regularność kształtu bulw, wygląd skórki) i kulinarnych (ciemnienie miąższu bulw surowych i ugotowanych, typ kulinarno-użytkowy) bulw ziemniaka pochodzącego z sieci handlowej środkowo-wschodniej Polski. Lepszymi cechami morfologicznymi i mniejszym ciemnieniem miąższu bulw surowych odznaczały się bulwy pochodzące z supermarketów niż ze sklepów spożywczych i owocowo-warzywnych. Bulwy spełniały podstawowe wymagania jakości konsumpcyjnej ziemniaka jadalnego.

Słowa kluczowe: bulwy ziemniaka, cechy morfologiczne, cechy organoleptyczne

Wstęp

Ziemniak stanowi jeden z głównych składników diety wielu Polaków i jest spożywany na przestrzeni ostatnich pięciu lat w ilościach 107-121 kg w przeliczeniu na jednego mieszkańca [1]. Spożycie to powinno się utrzymać, gdyż bulwy tej rośliny wyróżniają się cennymi właściwościami odżywczymi, dietetycznymi i zdrowotnymi [2-4]. Również asortyment odmianowy u ziemniaka jest bardzo bogaty. Spośród 129 odmian znajdujących się w 2013 roku w Krajowym Rejestrze aż 101 to kreacje jadalne, które stanowią 78,3% wszystkich odmian ziemniaka [5].

Jakość ziemniaków przeznaczonych do bezpośredniej konsumpcji oceniana jest na podstawie cech zewnętrznych - morfologicznych (wygląd i wady skórki, kształt bulw i regularność kształtu, głębokość oczek) i wewnętrznych, obejmujących właściwości miąższu - cechy kulinarne (mączystość, barwa miąższu, ciemnienie miąższu bulw surowych i ugotowanych), wartość odżywczą (skład chemiczny) i niską zawartość substancji szkodliwych [3, 6-9]. W latach dziewięćdziesiątych do najważniejszych cech przypisywanych ziemniakowi jadalnemu zaliczano wysoką plenność i odporność na choroby i szkodniki, następnie dobry smak i walory kulinarne oraz dobrą trwałość przechowalniczą, natomiast cechy morfologiczne decydujące o ładnym wyglądzie bulw miały niewielkie znaczenie. Obecnie miejsce dominujących wcześniej cech zajęły właściwości ważne dla konsumenta, tj. cechy morfologiczne decydujące o korzystnym wyglądzie bulw i następnie cechy jakości kulinarnej, a szczególnie: nieciemnienie miąższu surowego i ugotowanego, mała skłonność do rozgotowywania oraz przydatność do sporządzania przetworów (frytki, placki, sałatki) [10]. Zmieniła się też forma i miejsce

¹ Katedra Szczegółowej Uprawy Roślin, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, ul. Prusa 14, 08-110 Siedlce, tel. 25 643 12 82, email: kzarzecka@uph.edu.pl, gugala@uph.edu.pl

² Uniwersytet Medyczny w Białymstoku, ul. J. Kilińskiego 1, 15-089 Białystok, email: madziulka1534@interia.pl

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

zakupu bulw przeznaczonych do konsumpcji bezpośredniej. Wcześniej preferowano zakup ziemniaków na targowiskach lub bezpośrednio u rolnika w większych ilościach na zaopatrzenie jesienno-zimowe. Obecnie większość gospodarstw domowych, zwłaszcza w ośrodkach miejskich, kupuje ziemniaki w kioskach warzywnych i sklepach detalicznych. W obrocie tym systematycznie zwiększa się udział sklepów spożywczych i supermarketów [11, 12].

Spożywanie ziemniaka w znacznych ilościach w formie nieprzetworzonej jest zasadniczym bodźcem do prowadzenia badań nad jego jakością. Jednocześnie w sieci handlowej pojawiają się nieustannie nowe rodzaje sprzedaży, a zwłaszcza przybywa supermarketów, stąd ważne jest, aby nabywane bulwy ziemniaka spełniały wymagania stawiane ziemniakowi jadalnemu i były atrakcyjne dla konsumenta. Ponadto obecnie cechy morfologiczne ziemniaka jadalnego, świadczące o dobrym wyglądzie bulw, mają dominujące znaczenie, a badania dotyczące tej problematyki są sporadyczne.

Material i metody

Materiał do badań stanowiły bulwy ziemniaka zakupione w sieci handlowej na terenie środkowo-wschodniej Polski - w Siedlcach i Międzyrzeczu Podlaskim. Ziemniaki zakupiono w styczniu 2010 roku, po trzy opakowania o masie 2-2,5 kg każde, w trzech rodzajach sklepów reprezentowanych przez dziesięć punktów sprzedaży (tab. 1).

Dane metodyczne

Tabela 1

Methodological data

Table 1

Rodzaje sklepów	Punkty sprzedaży	Odmiany ziemniaka
Supermarket	Biedronka (3 sklepy), Stokrotka (2), Carrefour (1), Tesco (1), Topaz (2), Lidl (1)	Melody (1)*, Augusta (1), Milva (1)*, Satina (2), Asterix (1), Sante (2)**
Sklep spożywczy	Delikatesy (4 sklepy), PSS Spółem (3), Carlos (2), Mini Market (1)	Irga (8), Lord (1), Tajfun (1)
Sklep warzywny	Sklepy warzywne i owocowo-warzywne (10)	Irga (6), Lord (2), Vineta (2)

* odmiany zagraniczne nieznajdujące się na Liście Odmian Roślin Rolniczych

**w dwóch punktach sprzedaży (supermarket) nie podano nazwy odmiany

Łącznie przeanalizowano 90 prób. Wielkość bulw w zakresie jakości handlowej ziemniaka jadalnego i ich udział w masie próby określono na podstawie Rozporządzenia MRiRW [13]. Oceny ważniejszych cech morfologicznych dokonano na dziesięciu bulwach każdej próby. Określono regularność zarysu kształtu i wygląd skórki w skali 1-9, przyjmując parametry dla regularności kształtu: 9 - kształt idealny, 6 - dość dobry, 1 - wszystkie bulwy wybitnie nieforemne; dla cech skórki: 9 - bardzo cienka, gładka i lśniąca, 6 - średnio cienka, matowa, delikatnie siatkowana, 3, 2, 1 - gruba silnie popękana [14, 15]. Z cech kulinarnych określono: ciemnienie miąższu bulw surowych, ciemnienie miąższu bulw ugotowanych, typ kulinarno-użytkowy, barwę miąższu. Ciemnienie miąższu bulw surowych oceniono po 4 godzinach, a ugotowanych po 2 i 24 godzinach według 9-stopniowej odwróconej skali duńskiej, gdzie 9 - oznacza brak ciemnienia, a 1 - ciemnienie najsilniejsze. Przy ocenie typu kulinarno-użytkowego stosowano bonitację

w skali 1-4: 1 - typ sałatkowy (zwięzły), 2 - typ B - ogólnoużytkowy (lekko zwięzły), 3 - typ C mączysty, BC - lekko mączysty, 4 - typ D bardzo mączysty. Do oceny barwy miąższu przyjęto barwy: ż - żółta, jż - jasnożółta, kr - kremowa, b - biała. W ocenie wartości cech odmian ziemniaka w skali 1-9, 9 - oznacza wartość najlepszą, 5,5 - wartość średnią, 1 - najgorszą [5, 14, 15]. Uzyskane wyniki badań poddano analizie statystycznej, wykonując jednoczynnikową analizę wariancji. Istotność różnic oceniono, przyjmując poziom istotności $p = 0,05$.

Wyniki badań i dyskusja

Ocena wielkości bulw wykazała, że wszystkie ziemniaki zakupione w sieci handlowej Siedlec i Międzyrzecz Podlaskiego były o średnicy powyżej 35 mm, a więc odpowiadały wymagom zawartym w rozporządzeniu (tab. 2) [13].

Tabela 2

Cechy morfologiczne bulw ziemniaka

Table 2

Morphological features of potato tubers

Rodzaje sklepów	Procent bulw o średnicy powyżej 35 mm	Regularność kształtu Skala 1-9		Cechy skórki Skala 1-9	
		średnio	zakres min-max	średnio	zakres min-max
Supermarket	100,0	7,9a*	6,8-9,0	8,1a	6,6-8,8
Sklep spożywczy	100,0	7,1b	6,6-7,5	7,6b	6,2-8,7
Sklep warzywny	100,0	7,2b	6,7-7,5	7,4b	6,4-8,1

* różne litery przy wartościach w tej samej kolumnie oznaczają, że wyniki różnią się statystycznie istotnie ($p = 0,05$)

Regularność zarysu kształtu w dużym stopniu wpływa na ilość odpadów przy obieraniu. Dobra regularność polega na tym, że na przekrojach bulw obwód powinien mieć kształt możliwie najbardziej zbliżony do koła lub elipsy o różnym stopniu spłaszczenia. Wyniki przeprowadzonych badań dowodzą, że ziemniaki zakupione we wszystkich punktach sprzedaży wyróżniały się regularnością kształtu w zakresie od 6,6 do 9 punktów w skali 9-punktowej, czyli od dobrej do idealnej. Najkorzystniejszą wartością tej cechy charakteryzowały się bulwy oferowane w sieci handlowej supermarketów. Ziemniak jadalny powinien mieć regularność kształtu powyżej 6 punktów w skali 1-9 [5]. We wcześniejszych badaniach Bombika i innych [11] ziemniaki w sieci handlowej Siedlec nie spełniały tego wymogu, a regularność zarysu kształtu wynosiła średnio 5 w skali 1-9. Inną ważną cechą morfologiczną bulw jest jakość skórki, określana też jako wygląd skórki albo gładkość skórki. Skórka grubsza ma większą odporność na mechaniczne uszkodzenia, natomiast skórka cienka, gładka i lśniąca podnosi apetyczny wygląd, łatwiej daje się oddzielić po ugotowaniu i stanowi dużą zaletę ziemniaka jadalnego [10, 15]. Spośród ocenianych w badaniach prób bulw najkorzystniejsze cechy skórki (cienka, gładka, lśniąca) miały ziemniaki z supermarketów, których wygląd oceniono w granicach od 6,6 do 8,8, natomiast najniższą ocenę za tę cechę uzyskały bulwy ze sklepów warzywnych i wynosiła ona od 6,4 do 8,1. Należy też podkreślić, że w supermarketach przeważały odmiany

zagraniczne, które cechuje lepszy wygląd bulw niż u odmian polskich. W literaturze rzadko określa się cechy skórki, mimo że jest to ważna cecha morfologiczna. Jest ona głównie określana przy wpisie odmian do rejestru i przy charakterystyce odmianowej. Według Chotkowskiego i Rembezy [12], jest to cecha zyskująca na znaczeniu, gdyż konsumenci w coraz większym stopniu preferują zakup bulw o ładnym wyglądzie.

Cechy jakości kulinarnej (cechy organoleptyczne, sensoryczne) wysuwają się na czołową pozycję według wymagań nabywców, a do najważniejszych należą: ciemnienie mięszu bulw surowych, ciemnienie mięszu bulw ugotowanych, smakowitość, mała skłonność do rozgotowywania mięszu [14, 16, 17]. Zgórska [10] oraz Zgórska i Frydecka-Mazurczyk [18] podają, że ziemniaki przeznaczone do bezpośredniej konsumpcji powinny charakteryzować się małym ciemnieniem mięszu surowego (powyżej 6,5 w 9-stopniowej skali i bardzo małym i małym ciemnieniem mięszu ugotowanego (powyżej 8 i powyżej 7,5 w skali 1-9). W analizowanych próbach stwierdzono, że w największym stopniu ciemniał miąższ bulw surowych, które zakupiono w sklepach spożywczych, ale było to ciemnienie małe, natomiast istotnie mniej ciemniały bulwy pochodzące z supermarketów i sklepów warzywnych (tab. 3). Również ciemnienie mięszu bulw ugotowanych oznaczone zarówno po 4, jak i po 24 godzinach było bardzo małe i kształtowało się od 8,2 do 9 punktów. Nie udowodniono różnic między rodzajami sklepów w zakresie wartości tych cech. Według Zgórskiej i Frydeckiej-Mazurczyk [18], ziemniak konsumpcyjny powinien odznaczać się typem kulinarno-użytkowym AB-BC, czyli mieć teksturę od sałatkowej do lekko mączystej. Takimi typami cechowały się ziemniaki zakupione we wszystkich punktach sprzedaży, przy czym nabyte w supermarketach i sklepach warzywnych były zwięzłe i lekko zwięzłe, a w sklepach spożywczych lekko mączyste. Na przewagę typu ogólnoużytkowego (B) w handlu na terenie Siedlec nad pozostałymi wskazują też badania Bombika i innych [11]. O wartościach kulinarnych bulw ziemniaka decydują w znacznym stopniu cechy odmianowe, warunki pogodowe podczas wegetacji oraz zabiegi agrotechniczne wykonywane na polach ziemniaczanych [17, 19-21].

Tabela 3

Cechy organoleptyczne (kulinarne) bulw ziemniaka

Table 3

Sensory features (culinary) of potato tubers

Rodzaje sklepów	Ciemnienie bulw surowych Skala 1-9		Ciemnienie bulw ugotowanych Skala 1-9				Typ kulinarno-użytkowy Skala 1-9	
	średnio	zakres min-max	po 4 godz.		po 24 godz.		średnio	zakres min-max
			średnio	zakres min-max	średnio	zakres min-max		
Supermarket	8,3a*	7,4-9,0	8,9a	8,8-9,0	8,6a	8,2-9,0	1,7a AB	1-2
Sklep spożywczy	7,8b	7,2-8,4	9,0a	9,0-9,0	8,9a	8,6-9,0	2,3b BC	2-3
Sklep warzywny	8,1a	7,6-9,0	8,8a	8,2-9,0	8,7a	8,4-9,0	1,6a AB	1-2

* różne litery przy wartościach w tej samej kolumnie oznaczają, że wyniki różnią się statystycznie istotnie ($p = 0,05$); AB - typ sałatkowy, BC - typ lekko mączysty, B - typ zwięzły

Wnioski

1. Ziemniak zakupiony w handlu na terenie Siedlec i Międzyrzecza Podlaskiego spełniał wymagania stawiane ziemniakowi jadalnemu pod względem ocenianych cech morfologicznych i kulinarnych.
2. Cechy jakości bulw ziemniaka jadalnego były zróżnicowane w zależności od miejsca zakupu.
3. Najbardziej korzystnymi cechami morfologicznymi oraz małym ciemnieniem miąższu bulw surowych odznaczały się bulwy ziemniaka pochodzące z supermarketów. Natomiast ciemnienie miąższu bulw ugotowanych było bardzo małe u ziemniaków zakupionych we wszystkich punktach sprzedaży.

Literatura

- [1] Dzwonkowski W, Chróścicki T, Oleksiak T, Rembeza J. Rynek ziemniaka. Stan i perspektywy. Warszawa: Wyd IERiGZ-PIB, ARR, MRiRW, 2013;40:1-14. www.ierigz.waw.pl/download/9695-ziemniak_40_13-net.
- [2] International year of the potato 2008. www.potato2008.org/en/world/index.html.
- [3] Leszczyński W. Żywieniowa wartość ziemniaka i przetworów ziemniaczanych (Przegląd literatury). Biul IHAR. 2012;266:5-20. www.ihar.edu.pl.
- [4] Zarzecka K, Gugala M, Zarzecka M. Ziemniak jako dobre źródło składników odżywczych. Postępy Fitoterapii. 2013;3:191-194. www.postepyfitoterapii.pl/.
- [5] Lista opisowa odmian. Rośliny rolnicze. Słupia Wielka: Wyd COBORU; 2013: 1-110. www.coboru.pl/polska/publikacje/oferta.aspx.
- [6] Krzysztofik B, Marks N, Baran D. Wpływ wybranych czynników agrotechnicznych na ilościowe cechy plonu bulw ziemniaka. Inż Roln. 2009;5:123-129. www.ptir.org.
- [7] Jitsuyama Y, Tago A, Mizukami Ch, Iwama K, Ichikawa S. Endogenous components and tissue cell morphological traits of fresh potato tubers affect the flavor of steamed tubers. Am J Pot Res. 2009;86:430-441. DOI: 10.1007/s12230-009-9098-7.
- [8] Arslanoglu F, Aytac S, Oner S. Morphological characterization of the local potato (*Solanum tuberosum* L.) genotypes collected from the Eastern Black Sea region of Turkey. Afr J Biotech. 2011;10(6):922-932. www.academicjournal.org/AJB.
- [9] Jansky SH. Potato flavor. Am J Pot Res. 2010;87:209-217. DOI: 10.1007/s12230-010-9127-6.
- [10] Zgórska K. Wykorzystanie ziemniaka do celów spożywczych i przemysłowych. Inż Przetw Spożywczego. 2013;3/4:5-9. www.ips.wm.tu.koszalin.pl/doc/3.2013/.../IPS_3_2013_ZGORSKA.
- [11] Bombik A, Stopa D, Rymuza K, Markowska M. Zmienność i współzależność między niektórymi cechami jakości ziemniaka jadalnego w sieci handlowej Siedlec. Acta Sci Pol Agricultura. 2008;7(1):17-26. www.agricultura.acta.utp.edu.pl.
- [12] Chotkowski J, Rembeza J. Preferencje konsumentów i zmiany w spożyciu ziemniaków. Roczn Nauk Stowarzyszenia Ekonomistów Rolnictwa i Agrobiznesu. 2005;VII,8: 42-49. www.seria.com.pl/.
- [13] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie jakości handlowej ziemniaków. 2003 (DzU Nr 194, poz. 1900 z 2003 roku).
- [14] Chotkowski J, Stypa I. Dobór jadalnych i skrobiowych odmian ziemniaka do uprawy. W: Produkcja ziemniaków. Chotkowski J, redaktor. Warszawa: Wieś Jutra; 2006;16-37.
- [15] Domański L, Flis B, Jakuczun H, Zimnoch-Guzowska E. Zmienność cech technologicznych i morfologicznych bulw ziemniaka w potomstwie uzyskanym z krzyżowań interploidalnych 4x-2x. Biul IHAR. 2010;257/258:57-69. www.ihar.edu.pl.
- [16] Roztropowicz S, Czerko Z, Głuska A, Goliszewski W, Gruzeczek T, Lis B. i in. Metodyka obserwacji, pomiarów i pobierania prób w agrotechnicznych doświadczeniach z ziemniakiem. Jadwisin: Wyd IHAR; 1999;1-50.
- [17] Pandey SK, Singh SV, Marwaha RS, Pattanayak D. Indian potato processing varieties and future priorities. Potato J. 2009; 36(3-4): 95-114. www.cabdirect.org/abstracts/20113348031.html.
- [18] Zgórska K, Frydecka-Mazurczyk A. Normy i wymagania jakościowe ziemniaków jadalnych i do przetwórstwa spożywczego. W: Produkcja i rynek ziemniaków jadalnych. Chotkowski J, redaktor. Warszawa: Wieś Jutra; 2002:183-192.

- [19] Gugąa M, Zarzecka K. Wpływ sposobów uprawy roli i doboru herbicydów na wartość konsumpcyjną bulw ziemniaka odmiany Wiking. *Acta Sci Pol Agricultura*. 2007;6(2):29-37. www.agricultura.acta.utp.edu.pl.
- [20] Felenji H, Aharizad S, Afsharmanesh GR, Ahmadizadeh M. Evaluating correlation and factor analysis of morphological traits in potato cultivars in fall cultivation of Jiroft Area. *American-Eurasian J Agric & Environ Sci*. 2011;11(5):679-684. [www.idosi.org/aejaes/jaes11\(5\)11/12](http://www.idosi.org/aejaes/jaes11(5)11/12).
- [21] Lopes EC, Jadoski SO, Saitos LR, Ramos MS. Plant morphological characteristics and yield of potato cv. Ágata in function to fungicides application. *Braz J Appl Technol Agric Sci*. 2013; 6(1):37-46. DOI: 10.5935/PAeT.V6.N1.04.

ESTIMATION OF MORFOLOGICAL AND CULINARY QUALITY OF TABLE POTATO TUBERS FROM THE REGION CENTRAL-EASTERN POLAND

Department of Plant Cultivation, University of Natural Sciences and Humanities in Siedlce
Medical University of Białystok

Abstract: The paper presents the results of a study carried out to examine selected morphological (percentage share of tubers suitable for consumption, regularity of tuber shape, skin appearance) and cooking (raw flesh darkening, after-cooking darkening, cooking type) characteristics of potato tubers offered for sale in retail outlets in central-eastern Poland. Tubers purchased in supermarkets had better morphological characteristics and flesh which darkened less when raw, compared with grocery shops or fruit and vegetable crops. The tubers met basic requirements set for edible potato.

Keywords: potato tubers, morphological features, sensoric features

Ewa ŻYRACKA¹

ANTYOKSYDANTY I TOKSYCZNE DZIAŁANIE KADMU NA KOMÓRKI DROŹDŹY *Saccharomyces cerevisiae*

ANTIOXIDANTS AND TOXIC ACTION OF CADMIUM IN YEAST CELLS *Saccharomyces cerevisiae*

Abstrakt: Kadm (Cd) jest jednym z głównych zanieczyszczeń środowiska, co stanowi poważne zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt. Do tej pory opisano różne mechanizmy toksycznego działania kadmu - indukcja stresu oksydacyjnego jest jednym z nich. W obecności kadmu wzrasta w komórkach poziom reaktywnych form tlenu, takich jak: anionorodnik ponadtlenkowy, rodnik hydroksylowy czy nadtlenek wodoru. Kadm powoduje także obniżenie statusu tiolowego i zaburzenia w komórkowym systemie antyoksydacyjnym. Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu jonów kadmu na wzrost i przeżywalność drożdży oraz sprawdzenie, czy dodatek antyoksydantów do pożywki uchroni komórki drożdży *Saccharomyces cerevisiae* przed toksycznym działaniem kadmu. Zastosowano dwa szczepy drożdży: szczep dziki SP4 i szczep DSCD1-1C ($\Delta sod1$ mutant) pozbawiony CuZnSOD. Komórki drożdży hodowano na standardowej pożywce YPG, zawierającej dodatkowo jony kadmu i różne stężenia antyoksydantów (m.in. askorbinian, cysteinę, glutation, DTT, N-acetylocysteinę, Tempo, Tempol i Trolox). Stwierdzono niekorzystne działanie kadmu na oba szczepy drożdży - komórki drożdży pozbawione CuZnSOD wykazują znacznie większą nadwrażliwość (10 μM stężenie jonów kadmu powoduje całkowite zahamowanie ich wzrostu); podczas gdy szczep dziki jest wrażliwy przy wyższych stężeniach kadmu (25-50 μM). Stwierdzono ponadto, że tylko antyoksydanty tiolowe znoszą toksyczne działanie kadmu na komórki drożdży.

Słowa kluczowe: antyoksydanty, kadm, stres oksydacyjny, *Saccharomyces cerevisiae*, drożdże

Rozwój cywilizacji nieodzownie oprócz wielu dobrodziejstw niesie ze sobą również zagrożenia, związane głównie ze skażeniem środowiska naturalnego. Spośród substancji mających negatywny wpływ na środowisko coraz większe zainteresowanie budzą metale ciężkie. Ze względu na szerokie zastosowanie metali ciężkich w różnych gałęziach przemysłu są one powszechnymi zanieczyszczeniami ekosystemu i dlatego bardzo ważna jest wiedza o ich właściwościach toksycznych. Istnieje cały szereg różnych metali ciężkich szkodliwych dla środowiska, wśród których szczególne miejsce zajmuje kadm. Ze względu na silne właściwości toksyczne został on umieszczony na liście substancji niebezpiecznych dla środowiska i organizmów żywych [1]. Mimo intensywnie prowadzonych badań mechanizm toksyczności kadmu nie został do końca poznany, a obecny stan wiedzy wskazuje, że toksyczność tego metalu może być wynikiem różnych mechanizmów. Jednym z nich może być zaburzenie w komórkach homeostazy oksydacyjno-redukcyjnej oraz osłabienie mechanizmów antyoksydacyjnych, czego konsekwencją jest wzrost stężenia reaktywnych form tlenu i indukcja stresu oksydacyjnego [2-4]. Wobec tego faktu celem prezentowanej pracy było zbadanie wpływu jonów kadmu na wzrost i przeżywalność drożdży oraz sprawdzenie, czy dodatek antyoksydantów do pożywki uchroni komórki drożdży *Saccharomyces cerevisiae* przed toksycznym działaniem kadmu.

¹ Katedra Biochemii i Biologii Komórki, Wydział Biologiczno-Rolniczy, Uniwersytet Rzeszowski, ul. Zelwerowicza 4, 35-601 Rzeszów, tel. 17 872 54 13, email: motysia@univ.rzeszow.pl

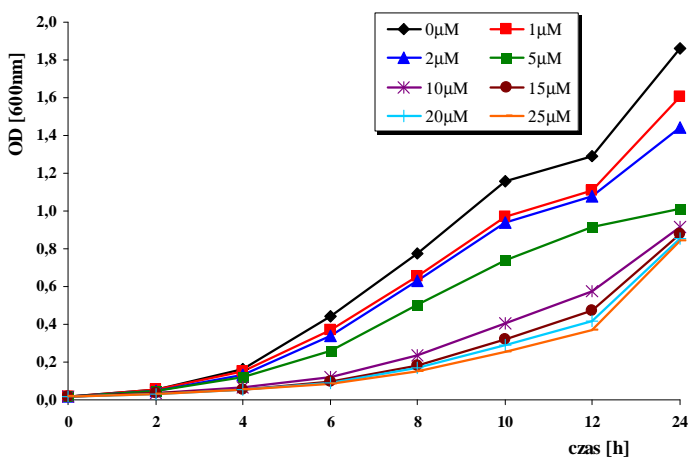
* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

Materiały i metody

W badaniach wykorzystano dwa szczepy drożdży *Saccharomyces cerevisiae*: szczep dziki SP4 MAT α *leu1 arg4* i izogeniczny do niego szczep DSCD1-1C MAT α *leu1 arg4 sod1* pozbawiony miedziowo-cynkowej dysmutazy ponadtlenkowej [5, 6]. Badane szczepy drożdży hodowano w standardowych pożywkach YPG (zawierających 1% ekstrakt drożdżowy, 1% pepton, 2% glukozę) w warunkach dobrego napowietrzania w temperaturze 28°C. Po upływie 14 godzin zbierano komórki drożdży w fazie logarytmicznego wzrostu i przenoszono następnie na odpowiednie testowe podłoża YPG, uzupełnione odpowiednią ilością wyjściowego roztworu CdCl₂ i z dodatkiem wybranych antyoksydantów o odpowiednich stężeniach końcowych. Równocześnie prowadzona była też próba kontrolna, którą stanowiły komórki drożdży badanych szczepów hodowane na podłożu YPG bez obecności dodatkowych związków. Po 48-godzinnej inkubacji dokonywano oceny makroskopowej uzyskanego wzrostu (testem kroplowym i metodą CFU (ang. *Colony Forming Unit*), dodatkowo monitorując wzrost komórek turbidymetrycznie (testem kinetycznym poprzez pomiar absorbancji przy długości fali 600 nm).

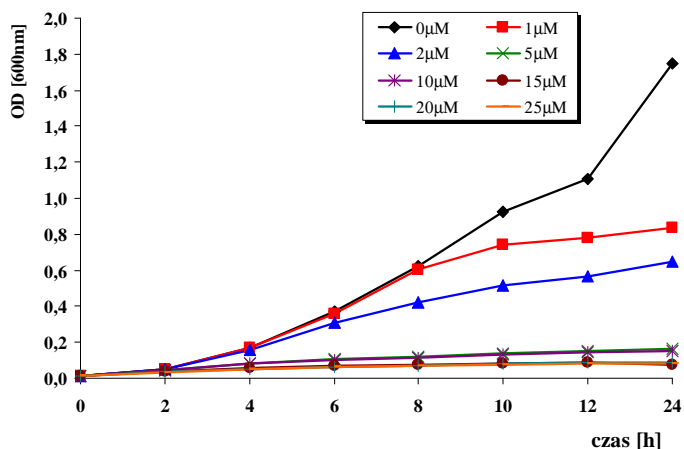
Wyniki i ich omówienie

W testowanym układzie doświadczalnym toksyczne działanie jonów kadmu sprawdzano dla szczepu dzikiego SP4 oraz mutantu DSCD1-1C na podłożu stałym i płynnym uzupełnionym odpowiednią ilością wyjściowego roztworu chorku kadmu (o stężeniu 10 mM), którego stężenie na podłożach testowych wynosiło 1, 2, 5, 10, 15, 20 i 25 μ M.

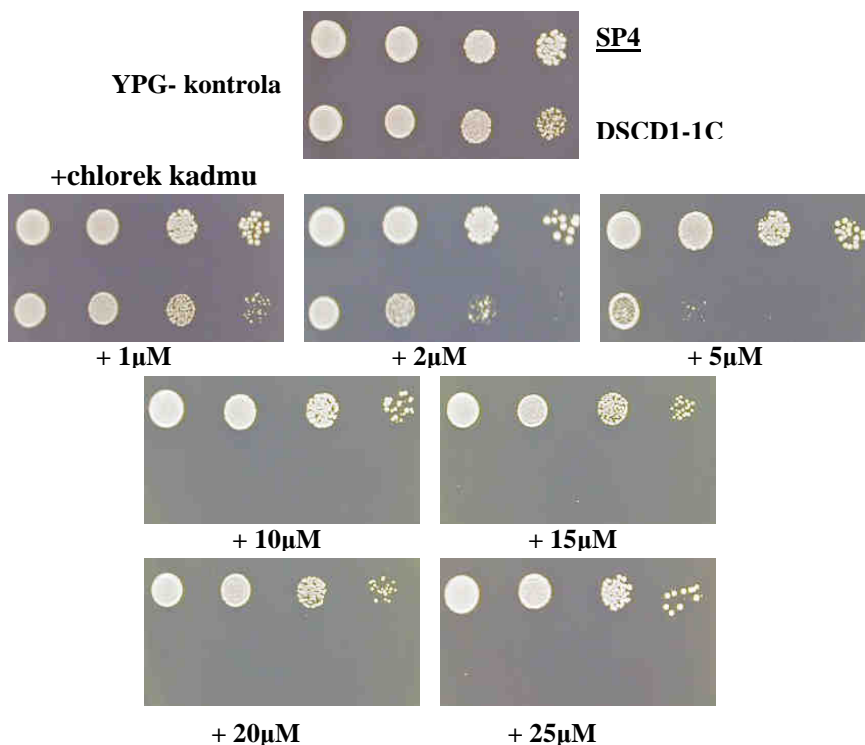


Rys. 1. Wpływ CdCl₂ (0-25 μ M) na wzrost komórek drożdży (szczepu dzikiego SP4) na podłożu płynnym

Fig. 1. Effect of CdCl₂ (0-25 μ M) on yeast cell growth (WT strain SP4) on liquid media



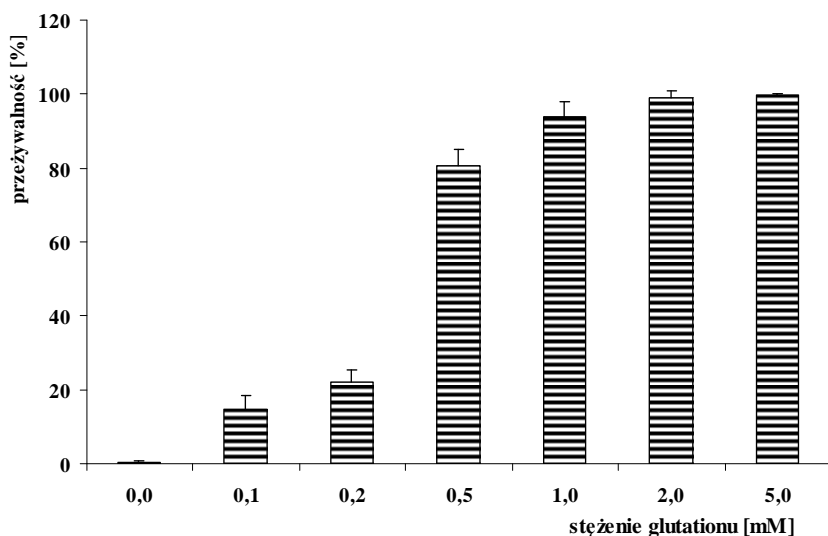
Rys. 2. Wpływ CdCl_2 (0-25 μM) na wzrost komórek drożdży (szczepu DSCD1-1C) na podłożu płynnym
Fig. 2. Effect of CdCl_2 (0-25 μM) on yeast cell growth (strain DSCD1-1C) on liquid media



Rys. 3. Wpływ CdCl_2 (0-25 μM) na wzrost komórek drożdży (szczepu SP4 i DSCD1-1C) na podłożu stałym
Fig. 3. Effect of CdCl_2 (0-25 μM) on yeast cell growth (strain SP4 and DSCD1-1C) on solid media

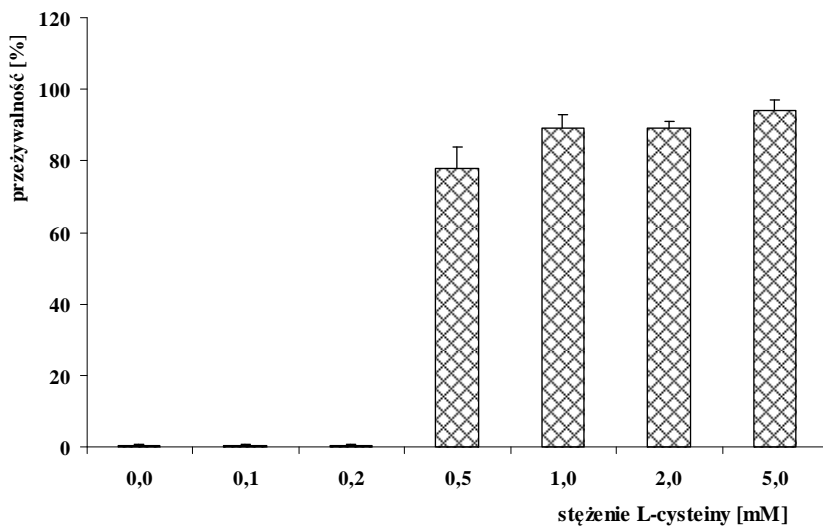
Stwierdzono niekorzystne działanie kadmu na oba badane szczepy drożdży. Zaprezentowane wyniki wskazują, że komórki bezdysmutazowego szczepu DSCD1-1C są bardziej wrażliwe na toksyczne działanie jonów kadmu. Ekspozycja komórek tego szczepu na stężenie 10 μM chlorku kadmu powoduje całkowite zahamowanie wzrostu, podczas gdy szczep dziki okazał się w dużym stopniu odporny na to stężenie. Dopiero przy stężeniu 25 μM CdCl_2 można zauważyć pewne, ale niewielkie jeszcze osłabienie wzrostu komórek tego szczepu (rys. 1-3). Natomiast toksyczne działanie CdCl_2 wobec szczepu dzikiego udało się ustalić po przeprowadzeniu dodatkowych testów przeżywalności z zastosowaniem dużo wyższych stężeń tego związku. Dla szczepu dzikiego toksyczne okazało się stężenie 50 μM chlorku kadmu, bowiem wtedy to zanotowano całkowity brak wzrostu komórek tego szczepu.

Ze względu na zwiększoną wrażliwość komórek bezdysmutazowego szczepu DSCD1-1C na działanie kadmu w dalszej części tej pracy, wykorzystując ten właśnie szczep drożdży, postanowiono sprawdzić, jaki efekt przyniesie podanie egzogennych związków o charakterze antyoksydacyjnym. Już bowiem wcześniej przeprowadzone badania wykazały, że niekorzystne efekty spowodowane brakiem cytoplazmatycznej CuZnSOD w komórkach drożdży mogą być kompensowane przez dodanie do podłoża odpowiednich antyoksydantów [7-9]. W prezentowanej pracy na wybranych układach testowych sprawdzano możliwość przywracania wzrostu i znoszenia toksycznego działania kadmu po zastosowaniu takich powszechnie znanych antyoksydantów, jak: kwas askorbinowy, glutation (GSH), cysteina (CYS), N-acetylocysteina (NAC), ditiotreitrol (DTT), tempo, tempol, trolox, kwas liponowy, kwas moczowy, melatonina i kurkumina.



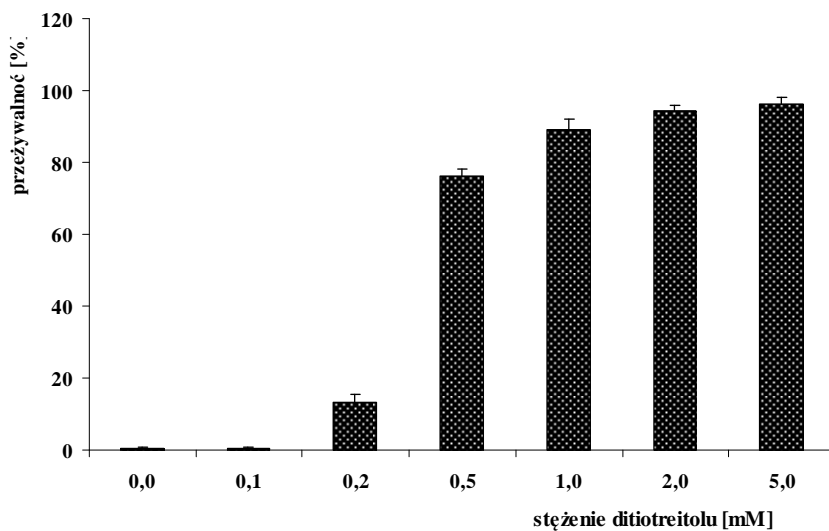
Rys. 4. Wpływ glutationu na przeżywalność [%] komórek drożdży szczepu DSCD1-1C w obecności CdCl_2 (10 μM)

Fig. 4. Effect of glutathione on survival rate [%] of strain DSCD1-1C yeast cells in the presence of CdCl_2 (10 μM)



Rys. 5. Wpływ L-cysteiny na przeżywalność [%] komórek drożdży szczepu DSCD1-1C w obecności CdCl_2 ($10 \mu\text{M}$)

Fig. 5. Effect of L-cysteine on survival rate [%] of strain DSCD1-1C yeast cells in the presence of CdCl_2 ($10 \mu\text{M}$)



Rys. 6. Wpływ ditiotretitolu na przeżywalność [%] komórek drożdży szczepu DSCD1-1C w obecności CdCl_2 ($10 \mu\text{M}$)

Fig. 6. Effect of dithiothreitol on survival rate [%] of strain DSCD1-1C yeast cells in the presence of CdCl_2 ($10 \mu\text{M}$)

Tabela 1

Wpływ różnych antyoksydantów na wzrost komórek drożdży szczepu DSCD1-1C w obecności CdCl₂ (10 μM)

Table 1

Effect of different antioxidants on yeast cell growth (strain DSCD1-1C) in the presence of CdCl₂ (10 μM)

<u>Antyoksydanty</u>	<u>Asod1</u>	<u>Antyoksydanty</u>	<u>Asod1</u>	<u>Antyoksydanty</u>	<u>Asod1</u>
<u>Glutation</u>		<u>L-cysteina</u>		<u>Tempo, Tempol</u>	
0,1 mM	++	0,1 mM	0	0,1 mM	0
0,2 mM	++	0,2 mM	0	0,2 mM	0
0,5 mM	++++	0,5 mM	+++	0,5 mM	0
1,0 mM	++++	1,0 mM	++++	1,0 mM	0
2,0 mM	++++	2,0 mM	++++	2,0 mM	0
5,0 mM	++++	5,0 mM	++++	5,0 mM	0
<u>N-acetylocysteina</u>		<u>Kwas askorbinowy</u>		<u>Kwas liponowy, kwas moczowy</u>	
0,1 mM	+	1 mM	0	0,1 mM	0
0,2 mM	+	2 mM	0	0,2 mM	0
0,5 mM	++	5 mM	0	0,5 mM	0
1,0 mM	+++	10 mM	0	1,0 mM	0
2,0 mM	++++	20 mM	+	2,0 mM	0
5,0 mM	++++	50 mM	++	5,0 mM	0
10 mM	--				
<u>Ditiotreitol</u>		<u>Trolox</u>		<u>Melatonina, kurkumina</u>	
0,1 mM	0	0,1 mM	0	0,01 mM	0
0,2 mM	++	0,2 mM	0	0,02 mM	0
0,5 mM	++++	0,5 mM	0	0,05 mM	0
1,0 mM	++++	1,0 mM	0	0,1 mM	0
2,0 mM	++++	2,0 mM	0	0,2 mM	0
5,0 mM	++++	5,0 mM	0	0,5 mM	0

Legenda: ++++ całkowite przywrócenie wzrostu, +++ znaczny efekt ochronny, ++ średni efekt ochronny, + niewielki efekt ochronny, 0 - brak wpływu antyoksydantów, -- zahamowanie wzrostu przez antyoksydant

Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że tylko antyoksydanty o charakterze tiolowym wywierają pozytywny wpływ na przywrócenie wzrostu mutantu sod1 na podłożu z dodatkiem chlorku kadmu. Zaprezentowane wyniki wyraźnie wskazują na ochronną rolę egzogennej glutationu, który ma zdolności przywracania wzrostu komórkom szczepu DSCD1-1C podczas ich ekspozycji na 10 μM stężenie chlorku kadmu. Poprawę wzrostu komórek tego szczepu można zaobserwować już przy najmniejszych analizowanych stężeniach glutationu, a stężenie 1 mM okazało się być zupełnie wystarczające do całkowitego zniesienia nadwrażliwości szczepu DSCD1-1C na toksyczne działanie kadmu. Dalsze bowiem zwiększanie stężenia glutationu nie wpływało już znacząco na poprawę intensywności wzrostu komórek mutantu pozbawionego aktywnej CuZnSOD (rys. 4). Ochronna rola glutationu wydaje się być tu jak najbardziej uzasadniona, chociażby ze względu na jego udział w mechanizmach detoksykacji metali ciężkich, w tym także kadmu [10, 11]. Podobnie również L-cysteina oraz ditiotreitol wykazują stopniowe, wzrastające ze stężeniem działanie ochronne względem komórek bezdysmutazowego szczepu DSCD1-1C (rys. 5 i 6). Już przy 0,5 mM stężeniach tych antyoksydantów stwierdzono ich pozytywne działanie na poprawę wzrostu komórek badanego szczepu, prowadząc do prawie całkowitego zaniku nadwrażliwości na 10 μM stężenie chlorku kadmu przy 5,0 mM stężeniu. Natomiast efekty ochronne N-acetylocysteiny w sposób

widoczny przejawiają się jedynie przy trzech analizowanych stężeniach (1, 2 i 5 mM), z kolei począwszy od stężenia 10 mM N-acetylocysteiny odnotowano jej negatywny wpływ, prowadzący do całkowitego zahamowania wzrostu mutantu *sod1*. Z przeprowadzonych badań wynika ponadto, że kwas askorbinowy także wywiera pozytywny wpływ na przywrócenie wzrostu mutantu *sod1* na podłożu z dodatkiem jonów kadmu, przy czym intensywność wzrostu komórek tego szczepu jest ściśle uzależniona od stężenia kwasu askorbinowego. Przy niskich stężeniach kwasu askorbinowego obserwujemy całkowity brak działania ochronnego tego antyoksydanta, dopiero w obecności 50 mM kwasu askorbinowego zauważalna jest pewna poprawa wzrostu komórek szczepu DSCD1-1C, jednak nawet przy wysokich jego stężeniach nie uzyskujemy pełnej obrony przed toksycznym działaniem kadmu. W przypadku pozostałych testowanych antyoksydantów w żadnym z badanych układów doświadczalnych nie wykazano ich zdolności do znoszenia niekorzystnych efektów działania jonów kadmu na komórki drożdży szczepu DSCD1-1C (tab. 1).

Wnioski

1. Chlorek kadmu (CdCl_2) wykazuje działanie toksyczne wobec komórek drożdży *Saccharomyces cerevisiae*.
2. Komórki szczepu DSCD1-1C pozbawionego CuZnSOD odznaczają się znacznie większą wrażliwością na działanie kadmu w porównaniu do izogenicznego szczepu dzikiego SP4.
3. Spośród testowanych antyoksydantów najlepsze właściwości w zakresie obrony antyoksydacyjnej komórek drożdży wystawionych na działanie kadmu wykazują antyoksydanty tiolowe (glutation, L-cysteina i ditiotreitol).

Podziękowania

Praca finansowana ze środków budżetowych na naukę jako grant wspomagający uczelniane projekty badawcze; Nr projektu DN/GU/BR/8/2011.

Literatura

- [1] Chmielnicka J, Cherian MG. *Biol Trace Elem Res.* 1986;10:243-262.
- [2] Stohs SJ, Bagchi D, Hassoun E, Bagchi M. *J Environ Pathol Toxicol Oncol.* 2001;20:77-88.
- [3] Wang Y, Fang J, Leonard SS, Rao KM. *Free Radic Biol Med.* 2004;36:1434-1443. DOI: 10.1016/j.freeradbiomed.2004.03.010.
- [4] Brennan RJ, Schiestl RH. *Mutat Res.* 1996;356:171-178. DOI: 10.1016/0027-107(96)00051-6.
- [5] Biliński T, Łukaszkiewicz J, Śledziwski A. *Biochem Biophys Res Commun.* 1978;83(3):1225-33.
- [6] Biliński T, Krawiec Z, Liczmański A, Litwińska J. *Biochem Biophys Res Commun.* 1985;130(2):533-539.
- [7] Lewińska A, Biliński T, Bartosz G. *Free Radic Res.* 2004;38(11):1159-65. DOI: 10.1080/10715760400009860.
- [8] Żyracka E, Zadrąg R, Koziół S, Krzepiło A, Bartosz G, Biliński T. *J Biotechnol.* 2005;115:271-278. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2004.09.03.
- [9] Koziół S, Zagulski M, Biliński T, Bartosz G. *Free Radic Res.* 2005;39(4):365-71. DOI: 10.1080/10715760500045855.
- [10] Gharieb MM, Gadd GM. *Biometals.* 2004;17:183-188.
- [11] Delalande O, Desvaux H, Godat E, Valleix A, Junot C, Labarre J, et al. *FEBS J.* 2010;277:5086-5096. DOI: 10.1111/j.1742-4658.2010.07913.x.

ANTIOXIDANTS AND TOXIC ACTION OF CADMIUM IN YEAST CELLS *Saccharomyces cerevisiae*

Department of Biochemistry and Cell Biology, University of Rzeszow

Abstract: Cadmium (Cd) is the main environmental pollutant, which presents a serious threat to the health of people and animals. Up to the present time, different mechanisms of the toxic action of cadmium have been described - induction of oxidative stress is one of them. Exposure to cadmium ions can intensify the production of reactive oxygen species (ROS) such as: superoxide radicals, hydroxyl radicals or hydrogen peroxide. Cadmium also causes the decrease in thiol status and the disruption of the cellular antioxidant system. The aim of this study was to determine the effect of Cd^{2+} on growth and survival rates of yeast cells, and to check whether supplementing media with antioxidants protects *Saccharomyces cerevisiae* yeast cells from toxic action of cadmium. Two yeast strains were used: wild-type SP4 and strain DSCD1-1C ($\Delta sod1$ mutant) lacking Cu, Zn-superoxide dismutase. Yeast cells were grown in standard UPD medium, involving cadmium ions and various concentrations of antioxidants (ascorbate, cysteine, glutathione, dithiothreitol, N-acetylcysteine, Tempo, Tempol and Trolox). The negative effect of cadmium was found in both yeast strains - yeast cells lacking CuZnSOD show much higher sensitivity (cadmium at a concentration of 10 μM causes complete inhibition of their growth); at the same time, wild-type strain is sensitive to cadmium at higher concentrations (25-50 μM). Moreover, it was found, that only thiol antioxidants abolish toxic action of cadmium in yeast cells.

Keywords: antioxidants, cadmium, oxidative stress, *Saccharomyces cerevisiae*, yeast

Varia

INVITATION FOR ECOpole'14 CONFERENCE

CHEMICAL SUBSTANCES IN ENVIRONMENT



We have the honour to invite you to take part in the 23rd annual Central European Conference ECOpole'14, which will be held in 15-18 X 2014 (Wednesday-Saturday) in Hotel Ziemowit in Jarnoltowek, PL.

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

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

The Conference Opening Lecture:

Elementary steps in heterogeneous catalysis: the basis for environmental chemistry
will be delivered by the Nobel Prize Winner in Chemistry 2007

Professor Dr. Gerhard ERTL



The Conference language is English.

Contributions to the Conference will be published as:

- abstracts on the CD-ROM (0.5 page of A4 paper sheet format)
- papers in the semi-annual journal *Proceedings of ECOpole*

- papers will be also published in successive issues of the *Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna* (Ecol. Chem. Eng.) ser. A or S.
Additional information one could find on Conference website

ecopole.uni.opole.pl

The deadline for sending the Abstracts is **15th July 2014** and for the papers **1st October 2014**. The actualized list (and the Abstracts) of the Conference contributions accepted for presentation by the Scientific Board, one can find (starting from **31st July 2014**) on the Conference website.

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

The Conference fee is 400 € (covering hotel, meals and transportation during the Conference). It could be reduced (to 250 €) for young people actively participating in the Forum of Young Scientists. But the colleague has to deliver earlier the paper based on his/her contribution (deadline is on 15.08.2014), and a recommendation of his/her Professor. Fees transferred after **1st September 2014** are 10% higher.

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

At the Reception Desk each participant will obtain abstracts of the Conference contributions as well as the Conference Programme recorded on electronic media (the Programme will be also published on the ECOpole'14 website).

After the ECOpole'14 Conference **it will be possible to publish electronic version of presented contributions** (oral presentations as well as posters) on this site.

Further information is available from:

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek

Chairperson of the Organising Committee
of ECOpole'14 Conference

University of Opole

email: Maria.Waclawek@o2.pl

and mrajfur@o2.pl

phone +48 77 401 60 42

fax +48 77 401 60 51

Conference series

1. 1992 Monitoring'92 Opole
2. 1993 Monitoring'93 Turawa
3. 1994 Monitoring'94 Pokrzywna
4. 1995 EKO-Opole'95 Turawa
5. 1996 EKO-Opole'96 Kędzierzyn Koźle
6. 1997 EKO-Opole'97 Duszniki Zdrój
7. 1998 CEC ECOpole'98 Kędzierzyn Koźle
8. 1999 CEC ECOpole'99 Duszniki Zdrój
9. 2000 CEC ECOpole 2000 Duszniki Zdrój
10. 2001 CEC ECOpole'01 Duszniki Zdrój
11. 2002 CEC ECOpole'02 Duszniki Zdrój
12. 2003 CEC ECOpole'03 Duszniki Zdrój
13. 2004 CEC ECOpole'04 Duszniki Zdrój
14. 2005 CEC ECOpole'05 Duszniki Zdrój
15. 2006 CEC ECOpole'06 Duszniki Zdrój
16. 2007 CEC ECOpole'07 Duszniki Zdrój
17. 2008 CEC ECOpole'08 Piechowice
18. 2009 CEC ECOpole'09 Piechowice
19. 2010 CEC ECOpole'10 Piechowice
20. 2011 CEC ECOpole'11 Zakopane
21. 2012 CEC ECOpole'12 Zakopane
22. 2013 CEC ECOpole'13 Jarnołtówek

**ZAPRASZAMY
DO UDZIAŁU W ŚRODKOWOEUROPEJSKIEJ KONFERENCJI**



**SUBSTANCJE CHEMICZNE W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM
w dniach 15-18 X 2014 w hotelu Ziemowit w Jarnołtówku**

Będzie to **dwudziesta trzecia z rzędu** konferencja poświęcona badaniom podstawowym oraz działaniom praktycznym dotycząca różnych aspektów ochrony środowiska przyrodniczego. Doroczne konferencje ECOpole mają charakter międzynarodowy i za takie są uznane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Obrady konferencji ECOpole'14 będą zgrupowane w czterech Sekcjach:

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

Pan Profesor Dr Gerhard ERTL - Laureat Nagrody Nobla



wygłosi referat inauguracyjny:

Elementary steps in heterogeneous catalysis: the basis for environmental chemistry

Materiały konferencyjne będą opublikowane w postaci:

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

Termin nadsyłania angielskiego i polskiego streszczenia o objętości 0,5-1,0 strony (wersja cyfrowa) planowanych wystąpień upływa w dniu 15 lipca 2014 r. Lista prac zakwalifikowanych przez Radę Naukową Konferencji do prezentacji będzie sukcesywnie publikowana od 31 lipca 2014 r. na tej stronie. Aby praca (dotyczy to także streszczenia, które powinno mieć tytuł w językach polskim i angielskim, słowa kluczowe w obydwu językach) przedstawiona w czasie konferencji mogła być opublikowana, jej tekst winien być przygotowany zgodnie z wymaganiami stawianymi artykułom drukowanym w czasopismach *Ecological Chemistry and Engineering* ser. A oraz S, które są dostępne w wielu bibliotekach naukowych w Polsce i zagranicą. Zalecenia te są również umieszczone na stronie internetowej Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej

tchie.uni.opole.pl

Koszt uczestnictwa w całej konferencji wynosi 1700 zł (w tym 23% VAT) i pokrywa opłatę za udział, koszt noclegów i wyżywienia oraz materiały Konferencji. Jest możliwość udziału tylko w jednym wybranym przez siebie dniu, wówczas opłata wyniesie 1200 zł i będzie upoważniała do uzyskania wszystkich materiałów konferencyjnych, jednego noclegu i trzech posiłków (śniadanie, obiad, kolacja). Opłata dla magistrantów i doktorantów oraz młodych doktorów biorących aktywny udział w Forum Młodych może być zmniejszone do 1000 zł przy zachowaniu takich samych świadczeń. Osoby te winny dodatkowo dostarczyć: artykuły na podstawie swoich wystąpień (do 15.08.2014 r.). Jest także wymagana opinia opiekuna naukowego.

Wpłaty dokonane po 1 września 2014 są o 10% wyższe.

Prosimy o wypełnienie Formularza zgłoszeniowego i przesłanie go emailem.

Po konferencji zostaną wydane artykuły w półroczniku *Proceedings of ECOpole*. Powinny być one przesłane do **1 października 2014 r.** Wszystkie nadsyłane prace podlegają zwykłej procedurze recenzyjnej.

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

ecopole.uni.opole.pl

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

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego
Konferencji ECOpole'14

Wszelkie uwagi i zapytania można kierować na adres:

Maria.Waclawek@o2.pl lub mrajfur@o2.pl

tel. 77 401 60 42

fax 77 401 60 51

GUIDE FOR AUTHORS ON SUBMISSION OF MANUSCRIPTS

A digital version of the Manuscript addressed:

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

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

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

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

“Ghostwriting” and “guest authorship” are a sign of scientific misconduct. To counteract them, please provide information, for the Editor, on the percentage contribution of individual Authors in the creation of publications (including the information, who is the author of concepts, principles, methods, etc.) - the form to fill in, could be found on the site tchie.uni.opole.pl.

Editorial Board believes that the main responsibility for those statements bears the Corresponding Author.

Editors had to expose any detected case of ghostwriting, guest authorship as well as plagiarism to the appropriate subjects.

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

Generally, a standard scientific paper is divided into:

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

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

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

Symbols recommended by the International Union of Pure and Applied Chemistry (Pure Appl Chem. 1979;51:1-41) are to be followed. Graphics (drawings, plots) should also be supplied in the form of digital vector-type files, eg CorelDraw, Excel, Inkscape or at least in a bitmap format

(TIF, JPG). Tables should be numbered. They should have brief titles and column headings. The equations should be numbered in round brackets.

Authors should provide complete, correct and properly structured references. If the article/book has **DOI number**, the author should include it in the references. DOIs are easy to find. Most publishers, if they have them, place them at the top of the article front page. The DOI number makes it easy to find the paper.

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

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

References cited chronologically should follow the examples given below:

- [1] Lowe DF, Oubre CL, Ward CH. Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation. A Technology Practices Manual. Boca Raton: Lewis Publishers; 1999.
- [2] Fasino CR, Carino M, Bombelli F. Oxidant profile of soy standardized extract. In: Rubin R, Stryger CS, editors. Joint Meeting 2001 - Book Abstracts 2001 Year of Natural Products Research. New York: Harper and Row; 2001.
- [3] Wosiński S. Effect of composition and processing conditions of ceramic and polymer composites on the electric field shielding ability [PhD Thesis]. Poznań: Poznan University of Technology; 2010.
- [4] Trapido M, Kulik N, Veressinina Y, Munter R. Water Sci Technol. 2009;60:1795-1801. DOI: 10.2166/wst.2009.585.
- [5] Cañizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo MA, Sáez C. Chemosphere. 2007;67:832-838. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.064.
- [6] Hakala M, Nygård K, Manninen S, Huitari S, Buslaps T, Nilsson A, et al. J Chem Phys. 2006;125:084504-1-7. DOI: 10.1063/1.2273627.
- [7] Simeonov D, Spasov L, Simeonova P. Statistical calibration of model solution of analytes. Ecol Chem Eng S. Forthcoming 2013.

Please remember that every sign in the references counts.

Each publication is evaluated by at least two independent Reviewers from outside of the unit. In the case of paper written in a foreign language, at least one of Reviewers is affiliated to a foreign institution other than the Author's work.

As a rule *double-blind review process* is used (the Author(s) and Reviewers do not know their identities). In any case Editor must be sure that no conflict of interest (direct personal relationships, professional relationships, or direct scientific cooperation in the past two years) occurs between the Reviewer and the Author.

Reviewer has to fill in the Reviewers report. On its end must be an explicit request to the approval of the article for publication or its rejection.

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

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

ZALECENIA DOTYCZĄCE PRZYGOTOWANIA MANUSKRYPTÓW

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

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

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

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

Ghostwriting i *guest authorship* są przejawem nierzetelności naukowej. Aby im przeciwdziałać, redakcja prosi o wypełnienie informacji o udziale procentowym poszczególnych Autorów w tworzeniu publikacji (w tym informacji, kto jest Autorem koncepcji, zasad, metod, itp. - formularz do wypełnienia można znaleźć na stronie internetowej tchie.uni.opole.pl). Redakcja uważa, że główną odpowiedzialność za te oświadczenia ponosi Autor przesyłający manuskrypt. Redakcja jest zobowiązana do zgłoszenia każdego wykrytego przypadku *ghostwriting* i *guest authorship* oraz plagiatu odpowiednim instytucjom.

W przygotowaniu manuskryptu należy wzorować się na postaci artykułów z najnowszych numerów *Proceedings of ECOpole* (dostępne na stronie tchie.uni.opole.pl). Prace przesyłane do publikacji winny być napisane w języku angielskim lub polskim oraz zaopatrzone w abstrakty i słowa kluczowe w obu językach. Zalecamy, aby artykuł zawierał adresy i emaile oraz numery telefonów i faksów wszystkich autorów danej pracy.

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

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

Materiał graficzny (rysunki, wykresy) powinien być dostarczony w postaci cyfrowych plików wektorowych, np. za pomocą programów: CorelDraw, Excel, Inkscape lub przynajmniej bitowe (TIF, JPG).

Autorzy powinni zamieścić kompletną, prawidłowo przygotowaną Literaturę. Wszystkie publikacje zamieszczone w Literaturze powinny być zacytowane w treści artykułu w kolejności powołań. Jeśli artykuł / książka ma numer DOI, należy go podać. Numery DOI są łatwe do znalezienia, gdyż w większości publikacji są one umieszczone w górnej części strony tytułowej. Numer DOI umożliwia dostęp do określonej publikacji.

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

Literaturę prosimy zamieszczać wg poniższych przykładów:

- [1] Lowe DF, Oubre CL, Ward CH. *Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation. A Technology Practices Manual*. Boca Raton: Lewis Publishers; 1999.
- [2] Fasino CR, Carino M, Bombelli F. Oxidant profile of soy standardized extract. In: Rubin R, Stryger CS, editors. *Joint Meeting 2001 - Book Abstracts 2001 Year of Natural Products Research*. New York: Harper and Row; 2001.
- [3] Wosiński S. Effect of composition and processing conditions of ceramic and polymer composites on the electric field shielding ability [PhD Thesis]. Poznań: Poznan University of Technology; 2010.
- [4] Trapido M, Kulik N, Veressinina Y, Munter R. *Water Sci Technol*. 2009;60:1795-1801. DOI: 10.2166/wst.2009.585.
- [5] Cañizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo MA, Sáez C. *Chemosphere*. 2007;67:832-838. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.064.
- [6] Hakala M, Nygård K, Manninen S, Huitari S, Buslaps T, Nilsson A, et al. *J Chem Phys*. 2006;125:084504-1-7. DOI: 10.1063/1.2273627.
- [7] Simeonov D, Spasov L, Simeonova P. *Statistical calibration of model solution of analytes*. *Ecol Chem Eng S*. Forthcoming 2013.

Każda publikacja jest oceniana przez dwóch zewnętrznych niezależnych Recenzentów. W przypadku pracy Autorów zagranicznych co najmniej jeden z Recenzentów jest afiliowany w instytucji zagranicznej innej niż Autorzy pracy. Zazwyczaj Autorzy i Recenzenci nie znają swoich tożsamości (double-blind process). Redakcja musi być pewna, że nie zachodzi konflikt interesów (bezpośrednie relacje osobiste, relacje zawodowe lub współpraca naukowa w ciągu ostatnich dwóch lat) między Recenzentem i Autorem. Recenzent wypełnia formularz oceny, jednoznacznie orzekając o przyjęciu pracy do publikacji lub jej odrzuceniu.

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

PRZYGOTOWANIE DO DRUKU

Zdzisława Tasarz

Lucyna Żyła

SKŁAD KOMPUTEROWY

Aleksander Zaremba

PROJEKT OKŁADKI

Marcin Smuda

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