

Mariusz R. RZAŚA¹ i Bolesław DOBROWOLSKI¹

BADANIE ZJAWISKA POWSTAWANIA CHAOSU W PROCESIE TWORZENIA SIĘ KROPLI CIECZY

STUDY OF CHAOS PHENOMENON IN LIQUID DROP FORMATION PROCESS

Abstrakt: Artykuł jest poświęcony badaniu procesu formowania się kropli cieczy tworzącej się na dyszy. Dysza jest ustawiona pionowo, a krople odrywają się od dyszy pod wpływem siły grawitacji. Głównym celem pracy jest oszacowanie, jak bardzo może być niestacjonarny proces formowania się kropli cieczy oraz czy można go opisać znanymi regułami chaosu deterministycznego. Praca zawiera wyniki badań wskazujące na występowanie zjawisk chaotycznych w procesie formowania się kropli cieczy. Badania eksperymentalne i wyniki wizualizacji stanowiły podstawę do opracowania modelu matematycznego, opartego na bilansie sił działających na kroplę cieczy formującą się na wylocie z dyszy. Wyniki badań opracowano i przedstawiono w postaci atraktora oraz wykresów widma mocy. W pracy w sposób skrócony opisano algorytm tworzenia atraktora w oparciu o typowe procedury stosowane w opisie zjawisk chaosu deterministycznego. Określono przedziały wartości parametrów, przy których odstęp czasu pomiędzy kolejnymi kroplami są nieregularne, a ich prezentacja w przestrzeni fazowej wskazuje na obecność zjawisk chaotycznych. W podsumowaniu wykazano, że wyniki obliczeń numerycznych są porównywalne z wynikami eksperymentu. W ten sposób udowodniono, że stosunkowo proste modele matematyczne mogą symulować niestacjonarne stany procesów fizycznych.

Słowa kluczowe: tworzenie się kropeł, chaos, atraktory

Proces powstawania kropli ma miejsce w różnego rodzaju skraplaczach i skrubkach. W ostatnim okresie prowadzone są prace nad skraplaniem wody znajdującej się w spalinach z uwagi na zwiększenie sprawności kotłów opalanych biomasą. Niejednokrotnie procesy formowania się kropli cieczy występujące w urządzeniach skraplających przebiegają w sposób niestacjonarny. Tematem tego artykułu jest oszacowanie, jak bardzo może być niestacjonarny proces formowania się kropli cieczy oraz czy można go opisać znanymi regułami chaosu deterministycznego [1-3]. Ponadto jest opisanych wiele innych zagadnień z tematyki przepływów dwufazowych, w których występuje chaos deterministyczny [4, 5].

Metodyka badań i stanowisko pomiarowe

Eksperyment polega na sprawdzeniu odstępów czasu pomiędzy kolejno odrywającymi się kroplami od wylotu dyszy i określeniu przedziału utraty stabilności. Przeprowadzono serię doświadczeń mających na celu pomiar odstępów czasu pomiędzy kolejno odrywającymi się kroplami wody od końcówki dyszy. Schemat stanowiska pomiarowego jest przedstawiony na rysunku 1. Zbiornik 1 umocowano w ten sposób, aby ciecz mogła swobodnie wypływać poprzez rurę o średnicy ϕ 30 mm. Na zakończeniu rury zamontowano zawór regulacyjny 2, za pomocą którego regulowano natężenie swobodnego wypływu cieczy ze zbiornika. Zawór zakończono dyszą, na której formuje się kropla cieczy. Dyszę wykonano z mosiądzu. W pewnej odległości od końcówki dyszy osiowo

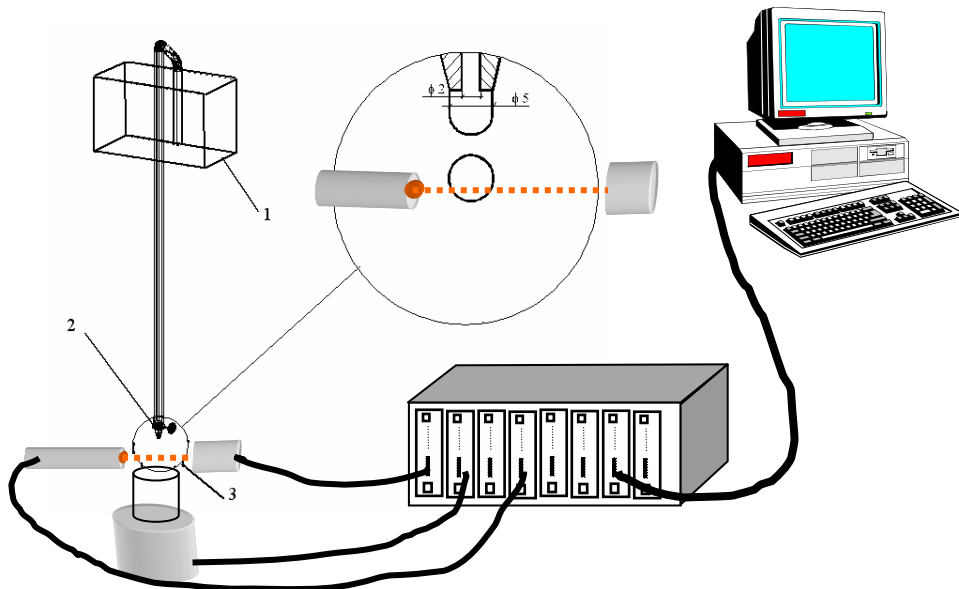
¹ Wydział Mechaniczny, Politechnika Opolska, ul. E. Mikołajczyka 5, 45-271 Opole, tel. 77 449 80 71, email: m.rzasa@po.opole.pl, b.dobrowolski@po.opole.pl

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

umieszczono fotokomórkę, która w połączeniu z komputerowym systemem pomiarowym rejestruje kolejne czasy odrywania się kropli cieczy. Pomiar natężenia przepływu przeprowadzono metodą wagową przy użyciu zbiornika pomiarowego umieszczonego na wadze. Wartości natężenia przepływu obliczono na podstawie zależności:

$$Q = \frac{\Delta q}{\Delta t} \quad (1)$$

gdzie: Δq - przyrost ciężaru cieczy gromadzonej w naczyniu podczas pomiaru [kg],
 Δt - czas pomiaru [min].



Rys. 1. Schemat stanowiska pomiarowego

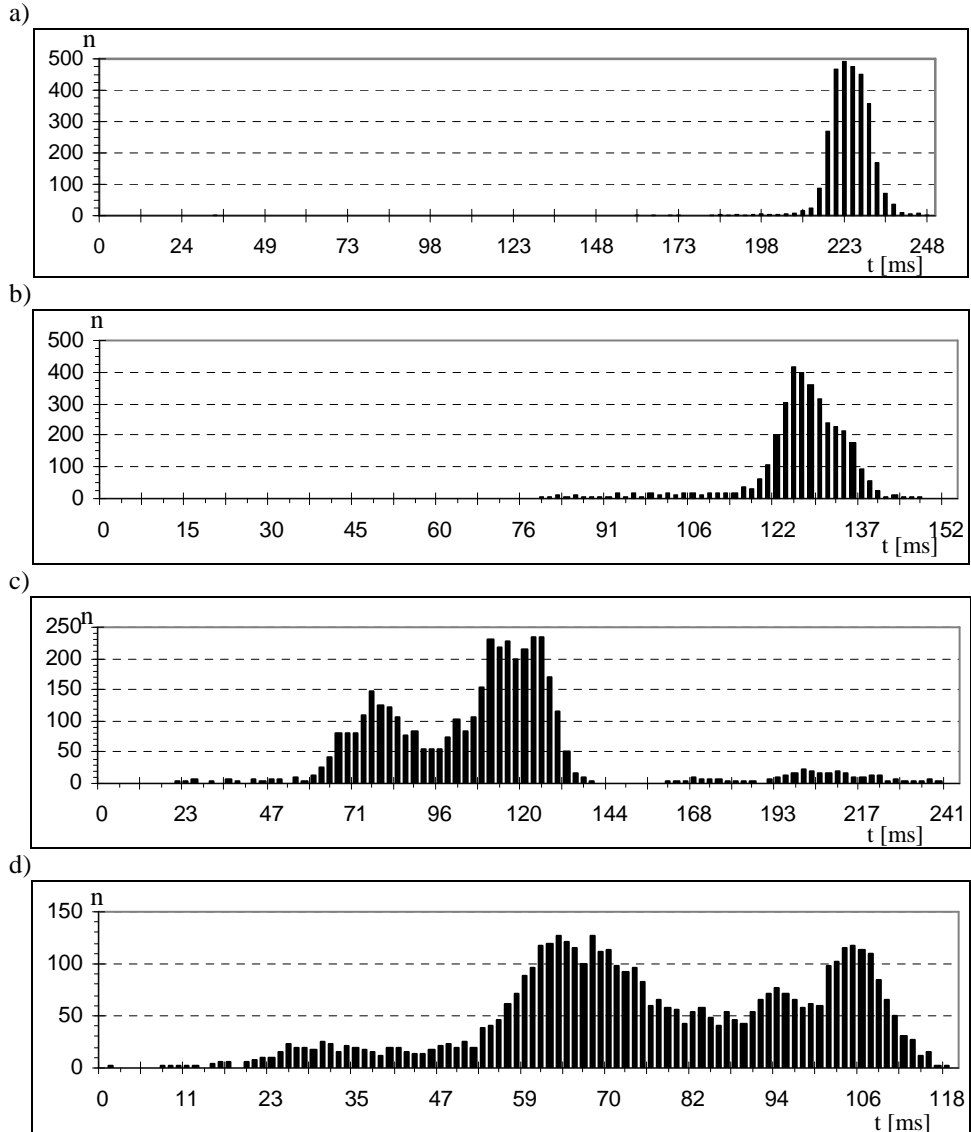
Fig. 1. Experimental setup

Wykonano serię pomiarów dla różnych wartości natężenia przepływu. Pomiar przebiegał w sposób dyskretny, tzn. dla ustalonej wartości natężenia przepływu zebrano szereg odstępów czasu pomiędzy kroplami (dla 3000-5000 kropli), po czym zwiększono przepływ i przeprowadzono następne pomiary. W wyniku otrzymano serie danych dla różnych wartości natężenia przepływu.

Wyniki pomiarów

Wyniki pomiarów eksperymentalnych mają postać szeregu czasowego, dla którego poszczególne wartości elementów ciągu oznaczają czas pomiędzy kolejnymi kroplami. Rozrzut wartości odstępów czasu pomiędzy odrywającymi się kroplami zależy od strumienia wypływającej wody. Zmierzone ciągi liczbowe poddano analizie widmowej. Na tej podstawie można stwierdzić, czy w badanym ciągu występują jakieś dominujące

wartości, które świadczyłyby o procesie zdeterminowanym [2]. Proces wyznaczania widma mocy oparto na dyskretnej transformacji Fouriera [1].



Rys. 2. Widmo mocy dla: a) $Re = 109,1$, b) $Re = 203,5$, c) $Re = 226,1$, d) $Re = 258,5$

Fig. 2. Power spectrum for: a) $Re = 109.1$, b) $Re = 203.5$, c) $Re = 226.1$, d) $Re = 258.5$

Na rysunku 2 przedstawiono rozkład ilościowy próbek, gdzie n oznacza ilość próbek, a t wartość liczbową przedziału czasowego dla danego szeregu. Wyniki przedstawiono dla

różnych wartości strumienia wody wypływającej z dyszy, dla których liczbę Reynoldsa obliczono na podstawie zależności:

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot d \cdot v}{\eta} = \frac{4 \cdot Q \cdot \rho}{\pi \cdot d \cdot \eta} \quad (2)$$

gdzie: v - prędkość wypływu cieczy z dyszy [m/s], η - lepkość cieczy [Pa·s], d - średnica dyszy ($d = 0.005$ m), ρ - gęstość cieczy [kg/m^3].

Na rysunku 2a przedstawiono rozkład widma mocy dla stabilnego procesu formowania się kropli cieczy. Rozkład wartości czasów formowania się poszczególnych kropli przypomina krzywą Gaussa. Zatem można uznać, że rozbieżności mierzonych czasów są wynikiem błędów pomiaru. Widmo mocy dla przepływu bliskiego punktowi utraty stabilności przedstawiono na rysunku 2b. Widmo jest bardzo podobne do rozkładu dla przepływów stabilnych, aczkolwiek obserwuje się asymetrię rozkładu mocy. Dla przepływów, przy których występuje rozwinięty chaos deterministyczny, widmo mocy ma kilka wyraźnie dominujących przedziałów wartości (rys. 2c i d) [7]. Stanowi to dowód na wielkowymiarowość procesu. Wraz ze zwiększaniem przepływu cieczy w widmie pojawia się coraz więcej prążków mocy, co w konsekwencji prowadzi do pełnej niestabilności układu i powstania chaosu, gdzie żaden z parametrów procesu nie jest dominujący. Powyższe widma mocy pozwalają na wyodrębnienie wartości odstępów czasowych pomiędzy formującymi się kolejnymi kroplami, które są najbardziej prawdopodobne przy danym natężeniu przepływu.

Dla wybranych wartości strumienia cieczy przeanalizowano przebiegi kolejnych wyrazów ciągu wartości odstępów czasowych pomiędzy kroplami (rys. 3). Na osi pionowej zaznaczono średni czas powstawania kolejnych kropli. Oś rzędnych oznacza liczbę porządkową tworzącej się kropli. Wraz ze zwiększaniem strumienia cieczy maleje czas powstawania kropli, jednak nieregularność tworzenia się kropli znacznie rośnie. W celu porównania otrzymanych wyników wprowadzono parametr zwany dewiacją, którym jest procentowy stosunek przedziału wiarygodności do wartości średniej:

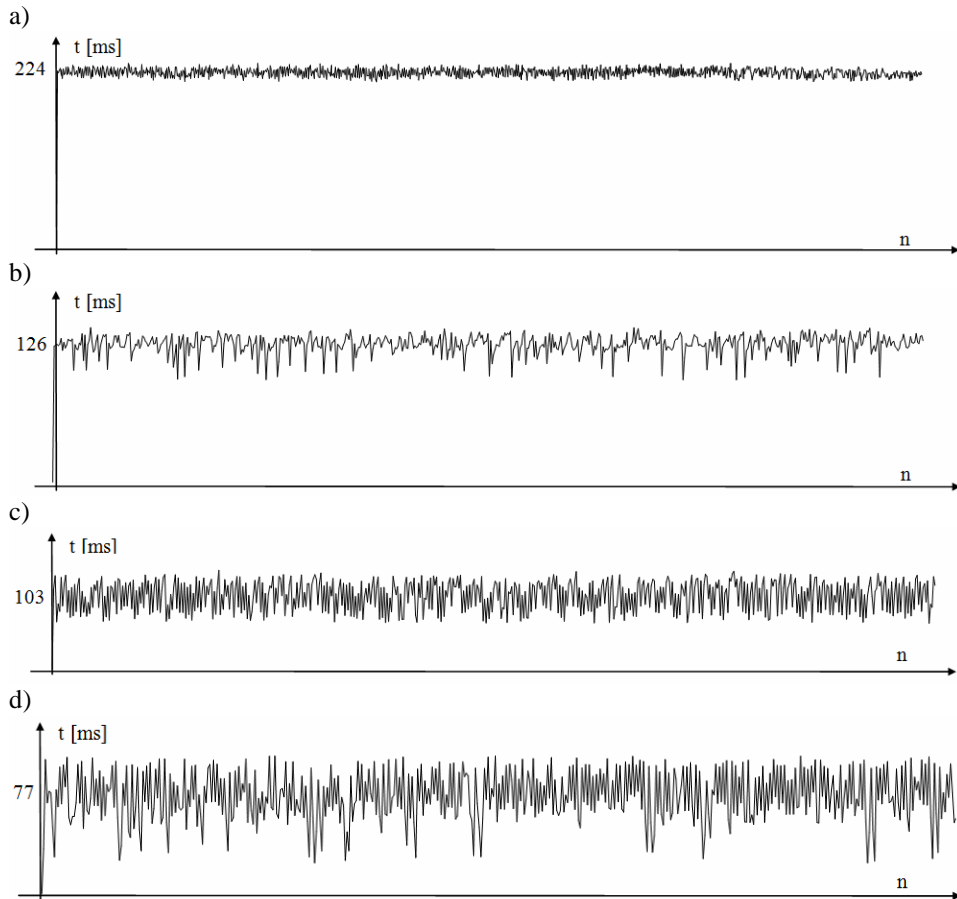
$$d = \frac{t_{\max} - t_{\min}}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N t_i} \cdot 100\% \quad (3)$$

gdzie: t_{\max} - wartość maksymalna odstepu, t_{\min} - wartość minimalna odstepu, N - oznacza liczbę danych.

Podczas pomiaru odstępów czasu pomiędzy kroplami może się zdarzyć, że zostaną zarejestrowane przypadkowe i błędne wartości, tzn. bardzo odbiegające od pozostałych z powodu przypadkowych zakłóceń (drgania, hałas). W związku z tym z każdej serii pomiarowej odrzucono 5% danych z przedziału największych i najmniejszych wartości. W celu przejrzystego zobrazowania zmian czasu dyskretne punkty odstępów czasowych połączono odcinkami.

Przeanalizowanie kolejnych rozkładów szeregów wartości dla zwiększającego się strumienia cieczy wypływającej z dyszy pozwoli na uchwycenie mechanizmu powstawania chaosu. Rysunek 3a przedstawia ciąg wartości odstępów czasowych pomiędzy kroplami dla natężenia przepływu, przy którym jeszcze nie występuje chaos. Wszystkie wartości

zawierają się w granicach wartości średniej. Niewielkie odchyłki od wartości średniej są spowodowane zakłóceniami. Dobrze obrazuje to wartość dewiacji, która wynosi 10,51%. Zwiększanie strumienia cieczy powoduje zwiększenie intensywności odrywania się kropli przy tym samym poziomie zakłóceń. Rysunek 3b przedstawia przebieg krytyczny, przy którym następuje przejście ze struktury uporządkowanej w chaotyczną. Dostrzegalne jest stosunkowo regularne powstawanie kropli, których czasy są znacząco mniejsze od wartości średniej, a ich czasy odrywania się są zbliżone do siebie. Zgodnie z teorią chaosu są to punkty bifurkacji [8].



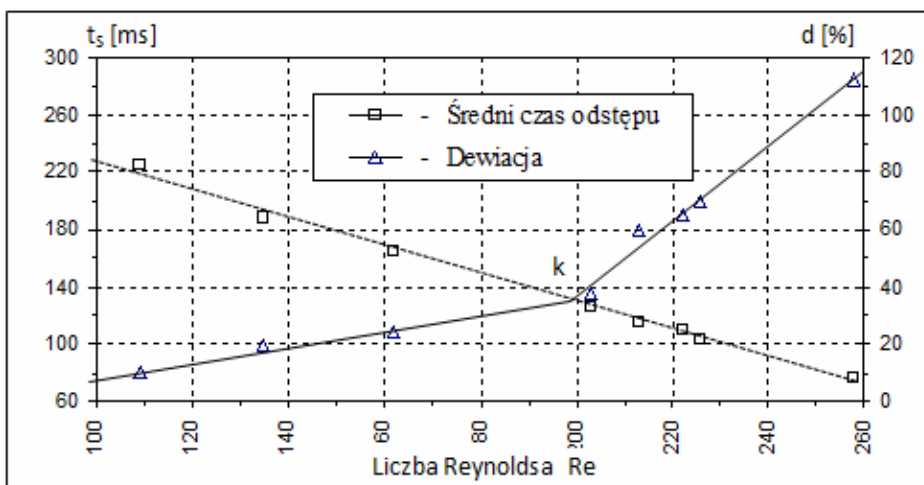
Rys. 3. Rozkład wyrazów ciągu odstępów czasowych dla: a) $Re = 109,1$ i $d = 10,51\%$, b) $Re = 203,5$ i $d = 37,85\%$, c) $Re = 226,1$ i $d = 70,04\%$, d) $Re = 258,5$ i $d = 112,2\%$

Fig. 3. Values of time intervals between the forming drops for: a) $Re = 109.1$ and $d = 10.51\%$, b) $Re = 203.5$ and $d = 37.85\%$, c) $Re = 226.1$ and $d = 70.04\%$, d) $Re = 258.5$ and $d = 112.2\%$

Kolejne wykresy (rys. 3c i 3d) przedstawiają chaos deterministyczny. Trudno jest dostrzec na podstawie przebiegu wyrazów ciągu jakkolwiek regularność. Niemniej, nie

musi to oznaczać braku uporządkowania. W celu jednoznacznego stwierdzenia zachowania chaotycznego układu należałoby przeprowadzić dalsze badania w dziedzinie atraktorów fazowych. Atraktory tego typu można opisać za pomocą technik fraktalnych, ich parametry można wyrazić za pomocą wymiarów stosowanych do określania parametrów fraktali [2]. Pojawienie się chaosu w procesie formowania się kropli cieczy wynika z faktu, że na krople cieczy działa zbiór sił, z których żadna nie jest dominująca. Ponadto chaos, choć jest nieprzewidywalny, jest jednak deterministyczny. To znaczy, że dwa identyczne układy chaotyczne, pobudzone takim samym sygnałem, zachowują się identycznie, choć nie jesteśmy w stanie przewidzieć, jaki będzie stan układu w danej chwili. Badając zachowanie się układów złożonych, Bernard Derrid [9] udowodnił, że gdy siła oddziaływania pomiędzy współzależnymi elementami układu rośnie, układ przechodzi fazowo od stanu uporządkowanego do chaotycznego. Podobnie rzecz ma się z kroplami, nie można przewidzieć, jaki będzie odstęp czasu pomiędzy konkretnymi następującymi po sobie kroplami, ale można określić zbiór wielkości, w jakim będą zawarte.

Zależność średniego czasu odstępu pomiędzy kroplami od liczby Reynoldsa jest liniowa i odwrotnie proporcjonalna (rys. 4), natomiast wprost proporcjonalna od dewiacji. Chaos pojawia się dla wartości liczby Reynoldsa powyżej 200, co odpowiada dewiacji $d > 35\%$ i średniemu czasowi odstępu $t_s < 130$ ms. Znajomość przedziałów tych wielkości może służyć jako kryterium wystąpienia chaosu. Punkt k jest punktem krytycznym, dla którego zachodzi zmiana zachowania się układu, a ściślej mówiąc utrata stabilności układu, powyżej której układ zaczyna zachowywać się chaotycznie.



Rys. 4. Zależność średniego czasu odstępu i dewiacji od liczby Reynoldsa

Fig. 4. Relation between drop interval time and deviation and Reynolds number

Jak wynika z powyższych charakterystyk, zmiana kąta nachylenia linii dewiacji jest miarą występowania chaosu, a po przejściu przez punkt krytyczny obserwujemy zwiększony jej przyrost. Dla wartości liczb Reynoldsa powyżej punktu k obserwujemy nagły przyrost dewiacji przy niezmiennym spadku wartości średniej czasu t_s tworzenia się

kropli. Jest to dowód na utratę stabilności oraz początek obszaru występowania zachowań chaotycznych układu.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonej analizy wykazano występowanie kilku podstawowych cech chaosu deterministycznego w procesie formowania się kropli cieczy. Zaobserwowano, że po przekroczeniu pewnej wartości krytycznej strumienia cieczy wypływającej z dyszy proces tworzenia się kropeł zmienia się z regularnego na chaotyczny. Po przekroczeniu punktu krytycznego widmo mocy zmienia się z prążkowanego na ciągle szerokopasmowe, co jest cechą charakterystyczną dla chaosu. Na podstawie doświadczenia stwierdzono, że układ zachowuje się chaotycznie dla liczb Reynoldsa większych od 200.

Literatura

- [1] Bracewell RN. The Fourier Transform and Its Applications. 3rd ed., New York: McGraw-Hill Book Company; 2000.
- [2] Schuster HG. Chaos deterministyczny - wprowadzenie. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1993.
- [3] Peitgen HO, Jürgens H, Saupe D. Granice Chaosu FRAKTALE. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2002.
- [4] Franca F, Acikgoz M, Lahey RTJr, Clausse A. The use of fractal techniques for flow regime identification. *Multiphase Flow*. 1991;17(4):545-552. DOI: 10.1016/0301-9322(91)90049-9.
- [5] Lacy CE, Sheintuch M, Dukler AE. Methods of deterministic chaos applied to the flow of thin wavy films. *AIChE J*. 1991;37(4):481-489. DOI:10.1002/aic.690370402.
- [6] Van Den Bleek CM, Schouten JC. Can Deterministic chaos create order in fluidized-bed scale-up. *Chem Eng Sci*. 1993;48(13):2367-2373. DOI: 10.1016/0009-2509(93)81058-4.
- [7] Łączkowski R. Identyfikacja chaosu zdeterminowanego. *Pomiary Automat Kont*. 1990;8:159-163.
- [8] Szemplińska-Stupnicka W. Chaos, bifurkacje i fraktale wokół nas. Najkrótsze wprowadzenie. Warszawa: OWPW; 2002.
- [9] Tambe SS, Kulkarni BD. Intermittency route to chaos in a periodically forced model reaction system. *Chem Eng Sci*. 1993;48(15):2817-2821. DOI: 10.1016/0009-2509(93)80193-T.

STUDY OF CHAOS PHENOMENON IN LIQUID DROP FORMATION PROCESS

Department of Mechanical Engineering, Opole University of Technology

Abstract: The subject matter of this paper involves the examination of the process of liquid drop formation at the outlet of a nozzle. The tested nozzle has vertical orientation and the drops are separated under the influence of gravitational force. The objective in this paper is the assessment of the non-stationary characteristics in the process of drop formation and the potential for describing it in terms of principles familiar from deterministic chaos. The paper contains the results of experiments which indicate that chaotic phenomena occur during the formation of liquid drops. Both experimental results and results of visualization offer a foundation for the development of a mathematical model based on the balance of forces acting on a liquid drop which is formed at the outlet of a nozzle. The results of the research are elaborated and presented in the form of attractors and power spectrum diagrams. The paper also contains an outline of the algorithm used for the development of the attractor based on standard procedures which are applied in the description of deterministic chaos. The ranges of the parameters are determined for which the time intervals between the successive drops tend to be non-stationary. Their presentation in the phase space has revealed the occurrence of chaotic phenomena. It was concluded that numerical calculations and the results gained from experiment offer comparable results. Consequently, it was indicated that relatively simple mathematical model can be used for simulation of the states of actual physical processes.

Keywords: drop formation, chaos, attractors

Marcin SKWARKA¹, Natalia PERLICEUSZ¹, Monika KOWALSKA-GÓRALSKA¹
Magdalena SENZE¹ i Tomasz SKWARKA¹

CHARAKTERYSTYKA FIZYCZNA I CHEMICZNA WÓD W PARKACH MIEJSKICH WROCŁAWIA I WAŁBRZYCHA

PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF PARK'S WATER OF WROCLAW AND WALBRZYCH

Abstrakt: Badaniom poddano wodę z małych rezerwarów wodnych zlokalizowanych w wybranych parkach miejskich Wrocławia i Wałbrzycha na przestrzeni czterech pór roku na przełomie lat 2009/2010. W analizowanym materiale oznaczono twardość, odczyn, zasadowość, przewodnictwo elektrolityczne oraz koncentrację chlorków, wapnia i magnezu. W parkowych zbiornikach wodnych zanotowano zgodne z normami prawnymi (Dz.U.2008.162.1008; Dz.U.2004.32.284) wartości analizowanych parametrów fizykochemicznych wody. Na szczególną uwagę zasługują zbiorniki zlokalizowane w parkach: Brochowski, Grabiszyński, Kopernika, Szczytnickim i Tołpy (Wrocław) oraz Nowe Miasto (Wałbrzych), gdzie odczyty odbiegały od wyników zgodnych z normami.

Słowa kluczowe: woda, parki miejskie, parametry fizykochemiczne, Wrocław, Wałbrzych

Wprowadzenie

Zasoby wodne są odnawialne, ale wyczerpywalne, dlatego też ważna jest dbałość o jakość wód płynących oraz tych o charakterze stagnującym [1].

Zanieczyszczenie środowiska wodnego wynika z wprowadzenia do wód substancji stałych, ciekłych lub gazowych w takich ilościach i o takim składzie, że wywołują negatywne skutki w środowisku. Dotyczy to przekroczenia norm stanu środowiska lub dopuszczalnych wskaźników zanieczyszczeń [2]. Te elementy w wodach płynących mogą ulec rozproszoniu, a wody - samooczyszczeniu. W przypadku rezerwarów wód stojących, zwłaszcza małych, bezodpływowych zbiorników wodnych (stawy, sadzawki, osadniki, wyrobiska z wodą), stagnująca woda powoduje akumulację zanieczyszczeń, które są zagrożeniem dla takiego ekosystemu [3].

Celem pracy była fizykochemiczna ocena wód zbiorników wodnych zlokalizowanych w wybranych parkach miejskich Wrocławia i Wałbrzycha z uwzględnieniem wpływu lokalizacji zieleńców.

Materiały i metody

Pobrano i przebadano wodę z rezerwarów zlokalizowanych w wybranych parkach miejskich na terenie Wrocławia (parki: Szczytnicki, Tołpy, Kopernika, Brochowski, Południowy, Wschodni, Grabiszyński, Leśnicki, Starachowicki i Złotnicki) oraz Wałbrzycha i okolic (Piaskowa Góra, Poniatów, Rusinów i Nowe Miasto, Szczawno Zdrój, Lubomin, Świebodzice i Grzędy Górne).

Próbki były zbierane sezonowo: wiosną (kwiecień 2009 r.), latem (lipiec 2009 r.), jesienią (listopad 2009 r.) oraz zimą (luty 2010 r.). Woda została pobrana z każdego

¹ Zakład Hydrobiologii i Akwakultury, Instytut Biologii, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul. Chelmońskiego 38C, 51-630 Wrocław, email: monika.kowska-goralska@up.wroc.pl

² Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'10, Piechowice, 14-16.10.2010

zbiornika w odległości ok. 0,5 m od brzegu, z głębokości 0,2 m. Każdorazowo pobrano wodę 3-krotnie, a próbki uśredniono. *In situ* określono przewodnictwo elektrolityczne (CM 204 SLANDI; PN-EN 27888:1999) i odczyn (PH 204 SLANDI). W laboratorium zakładowym oznaczono: twardość ogólną (PN-ISO 6059), zasadowość (PN-90/C-04540.03), koncentrację chlorków (PN-EN ISO 5810:2002), wapnia (PN-ISO 6058) oraz magnezu [4-8].

Wyniki i dyskusja

Parametry fizykochemiczne wód z rezerwarów wodnych zlokalizowanych w wybranych parkach miejskich Wrocławia oraz Wałbrzycha i okolic przedstawione zostały odpowiednio w tabelach 1 i 2. Zestawiono je z wartościami normatywnymi wg rozporządzeń ministra właściwego ds. środowiska.

Tabela 1

Parametry fizykochemiczne wód ze zbiorników z parków wrocławskich

Table 1

Physicochemical water parameters from the reservoirs of the parks in Wrocław

Parametr	Sezon	Tołpy	Szczytnicki	Koper-nika	Wschodni	Brochowski	Południowy	Grabiszyński	Strachowicki	Leśnicki	Złotnicki
Twardość ogólna [mg CaCO ₃ ·dm ⁻³]	Wiosna	139,2	221,3	217,8	449,8 ^b	531,9 ^b	171,4	357,0	160,7 ^a	178,5	289,2
	Lato	160,7	203,5	296,3	392,7	621,2 ^b	149,9	435,5	506,9 ^{ab}	217,8	232,1
	Jesień	135,7	274,9	285,6	457,0 ^b	524,8 ^b	153,5	142,8 ^a	217,8	185,6	274,9
	Zima	335,5 ^a	b.d.	335,6	553,4	589,1	385,6 ^a	396,3	428,4	264,2	349,9
Zasadowość [mg CaCO ₃ ·dm ⁻³]	Wiosna	70,1	85,1	95,1	135,1	195,2 ^b	75,1	175,1	140,1	170,1	215,2 ^b
	Lato	50,0	170,1 ^a	230,2 ^a	370,3 ^{ab}	330,3 ^{ab}	101,1	340,3 ^{ab}	250,2	190,2	290,2
	Jesień	55,0	90,1	100,1	150,1	185,1 ^b	55,0	70,1	135,1	85,1	125,1
	Zima	150,1 ^a	b.d.	110,1	180,1	190,2	155,1 ^a	155,1	280,2 ^b	120,1	130,1
Odczyn [-]	Wiosna	7,7	8,1	7,8	7,9	7,9	7,9	7,5	8,4	9,2 ^{ab}	7,4
	Lato	7,7	7,4	7,9	7,7	7,6	7,4	7,3	7,7	8,2	7,4
	Jesień	7,3	7,2	7,3	7,2	7,3	7,1	7,1	7,3	7,2	7,2
	Zima	7,0	b.d.	7,1	7,0	7,1	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Przewodnictwo elektrolityczne [μS cm ⁻¹]	Wiosna	776,0	1184,0	1026,0	1076,0	1215,0	586,0	901,0	371,0 ^b	645,0	743,0
	Lato	913,0	1224,0	1125,0	1634,0 ^b	1573,0	436,0	1608,0 ^{ab}	834,0	888,0	1032,0
	Jesień	1024,0	1518,0	1525,0	1536,0	1657,0	734,0 ^a	627,0	809,0	913,0	1014,0
	Zima	1618,0 ^a	b.d.	1528,0	1436,0	1623,0	1453,0 ^a	1582,0 ^a	1488,0 ^a	1018,0	1103,0
Wapń [mgCa·dm ⁻³]	Wiosna	35,8	52,9	72,9	137,3 ^b	161,6 ^b	40,0	98,7	47,2	65,8	94,4
	Lato	25,7	55,8	90,1	118,7 ^b	164,5 ^b	38,6	140,1 ^{ab}	70,1	67,2	90,1
	Jesień	40,0	93,0 ^b	88,7	105,9	177,3 ^b	51,5	54,3	75,8	74,4	101,5
	Zima	88,7 ^a	b.d.	93,0	164,5 ^{ab}	170,2 ^b	121,6 ^a	123,0	121,6 ^a	72,9	111,5
Magnez [mg Mg·dm ⁻³]	Wiosna	12,1	21,7	8,7	26,0	31,2 ^b	17,3	26,9	10,4	3,5	13,0
	Lato	23,4	15,6	17,3	23,4	51,2 ^{ab}	13,0	20,8	80,6 ^{ab}	11,1	1,7
	Jesień	8,7	10,4	15,6	22,5	19,9	6,1	1,7	6,9	0,0	5,2
	Zima	27,8 ^a	b.d.	25,9 ^a	34,7	39,9	19,9	21,7	30,4	19,9 ^a	17,3 ^a
Chlorki [mg Cl ⁻ ·dm ⁻³]	Wiosna	150,0	242,0 ^b	176,0	98,0	88,0	84,0	72,0	30,0	72,0	66,0
	Lato	134,0	148,0	116,0	88,0	64,0	36,0	104,0	34,0	60,0	64,0
	Jesień	164,0	210,0 ^b	210,0 ^b	110,0	98,0	56,0	42,0	46,0	66,0	74,0
	Zima	208,0	b.d.	200,0	112,0	92,0	162,0 ^a	188,0 ^a	78,0 ^a	88,0	96,0

a - różnice statystycznie istotne dla parku ($p \leq 0,01$); b - różnice statystycznie istotne między parkami w danym sezonie ($p \leq 0,01$); b.d. - brak danych

Tabela 2

Parametry fizykochemiczne wód ze zbiorników z parków wałbrzyskich

Table 2

Physicochemical parameters of water from the reservoirs of the parks in Wałbrzych

Parametr	Sezon	Piasko wa Góra	Ponia- tów	Rusi- nów 1	Rusi- nów 2	Nowe Miasto	Świebo- dzice	Szczaw- no Zdrój	Lubo- min	Grzędy Górne
Twardość ogólna [mg CaCO ₃ ·dm ⁻³]	Wiosna	142,8	174,9	210,6	139,2	227,8	203,5	171,4	153,5	67,8
	Lato	135,7	160,7	185,6	146,4	839,0 ^{ab}	160,7	160,7	178,5	89,3
	Jesień	135,6	171,4	171,4	164,2	753,3 ^{ab}	178,4	153,5	139,2	71,4
	Zima	207,1	107,1	71,4	207,1	82,1	253,5	125,0	160,7	b.d.
Zasadowość [mg CaCO ₃ ·dm ⁻³]	Wiosna	85,1	85,1	95,1	80,1	90,1	75,1	90,1	110,1	75,1 ^a
	Lato	80,0	90,1	115,1	95,1	335,3 ^{ab}	75,1	75,1	90,1	49,0
	Jesień	75,1	80,1	105,1	95,1	350,3 ^{ab}	70,1	80,1	80,1	35,0
	Zima	95,2	55,0	45,0	100,1	50,0	95,1	60,1	75,1	b.d.
Odczyn [-]	Wiosna	7,7	8,1	7,6	7,6	7,5	8,0	7,6	8,4	9,3
	Lato	7,2	7,3	7,9	6,7	7,3	8,1	6,5	7,1	8,6
	Jesień	7,4	7,3	7,1	7,2	7,1	7,1	7,1	7,1	7,1
	Zima	6,9	7,2	7,1	7,0	7,1	7,0	7,2	6,9	b.d.
Przewod- nictwo elektro- lityczne [μS cm ⁻¹]	Wiosna	290,0	3300,0 ^b	4400,0 ^b	510,0	280,0	420,0	320,0	260,0	120,0
	Lato	310,0	5400,0 ^{ab}	4800,0 ^b	640,0	2210,0 ^{ab}	480,0	440,0	370,0	190,0
	Jesień	430,0	5100,0 ^{ab}	6000,0 ^{ab}	740,0	1910,0 ^{ab}	570,0	620,0 ^a	570,0	510,0 ^a
	Zima	430,0	2200,0 ^b	1800,0 ^b	710,0	120,0	680,0	250,0	350,0	b.d.
Wapń [mgCa·dm ⁻³]	Wiosna	35,8	34,3	40,0	35,8	46,8	37,2	55,8	31,5	20,0
	Lato	25,7	38,8	42,9	30,0	298,9 ^{ab}	44,3	35,8	25,7	15,7
	Jesień	35,8	50,1 ^a	48,6	37,2	134,4 ^{ab}	58,6	54,3	37,2	20,0
	Zima	38,6	22,9	17,2 ^a	34,3	7,2 ^b	71,5 ^{ab}	18,6	25,7	b.d.
Magnez [mg Mg·dm ⁻³]	Wiosna	13,0	21,7	26,9	12,1	26,9	26,9	7,8	18,2	4,3
	Lato	17,3	14,7	19,1	15,3	22,6	12,1	17,3 ^a	64,0 ^{ab}	12,1 ^a
	Jesień	12,1	12,1	28,0 ^b	14,3	234,0 ^{ab}	7,8 ^a	4,3	12,3	5,2
	Zima	26,9	12,1	7,0 ^a	29,9 ^a	15,6	18,2	19,1 ^a	23,4	b.d.
Chlorki [mg Cl ⁻ ·dm ⁻³]	Wiosna	16,0	44,0	24,0	58,0	74,0 ^b	20,0	16,0	12,0	12,0
	Lato	14,0	44,0	20,0	40,0	70,0 ^b	38,0	17,0	4,0	15,0
	Jesień	22,0	60,0	28,0	76,0	82,0	32,0	20,0	24,0	18,0
	Zima	22,0	36,0	30,0	72,0	24,0 ^a	34,0	30,0	20,0	b.d.

a - różnice statystycznie istotne dla parku ($p \leq 0,01$); b - różnice statystycznie istotne między parkami w danym sezonie ($p \leq 0,01$); b.d. - brak danych

Twardość ogólna

Wszystkie próbki wody zaklasyfikowano do II klasy czystości [9]. Średnia twardość wód pobranych z wrocławskich parków zawierała się w przedziale 170-340 mg CaCO₃·dm⁻³, co oznacza wodę średnio twardą. Jakość wody z parków usytuowanych w dzielnicach usługowo-mieszkalnych określono jako twardą, a nawet bardzo twardą (< 510 CaCO₃·dm⁻³ zanotowane w parku Brochowskim) [10]. Zauważono istotnie znaczące ($p < 0,01$) zwiększenie twardości wody w południowych dzielnicach Wrocławia w porównaniu do pozostałych rejonów miasta.

Wody pochodzące z większości parków wałbrzyskich zakwalifikowano do I klasy czystości (wody o bardzo dobrej jakości) i miały one charakter wody średnio twardej (230-350 mg CaCO₃·dm⁻³). Zaobserwowano znaczące ($p < 0,01$) podwyższenie twardości

ogólnej wód pobranej ze stanowiska Nowe Miasto w sezonach letnim i jesiennym. Tym samym jakość wody uległa znaczącemu obniżeniu do poziomu IV klasy czystości [9].

Zasadowość

Wysokie wartości zasadowości wody z wrocławskich zbiorników parkowych zanotowano w parkach Wschodnim i Brochowskim (dzielnica usługowo-mieszkalna Wrocławia) oraz parkach Grabiszyńskim, Starachowickim i Złotnickim (strefa przemysłowa miasta). Duże stężenie CaCO_3 uwidaczniała się w okresie letnim dla większości zbiorników. Wyjątek stanowi tutaj park Starachowicki, gdyż największa zasadowość ($280,2 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$) przypadła na okres zimowy. Wody z parków zlokalizowanych w rejonie Starego Miasta oraz Śródmieścia wykazywały wartości poniżej $160 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$, a ich jakość określono jako III klasę czystości [9].

Zdecydowana większość badanych stanowisk wałbrzyskich posiadała wody należące do I klasy czystości (wody o bardzo dobrej jakości). Wartości zasadowości nie przekraczały $200,00 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$. Wody ze zbiornika z dzielnicy Nowe Miasto jako jedyne zaliczono do II klasy czystości wód [9].

Odczyn

Pod względem odczynu wody pochodzące z 9 na 10 parków wrocławskich posiadały wartość tego wskaźnika na poziomie 6,5-8,5 pH i zaliczono je do I klasy czystości wód [9]. Do klasy V zaliczono wody ze zbiornika wodnego z parku Leśnickiego zebrane w okresie wiosennym.

Zakresy odczynu dla wód były wyrównane dla wszystkich zbiorników parkowych. Najwyższy odczyn dla wszystkich rejonów przypadł na okres wiosenny związany ze wzrostem procesu fotosyntezy roślinności wodnej i pochłanianiem przez nie dużych ilości ditlenku węgla. Najniższa wartość odczynu przypadła na okres zimowy. Powodem tego stanu rzeczy była duża zasobność rezerwuarów wodnych w jony wapnia [11]. Wyniki przeprowadzonych badań są zbieżne z tymi, jakie uzyskano w latach wcześniejszych w badaniach wskaźników tlenowych [12, 13].

Wody z parków miejskich Wałbrzycha i okolicznych miejscowości zaklasyfikowano do I klasy czystości z wartością pH w przedziale 6,50-8,50. Zbiornik Grzędy Górne w okresie wiosny wykazywał podniesiony odczyn wody (pH = 9,34). Przyczyną tego mógł być intensywny rozwój roślinności wodnej, wzrost aktywności fotosyntetycznej i związane z tym dynamiczne zużycie CO_2 [9].

Przewodnictwo elektrolityczne

Przewodność właściwa wód powierzchniowych na terenie Polski waha się w granicach $50\text{-}1000 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [14]. Zbliżony zakres wartości podają również Orlik i in. [15]. Wartości przewodnictwa elektrolitycznego wód ze stanowisk badawczych wrocławskich i wałbrzyskich zawierały się w ww. zakresie.

Wartości parametru dla wód pochodzących z parków wrocławskich wynosiły $371\text{-}1657 \mu\text{S} \cdot \text{dm}^{-1}$. Wartość maksymalną, tj. $1657 \mu\text{S} \cdot \text{dm}^{-1}$, zanotowano w parku Brochowskim w okresie jesiennym, natomiast minimalną - $371 \mu\text{S} \cdot \text{dm}^{-1}$ w parku Starachowickim w okresie wiosennym. Zbiorniki wodne zlokalizowane w dzielnicy

usługowo-mieszkalnej Wrocławia charakteryzowały się najniższymi wartościami przewodnictwa elektrolitycznego w porównaniu do wód z pozostałych stanowisk. Zaklasyfikowano je ponadto do II i III klasy czystości [9]. W okresie zimowym wartość przewodnictwa była znacząco ($p < 0,01$) obniżona. Dla tego okresu badań stan czystości wody z tego rejonu określono jako klasę IV (wartość przewodnictwa na poziomie ok. $1200 \mu\text{S}\cdot\text{dm}^{-1}$).

Wody pobrane ze zbiorników Piaskowa Góra, Poniatów, Rusinów 1, Szczawno Zdrój, Lubomin oraz Grzędy Górne zaliczono do I klasy czystości wód pod względem wartości przewodnictwa elektrolitycznego ($< 500,00 \mu\text{S}\cdot\text{dm}^{-1}$). Stanowiska pomiarowe Świebodzice oraz Rusinów 2 w tej klasyfikacji należą do II klasy czystości wód, podczas gdy wody pochodzące ze zbiornika Nowe Miasto - do III klasy czystości (przewodność elektrolityczna przekroczyła $1000 \mu\text{S}\cdot\text{dm}^{-1}$).

Wapń

Wody pochodzące ze zbiorników zlokalizowanych w parkach Wschodnim i Brochowskim zakwalifikowano do III klasy czystości (koncentracja pierwiastka $> 100 \text{ mg Ca}\cdot\text{dm}^{-3}$), podczas gdy pozostałe rezerwuary wodne do klasy II pod względem zawartości wapnia [9]. W okresie zimowym we wszystkich zbiornikach stwierdzono znacząco ($p < 0,01$) wyższe stężenie Ca. Jest to spowodowane prawdopodobnie wstępowaniem alkalicznych pozostałości po szkieletach mięczaków i skorupiaków w wodzie. Wysokość stężenia Ca w okresie zimowym może być również efektem ograniczenia produkcji materii organicznej oraz niskim poziomem fotosyntezy, w wyniku których Ca występujący w zbiorniku nie jest wykorzystywany zimą [16].

Wałbrzyskie parkowe zbiorniki wodne: Piaskowa Góra, Poniatów, Rusinów 1, Rusinów 2, Szczawno Zdrój, Lubomin oraz Grzędy Górne posiadały wody zaklasyfikowane do I klasy czystości pod względem zawartości w nich pierwiastka (koncentracja $> 50,00 \text{ mg Ca}\cdot\text{dm}^{-3}$).

Wody ze zbiornika Świebodzice zaklasyfikowano do II klasy, podczas gdy ze zbiornika Nowe Miasto - do III. Ten ostatni wykazywał znacząco ($p < 0,01$) wyższą (powyżej $400,00 \text{ mg Ca}\cdot\text{dm}^{-3}$) koncentrację wapnia w wodzie w porównaniu do pozostałych wód.

Magnez

Koncentracja tego pierwiastka w większości przebadanych zbiorników wrocławskich była niska, o kwalifikatorze I klasy czystości [9]. W okresie zimowym zaobserwowano istotny ($p < 0,01$) wzrost koncentracji Mg^{2+} w porównaniu do pozostałych okresów badawczych. Licznar i Licznar [17] zwracają uwagę na niskie poziomy pierwiastka występujące w zbiornikach wód stojących, podczas gdy właściwa proporcja wapnia do magnezu w wodach powinna wynosić od 4:1 do 2:1 [18]. Przeprowadzone badania potwierdzają stan niskiej podaży Mg wraz z wodą.

Zawartość magnezu w wodach z parkowych zbiorników Wałbrzycha i okolic zawierała się w przedziale $7,23\text{-}74,76 \text{ mg Mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Wody zaklasyfikowano do I (większość stanowisk), II (Lubomin) lub III klasy czystości (Nowe Miasto) [9]. Woda większości

badanych zbiorników posiadała właściwy stosunek wapnia do magnezu na poziomie 2:1, z wyjątkiem stanowiska Lubomin, dla którego wartość ta wynosiła 1:1.

Chlorki

Najniższe koncentracje chlorków zaobserwowano w wodach zbiorników parkowych zlokalizowanych w dzielnicy usługowo-mieszkalnej i przemysłowej Wrocławia, podczas gdy najwyższe - w centrum miasta. Wody te zaklasyfikowano pod względem zawartości w nich chlorków odpowiednio do I i III klasy stanu czystości wód [9].

Stężenie chlorków znacząco ($p < 0,01$) wzrastało w okresie zimowym, co ma związek z bliskością parków wobec dróg komunikacji drogowej i przenikania na ich teren soli używanej przez służby drogowe do zwalczania oblodzenia ulic. Wysokie stężenie jonów chlorkowych zwiększa korozyjność, ponadto koncentracje chlorków powyżej $250 \text{ mg Cl}^- \cdot \text{dm}^{-3}$ jest szkodliwe dla roślin [19]. Takie zagrożenie może wystąpić w parku Szczytnickim.

Pod względem zawartości chlorków wody z parkowych zbiorników Wałbrzycha i okolic zaklasyfikowano do I klasy czystości. Koncentracja chlorków zawierała się w granicach $15,00\text{-}64,00 \text{ mg Cl}^- \cdot \text{dm}^{-3}$ [9]. Kozubek i in. podają zakres stężenia chlorków w wodzie od $3,00$ do $12,00 \text{ mg Cl}^- \cdot \text{dm}^{-3}$ jako właściwy dla ekosystemów wodnych [20]. Orlik i in. [15] ograniczają stężenie chlorków do zakresu $7,50\text{-}10,00 \text{ mg Cl}^- \cdot \text{dm}^{-3}$. Nie zaobserwowano skutków negatywnego oddziaływania chlorków na rośliny czy zwierzęta w przebadanych zbiornikach pomimo znacząco ($p < 0,01$) wyższej koncentracji chlorków niż podawane przez ww. autorów.

Podsumowanie

W zbiornikach wodnych parków wrocławskich zanotowano wartości większości parametrów fizykochemicznych wody nieprzekraczające norm prawnych. Z wyjątkiem twardości ogólnej nie zaobserwowano statystycznie istotnych ($p < 0,01$) różnic między strefami badawczymi.

W wodach z wałbrzyskich parkowych zbiorników wodnych zanotowano zgodnie ze standardami prawnymi wartości analizowanych parametrów fizykochemicznych wody. Na szczególną uwagę zasługuje zbiorniki Nowe Miasto, gdzie odczyty odbiegały od wyników normatywnych.

Literatura

- [1] Van Loon GW, Duffy SJ. Chemia środowiska. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2007.
- [2] Paluch J, Pulikowski K, Trybała M. Ochrona wód i gleb. Wrocław: Wyd AR we Wrocławiu; 2001.
- [3] Yuvanatemiya V, Boyd CE. Physical and chemical changes in aquaculture pond bottom soil resulting from sediment removal. *Aquacultural Eng.* 2006;35(2):199-205. DOI:10.1016/j.aquaeng.2006.02.001.
- [4] PN-90/C-04540.03. Woda i ścieki. Badanie zasadowości. Oznaczenie zasadowości ogólnej metodą miareczkowania wobec wskaźników (oranż metylowy).
- [5] PN-EN 27888:1999. Jakość wody. Oznaczenie przewodności elektrycznej właściwej.
- [6] PN-EN ISO 5810:2002. Jakość wody. Oznaczenie zawartości chlorków. Metoda Mohra.
- [7] PN-ISO 6058. Jakość wody. Oznaczenie zawartości wapnia. Metoda miareczkowania z EDTA.
- [8] PN-ISO 6059. Jakość wody. Oznaczenie twardości ogólnej. Metoda miareczkowa z EDTA.

- [9] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód (Dz.U.2004.32.284).
- [10] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U.2007.61.417).
- [11] Kwaśniak A. Wpływ Zbiornika Zaporowego „Mściwojów” na stężenie miogenów i substancji organicznej w wodzie rzeki Wierzbaka. Zesz Nauk AR Wrocław. 2001:65-72.
- [12] Pączka M, Zyss E, Pulikowski K. Wartości wskaźników tlenowych oraz stężenia substancji biogennych w wodach stawów parkowych we Wrocławiu. Gosp. Wod. 2005;6:246-251.
- [13] Kowalska-Górska M, Senze M, Dobicki W, Jastrzemska M. Accumulation of selected metals in the bottom sediments of the pond in Szczytnicki Park in Wrocław. Ecol Chem Eng A. 2013;20(1):55-62. DOI: 10.2428/ecea.2013.20(01)006.
- [14] Dojlido J. Chemia wód powierzchniowych. Białystok: Wyd. Ekonomia i Środowisko; 1987.
- [15] Orlik T, Obroślak R. Analysis of water quality in fish pond in eroded basin of the Gielczew river. Acta Agrophys. 2005;5(3):713-721.
- [16] Kajak Z. Hydrobiologia - limnologia. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1998.
- [17] Licznar SE, Licznar M. Oddziaływanie aglomeracji miejskiej Wrocławia na poziomy próchniczne gleb Parku Szczytnickiego. Roczn Glebozn. 2005;56(1-2):113-118.
- [18] Kowal LA, Świdarska-Bróz M. Oczyszczalnie wody podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2007.
- [19] www.wodip.opole.pl/eko/eko_bialals3a.htm (dostęp: 15.06.2014).
- [20] Kozubek M, Marek J. Metale ciężkie w Bystrzycy Dusznickiej i jej dopływach. Zesz Nauk AR Wroc Zoot. 2002; 447:89-91.

PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF PARK'S WATER OF WROCLAW AND WALBRZYCH

Section of Hydrobiology and Aquaculture, Institute of Biology, The Faculty of Biology and Animal Science, Wrocław University of Environmental and Life Sciences

Abstract: The study involved water from small water reservoirs located in selected urban parks in Wrocław and Wałbrzych over four seasons of 2009-2010. In the analyzed material hardness, pH, alkalinity, conductivity, electrolytic, and concentration of chlorides, calcium and magnesium were determined. Majority of physicochemical water parameters from park ponds were in accordance with the Polish legal standards (Polish Journal of Laws: 2008.162.1008 and 2004.32.284) whereas tanks located in parks: Brochowski, Grabiszynski, Kopernika, Szczytnicki and Tolpy (Wrocław) as well as Nowe Miasto (Wałbrzych) - show readings differ from those quality standard.

Keywords: water, urban parks, physicochemical parameters, Wrocław, Wałbrzych

Daniel SŁYŚ¹ i Agnieszka STEC¹

ANALIZA WARIANTÓW ZAOPATRZENIA W WODĘ WIELORODZINNEGO BUDYNKU MIESZKALNEGO

THE ANALYSIS OF VARIANTS OF WATER SUPPLY SYSTEMS IN MULTI-FAMILY RESIDENTIAL BUILDING

Abstrakt: Zmiany klimatu, niewłaściwe korzystanie z zasobów wodnych, zanieczyszczenie wód powierzchniowych, a także zwiększające się zapotrzebowanie na wodę, które jest wynikiem rosnącej populacji ludzi, powodują, że w większości krajów na świecie, w tym także w Polsce, występuje wodny deficyt. Ze względu na zanieczyszczenie wody do jej uzdatniania wymagane są coraz bardziej zaawansowane technologie, co w efekcie prowadzi do wzrostu cen jej zakupu. W związku z tym coraz częściej podejmowane są działania, których celem jest ograniczenie zużycia wody wodociągowej m.in. poprzez wykorzystanie wód opadowych do spłukiwania toalet, mycia samochodów, prania czy nawadniania terenów zielonych. W publikacji przedstawiono wyniki analizy Life Cycle Cost dla dwóch wariantów zaopatrzenia w wodę projektowanego budynku wielorodzinnego, który zlokalizowany jest w Rzeszowie. Zgodnie z metodologią LCC, obliczenia wykonano w pełnym cyklu istnienia obiektu budowlanego, uwzględniając zarówno początkowe nakłady inwestycyjne przeznaczone na wykonanie instalacji wodociągowej, jak i koszty związane z jej eksploatacją. W pierwszym z analizowanych wariantów założono, że instalacja ta zasilana będzie z miejskiej sieci wodociągowej. Natomiast w drugim wariantcie dodatkowo zastosowano instalację gospodarczego wykorzystania wód opadowych. Zmagazynowane w zbiorniku wody deszczowe zostaną wykorzystane w instalacji sanitarnej do spłukiwania toalet, co pozwoli obniżyć koszty zakupu wody wodociągowej, zmniejszyć opłaty za odprowadzanie wód opadowych do kanalizacji, i tym samym wpłynie korzystanie na wyniki finansowe funkcjonowania rozpatrywanego obiektu mieszkalnego.

Słowa kluczowe: zaopatrzenie budynków w wodę, analiza Life Cycle Cost, systemy gospodarczego wykorzystania wody opadowej

Wprowadzenie

W dobie zmian klimatycznych i postępującej urbanizacji zapewnienie odpowiedniej ilości i jakości wody pitnej staje się coraz większym problemem na całym świecie [1, 2]. Ponadto, intensywne procesy urbanizacji wpływają na zwiększenie liczby mieszkańców miast [3]. Według danych United Nations Population Division, do 2030 roku przybędzie na świecie prawie 1 750 000 000 osób zamieszkujących tereny miejskie [4], a do 2050 roku ogólna liczba ludności świata wzrośnie do 9,3 biliona [5]. Urbanizacja, w wyniku której następuje zmniejszenie powierzchni terenów zielonych, gruntów uprawnych i lasów oraz zmniejszenie bioróżnorodności gatunkowej, powoduje także znaczne pogorszenie jakości powietrza i wody nie tylko na poziomie lokalnym, ale również regionalnym i globalnym [6, 7]. Urbanizacja jest główną siłą napędową powodującą globalne zmiany i degradację środowiska naturalnego oraz wpływa na szybkie wyczerpywanie się jego zasobów [8, 9]. Dlatego też zarządzanie zasobami środowiska naturalnego, w tym zasobami wodnymi, powinno być realizowane w sposób zrównoważony.

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

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

Rosnące zapotrzebowanie na wodę pitną, będące wynikiem wzrostu liczby ludności świata, oraz wyczerpywanie się zasobów wody słodkiej powoduje, że w większości krajów, w tym także w Polsce, występuje wodny deficyt. Według Światowej Organizacji Zdrowia, 884 miliony ludzi na świecie nie ma dostępu do bezpiecznego źródła wody pitnej [10], a każdego roku z powodu jej braku lub chorób wywołanych spożywaniem wody złej jakości umiera ponad 5 milionów ludzi [11]. W związku z tym stale podejmowane są działania, których celem jest ograniczenie zużycia zasobów wodnych świata, m.in. poprzez ponowne wykorzystanie wód zużytych [12-15], montaż oszczędnych urządzeń [16] oraz wykorzystanie wód opadowych do spłukiwania toalet, mycia samochodów, prania czy nawadniania terenów zielonych [17-20].

Systemy gromadzące i wykorzystujące wody stosowane są od wielu lat na całym świecie. W zależności od kraju, warunków klimatycznych, rodzaju budynku w którym zainstalowany jest system wykorzystujący wody opadowe, oszczędność w zapotrzebowaniu na wodę wodociągową może sięgać nawet 60% [17]. Systemy tego typu zalecane są również przez Komisję Europejską do stosowania w instalacjach sanitarnych obiektów budowlanych [21]. Dzięki temu, że mogą ograniczać odpływ wód deszczowych do sieci kanalizacyjnych, a tym samym wpływać na ich hydrauliczne obciążenie, stały się integralną częścią zrównoważonego zarządzania wodami opadowymi [22].

W publikacji przedstawiono wyniki analizy Life Cycle Cost (LCC) dla dwóch wariantów zaopatrzenia w wodę projektowanego budynku wielorodzinnego, który zlokalizowany jest w Rzeszowie. W pierwszym z analizowanych wariantów założono, że instalacja ta zasilana będzie z miejskiej sieci wodociągowej. Natomiast w drugim wariancie dodatkowo zastosowano instalację gospodarczego wykorzystania wód opadowych. Zmagazynowane w zbiorniku wody deszczowe zostaną wykorzystane w instalacji sanitarnej do spłukiwania toalet, co pozwoli obniżyć koszty zakupu wody wodociągowej, zmniejszyć opłaty za odprowadzanie wód opadowych do kanalizacji, i tym samym wpłynie korzystanie na wyniki finansowe funkcjonowania rozpatrywanego obiektu mieszkalnego.

Jak pokazują liczne badania, woda deszczowa może być wykorzystywana do spłukiwania toalet nie tylko w budynkach mieszkalnych [23-25], ale również w dużych obiektach sportowych [26], w obiektach uniwersyteckich [27], w supermarketach [28] czy w budynkach biurowych [29].

Problem badawczy

Badany wielorodzinny budynek mieszkalny zlokalizowany jest w Rzeszowie. Jest to obiekt 4-piętrowy podpiwniczony, który składa się z dwóch segmentów. Na każdym piętrze zlokalizowane są mieszkania: po 3 na parterze, pierwszym i drugim piętrze dla każdego segmentu oraz 2 na trzecim piętrze dla segmentu I i trzy dla segmentu II.

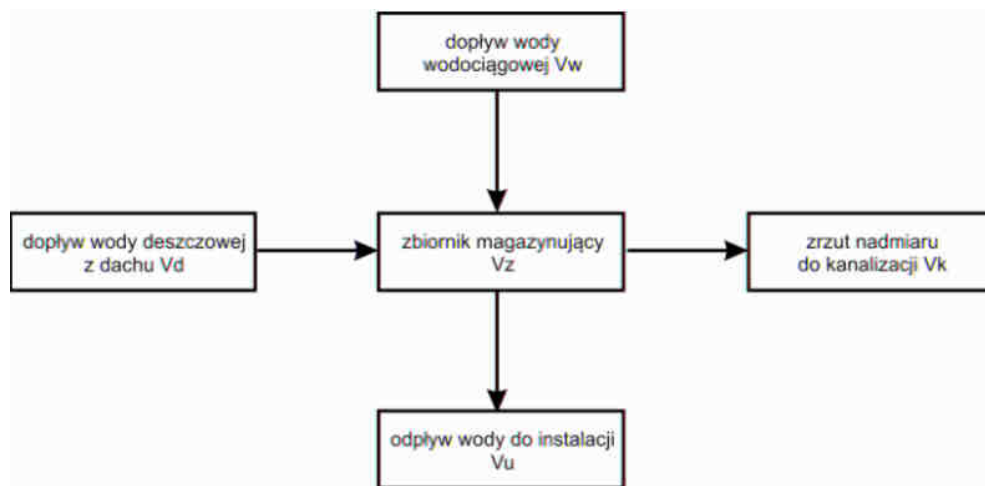
Analizę finansową dla przyjętych wariantów zaopatrzenia w wodę powyższego budynku wykonano na podstawie następujących podstawowych danych:

- liczby mieszkańców: 81,
- powierzchni dachu: 455 m²,
- zapotrzebowania na wodę do spłukiwania toalet w budynku: 2,835 m³/d.

W obliczeniach wykorzystano archiwalne dane opadowe z 10 lat dla miasta Rzeszów. Średni opad roczny w tym okresie wynosił 612 mm.

Model symulacyjny

Model obliczeniowy systemu obejmuje układ zbierania, gromadzenia i zużywania wody opadowej. Sposób jego funkcjonowania determinowany jest m.in. przez występowanie opadów atmosferycznych, wielkość zbiornika retencyjnego, objętość wody zgromadzonej w zbiorniku, wielkość powierzchni dachowej i współczynnik spływu oraz zapotrzebowanie na wodę o niższej jakości. W sposób schematyczny model ten przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Model instalacji do zagospodarowania wód opadowych, Vd - objętość dopływu wód opadowych do zbiornika retencyjnego, Vk - objętość odpływu wód opadowych do kanalizacji, Vu - objętość dopływu wód opadowych ze zbiornika retencyjnego do instalacji, Vw - objętość wody wodociągowej doprowadzanej do spłuczek ustępowych, Vz - objętość zbiornika retencyjnego

Fig. 1. Model of the system for utilization of rainwater, Vd - volume of precipitation water inflow to storage reservoir, Vk - volume of precipitation water outflow to sewage system, Vu - volume of precipitation water flow from storage reservoir to toilet flushing units, Vw - volume of tap water supplied to toilet flushing units, Vz - the capacity of storage reservoir

Sposób funkcjonowania systemu opisany jest następującymi warunkami, które określają przebieg procesów dopływu wód opadowych, ich akumulacji i odpływu tych wód do instalacji sanitarnej oraz do kanalizacji:

- Napełnianie i akumulacja wód opadowych w zbiorniku retencyjnym:
Jeżeli $Vrk_i + Vd_{i+1} > Vz$, to $V_{i+1} = Vz$, $i = 1, 2, \dots, n$
Jeżeli $Vrk_i + Vd_{i+1} \leq Vz$, to $V_{i+1} = Vrk_i + Vd_{i+1}$, $i = 1, 2, \dots, n$
- Pobór wody opadowej ze zbiornika retencyjnego przez instalację:
Jeżeli $Vrp_i - Vs < 0$, to $Vrk_i = 0$ oraz $Vu_i = Vrp_i$, $i = 1, 2, \dots, n$
Jeżeli $Vrp_i - Vs \geq 0$, to $Vrk_i = Vrp_i - Vs$ oraz $Vu_i = Vs$, $i = 1, 2, \dots, n$
- Dopływ wody wodociągowej do zbiornika:
Jeżeli $Vrp_i > Vs$, to $Vw_i = 0$, $i = 1, 2, \dots, n$
Jeżeli $Vrp_i \leq Vs$, to $Vw_i = Vs - Vrp_i$, $i = 1, 2, \dots, n$

- Odpływ wód opadowych ze zbiornika retencyjnego do kanalizacji:

Jeżeli $Vrp_i + Vd_i \leq Vz$, to $Vk_i = 0$, $i = 1, 2, \dots, n$

Jeżeli $Vrp_i + Vd_i > Vz$, to $Vk_i = Vrp_i + Vd_i - Vz$, $i = 1, 2, \dots, n$

gdzie: V_i - objętość wody opadowej retencjonowanej w zbiorniku na koniec dnia i -tego [m^3], Vd_i - objętość wody opadowej dopływającej w i -tym dniu [m^3], Vrk_i - objętość retencjonowanej wody opadowej w zbiorniku po poborze przez instalację w i -tym dniu [m^3], Vrp_i - objętość retencjonowanej wody opadowej w zbiorniku przed poborem przez instalację w i -tym dniu [m^3], Vs - objętość wody zużywanej przez instalację [m^3], Vu - objętość dopływu wód opadowych ze zbiornika retencyjnego do instalacji [m^3], Vw_i - objętość wody wodociągowej doprowadzanej do instalacji w i -tym dniu [m^3].

Model finansowy

Analiza finansowa wariantów zaopatrzenia w wodę budynku wielorodzinnego została przeprowadzona z zastosowaniem metodologii Life Cycle Cost. Zgodnie z tą metodologią, obliczenia wykonano w pełnym cyklu istnienia obiektu budowlanego, uwzględniając zarówno początkowe nakłady inwestycyjne przeznaczone na wykonanie instalacji wodociągowej, jak i koszty związane z jej eksploatacją. Obecnie analiza kosztów LCC stosowana jest w różnych dziedzinach gospodarki, m.in. w energetyce, przemyśle, transporcie, budownictwie, infrastrukturze czy też technice pompowej. Wykorzystywana jest głównie jako narzędzie w procesie podejmowania decyzji i zarządzania [30, 31]. Wyniki analizy LCC mogą dostarczyć cennych informacji i ułatwić podjęcie decyzji w trakcie oceny i porównania alternatywnych rozwiązań. W wielu krajach metodologia Life Cycle Cost jest prawnie wymagana przy realizacji nowych inwestycji, zwłaszcza tych, które charakteryzują się wysokimi nakładami początkowymi i długim okresem eksploatacji.

Dla każdej z przyjętych w badaniach koncepcji zaopatrzenia w wodę budynku wielorodzinnego oraz dla założonego okresu istnienia badanego obiektu koszty LCC wyznaczono z zależności:

$$LCC = N_{INW} + \left[\sum_{t=1}^T \frac{1}{(1+r)^t} \right] \cdot K_E \quad (1)$$

gdzie: N_{INW} - nakłady inwestycyjne [zł], K_E - koszty eksploatacyjne [zł], T - czas trwania analizy LCC, $T = 30$ lat, r - stała stopa dyskontowa, $r = 0,05$, t - kolejny rok użytkowania obiektu [-].

Analizę LCC przeprowadzono dla następujących koncepcji doprowadzenia wody do instalacji służącej spłukiwaniu toalet w badanym obiekcie mieszkalnym:

- koncepcja I - zasilanie wewnętrznej instalacji wodą doprowadzoną tylko z sieci wodociągowej,
- koncepcja II - zasilanie wewnętrznej instalacji dodatkowo wodą opadową zebraną z połąci dachu budynku i zgromadzoną w zbiorniku zlokalizowanym w piwnicy.

Na podstawie zapotrzebowania na wodę do spłukiwania toalet obliczono objętość zbiornika magazynującego wody opadowe, która wynosi $Vz = 22 m^3$.

W kosztach eksploatacyjnych K_{EI} dla pierwszej z analizowanych koncepcji uwzględniono koszty zakupu wody z sieci wodociągowej oraz koszty wynikające

z odprowadzania całości wód opadowych z dachu do systemu kanalizacyjnego. Koszty te obliczono zgodnie z zależnością:

$$K_{EI} = K_{ZWW} + K_{OWD} \quad (2)$$

gdzie: K_{EI} - koszty eksploatacyjne dla I koncepcji zaopatrzenia w wodę analizowanego budynku [zł], K_{ZWW} - koszty zakupu wody wodociągowej do spłukiwania toalet [zł], K_{OWD} - koszty odprowadzania wód opadowych do sieci kanalizacyjnej [zł].

W drugim przypadku natomiast wzięto pod uwagę koszty eksploatacyjne K_{EII} związane z zakupem wody wodociągowej przeznaczonej do uzupełniania zbiornika w sytuacji, gdy dopływ wód opadowych z dachu nie pokryje zapotrzebowania na wodę do spłukiwania toalet, oraz koszty odprowadzania nadmiaru wód deszczowych do sieci kanalizacyjnej. Uwzględniono także koszty wynikające z transportu pompowego wody ze zbiornika do misek ustępowych. Koszty eksploatacyjne K_{EII} obliczono z formuły:

$$K_{EII} = K_{ZWW} + K_{OWD} + K_{PW} \quad (3)$$

gdzie: K_{EII} - koszty eksploatacyjne dla II koncepcji zaopatrzenia w wodę analizowanego budynku [zł], K_{PW} - koszty transportu pompowego wody ze zbiornika do misek ustępowych [zł].

Koszty eksploatacyjne K_{PW} wynikające z doprowadzania przez układ pompowy wody do spłukiwania toalet wyznaczono z zależności:

$$K_{PW} = c_{en} \frac{V_w \cdot \rho \cdot g \cdot H}{\eta_p \cdot 3,6 \cdot 10^6} \quad (4)$$

gdzie: c_{en} - cena jednostkowa energii elektrycznej [zł/kWh], V_w - roczna objętość wody transportowanej przez układ pompowy ze zbiornika do misek ustępowych [m^3/rok], ρ - gęstość ścieków [kg/m^3], g - przyspieszenie ziemskie [m/s^2], H - wysokość podnoszenia układu pompowego [m], η_p - sprawność układu pompowego [-].

W obliczeniach kosztów eksploatacyjnych dla każdej z przyjętych koncepcji zaopatrzenia w wodę budynku uwzględniono także coroczny wzrost cen zakupu wody wodociągowej i energii elektrycznej oraz cen za odprowadzanie wód opadowych do systemu kanalizacyjnego. Na podstawie prognoz ustalono następujące wartości:

- wzrost cen zakupu wody z sieci wodociągowej, $r_w = 0,08$;
- wzrost cen zakupu energii elektrycznej, $r_e = 0,07$;
- wzrost cen za odprowadzanie wód opadowych do kanalizacji, $r_d = 0,04$.

W obliczeniach całkowitych kosztów budowy i użytkowania instalacji doprowadzających wodę do spłukiwania toalet wykorzystano ponadto następujące dane:

- cena zakupu 1 m^3 wody wodociągowej, $c_w = 4,17 \text{ zł}$;
- cena odprowadzenia 1 m^3 wód opadowych do sieci kanalizacyjnej, $c_{wd} = 3 \text{ zł}$;
- roczna ilość wody doprowadzanej do toalet: $1034,78 \text{ m}^3$;
- roczna ilość wody deszczowej transportowana przez układ pompowy do misek ustępowych: $245,8 \text{ m}^3$;
- cena zakupu energii elektrycznej, $c_{en} = 0,60 \text{ zł}/\text{kWh}$.

Wyniki analizy Life Cycle Cost

Sformułowany model symulacyjny instalacji gospodarczego wykorzystania wód opadowych do spłukiwania toalet w analizowanym budynku oraz przeprowadzona analiza kosztów LCC dla dwóch koncepcji zaopatrzenia w wodę tego budynku wykazała, że dla przyjętych do obliczeń danych tradycyjne zasilanie budynku w wodę tylko z sieci wodociągowej jest rozwiązaniem tańszym. Otrzymane wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Zestawienie kosztów analizowanych koncepcji zaopatrzenia w wodę wielorodzinnego budynku mieszkalnego

Table 1

Summary of the cost the analyzed concepts of water supply in multi-family building

Koncepcja zaopatrzenia budynku w wodę	Nakłady inwestycyjne N_{INW} [zł]	Koszty eksploatacyjne K_E [zł]			Koszty LCC [zł]
		K_{ZWW} [zł]	K_{OWD} [zł]	K_{PW} [zł]	
Koncepcja I	203 629	206 301,58	20 898,83	-	430 829,41
Koncepcja II	278 383	157 327,80	1 764,08	1441,84	438 916,72

Analizując uzyskane wyniki badań, można zauważyć, że koncepcja I charakteryzuje się niższymi o 27% początkowymi nakładami inwestycyjnymi w stosunku do koncepcji II, natomiast koszty eksploatacyjne przewyższają o 30% koszty eksploatacyjne rozwiązania, w którym zastosowano instalację gospodarczego wykorzystania wód opadowych. Większa wartość nakładów inwestycyjnych dla koncepcji II spowodowana jest koniecznością zastosowania dodatkowych elementów, takich jak: zbiornik magazynujący, układ pompowy, armatura i przewody, które w standardowej instalacji nie występują. Najbardziej kapitałochłonnym elementem instalacji gospodarczego wykorzystania wód opadowych jest zbiornik.

Biorąc natomiast pod uwagę całkowite koszty LCC, okazało się, iż koncepcja II jest tylko o niecałe 2% droższa w stosunku do koncepcji I. Z punktu widzenia inwestora zastosowanie koncepcji II dla przedmiotowego budynku nie jest obecnie opłacalne, więc za jej wdrożeniem muszą przemawiać inne aspekty, np. wynikające z konieczności ograniczenia ilości wód opadowych odprowadzanych do przeciążonej sieci kanalizacyjnej lub względy środowiskowe.

Podsumowanie i wnioski

Gromadzenie i wykorzystanie wody deszczowej przynosi wiele korzyści dla zrównoważonego rozwoju miast i wyłania się jako kluczowy punkt strategii stosowanych w celu ograniczenia niedoborów wody w warunkach miejskich.

Przeprowadzona analiza LCC dwóch koncepcji zaopatrzenia w wodę wielorodzinnego budynku mieszkalnego wykazała, iż zastosowanie systemu gospodarczego wykorzystania wód opadowych w tym budynku pomimo bardziej złożonej instalacji, wymagającej ponoszenia większych nakładów inwestycyjnych, może być cenną alternatywą dla systemów konwencjonalnych zaopatrujących budynki wyłącznie w wodę dostarczaną z systemów miejskich. Uzyskane efekty finansowe pozwalają stwierdzić, że w dłuższej

perspektywie czasowej koszty całkowite tych wariantów instalacji są podobne. Oprócz tego zastosowanie systemów zbierania, gromadzenia i użytkowania wody deszczowej przynosi istotne efekty dla środowiska. Przede wszystkim ogranicza wielkości chwilowych odpływów wód opadowych ze zlewni i stanowi dodatkowych rezerwuuar wody. Dodatkowo wpływa korzystanie na działanie ogólnospławnych systemów kanalizacyjnych i oczyszczalni ścieków, a także poprawia efektywność finansową funkcjonowania systemów odwadniających miast.

Literatura

- [1] Jenerette D, Larsen L. A global perspective on changing sustainable Urban water supplies. *Global Planet Change*. 2006;50:202-211. DOI:10.1016/j.gloplacha.2006.01.004.
- [2] Oki T, Kanae S. Global hydrological cycles and world water resources. *Science*. 2006;313:1068-1072. DOI: 10.1126/science.1128845.
- [3] McDonald I. Global urbanization: Can ecologists identify a sustainable way forward? *Front Ecol Environ*. 2008;6(2):99-104. DOI: 10.1890/070038.
- [4] United Nations Population Division. *World Urbanization Prospects: The 2005 Revision*. New York: 2005.
- [5] United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division. *World Population Prospects: The 2010 Revision, Volume II: Demographic Profiles*. New York: 2011.
- [6] Duh D, Shandas V, Chang H, George A. Rates of urbanisation and the resiliency of air and water quality. *Sci Total Environ*. 2008;400(1-3):238-256. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.05.002.
- [7] Kennedy C, Cuddihy J, Engel-Yan J. The changing metabolism of cities. *J Ind Ecol*. 2007;11(2):43-59. DOI: 10.1162/jie.2007.1107.
- [8] Huang L, Yeh C, Chang F. The transition to an urbanizing world and the demand for natural resources. *Curr Opin Environ Sustain*. 2010;2:136-143. DOI: 10.1016/j.cosust.2010.06.004.
- [9] Yao M, Wang C, Zhang C, Chen K, Song P. The influencing factors of resources and environments in the process of urbanization of China. *Prog Geogr*. 2008;27(3):94-100.
- [10] WHO/UNICEF. *Drinking Water Equity, Safety and Sustainability: Thematic Report on Drinking Water 2011. Joint Monitoring Programme for Water Supply and Sanitation (JMP)*. Geneva, New York: 2011.
- [11] http://www.unic.un.org.pl/projekt_milenijny/oblicza_ubostwa.php
- [12] Hurlimann A, Dolnicar S, Meyer P. Understanding behaviour to inform water supply management In developer nations - A review of literature, conceptual model and research agenda. *J Environ Manage*. 2009;91:47-56. DOI: 10.1016/j.jenvman.2009.07.014.
- [13] Miller G. Integrated concepts in water reuse: managing global water Leeds. *Desalination*. 2006;187:65-75. DOI: 10.1016/j.desal.2005.04.068.
- [14] Miller E, Buys L. Water-recycling in South East Queensland, Australia: what do men and women think. *Rural Society*. 2008;18(3):220-229.
- [15] Zhang Y, Grant A, Sharma A, Chen D, Chen L. Alternative water resources for rural residential development in Western Australia. *Water Resour Manage*. 2010;24:25-36. DOI: 10.1007/s11269-009-9435-0.
- [16] Lee M, Tansel B, Balbin M. Influence of residential water use efficiency measures on household water demand: A four year longitudinal study. *Resour Conserv Recycl*. 2011;56:1-6. DOI: 10.1016/j.resconrec.2011.08.006.
- [17] Furumai H. Rainwater and reclaimed wastewater for sustainable urban water use. *Phys Chem Earth*. 2008;33:340-346. DOI: 10.1016/j.pce.2008.02.029.
- [18] Jones M, Hunt W. Performance of rainwater harvesting systems in the southeastern United States. *Resour Conserv Recycl*. 2010;54:623-629. DOI: 10.1016/j.resconrec.2010.03.030.
- [19] Coombes P. *Rainwater Tanks Revisited: New Opportunities for Urban Water Cycle Management*. The University of Newcastle, Australia; 2003.
- [20] Ghisi E, Tavares D, Rocha V. Rainwater harvesting in petrol stations in Brasilia: Potential for notable water savings and investment feasibility analysis. *Resour Conserv Recycl*. 2009;54:79-85.
- [21] European Commission: *Study on water performance of buildings. Reference Report 070307/2008/520703/ETU/D2*, 2009.
- [22] Butler D, Memon A, Makropoulos C, Southall A, Clarke L. *Guidance on Water Cycle Management for New Developments*. CIRIA Report C690. London: CIRIA.

- [23] Ghisi E, Oliveira S. Potential for potable water savings by combining the use of rainwater and greywater in houses in southern Brazil. *Build Environ.* 2007;42:1731-1742. DOI: 10.1016/j.buildenv.2006.02.001.
- [24] Ghisi E. Potential for potable water savings by using rainwater in the residential sector of Brazil. *Build Environ.* 2006;41:1544-1550. DOI: 10.1016/j.buildenv.2005.01.014.
- [25] Fewkes A. The use of rainwater for WC flushing: the field testing of a collection system. *Build Environ.* 1999;34:765-772.
- [26] Zaizen M, Urakawa T, Matsumoto Y, Takai H. The collection of rainwater from dome stadiums in Japan. *Urban Water.* 1999;1:355-359.
- [27] Appan A. A dual-mode system for harnessing roofwater for non-potable uses. *Urban Water.* 1999;1:317-321.
- [28] Chilton J, Maidment G, Marriott D, Francis A, Tobias G. Case study of rainwater recovery system in a commercial building with a large roof. *Urban Water.* 1999;1:345-354.
- [29] Ward S, Memon FA, Butler D. Performance of a large building rainwater harvesting system. *Water Res.* 2012;46:5127-5134. DOI: 10.1016/j.watres.2012.06.043.
- [30] Bakis N, Kagioglou M, Aouad G, Amaratunga D, Kishk M, Al-Hajj A. An Integrated Environment for Life Cycle Costing in Construction. 2003. http://usir.salford.ac.uk/9970/1/300_Bakis_N_AN_INTEGRATED_ENVIRONMENT_FOR.pdf.
- [31] Gluch P, Baumann H. The life cycle costing (LCC) approach: a conceptual discussion of its usefulness for environmental decision-making. *Build Environ.* 2004;39:571-580. DOI: 10.1016/j.buildenv.2003.10.008.

THE ANALYSIS OF VARIANTS OF WATER SUPPLY SYSTEMS IN MULTI-FAMILY RESIDENTIAL BUILDING

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

Abstract: This publication presents results of Life Cycle Cost analysis of two variants of water supply systems designed for multi-family residential building situated in Rzeszów. In line with LCC methodology the calculations were made throughout the whole life-cycle of the building considering initial investment outlays intended for construction of water supply system as well as operation and maintenance costs. In the first of analyzed variants it was assumed that the system would be fed by municipal water supply network. In the second variant rainwater harvesting system for domestic use was additionally applied. Rainwater stored in the tank would be used in sanitary installation to flush toilets, what leads to lowering the costs of municipal water purchase, reducing fees for rainwater discharge to sewage system and consequently is beneficial for financial standing of the examined building.

Keywords: water supply in buildings, Life Cycle Cost analysis, rainwater harvesting systems

Katarzyna SOBCZYŃSKA-WÓJCIK¹ i Małgorzata RAFAŁOWSKA¹

STĘŻENIA FOSFORU W WODZIE ZRENATURYZOWANYCH ZBIORNIKÓW NALEŻĄCYCH DO SYSTEMU RZECZNO-JEZIORNEGO

THE CONCENTRATIONS AND ACCUMULATION OF PHOSPHORUS IN WATER OF RESTORED BODIES IN A RIVER-LAKE SYSTEM

Abstrakt: W przypadku wód dopływających do jezior zaobserwowano poprawę w zakresie obniżenia stężeń fosforu ogólnego po ich przepłynięciu przez akwenty, a utrzymywanie się wysokich koncentracji P_{og} w wodach badanych jezior należy wiązać także z ich polimiktycznym charakterem. Z dostawy zanieczyszczeń (P_{og}) do zbiorników układu paciorkowego wynika, iż wody dopływów wnoszą do jezior znaczne jego ilości, powodując ponadnormatywne stężenia P_{og} w wodzie akwenów i przyspieszając w ten sposób procesy, które pogarszają jej jakość oraz funkcjonowanie jezior. Średnie z trzech lat stężenia fosforu - pierwiastka limitującego produkcję pierwotną - mieściły się więc w zbiornikach systemu rzeczno-jeziornego w zakresie od 0,22 do 0,34 mg P·dm⁻³. Sporządzone obliczenia akumulacji P_{og} w wodzie badanych zbiorników oraz analiza statystyczna wyników wykazały, że większy wpływ na nagromadzenie biogenu miała objętość wody niż stężenie substancji, wskazując zatem na duże możliwości rozcieńczenia substancji przedostających się ze zlewni.

Słowa kluczowe: system rzeczno-jeziorny, jeziora polimiktyczne, akumulacja fosforu

Środowisko przyrodnicze obszarów młodoglacjalnych charakteryzuje się występowaniem w nim specyficznych układów obiektów hydrograficznych, zwanych rzeczno-jeziornymi. Odcinki rzeczne łączące jeziora są krótkie i mają najczęściej charakter przelewów. Funkcjonujący w ten sposób ekosystem wodny ma dużą zdolność do przechwytywania i przetrzymywania okresowo materii, która migruje ze zlewni, sam jednocześnie produkując duże ilości materii organicznej. Dopływająca rzeka wnosi do niego biogeny, przyczyniając się do ich ponadnormatywnych stężeń w wodzie, przyspieszając procesy, które pogarszają jakość wody i funkcjonowanie jezior. Obieg pierwiastków biofilnych decyduje zatem o trofii wód [1, 2]. W ramach jednego systemu rzeczno-jeziornego jezioro może być zarówno pułapką dla fosforu, jak też jego eksporterem [3].

Fosfor, obok azotu i potasu, należy do „trio chemicznego”, czyli pierwiastków, w stosunku do których wymagania pokarmowe roślin są szczególnie duże [4]. Fosfor, nagromadzony jednak w nadmiernej ilości w środowisku wodnym, jest głównym czynnikiem powodującym zwiększenie jego żywności, czyli eutrofizację.

Badania, które zostały przeprowadzone w zlewniach użytkowanych rolniczo, ukazują problem wpływu antropopresji na stan troficzny odtworzonych zbiorników wodnych.

Celem pracy była charakterystyka zmian stężeń fosforu w odtworzonym około 30 lat temu ekosystemie rzeczno-jeziornym oraz ocena stopnia akumulacji tego biogenu w badanych zbiornikach.

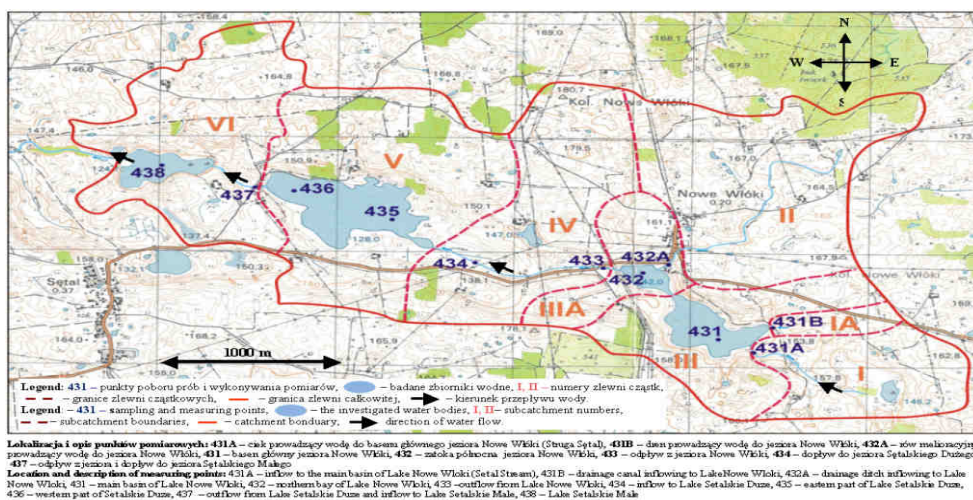
¹ Katedra Melioracji i Kształtowania Środowiska, Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, pl. Łódzki 2, 10-727 Olsztyn, tel. 89 523 39 92, email: ksw@uwm.edu.pl

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

Materiał i metody

Badaniami objęto trzy zbiorniki wodne: jezioro Nowe Włóki (składające się z dwóch plos - basenu głównego i zatoki północnej), jezioro Sętalskie Duże i jezioro Sętalskie Małe, połączone strugą Sętał w jeden system rzeczno-jeziorny, położone około 25 km na północ od Olsztyna w gminie Dywity (Pojezierze Olsztyńskie). Omawiane akweny zostały osuszone w XIX wieku w wyniku przeprowadzonych kompleksowych prac melioracyjnych, a na ich miejscu utworzono użytki zielone. Jeziora te odtworzono na przełomie lat 70. i 80. XX wieku na skutek podpiętrzenia wody na strudze. Wszystkie obiekty położone są na „Obszarze Chronionego Krajobrazu Doliny Środkowej Łyny”.

Badana zlewnia ma powierzchnię całkowitą 883,82 ha i została podzielona początkowo na 8 zlewni cząstkowych o numeracji: I, IA, II, III, IIIA, IV, V, VI. Rozmieszczenie poszczególnych zlewni wraz z punktami pomiarowymi przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Lokalizacja obiektów badawczych wraz z rozmieszczeniem punktów pomiarowych (skala 1:25 000)

Fig. 1. Location of the studied water bodies and measuring points (scale 1:25 000)

Próbki wody do badań laboratoryjnych pobierano raz w miesiącu przez okres trzech lat (2005-2007). Badania obejmowały oznaczenie fosforu ogólnego i fosforu fosforanowego. Analizy laboratoryjne wykonywano według powszechnie stosowanej metodyki Hermanowicza i in. [5]. Opracowania statystyczne wykonano w programie Statistica 7 oraz EXCEL.

Wyniki i dyskusja

Badane zbiorniki wodne, funkcjonujące w układzie kaskadowym, różniły się znacznie pod względem stężeń fosforu ogółem w kolejnych latach hydrologicznych. Średnie koncentracje z całego okresu badań były jednak zbliżone (z wyjątkiem zatoki północnej 431 jeziora Nowe Włóki) i wyniosły one od 0,22 do 0,34 mg P_{og}·dm⁻³, przy bardzo

wysokich wahań stężeń w ciągu trzech lat (od 0,03 do 2,27 mg P_{og}·dm⁻³). Wartość mediany stężeń w analizowanych zbiornikach zawierała się w przedziale od 0,16 do 0,25 mg P_{og}·dm⁻³ (tab. 1).

Tabela 1
Zmiany stężeń P_{og} w wodach obiektów badawczych w poszczególnych latach hydrologicznych 2005-2007 [mg·dm⁻³]. Analizę wariancji dla układów dwuczynnikowych (TWO - WAY ANOVA $P \leq 0,001$) wykonano testem Duncana

Table 1
Annual variations in total P concentrations in the studied water bodies in hydrological years 2005-2007 [mg·dm⁻³]. A two-way analysis of variance (Two-Way Anova $p \leq 0.001$) was performed using Duncan's test

Nazwa obiektu		Punkt pomiarowy	P _{og}			2005-2007				
			2005	2006	2007	średnia	wahania	±SD	CV	mediana
Zbiorniki przepływowe										
Jezioro Nowe Włóki	ciek polny (struga)	431A*	0,18 ^a	0,12 ^a	0,21 ^a	0,17 ^a	0,06-0,52	0,14	80	0,16
	dren	431B	-	0,11 ^a	0,28 ^a	0,29 ^{ab}	0,04-0,84	0,23	115	0,19
	row mel.	432A	0,23 ^a	0,31 ^a	0,33 ^a	0,29 ^{ab}	0,05-0,75	0,20	70	0,21
	basen	431	0,20 ^a	0,24 ^a	0,31 ^a	0,25 ^{ab}	0,04-0,78	0,21	84	0,20
	zatoeka	432	0,24 ^a	0,41 ^b	0,35 ^a	0,34 ^b	0,04-2,27	0,38	112	0,25
	odpływ	433	0,31 ^a	0,25 ^a	0,27 ^a	0,28 ^{ab}	0,05-0,86	0,18	67	0,23
Jezioro Sętalskie Duże	dopływ	434	0,25 ^a	0,19 ^a	0,34 ^a	0,26 ^{ab}	0,04-1,08	0,20	77	0,20
	cz. wsch.	435	0,19 ^a	0,23 ^a	0,24 ^a	0,22 ^{ab}	0,03-0,48	0,13	60	0,18
	cz. zach.	436	0,17 ^a	0,23 ^a	0,31 ^a	0,24 ^{ab}	0,06-0,97	0,17	71	0,21
	odpływ	437	0,16 ^a	0,22 ^a	0,34 ^a	0,22 ^{ab}	0,03-0,62	0,13	59	0,20
Jezioro Sętalskie Małe		438	0,16 ^a	0,23 ^a	0,27 ^a	0,22 ^{ab}	0,06-0,56	0,14	62	0,16

*Objaśnienia jak na rysunku 1

*Explanations the same as Figure 1

a, b, c, ... - różne symbole literowe oznaczają grupy średnich w wodach badanych obiektów różniących się istotnie statystycznie w teście Duncana (Post-hoc) $P \leq 0,001$

a, b, c... - superscript letters represent groups of means that differ statistically in Duncan's test (Post-hoc) $p \leq 0.001$ in flow-through water bodies

W wodach zasilających jezioro Nowe Włóki statystycznie istotnie niższe średnie stężenie fosforu ogółem z trzech lat wystąpiło w dopływie cieku polnego 431A (Strugi) - 0,17 mg P_{og}·dm⁻³. W przypadku wód odprowadzanych z pól zbieraczem drenarskim (431B) oraz wód odpływających rowem melioracyjnym (432A) ze zlewni użytkowanej rolniczo wraz z zabudową wiejską średnie koncentracje P_{og} z okresu badań były wyższe o ponad 60% i wyniosły 0,29 mg P_{og}·dm⁻³. Najwyższa wartość mediany została obliczona dla rowu melioracyjnego 432A - 0,21 mg P_{og}·dm⁻³ (tab. 1). Na tle zbiorników funkcjonujących w systemie rzeczno-jeziornym wyraźne różnice w stężeniach P_{og} wystąpiły pomiędzy pływem głównym (południowym) i północnym jeziora Nowe Włóki. Średnie stężenie z okresu badań w basenie głównym (431) wyniosło 0,25 mg P_{og}·dm⁻³ i było niższe o ponad 30% (choć statystycznie nieistotnie) niż w zatoce północnej (432).

W zatoce, gdzie woda charakteryzowała się najwyższym współczynnikiem zmienności w okresie badań - 112% przy wahaniami 0,04-2,27 mg $P_{og} \cdot dm^{-3}$, średnie stężenie wyniosło 0,34 mg $P_{og} \cdot dm^{-3}$. Ekstremalna wartość stężenia P_{og} (2,27 mg $P_{og} \cdot dm^{-3}$), podobnie jak i $N-NH_4$, została odnotowana w marcu 2006 roku - podczas zalegania pokrywy lodowej. Powstały wówczas warunki sprzyjające uwalnianiu fosforu z osadów do wody. Generalnie wysokie średnie koncentracje P_{og} w okresie badań w zatoce północnej jeziora Nowe Włóki mogą wskazywać na allochtoniczne źródła fosforu, spośród których najważniejsze stanowią spływy powierzchniowe z terenów zabudowanych [6]. Dostarczanie związków biogenicnych do zbiornika jest przyczyną powstawania toksycznych, a nawet rakotwórczych zakwitów sinicowych [7], które obserwowano także w zatoce badanego jeziora. Na odpływie z jeziora (punkt 433) i dopływie (434) do jeziora Sętalskiego Dużego średnie stężenia fosforu ogólnego były niższe niż w zatoce i wyniosły odpowiednio: 0,28 i 0,26 mg $P_{og} \cdot dm^{-3}$. W wodzie wschodniej części (435) zbiornika Sętalskiego Dużego średnie stężenia P_{og} z okresu badań było nieco niższe (o około 8%) niż w jego części zachodniej (punkt 436). W dużej mierze miał tu wpływ rok 2007, w którym wystąpiły intensywne opady deszczu. Potwierdzają to także wysokie wówczas stężenia fosforu w styczniu (0,965 mg $P_{og} \cdot dm^{-3}$), czerwcu (0,395 mg $P_{og} \cdot dm^{-3}$) oraz lipcu (0,415 mg $P_{og} \cdot dm^{-3}$), przy jednocześnie obfitych opadach deszczu, wynoszących odpowiednio: 122, 116 i 122 mm. Intensywne opady deszczu mogą skutkować tym, że w bardzo krótkim czasie następuje spływ znacznej części rocznego ładunku nutrietów [8]. W tej części zbiornika zlewnia charakteryzuje się większymi spadkami terenu, co prawdopodobnie powodowało intensywniejszy dopływ gruntowy fosforu ze zlewni bezpośredniej, w której znajdują się domki letniskowe. We wschodniej części (435) zbiornika wzdłuż linii brzegowej oprócz porastającej ją roślinności wodnej występują liczne zakrzaczenia i zadrzewienia mogące ograniczać spływ ze zlewni. Na odpływie (437) z akwenu Sętalskiego Dużego średnia z trzech lat koncentracja fosforu utrzymywała się na takim samym poziomie jak w zbiorniku. Jezioro Sętalskie Małe charakteryzowało się identycznym średnim stężeniem z okresu badań P_{og} (0,22 mg $P_{og} \cdot dm^{-3}$) jak wschodnia część jeziora Sętalskiego Dużego. Jednak mediana stężenia P_{og} (0,16 mg $P_{og} \cdot dm^{-3}$) stanowiła wartość najniższą wśród badanych akwenów (tab. 1).

W przypadku wód dopływających do jezior zaobserwowano poprawę w zakresie obniżenia stężeń fosforu ogólnego po ich przepłynięciu przez akweny, a utrzymywanie się wysokich koncentracji P_{og} w wodach badanych jezior należy wiązać także z ich polimiktycznym charakterem. Jeziora płytkie, do których należą badane akweny (o dużym udziale dna czynnego), cechuje częste kontaktowanie się powierzchniowych mas wody z osadami dennymi, co sprzyja uwalnianiu zgromadzonego na dnie fosforu [2, 9].

Odnosząc się do występującej w akwenach zmienności stężeń fosforu, głównego pierwiastka limitującego produkcję pierwotną, sporządzono obliczenia akumulacji tego biogenu w wodzie badanych zbiorników. Zawartość fosforu przy średnim stanie wód w badanej grupie zbiorników przedstawiono w tabeli 2.

Wśród badanych akwenów przepływowych największe ilości wszystkich rozpatrywanych składników akumulowało jezioro Sętalskie Duże o największej powierzchni lustra wody. Generalnie akumulacja P_{og} wzrastała wraz z objętością wody w akwenu. Tylko zatoka północna jeziora Nowe Włóki gromadziła nieznacznie większe ilości fosforu niż jezioro Sętalskie Małe (które posiada większą objętość). Wynikało to

głównie z wyższych stężeń tego pierwiastka o ponad 35% w zatoce północnej. Akumulacja fosforu w przeliczeniu na jednostkę powierzchni zbiornika przybierała następujący układ rosnący: jezioro Sętalskie Małe < basen główny jeziora Nowe Włóki < zatoka północna jeziora Nowe Włóki < jezioro Sętalskie Duże. Obciążenie tym biogenem badanych jezior (w [g·m²]), z wyjątkiem zatoki północnej, rosło wraz ze wzrostem powierzchni akwenu. W przypadku zatoki północnej duży wpływ miała jedna ze zlewni cząstkowych (nr II), z której następował duży dopływ zanieczyszczeń rowem melioracyjnym. Wysokie stężenia badanego składnika w wodzie zatoki wskazują również na duże znaczenie procesów zachodzących w obrębie samego zbiornika - uwalnianie z osadów (tab. 2).

Tabela 2

Akumulacja fosforu w wodzie zbiorników systemu rzeczno-jeziornego
(przy średnich stanach wód w okresie badań) [kg]

Table 2

Accumulation of phosphorus in water of the river-lake system
(at average level of water during the study period) [kg]

Składnik	Akumulacja [kg·zbiornik ⁻¹]				Łączna akumulacja w zbiornikach [kg]
	Nowe Włóki Basen gł. (431)	Nowe Włóki Zatoka półn. (432)	Sętalskie Duże (435,436)	Sętalskie Małe (438)	
P _{og}	57,98	23,12	233,81	22,67	337,57
Akumulacja [g·m ² powierzchni zbiornika]					Akumulacja [g·m ²] łącznej pow. zbiorników
P _{og}	0,4	0,5	0,5	0,2	0,5
Akumulacja [kg·ha ⁻¹ zlewni]*					Akumulacja [kg·ha ⁻¹] zlewni całkowitej
P _{og}	0,35	0,06	0,33	0,03	0,42

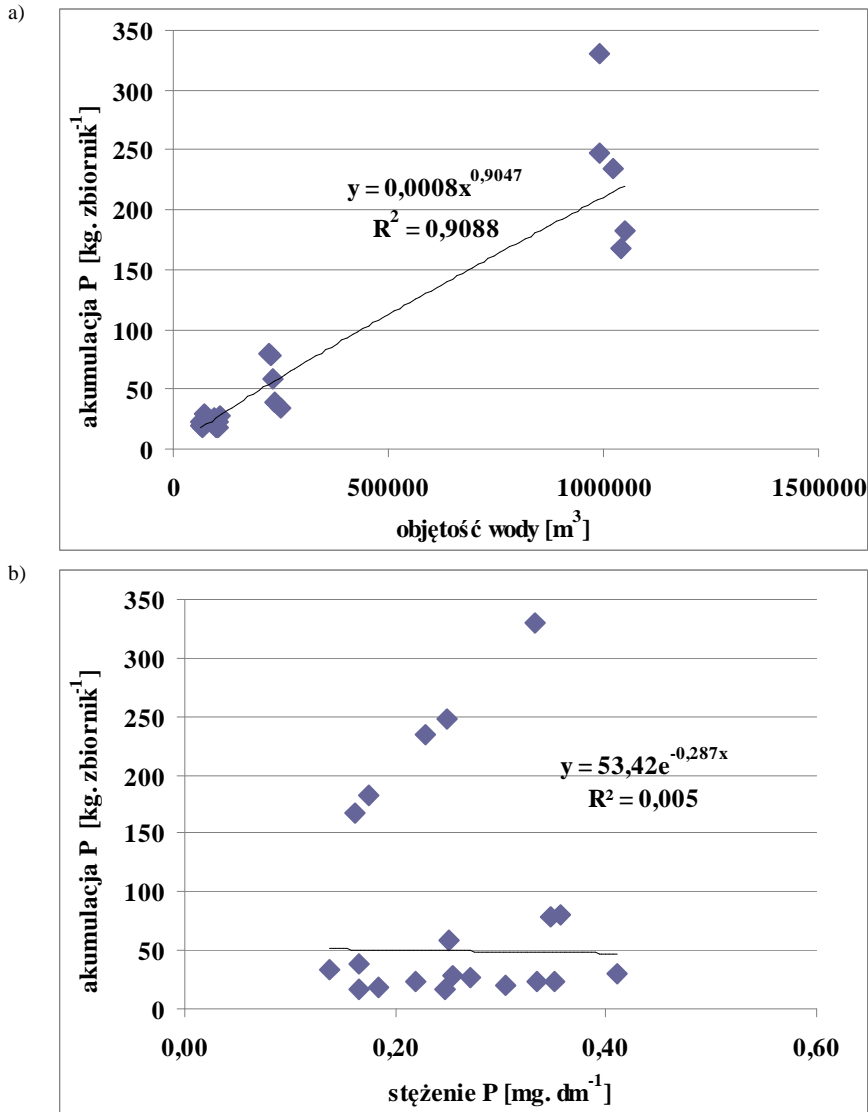
* wielkość zlewni narastająco dla każdego zbiornika

* size of catchment - increasing for everyone bodies

W paciorkowym układzie zbiorników najwięcej P_{og} z 1 ha zlewni akumulowały basen główny jeziora Nowe Włóki oraz jezioro Sętalskie Duże. Wynikało to z cech morfometrycznych zbiorników (większej pojemności) oraz z kolejności położenia w omawianym systemie. Jeziora gromadziły łącznie z 1 hektara zlewni całkowitej 0,42 kg P_{og} (tab. 2). Są to ilości fosforu mieszczące się w przedziale podawanym przez innych autorów dla terenów użytkowanych rolniczo [9].

Przeprowadzono również analizę statystyczną, ustalając zależności regresyjne pomiędzy akumulacją fosforu ogólnego a objętością wody i stężeniami substancji w zbiornikach. Relacje pomiędzy powyższymi cechami najlepiej wyrażały funkcje potęgowe (rys. 2a,b). Dowiedziono, że w jeziorach występujących w układzie paciorkowym współczynnik determinacji R² był najwyższy dla zależności „akumulacja substancji a objętość wody w akwie” i wyniósł on 0,908 (rys. 2a). Bliski jedności współczynnik determinacji jednoznacznie wskazuje, że na akumulację fosforu ogólnego w wodzie zbiorników miała większy wpływ jej objętość niż stężenie substancji. W odtworzonych zbiornikach przepływowych wystąpiły natomiast bardzo słabe zależności regresyjne pomiędzy akumulacją a stężeniem substancji R² - 0,005 (rys. 2b). Silne

powiązanie „akumulacja - objętość wody” wskazuje zatem na duże możliwości rozcieńczania substancji przedostających się ze zlewni.



Rys. 2. Krzywe i równania regresji oraz współczynnik determinacji R^2 przedstawiające (a) zależność akumulacji fosforu [kg·zbiornik⁻¹] względem objętości wody w zbiornikach systemu rzeczno-jeziornego [m³] i (b) stężenia substancji [mg·dm⁻³] w latach 2005-2007

Fig. 2. Curved lines, regression equation and coefficient of determination (a) of the dependence of accumulation of phosphorus relative to the volume of water in the bodies of lake-river system and (b) substance concentrations in 2005-2007

Wnioski

1. W przypadku wód dopływających do jezior zaobserwowano poprawę w zakresie obniżenia stężeń fosforu ogólnego po ich przepłynięcie przez akweny, a utrzymywanie się wysokich koncentracji P_{og} w wodach samych jezior należy wiązać z ich polimiktycznym charakterem - resuspensją osadów.
2. Wyraźnie na tle badanych akwenów wyróżniała się zatoka północna jeziora Nowe Włóki, charakteryzująca się znacznie wyższymi stężeniami P_{og} i $P-PO_4$, co świadczy o znaczącej roli allochtonicznych źródeł fosforu (dopływ fosforu rowem melioracyjnym z terenów nieskanalizowanej wsi).
3. Analiza statystyczna wykazała, że w wodach jezior systemu rzeczno-jeziornego akumulacja fosforu uzależniona była od objętości wody w zbiorniku, a nie od stężenia, co wskazuje na duże możliwości rozcieńczania substancji przedostających się ze zlewni.

Literatura

- [1] Kajak Z. Hydrobiologia: Limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2001.
- [2] Hillbricht-Ilkowska A. Shallow lakes in lowland river systems. Role in transport and transformations of nutrients and biological diversity. *Hydrobiology*. 1999;408-409:349-358.
- [3] Bajkiewicz-Grabowska E, Zdanowski B. Phosphorus retention in lake sections of Struga Siedmiu Jezior. *Limnol Review*. 2006;6:5-12.
- [4] Jasiewicz C, Baran A. Rolnicze źródła zanieczyszczenia wód - biogeny. *J Elementol*. 2006;11(3):367-377.
- [5] Hermanowicz W, Dojlido J, Dożańska W, Koziorowski B, Zerbe J. Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Warszawa: Wyd Arkady; 1999.
- [6] Bajkiewicz-Grabowska E. Obieg materii systemach rzeczno-jeziornych. Warszawa: Wyd Uniwersytet Warszawski Wydział Geografii i Studiów Regionalnych; 2002.
- [7] Mankiewicz-Boczek J, Gągała I, Kokociński M, Jurczak, T, Stefaniak K. Perennial toxicogenic Planktothrix agardhii bloom in insected lakes of Western Poland. *Environ Toxicol*. 2011;26(1):10-20. DOI: 10.1002/tox.20524.
- [8] Sobczyńska-Wójcik K, Rafałowska M. An assessment of restored water bodies in a river-lake system based on phosphorus concentrations. *Ecol Chem Eng A*. 2011;18(11):1441-1457.
- [9] Koc J, Sobczyńska-Wójcik K, Skwierawski A. Dynamics of phosphorus concentrations in the water of recreated reservoirs in rural areas. *Ecol Chem Eng*. 2007;14(12):1261-1270.

THE CONCENTRATIONS AND ACCUMULATION OF PHOSPHORUS IN WATER OF RESTORED BODIES IN A RIVER-LAKE SYSTEM

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

Abstract: As regards lake inflows, a decrease in total phosphorus levels was noted after passage through the water bodies, and high concentrations of total phosphorus could also result from the polymictic character of the studied lakes. The inflows to water bodies that form a chain system supply substantial amounts of total phosphorus to the lakes, leading to excessive phosphorus concentrations in water and speeding up processes which deteriorate water quality and lake functioning. Over a three-year experimental period, the average concentrations of phosphorus, an element limiting primary production, ranged from 0.22 to 0.34 mg P·dm⁻³ in the water bodies within the analyzed river-lake system. Total phosphorus concentrations in the studied water bodies and a statistical analysis of the results suggest that the accumulation of this biogenic element was affected primarily by water volume, which points to the possibility of diluting the substances supplied from the catchment basin.

Keywords: river-lake system, polymictic lakes, phosphorus accumulation

Anna SZYMONIK¹ i Joanna LACH¹

WPŁYW ZMIAN pH I TEMPERATURY NA ADSORPCJĘ KWASU ACETYLOSALICYLOWEGO NA PRZEMYSŁOWYCH WĘGLACH AKTYWNYCH

THE EFFECT OF pH AND TEMPERATURE ON ADSORPTION OF ACETYLSALICYLIC ACID FOR INDUSTRIAL ACTIVATED CARBONS

Abstrakt: Obecność kwasu acetylosalicylowego stwierdzono m.in. w Wiśle ($0,4 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), w Odrze ($0,73 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), w Wełtawie ($0,31 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Kwas acetylosalicylowy zidentyfikowano również w wodach pitnych (Francja - $19 \text{ ng}/\text{dm}^3$, Niemcy - $10 \text{ ng}/\text{dm}^3$). Przeprowadzono badania wpływu pH i temperatury nad sorpcją kwasu acetylosalicylowego z roztworów wodnych na przemysłowych węglach aktywnych: WG-12, ROW-08, F-300. Badania prowadzono w zakresie pH od 2 do 10 i w temperaturze 20 i 30°C. Najefektywniej adsorpcja przebiegała na węglu aktywnym ROW-08. Najwięcej cząstek jest adsorbowanych przy niskich wartościach pH ($\text{pH} = 2$) i w niższej temperaturze (20°C). Wraz ze wzrostem pH i temperatury wielkość adsorpcji maleje.

Słowa kluczowe: kwas acetylosalicylowy, zanieczyszczenia, wody powierzchniowe, węgle aktywne, adsorpcja

Wstęp

Kwas acetylosalicylowy należący do grupy niesteroidowych leków przeciwpalnych jest słabym kwasem organicznym, pochodną kwasu salicylowego. Jest nieodwracalnym inhibitorem enzymu cyklooksigenazy - izoenzymu COX-1, biorącego udział w syntezie prostanoidów - mediatorów reakcji zapalnej. Wykazuje działanie przeciwbólowe, przeciwgorączkowe, przeciwpalne oraz przeciwzakrzepowe i jest stosowany jako lek wspomagający w chorobie niedokrwiennej serca. Należy do leków z grupy OTC, czyli dostępnych bez recepty [1]. Dane firmy IMS Health wskazują, że w Polsce od wielu lat najczęściej sprzedaje się leków dostępnych bez recepty, stosowanych m.in. w zwalczaniu bólu, zwalczaniu objawów przeziębienia i grypy, a kwas acetylosalicylowy, znany pod handlową nazwą jako: Polopiryna, Aspirin, Acard, jest jednym z najczęściej kupowanych leków [2].

Kwas acetylosalicylowy i jego metabolit - kwas salicylowy - zostały zidentyfikowane w ściekach surowych i oczyszczonych w wodach powierzchniowych na terenie Polski, Niemiec, Szwajcarii, Holandii, Hiszpanii i Stanów Zjednoczonych [3, 4]. Stężenie kwasu acetylosalicylowego w ściekach surowych oczyszczalni w Niemczech dochodziło do $1,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$, a w ściekach oczyszczonych $0,036 \text{ mg}/\text{dm}^3$ [5, 6]. W oczyszczalniach ścieków na terenie Walii stężenie kwasu acetylosalicylowego w ściekach surowych wynosiło średnio $0,664 \text{ mg}/\text{dm}^3$, a w ściekach oczyszczonych $0,027 \text{ mg}/\text{dm}^3$ [7]. Usuwanie kwasu acetylosalicylowego na drodze adsorpcji na osadzie czynnym przebiega maksymalnie z 81% efektywnością [5].

Niecałkowita eliminacja kwasu acetylosalicylowego jest przyczyną przedostawania się tego leku do wód powierzchniowych. W Niemczech w wodach powierzchniowych

¹ Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, email: szymonikanna1504@gmail.com, jlach@is.pcz.czyst.pl

^{*}Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnottówek, 15-17.10.2014

utrzymuje się na poziomie 340 ng/dm^3 , w rzece Taff w Walii występuje w stężeniach $10\text{-}13 \text{ ng/dm}^3$, w rzece Wełtawa w Czechach oznaczono kwas acetylosalicylowy w stężeniu 310 ng/dm^3 . W Polsce kwas acetylosalicylowy zidentyfikowano w rzekach: Wisła - pobór w Warszawie w stężeniu 400 ng/dm^3 i Odra - pobór we Wrocławiu w stężeniu 730 ng/dm^3 [5, 7, 8].

Poszukuje się wciąż nowych metod oczyszczania ścieków, które skuteczniej wyeliminują zanieczyszczenie wód spowodowane farmaceutykami, szczególnie na etapie ich uzdatniania. Jedną z takich metod jest adsorpcja na węglach aktywnych. Węgłe aktywne są uniwersalnymi sorbentami dla większości związków organicznych. Charakteryzują się występowaniem polidispersyjnej struktury mikroporowatej, zgodnie z którym atomy węgla tworzą płaszczyzny zbudowane z pierścieni aromatycznych o pewnym stopniu uporządkowania [9, 10]. Wielkość adsorpcji zależy od wielkości powierzchni właściwej i porowatości. Ilość zaadsorbowanego związku chemicznego zależy głównie od: właściwości chemicznych adsorbowanej molekuly, wielkości powierzchni właściwej adsorbentu, rozmiaru jego porów, chemicznej budowy powierzchni [9, 11]. Adsorpcja związków organicznych jest wynikiem oddziaływań dyspersyjnych (siły van der Waalsa), oddziaływań elektrostatycznych między jonowymi adsorbatami a powierzchnią węgla aktywnych lub/i reakcji chemicznych. Na efektywność adsorpcji ma również wpływ wartość współczynnika podziału n-oktanol/woda. Związki chemiczne o niskim współczynniku n-oktanol/woda są hydrofilowe i polarne, a więc słabiej adsorbowane na węglach aktywnych [12]. Na wielkość adsorpcji tych związków decydujący wpływ mają powierzchniowe tlenowe grupy funkcyjne obecne na powierzchni węgla aktywnych [13].

Celem badań była ocena pojemności adsorpcyjnych trzech technicznych węgli aktywnych ROW-08 Supra, WG-12 i F-300 stosowanych w stacjach uzdatniania wody oraz wpływu pH roztworu i temperatury na skuteczność procesu adsorpcji kwasu acetylosalicylowego.

Metodyka badań

Badania adsorpcji kwasu acetylosalicylowego przeprowadzono na trzech węglach aktywnych: formowanym ROW 08 i WG-12 oraz ziarnowym F-300. Charakterystykę techniczną wybranych przemysłowych węgli aktywnych zamieszczono w tabeli 1, a w tabeli 2 podano podstawowe właściwości fizykochemiczne kwasu acetylosalicylowego.

Przed przystąpieniem do badań odpopielano węgle aktywne za pomocą 10% HCl, a następnie wypłukano je wodą destylowaną i suszono do stałej masy w temperaturze 105°C . Pojemność adsorpcyjną kwasu acetylosalicylowego wyznaczono na badanych węglach aktywnych przy wartościach pH roztworów modelowych wynoszących: 2, 4, 6, 8, 10 oraz przy stężeniach początkowych: 0,25, 0,5, 1,0, 1,5, 2,5, 4 mmol/dm^3 . Wszystkie pomiary prowadzone były z modelowych roztworów jednoskładnikowych o objętości 250 cm^3 , do których dodawano 1 g węgla aktywnego. Czas wytrząsania wynosił 10 godzin, a czas statycznego kontaktu 14 godzin. Po tym czasie oznaczono stężenie końcowe roztworów metodą ogólnego węgla organicznego (OWO) na analizatorze Analyser Multi N/C 2100.

Określoną wartość pH uzyskiwano przez dodanie do roztworu 0,1 molowego NaOH lub 0,1 molowego HCl.

Właściwości fizykochemiczne przemysłowych węgli aktywnych [14]

Tabela 1

Physicochemical properties of industrial activated carbons [14]

Table 1

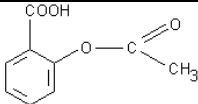
Wskaźnik	WG-12	ROW-08	F-300
Powierzchnia właściwa [m ² /g]	1005	805	800
Gęstość nasypowa [g/dm ³]	420	381	542
Nasiąkliwość wodna [cm ³ /g]	0,82	0,97	0,61
Wytrzymałość mechaniczna [%]	98	98	93
pH wyciągu wodnego	10,1	8,6	6,8
Liczba metylenowa [LM]	30	30	28
Adsorpcja jodu [mg/g]	1050	1098	1060
Współczynnik jednorodności uziarnienia d_{60}/d_{10}	1,20	1,49	2,0
Objętość kapilar [cm ³ /g] o uziarnieniu:			
<1,5 nm	0,4213	0,3271	0,3075
1,5-15 nm	0,1049	0,2907	0,2298
15-150 nm	0,0648	0,1612	0,2328
150-1500 nm	0,2731	0,3812	0,2839
1500-7500 nm	0,1478	0,0306	0,0326

Tabela 2

Podstawowe właściwości kwasu acetylosalicylowego [15]

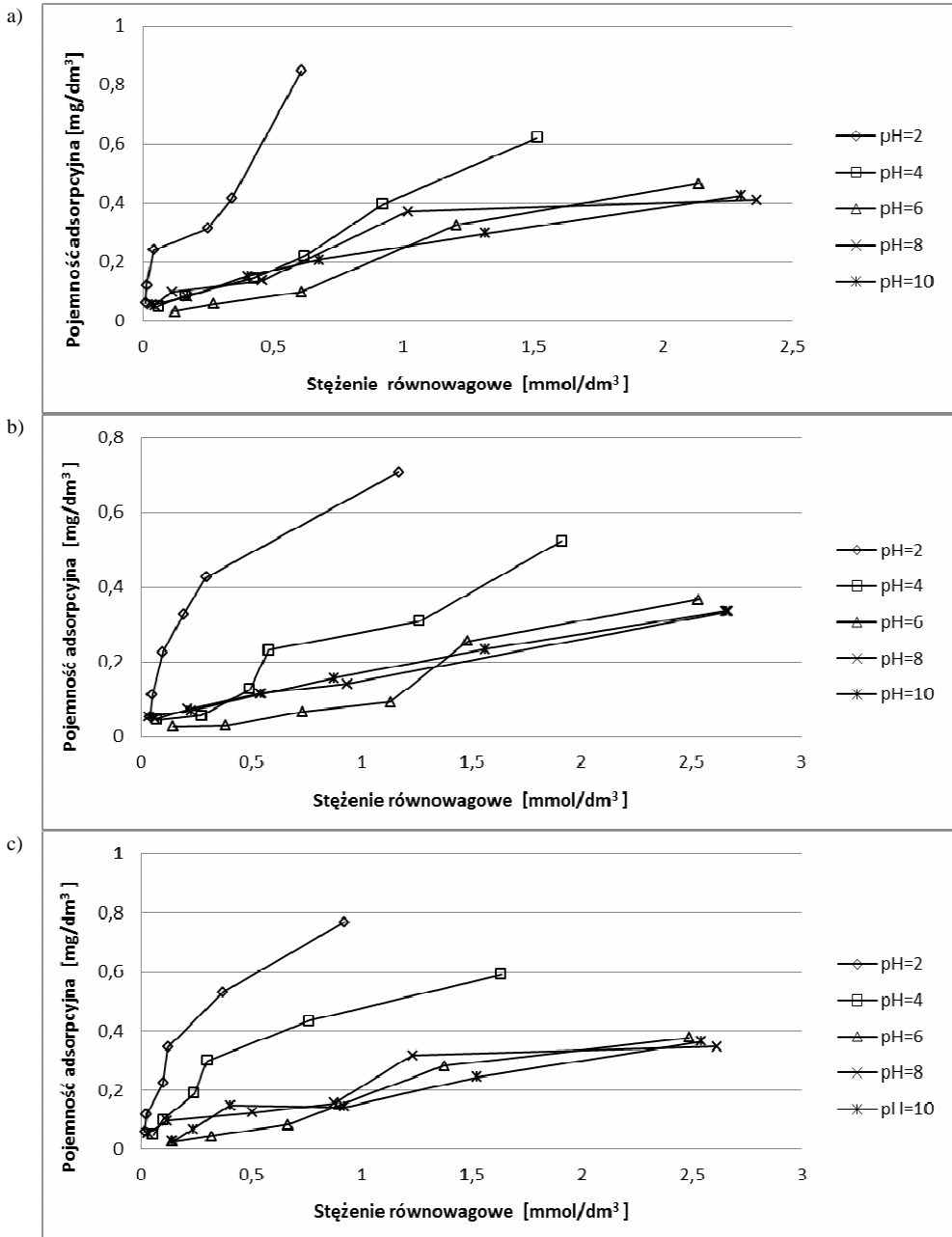
Table 2

Basic properties of acetylsalicylic acid [15]

Wzór sumaryczny	C ₉ H ₈ O ₄
Wzór strukturalny	
Masa molowa	180,16 g/mol
pH	3,5 (dla stężenia 2,5 g/dm ³ w 20°C)
Kwasowość pK _a	3,5
Rozpuszczalność w wodzie	3,3 g/dm ³
Współczynnik podziału n-oktanol/woda	1,19

Wyniki badań i dyskusja

Wartość pH roztworów decyduje o stopniu dysocjacji cząsteczek kwasu acetylosalicylowego oraz grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnych. Wyniki adsorpcji kwasu acetylosalicylowego zamieszczone na rysunku 1 świadczą o istotnym wpływie tego parametru na wyniki adsorpcji bez względu na użyty w badaniach węgiel aktywny. Kwas acetylosalicylowy (słaby kwas organiczny) przy niskich pH roztworu występuje w formie niezjonizowanej.



Rys. 1. Wpływ pH roztworu na adsorpcję kwasu acetylosalicylowego na węglach aktywnych: a) ROW-08, b) WG-12, c) F-300

Fig. 1. The influence pH of adsorption acetylsalicylic acid for activated carbons: a) ROW-08, b) WG-12, c) F-300

Adsorpcja wanderwalsowska jonów organicznych jest możliwa wtedy, gdy w roztworze o określonym pH dochodzi do całkowitej jonizacji elektrolitów. Jony nie wypierają silnie zaadsorbowanych cząsteczek niezjonizowanych. W roztworze wodnym kwas acetylosalicylowy ulega hydrolizie do reszty kwasu salicylowego i reaktywnej grupy acetylowej, która następnie przechodzi w mało reaktywną resztę kwasu octowego [16]. Po dysocjacji grupy $-\text{COOH}$ kwasu salicylowego adsorpcja zachodzi w zależności od pH, niezależnie od tego, czy w roztworze są obecne cząsteczki zjonizowane. Ma miejsce jonizacja grupy $-\text{OH}$ i utworzenie jonów dwuwartościowych. Gdy w roztworze nie ma niezjonizowanych cząsteczek, to wtedy zachodzi adsorpcja jonów aromatycznych. Kwas octowy jest adsorbowany zgodnie z mechanizmem wymiany jonowej.

W roztworach niezjonizowanych cząsteczki wody są zatrzymywane na powierzchni grup tlenowych. W roztworach zjonizowanych dochodzi do całkowitej dysocjacji cząsteczek. W takim przypadku za wielkość sorpcji odpowiadają powierzchniowe grupy tlenowe [17]. W tabeli 3 przedstawiono ilość powierzchniowych grup funkcyjnych węgla aktywnych oznaczonych metodą Boehma.

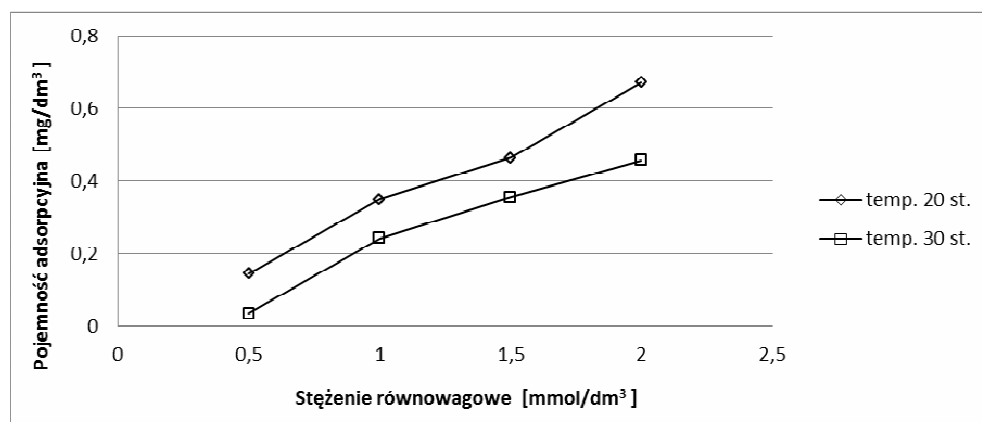
Tabela 3

Ilość powierzchniowych grup funkcyjnych na wyjściowych węglach aktywnych oznaczona metodą Boehma [14]

Table 3

Amount of surface functional groups on the starting activated carbons determined by Bohem method [14]

Węgiel aktywny	Grupy funkcyjne [mmol/g]					
	karboksylowe	laktonowe	fenolowe	karbonylowe	Σ zasadowe	Σ kwasowe
WG-12	0,182	0,209	0,110	0,085	0,467	0,501
ROW-08	0,163	0,12	0,309	0,021	0,434	0,592
F-300	0,138	0,048	0,326	0,060	0,544	0,512



Rys. 2. Wpływ temperatury na adsorpcję kwasu acetylosalicylowego na węglu aktywnym ROW-08

Fig. 2. Influence temperature of adsorption of acetylsalicylic acid for activated carbons ROW-08

Adsorpcja kwasu acetylosalicylowego najefektywniej zachodzi na węglu ROW-08 w porównaniu do WG-12 i F-300, ale różnice nie są duże. Ze względu na wielkość adsorpcji węgle aktywne można uszeregować następująco: ROW-08>F-300>WG-12. Takie

uszeregowanie węgla aktywnych dotyczy zarówno adsorpcji cząstek zjonizowanych (pH 6, 8 i 10), jak i niezjonizowanych kwasu acetylosalicylowego (pH = 2). Nie odzwierciedla ono również uszeregowania węgla ze względu na wielkość powierzchni właściwej ani ilości zasadowych grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnych. Węgiel aktywny ROW-08, najlepiej adsorbujący kwas acetylosalicylowy, charakteryzuje się największą ilością mezoporów oraz sumaryczną ilością grup zasadowych i kwasowych.

Zbadano również wpływ temperatury na adsorpcję kwasu acetylosalicylowego na węglu aktywnym ROW-08 (rys. 2). Badania prowadzono w temperaturach 20 i 30°C.

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki adsorpcji kwasu acetylosalicylowego w temperaturach 20 i 30°C. Wraz ze wzrostem temperatury efektywność sorpcji maleje, co może być wynikiem spadku interakcji pomiędzy substancją rozpuszczoną a miejscami aktywnymi sorbentu [18].

Wnioski

Badania wykazały, że kwas acetylosalicylowy ulega adsorpcji na węglach aktywnych. Najwyższą pojemnością adsorpcyjną charakteryzuje się węgiel aktywny ROW-08. Spośród badanych adsorbentów cechuje się on najbardziej mezoporowatą strukturą oraz największą sumaryczną ilością ugrupowań funkcyjnych. Słabiej adsorpcja zachodzi na węglu F-300, a najniższą efektywnością adsorpcji kwasu acetylosalicylowego charakteryzuje się węgiel WG-12, niemniej różnice adsorpcji na poszczególnych węglach nie są duże. Stwierdzono, że istotny wpływ na proces adsorpcji ma wartość pH roztworu. Adsorpcja przebiegała najefektywniej z roztworów o najniższym badanym pH wynoszącym 2, czyli wówczas, gdy kwas acetylosalicylowy występował w przeważającej części w formie niezdysoncjowanej. Wraz ze wzrostem pH roztworu następuje wzrost stopnia jonizacji kwasu acetylosalicylowego, czego wynikiem jest spadek adsorpcji badanego związku. Kolejnym czynnikiem wpływającym na adsorpcję kwasu acetylosalicylowego jest temperatura. Proces adsorpcji efektywniej przebiega przy temperaturze 20°C niż w temperaturze 30°C.

Podziękowania

Praca finansowana w ramach projektu badawczego BS/MN-401-305/14.

Literatura

- [1] Janiec W. *Kompendium farmakologii*. Warszawa: Wydawnictwo Lekarskie PZWL; 2005.
- [2] <http://www.rynekzdrowia.pl/Farmacja/IMS-Health-o-aptecznym-rynku-lekow-w-1-kwartale-2013-r,129867,6.htm>.
- [3] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Ferro-García MA, Prados-Joya G, Ocampo-Pérez R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*. 2013;93:1268-1287. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.059.
- [4] Santos LHM, Gros M, Rodriguez-Mozaz S, Delerue-Matos C, Pena A. Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceutical. *Sci Total Environ*. 2013;461-462:302-316. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.077.
- [5] Monteiro SC, Boxall A. Occurrence and fate of human pharmaceuticals in the environment. *Rev Environ Contamin Toxicol*. 2010;202:54-143. DOI: 10.1007/978-1-4419-1157-5_2.
- [6] Verlicchi P, Aukidy MA, Zambello E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment - A review. *Sci Total Environ*. 2012;429:123-155. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.04.028.

- [7] Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale RM, Guwy AJ. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Res.* 2009;43:363-380. DOI: 10.1016/j.watres.2008.10.047.
- [8] Baranowska I, Kowalski B. A rapid UHPLC method for the simultaneous determination of drugs from different therapeutic groups in surface water and wastewater. *Bull Environ Contam Toxicol.* 2012;89:8-14. DOI: 10.1007/s00128-012-0634-7.
- [9] Buczek B, Czepirski L. Adsorbenty węglowe - surowce, otrzymywanie, zastosowanie. *Gospod Surowce Mineral.* 2001;17:29-61.
- [10] Ania CO, Pelayo JG, Bandosz TJ. Reactive adsorption of penicillin on activated carbons. *Adsorption.* 2011;17:421-429. DOI: 10.1007/s10450-010-9271-9.
- [11] Ma Y, Gao N, Chu W. Removal of phenol by powdered activated carbon adsorption. *Front Environ Sci Eng.* 2013;7:158-165. DOI: 10.1007/s11783-012-0479-7.
- [12] Kovalova L, Knappe DR, Lehnberg K, Kazner Ch. Removal of highly polar micropollutants from wastewater by powdered activated carbon. *Environ Sci Pollut Res.* 2012;20(6):3607-15. DOI: 10.1007/s11356-012-1432-9.
- [13] Ren B. Kinetics and thermodynamics of the phosphine adsorption on the modified activated carbon. *Front Chem Sci Eng.* 2011;5:203-208. DOI: 10.1007/s11705-010-0571-0.
- [14] Lach J. Adsorpcja z roztworów wodnych różnych form chromu. *Inż Ochr Środ.* 2013;16:397-403.
- [15] http://www.amara.pl/uploads/catalogerfiles/kwas-acetylosalicylowy/Kwas_acetylosalicylowy.pdf.
- [16] Czyż M, Watała C. Aspiryna - cudowne panaceum? Molekularne mechanizmy działania kwasu acetylosalicylowego w organizmie. *Postępy Hig Med Dośw.* (online). 2005;59:105-115. http://www.phmd.pl/abstracted.php?level=4&id_issue=1130.
- [17] Smolin SK, Shvidenko OG, Zabneva OV. Removal of aromatic compounds from water on biologically activated carbon. *J Water Chem Technol.* 2009;31:367-372. DOI: 10.3103/S1063455X09060046.
- [18] Cuerda-Correa EM, Domínguez-Vargas JR, Olivares-Marín JF. On the use of carbon blacks as potential low-cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river water. *J Hazard Mater.* 2010;177:1046-1053. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.026.

THE EFFECT OF pH AND TEMPERATURE ON ADSORPTION OF ACETYLSALICYLIC ACID FOR INDUSTRIAL ACTIVATED CARBONS

Institute of Environmental Engineering, Czestochowa University of Technology

Abstract: The presence of acetylsalicylic acid was confirmed among others in River the Wisła ($0.4 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), in the Odra River ($0.73 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), in River the Vltava ($0.31 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). The following acetylsalicylic acid was also found in drinking water (France - $19 \text{ ng}/\text{dm}^3$, Germany - $10 \text{ ng}/\text{dm}^3$). The article presents the results of the study on sorption of acetylsalicylic acid from water solutions on the selected industrial activated carbons: WG-12, ROW-08 and F-300. Studies carried out in the pH range from 2 to 10 and in 20, 30°C temperature degree. The efficiency of sorption on selected activated carbons depends on pH and temperature of the solution subjected to sorption. The most effective adsorption proceeded on activated carbon ROW-08. The highest number of particles was adsorbed at low values of pH (pH = 2) and at low temperature (20°C). With the increase in pH and temperature of the solution the efficiency of adsorption decreases.

Keywords: acetylsalicylic acid, pollution, surface water, activated carbons, adsorption

Anna ŚWIERCZYŃSKA¹ i Jolanta BOHDZIEWICZ¹

WPLYW ŚCIEKÓW MLECZARSKICH NA EFEKTYWNOŚĆ OCZYSZCZANIA ODCIEKÓW W BIOREAKTORZE MEMBRANOWYM

INFLUENCE OF DAIRY WASTE TREATMENT LEACHATE ON THE EFFICIENCY IN MEMBRANE BIOREACTOR

Abstrakt: Celem pracy było określenie efektywności współoczyszczania odcieków ze składowiska odpadów komunalnych ze ściekami mleczarskimi w tlenowym bioreaktorze membranowym (MSBR). Pracował on w systemie SBR i był wyposażony w zanurzony kapilarny moduł membranowy z zainstalowanym systemem umożliwiającym jego mycie wsteczne. Układ pracował w systemie dwóch cykli na dobę. Stężenie osadu czynnego w komorze reakcyjnej utrzymywano na poziomie $4,0 \text{ g/dm}^3$, natomiast stężenie tlenu wynosiło około $3 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Udziały procentowe odcieków zmieniano w zakresie wartości od 5 do 15% objętości. Obciążenie osadu ładunkiem zanieczyszczeń kształtowało się na poziomie $0,06 \text{ g ChZT/g s.m. d.}$ Kryterium oceny stopnia oczyszczenia ścieków była zmiana wartości wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących ścieki oczyszczane i odprowadzane z bioreaktora. Oznaczenia wykonano zgodnie z obowiązującymi polskimi normami. Wyznaczano: odczyn, ChZT, BZT₅, OWO, OW, stężenia fosforu fosforanowego, azotu azotanowego oraz amonowego. Wykazano, że udział procentowy odcieków w mieszaninie ścieków współoczyszczanych nie powinien przekraczać 10% objętości.

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

Wstęp

W Polsce najczęstszym i najtańszym sposobem unieszkodliwiania odpadów stałych jest ich składowanie na powierzchni ziemi. Składowisko odpadów komunalnych jest źródłem powstawania szkodliwych dla środowiska odcieków, a ich oczyszczanie jest procesem kosztownym i złożonym pod względem technologicznym [1]. Niemożliwe jest dobranie jednej skutecznej i efektywnej metody ich unieszkodliwiania. W świetle danych literaturowych wyraźnie widać, że najczęściej stosowanym urządzeniem do biologicznego oczyszczania odcieków jest sekwencyjny reaktor biologiczny [2-5].

Celem badań prezentowanych w artykule było określenie efektywności współoczyszczania odcieków ze ściekami mleczarskimi w bioreaktorze membranowym z zainstalowanym wewnątrz kapilarnym modułem. Istotne dla proponowanego rozwiązania jest wyeliminowanie z klasycznego układu technologicznego oczyszczania odcieków metodą osadu czynnego osadnika wtórnego, a co za tym idzie - zmniejszenie kubatury oczyszczalni. Do kolejnych zalet należy zaliczyć możliwość stosowania w bioreaktorze membranowym wysokich stężeń osadu czynnego, obniżenie hydraulicznego czasu zatrzymania ścieków w komorze napowietrzania, zwiększenie przepustowości oczyszczalni oraz wysoką jakość ścieków oczyszczonych z częściową ich dezynfekcją [6, 7].

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

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

Jak wykazały wyniki wcześniejszych badań przeprowadzonych przez autorki tego artykułu, dotyczących współocyszczania w tlenowym bioreaktorze membranowym odcieków ze ściekami komunalnymi, najkorzystniejszy udział odcieków w mieszaninie ścieków kształtował się na poziomie 5% obj. [8]. Z uwagi na to, że ścieki mleczarskie obciążone są wysokim ładunkiem łatwo biodegradowalnych związków organicznych i stanowią produkt odpadowy, który wymaga dodatkowego unieszkodliwiania, celowe wydaje się ich oczyszczanie z odciekami ze składowisk odpadów komunalnych. Rozwiązanie to powinno zapewnić poprawę efektywności oczyszczania odcieków składowiskowych.

Substrat i metodyka badań

Substratem badań były odcieki pochodzące ze składowiska odpadów komunalnych znajdującego się w Tychach-Urbanowicach oraz ścieki mleczarskie z Okręgowej Spółdzielni Mleczarskiej w Bieruniu. Poszczególne partie pobieranych ścieków mleczarskich różniły się między sobą ze względu na rodzaj procesu technologicznego, jaki realizowano w okresie ich poboru. Część z nich pochodziła bezpośrednio z produkcji, natomiast reszta z płukania naczyń i urządzeń, w których przetwarzane było mleko.

W badaniach stosowano osad czynny pochodzący z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Gliwicach. Wartości wybranych wskaźników fizykochemicznych charakteryzujących odcieki składowiskowe oraz ścieki mleczarskie przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Charakterystyka odcieków składowiskowych i ścieków mleczarskich wprowadzanych do bioreaktora membranowego

Table 1

The characteristics of the municipall landfill leachates and dairy wastes treated in bioreactor

Wskaźniki zanieczyszczeń	Jednostka	Odcieki	Ścieki mleczarskie
ChZT	[mg O ₂ /dm ³]	3040-4300	3700-14000
BZT ₅	[mg O ₂ /dm ³]	250-380	400-2700
OWO	[mg C/dm ³]	260-600	200-4000
N _{cał}	[mg C/dm ³]	350-530	60-270
N-NH ₄	[mg N-NH ₄ /dm ³]	500-1000	3,0-30
N-NO ₃	[mg N-NO ₃ /dm ³]	2,5-8,0	19-87
P-PO ₄	[mg P-PO ₄ /dm ³]	14-22	29-125

Proces biologicznego współocyszczania odcieków przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych. Układ technologiczny składał się ze zbiornika uśredniającego, zapewniającego stałe, założone wcześniej, obciążenie substratowe osadu, oraz z bioreaktora membranowego z zainstalowanym wewnątrz ultrafiltracyjnym modułem kapilarnym z systemem umożliwiającym jego mycie wsteczne. W komorze reakcyjnej zainstalowane były czujniki poziomu ścieków, stężenia tlenu i temperatury.

Cykl badań rozpoczęto od zaadaptowania mikroorganizmów osadu czynnego do tlenowej biodegradacji zanieczyszczeń znajdujących się w ściekach mleczarskich. Wpracowanie osadu prowadzono dla każdego rodzaju współocyszczanych ścieków różniących się procentowym udziałem odcieków przy stężeniu osadu czynnego

wynoszącym 4 g/dm³ i stężeniu tlenu utrzymywanym na poziomie 3 mg/dm³. Udziały procentowe odcieków zmieniano w zakresie wartości od 5 do 15% objętościowych. Badania prowadzono dla stałego obciążenia substratowego osadu czynnego kształtującego się na poziomie 0,06 g ChZT/g s.m. d. Bioreaktor membranowy pracował na zasadzie sekwencyjnego reaktora biologicznego w dwóch cyklach na dobę. Fazy napełniania i mieszania prowadzono 4 h, napowietrzania 7 h, sedymentacji i odprowadzenia sklarowanych ścieków 1 h. Osad nadmierny był usuwany w przypadku wzrostu jego stężenia w reaktorach powyżej 4 g/dm³. W związku z tym przybliżony wiek osadu wynosił 25 d. Ponieważ osad czynny nie był usuwany w sposób ciągły, trudno było ustalić dokładny wiek osadu. Kryterium oceny stopnia oczyszczania ścieków była zmiana wartości wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących ścieki surowe poddawane oczyszczaniu i oczyszczone. Wykonano następujące oznaczenia: pH, ChZT, BZT₅, OWO, stężenia N_{cat}, N-NO₃⁻, N-NH₄⁺, P-PO₄³⁻. Do oznaczenia poszczególnych form węgla zastosowano analizator węgla Multi N/C firmy Jena Analytik. Stężenia azotu całkowitego, amonowego, azotanowego i fosforu fosforanowego oraz ChZT oznaczono zgodnie z metodyką podaną przez firmę Merck, a BZT₅ metodą respirometryczną z wykorzystaniem zestawu pomiarowego OXI Top WTW.

Omówienie wyników badań i ich analiza

Wartości wskaźników fizykochemicznych charakteryzujących mieszaniny ścieków mleczarskich z odciekami dopływających do bioreaktora były zmienne w czasie, natomiast każdorazowo zachowano stałe obciążenie osadu ładunkiem zanieczyszczeń ChZT. W tabeli 2 przedstawiono wartości wskaźników zanieczyszczeń mieszaniny ścieków z odciekami.

Tabela 2
Wartości wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących mieszaniny ścieków mleczarskich z odciekami

The values of pollutants characterized by the leachates the mixture with the dairy wastes

Udział odcieków [% obj.]	Wskaźniki zanieczyszczeń						
	ChZT	BZT ₅	OWO	N _{cat}	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻	P-PO ₄ ³⁻
	[mg/dm ³]						
5	6545	2100	1454	159	31	34	78
10	7100	1750	1590	231	34	14	34,5
15	4045	1500	642	125	30	9,1	42

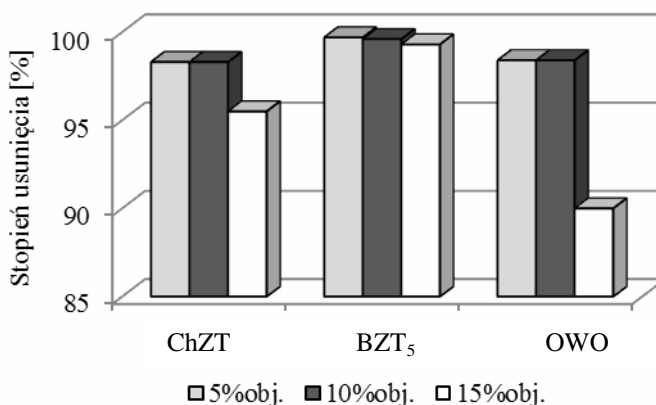
Tabela 3
Efektywność współoczyszczania odcieków w bioreaktorze membranowym w zależności od ich udziału objętościowego

Table 3
Effectiveness of the leachates co-treatment in the membrane bioreactor depending on their the volumetric share

Udział odcieków [% obj.]	Wskaźniki zanieczyszczeń						
	ChZT	BZT ₅	OWO	N _{cat}	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻	P-PO ₄ ³⁻
	[mg/dm ³]						
5	106	5	22	5	1,5	1,5	3,0
10	120	7	25	4,5	1,5	1,5	2,8
15	180	10	64	7,0	1,8	3,0	3,0

Wzrost ilości odcieków z uwagi na skład chemiczny przyczyniał się do wzrostu stężenia azotu amonowego i całkowitego w ściekach oczyszczanych, podczas gdy zawartość związków organicznych pozostawała prawie na niezmiennym poziomie. W tabeli 3 zestawiono wartości wskaźników zanieczyszczeń ścieków oczyszczonych w bioreaktorze membranowym.

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono zależność stopnia usunięcia zanieczyszczeń ze współoczyszczonych ścieków od udziału objętościowego odcieków w mieszaninie ze ściekami mleczarskimi.



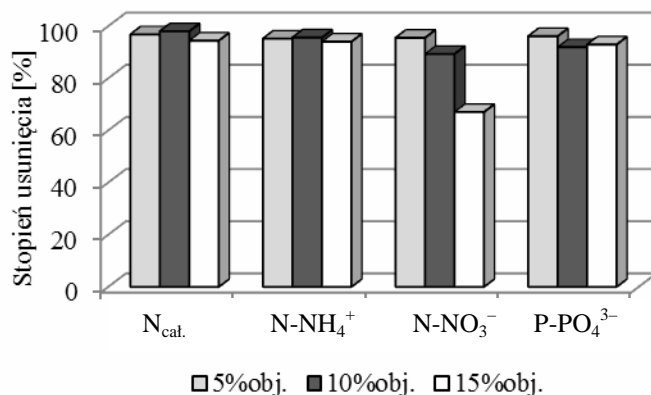
Rys. 1. Zależność stopnia usunięcia zanieczyszczeń organicznych z oczyszczonych ścieków od udziału objętościowego odcieków w mieszaninie ze ściekami mleczarskimi

Fig. 1. The dependence of the degree of removal of organic compounds on the percentage share of the leachates in the mixture with the dairy wastes

Stwierdzono, że wraz ze wzrostem udziału odcieków w ściekach mleczarskich w zakresie wartości 5-10% objętości rośnie zawartość związków organicznych w odpływie z bioreaktora membranowego. ChZT ścieków oczyszczonych przy 10% obj. udziale odcieków wynosiła $120 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, a stopień usunięcia był równy 98,3%. Natomiast dla udziału odcieków na poziomie 15% obj. stężenie chemicznego zapotrzebowania tlenu ścieków oczyszczonych było wyższe i wynosiło $180 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, co przekraczało wartość normowaną wg RMS (tj. $125 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$). Obniżenie stężenia BZT₅ było wysokie w całym zakresie przebadanych ilości odcieków i kształtowało się na poziomie 95,5-98,3%. Pozwoliło to na obniżenie stężenia BZT₅ oczyszczonych ścieków do $5 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ dla 5% obj. udziału odcieków, $7 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ dla 10% obj. oraz $10 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ dla 15% obj.

Wyniki badań wskazują, że stopień usunięcia węgla organicznego znacznie zmalał przy udziale odcieków 15% obj. Stężenie ogólnego węgla organicznego dla tej zawartości odcieków zostało obniżone z $642 \text{ mg}/\text{dm}^3$ dla ścieków surowych do $64 \text{ mg}/\text{dm}^3$ dla ścieków oczyszczonych. Odpowiadało to wprawdzie wysokiemu stopniowi usunięcia ładunku zanieczyszczeń, bo aż na poziomie 90%, jednak stężenie węgla organicznego przekraczało dopuszczalne normy, jakie muszą spełnić ścieki przed wprowadzeniem ich do wód naturalnych. Wykazano również, że udział odcieków w mieszaninie ścieków

oczyszczonych o wielkości 5 i 10% obj. pozwolił na wymagane przez normy obniżenie zawartości związków organicznych, wyrażone stężeniem OWO do poziomu odpowiednio 22 i 25 mg/dm³. Biorąc pod uwagę wartości wskaźników zanieczyszczeń organicznych, najkorzystniejszym udziałem procentowym odcieków w mieszaninie ścieków mleczarskich jest udział 10% obj.



Rys. 2. Zależność stopnia usunięcia zanieczyszczeń biogenych z oczyszczonych ścieków od udziału objętościowego odcieków w mieszaninie ze ściekami mleczarskimi

Fig. 2. The dependence of degree of removal of biogenic elements on the percentage leachates share in the mixture with the dairy wastes

Należy zwrócić szczególną uwagę na stężenie azotu azotanowego w odpływie z bioreaktora membranowego. Głównym problemem podczas współoczyszczania odcieków ze ściekami komunalnymi było usunięcie do wymaganego poziomu ilości tego biogenu [8]. Jego ilość przekraczała dwukrotnie wartość normowaną. Podjęcie próby współoczyszczania odcieków ze ściekami mleczarskimi poprawiło efektywność ich oczyszczenia. Stężenie N-NO₃ nie przekraczało 3,0 mg/dm³ dla największego z przebadanych udziałów odcieków. Natomiast wraz ze wzrostem ich ilości stopień usunięcia azotu azotanowego malał z 95,5 do 67% (rys. 2). W związku z powyższym azot całkowity również był usuwany z większą efektywnością. Jego stężenie w odpływie z 10% dodatkiem odcieków wynosiło 4,5 mg N/dm³, a dla 15% objętości dodatku odcieków 7 mg N/dm³, co odpowiadało odpowiednio stopniom jego usunięcia na poziomie 98 i 94,4%. Również w znacznym stopniu, bo w 95%, usuwany był azot amonowy (10% objętości udziału odcieków). Stwierdzono, iż ilość odcieków w mieszaninie ze ściekami mleczarskimi nie wpływała na efektywność usunięcia N-NH₄. W trakcie prowadzenia procesu nityfikacji stężenie azotu amonowego w odpływie nie przekraczało 3 mg N-NH₄/dm³.

Pojawił się jednak problem z usunięciem fosforu ogólnego, którego ilość na odpływie z bioreaktora była zdecydowanie za wysoka. Zgodnie z RMS z dnia 28 stycznia 2009 r. zmieniającym Rozporządzenie w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, stężenie fosforu ogólnego nie powinno przekraczać 2 mg/dm³. Stężenie P-PO₄ w ściekach oczyszczonych w przypadku udziału 5% objętości odcieków wynosiło 3,0 mg/dm³, dla 10% objętości - 2,8 mg/dm³, a dla

15% obj. również $3,0 \text{ mg/dm}^3$. Jak wynika z informacji literaturowych, trudno jest w reaktorze SBR doprowadzić do równoczesnego usunięcia fosforu i azotu. W przeprowadzonych badaniach w pierwszej fazie pracy MSBR dopływające ścieki zawierały znaczne ilości azotu azotanowego i amonowego, co mogło utrudniać ich defosfatację w beztlenowej części cyklu. Na ogół fosfor jest dobrze usuwany przy krótkim wieku osadu umożliwiającym intensywną denitryfikację, ale utrudniającym proces nityfikacji. Prawdopodobnie w celu zwiększenia efektywności usuwania fosforanów należałoby zmodyfikować cykl pracy reaktora MSBR, wprowadzając zmiany prowadzenia faz tlenowo-beztlenowych [8].

Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników badań można sformułować następujące wnioski:

1. Wykazano, że udział procentowy odcieków w mieszaninie ze ściekami mleczarskimi nie powinien przekraczać 10% obj. W tych warunkach prowadzenia procesu ChZT ścieków oczyszczonych wynosiło $120 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ i było 98,3% niższe w porównaniu z wartością tego wskaźnika charakteryzującego ścieki poddawane oczyszczaniu.
2. Obniżenie stężenia BZT_5 ścieków oczyszczonych było wysokie w całym zakresie przebadanych udziałów odcieków i zmieniło się w zakresie wartości 95,5-98,3%.
3. Stwierdzono, że zastosowanie udziału odcieków w mieszaninie ścieków oczyszczonych dla udziału 5 i 10% obj. pozwoliło na wystarczające obniżenie zawartości związków organicznych wyrażonych jako OWO do poziomu odpowiednio 22 i 25 mg/dm^3 .
4. Wprowadzenia ścieków mleczarskich do oczyszczanych odcieków korzystnie wpłynęło na proces usuwania azotu azotanowego. Jego stężenie w ściekach oczyszczonych wynosiło $1,5 \text{ mg/dm}^3$ dla 5 i 10% udziału odcieków, natomiast dla 15% obj. było dwukrotnie wyższe.
5. Ilość odcieków w mieszaninie ze ściekami mleczarskimi nie wpłynęła na efektywność usuwania N-NH_4 , która kształtowała się na poziomie 95%.
6. Pojawił się jednak problem z usunięciem fosforu ogólnego, którego stężenie na odpływie z bioreaktora było za wysokie. Stężenie P-PO_4 w ściekach oczyszczonych udziału 5% obj. wynosiło $3,0 \text{ mg/dm}^3$, dla 10% obj. - $2,8 \text{ mg/dm}^3$, a dla 15% obj. również $3,0 \text{ mg/dm}^3$. Prawdopodobnie w celu zwiększenia efektywności usuwania fosforanów należałoby zmodyfikować cykl pracy reaktora MSBR, wprowadzając zmiany czasu trwania faz tlenowo-beztlenowych.

Podziękowania

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

Literatura

- [1] Rosik-Dulewska C. Podstawy gospodarki odpadami. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2007.
- [2] Abood AR, Bao J, Du J, Zheng D, Luo Y. Non-biodegradable landfill leachate treatment by combined process of agitation, coagulation, SBR and filtration. Waste Manage. 2014;34(2):439-447. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.10.025.

- [3] Sun H, Yang Q, Peng Y, Shi X, Wang S, Zhang S. Advanced landfill treatment using a two-stage UASB 0 SBR system at low temperature. *J Environ Sci.* 2010;22(4):481-485. DOI: 10.1016/S1001-0742(09)60133-9.
- [4] Cotmana M, Gotvajn AZ. Comparison of different physico-chemical methods for the removal of toxicants from landfill leachate. *J Hazard Mater.* 2010;178:298-305. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.078.
- [5] Wang K, Wang S, Zhu R, Miao L, Peng Y. Advanced nitrogen removal from landfill leachate without addition of external carbon using a novel system coupling ASBR and modified SBR. *Biores Technol.* 2013;134:212-218. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.02.017.
- [6] Bodzek M, Bohdziewicz J, Konieczny K. *Techniki membranowe w ochronie środowiska.* Gliwice: Wyd Politechniki Śląskiej; 1997.
- [7] Ahmed FN, Lan CQ. Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review. *Desalination.* 2012;287:41-54. DOI: 10.1016/j.desal.2011.12.012.
- [8] Świerczyńska A, Bohdziewicz J, Amalio-Kosel M. Activity of activated sludge microorganisms in the co-treatment of the leachates in the SBR bioreactor. *Ecol Chem Eng A.* 2011;18(7):895-902. http://tchie.uni.opole.pl/ece_a/A_18_7/ECE_A_18%2807%29.pdf.

INFLUENCE OF DAIRY WASTE TREATMENT LEACHATE ON THE EFFICIENCY IN MEMBRANE BIOREACTOR

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

Abstract: The aim of the study was to determine the effectiveness of the municipal landfill leachates and dairy wastewaters co-treatment in the aerobic membrane bioreactor. The bioreactor was operated in the SBR system and was equipped with immersed capillary membrane module, which enabled the performance of washing via backflushing. The system was operated in the system of two cycles per day. The concentration of the activated sludge in the membrane bioreactor was equal to 4.0 g/dm³, and the oxygen concentration in the aeration chamber was at the level of 3.0 g O₂/m³. The percentage share of leachates was changed in the range from 5 vol.% to 15 vol.%. The sludge loading with contaminants was established at the level of 0.06 g COD/g_{TS}d. The main criterion for the estimation of the effectiveness of the treatment process was the change of parameters indicating impurities content in crude and treated wastewaters. All analysis were made according to the polish standards. Following parameters were analysed: pH, COD, BOD₅, contents of TOC, TC and concentrations of phosphate phosphorus, total nitrogen, nitrate nitrogen and ammonium nitrogen. The results revealed that the volume of leachate in the treated mixture should not exceed 10 vol.%.

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

Ilona ŚWITAJSKA¹, Angela POTASZNIK¹ i Sławomir SZYMCZYK¹

WPLYW UPRAWY WIERZBY KRZEWIASTEJ NA ZAWARTOŚĆ MAGNEZU, WAPNIA, SODU I POTASU W WODACH GRUNTOWYCH

INFLUENCE OF CULTIVATION OF WILLOW ON THE CONTENT MAGNESIUM, CALCIUM, SODIUM AND POTASSIUM IN GROUNDWATERS

Abstrakt: Badania nad wpływem uprawy wierzby krzewiastej na jakość wód gruntowych pod względem zawartości sodu, wapnia, potasu i magnezu realizowano od stycznia 2011 roku do grudnia 2012 roku na terenie północno-wschodniej Polski. Obiekt badawczy znajduje się na gruntach należących do Stacji Dydaktyczno-Badawczej Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie z siedzibą w Łęczanach - obiekt Samławki. W celu analiz chemicznych wody gruntowe pobierano systematycznie raz w miesiącu z zainstalowanych 7 piezometrów. Cztery z nich zostały zlokalizowane na plantacji wierzby: po jednym na wierzchołku, stoku oraz dwa o zróżnicowanej głębokości (A - 1,62 m głębokości i B - 2,65 m głębokości) w obniżeniu terenu. Trzy pozostałe punkty stanowiły obiekty porównawcze i umieszczono je: na gruncie ornym oraz w lesie (na wierzchołku i w obniżeniu terenu). W pobranych wodach oznaczono standardowymi metodami stężenia magnezu, wapnia, sodu i potasu. Na podstawie przeprowadzonych obserwacji można zauważyć, że najwyższy poziom zalegania wód gruntowych stwierdzono na gruntach ornych ($110,8 \pm 53,7$ cm p.p.t.), z kolei najniższy występował na wierzchołku w lesie ($572,8 \pm 27,0$ cm p.p.t.). Na terenie plantacji najwyższe stany wód były charakterystyczne dla punktu w obniżeniu terenu ($272,0 \pm 25,4$ cm p.p.t.). Uprawa wierzby wiciowej na cele energetyczne w istotny sposób wpłynęła na zawartość w wodach gruntowych magnezu i wapnia, które występowały w największych stężeniach w wodzie gruntowej na stoku plantacji ($15,1 \pm 3,8$ mg $Mg \cdot dm^{-3}$ oraz $88,8 \pm 26,4$ mg $Ca \cdot dm^{-3}$) oraz na wierzchołku ($13,6 \pm 4,5$ mg $Mg \cdot dm^{-3}$ i $109,1 \pm 22,3$ mg $Ca \cdot dm^{-3}$). Największe koncentracje sodu również występowały w wodzie gruntowej na wierzchołku plantacji ($10,2 \pm 1,6$ mg $Na \cdot dm^{-3}$) oraz na gruntach ornych ($11,5 \pm 2,0$ mg $Na \cdot dm^{-3}$). Stężenia potasu w wodach gruntowych uzależnione były od poziomu zalegania, co potwierdzają najwyższe koncentracje w punktach zlokalizowanych na wierzchołku zarówno na plantacji wierzby ($5,2 \pm 4,4$ mg $K \cdot dm^{-3}$), jak i w lesie ($4,3 \pm 2,7$ mg $K \cdot dm^{-3}$).

Słowa kluczowe: wierzba krzewiasta *Salix viminalis* L., wody gruntowe

Pozyskiwanie energii z biomasy, w tym m.in. uprawa wierzby na cele energetyczne, stało się ważnym kierunkiem działania współczesnego rolnictwa. Niekorzystnym przejawem rolnictwa konwencjonalnego jest zasolenie gleby, które wpływa na zmniejszenie produkcji roślinnej. Powodowane jest ono nagromadzeniem w glebie łatwo rozpuszczalnych soli nieorganicznych. Skutkiem tego zjawiska jest obecność w roztworze glebowym nadmiernej ilości magnezu, wapnia, sodu i potasu w odniesieniu do możliwości asymilacyjnych roślin. Negatywnym przejawem jest zmniejszenie dostępnej wody w glebie i składników mineralnych [1]. W celu zapobiegania nadmiernemu zasoleniu stosuje się biologiczne zagospodarowanie terenu przy użyciu roślin odpornych na podwyższone stężenia składników je powodujące. Rośliny te powinny być usunięte z oczyszczanego terenu jeszcze przed zakończeniem. W tym celu często stosuje się uprawę wierzby

¹ Katedra Melioracji i Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, pl. Łódzki 2, 10-756 Olsztyn, tel. 89 523 43 86, email: ilona.switajska@uwm.edu.pl, angela.potasznik@uwm.edu.pl, szymek@uwm.edu.pl

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

krzewiastej *Salix* sp., gatunku, który asymiluje zanieczyszczenia z gleby, dlatego jego zastosowanie uznaje się za pionierskie. Uprawa roślin energetycznych może istotnie wpływać na zawartość wspomnianych jonów w wodach gruntowych pod uprawionymi terenami.

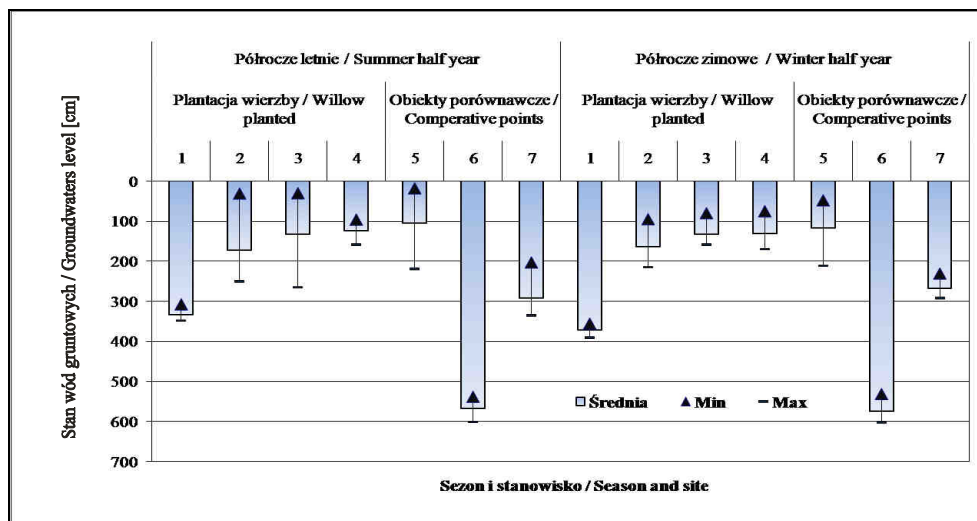
Materiał i metody badań

Celem badań była analiza wpływu uprawy wierzby krzewiastej (*Salix viminalis* L.) na zawartość w wodzie gruntowej sodu, wapnia, magnezu i potasu. Badania realizowane były od stycznia 2011 roku do grudnia 2012 roku na terenie Stacji Dydaktyczno-Badawczej UWM w Olsztynie w miejscowości Samławki, położonej w województwie warmińsko-mazurskim, w odległości ok. 80 km od Olsztyna. Uwzględniając typową dla obszarów pojeziernych urzeźbioną topografię terenu, na którym założono plantację wierzby uprawianej na cele energetyczne, punkty badawcze - piezometry zlokalizowano po jednym na wzniesieniu i stoku oraz dwa w obniżeniu terenu (obniżenie A - 1,62 m głębokości i obniżenie B - 2,65 m głębokości). W celach porównawczych zainstalowano dodatkowo trzy piezometry, jeden z nich umieszczono na sąsiadującym z plantacją wierzby gruncie ornym oraz dwa w pobliskim lesie (na wierzchołku i w obniżeniu terenu). Wody do analiz chemicznych pobierano systematycznie raz w miesiącu za pomocą pompki zanurzeniowej typu GIGANT. W pobranych wodach gruntowych w laboratorium Katedry Melioracji i Kształtowania Środowiska oznaczono stężenia magnezu, wapnia, sodu i potasu. Każdorazowo za pomocą gwizdka hydrologicznego określano głębokość położenia wód gruntowych.

Wyniki badań i dyskusja

Zawartość składników mineralnych w wodach gruntowych zależy od przemieszczania się ich w głąb profilu glebowego. Intensywność tego procesu regulowana jest poprzez właściwości fizykochemiczne gleby, sposób jej użytkowania, usytuowanie w terenie oraz pokrycie szatą roślinną [2]. Uwilgotnienie gleb jest uzależnione od ilości i rozkładu opadów atmosferycznych, intensywności parowania, ale może być również związane z poziomem zalegania wód gruntowych, na który wpływają zabiegi melioracyjne (odwadnianie i nawadnianie), oraz sposób użytkowania gleby. Wpływa ono na przemieszczanie się składników w profilu glebowym, w efekcie na ich rozmieszczenie w wodach gruntowych [3]. Na podstawie obserwacji wykonanych od stycznia 2011 do grudnia 2012 roku stwierdzono, że zarówno w półroczu letnim, jak i zimowym najwyższe stany wód gruntowych na plantacji wierzby występowały w obniżeniu terenu (średnio: obniżenie A - 133 cm p.p.t.; obniżenie B - 124 cm p.p.t. w półroczu zimowym do 130 cm p.p.t. w półroczu letnim), zaś najniżej położone zwierciadło wód gruntowych (średnio od 372 cm p.p.t. w sezonie letnim do 334 cm p.p.t. w sezonie zimowym) wystąpiło na wierzchołku (rys. 1).

Wśród punktów położonych na terenie plantacji i obiektów porównawczych najniżej zalegające wody gruntowe zaobserwowano na wierzchołku w lesie (średnio od 574 cm p.p.t. w okresie letnim do 568 cm p.p.t. w okresie zimowym). Najwyższy poziom wód gruntowych (średnio 116-105 cm p.p.t.) występował na gruntach ornych.



Objaśnienia: Plantacja wierzby: 1 - wierzchowina; 2 - stok; 3 i 4 - obniżenie terenu. Obiekty porównawcze:

5 - grunt orny; 6 - las-wierzchowina; 7 - las - obniżenie

Explanations: The willow plantation: 1 - elevation of land; 2 - slope; 3 and 4 - depression of land. The comparative objects: 5 - arable land; 6 - elevation of forest; 7 - depression of forest

Rys. 1. Głębokość zalegania wód gruntowych w punktach pomiarowych

Fig. 1. Depth of groundwater in measuring points

Wapń i magnez należą do ważnych makroelementów potrzebnych do prawidłowego rozwoju roślin i pobierane są przez nie w dużych ilościach. Magnez jest bardzo ważnym składnikiem chlorofilu w roślinach oraz pełni rolę aktywatora w wielu reakcjach enzymatycznych [4]. Z kolei wapń reguluje dopływ wody i zachodzące procesy metaboliczne. Może wpływać również na akumulację koloidów glebowych [5]. Sód i potas również wpływają istotnie na procesy życiowe roślin; potas m.in. odpowiada za syntezę i procesy oddychania oraz reguluje nawilżenie tkanek.

Tabela 1

Stężenie magnezu [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$] w wodach gruntowych pod plantacją wierzby energetycznej

Table 1

Concentration of magnesium [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$] in the groundwater under the willow plantation

Punkt badawczy	Półrocze letnie	Półrocze zimowe	Min.	Max	Średnia	Mediana	Odchylenie standardowe
Plantacja wierzby							
Wierzchowina	12,9	15,3	1,2	18,2	13,6	14,7	4,5
Stok	14,8	15,4	8,3	21,4	15,1	15,2	3,8
Obniżenie A	9,4	9,2	4,7	12,6	9,3	10,1	2,6
Obniżenie B	10,1	8,8	3,7	12,2	9,5	10,8	3,1
Obiekty porównawcze							
Grunt orny	12,3	15,3	5,5	21,4	13,8	13,5	4,1
Las - wierzchowina	8,2	11,7	3,9	14,6	9,2	9,2	3,2
Las - obniżenie	3,9	3,3	1,1	14,4	3,6	2,6	3,4

Zawartość magnezu w badanych wodach gruntowych uzależniona była głównie od sposobu zagospodarowania zlewni, ukształtowania terenu oraz możliwości jego bioakumulacji (zmiennosc sezonowa). Analizując stężenia magnezu w badanych wodach gruntowych, jego najmniejszą zawartość ($1,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ oraz średnio $3,6 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) stwierdzono w obniżeniu terenu w lesie, zaś zawartość jonów magnezu w wodach gruntowych na wierzchowinie w lesie (średnio $9,2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) i była ona zbliżona do zawartości magnezu w wodzie w obniżeniu terenu na plantacji wierzby wynoszącej $9,3$ i $9,5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (tab. 1).

Największą zawartość magnezu zaobserwowano w wodach gruntowych na stoku plantacji wierzby (średnio $15,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), która była o $1,3 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ większa w porównaniu do zawartości w wodzie pod gruntem ornym. Na plantacji wierzby największe ($21,4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) stężenie magnezu zaobserwowano w lipcu 2011 roku w wodach gruntowych na stoku. Najmniejsze ($1,2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) stężenia magnezu w wodach gruntowych wystąpiły na wierzchowinie plantacji w drugim roku badań (2012 r.). Zarówno w obydwu wyróżnionych półroczach, jak i średnio z dwóch lat obserwacji zbliżone stężenia magnezu występowały w wodach gruntowych na wierzchowinie i stoku pod plantacją wierzby oraz pod gruntami ornymi, natomiast w obniżeniu terenu pod wierzbą jego stężenia były zbliżone do wartości stwierdzonych na wierzchowinie pod lasem. W porównaniu do plantacji wierzby, pod lasem stwierdzono znacznie większe zróżnicowanie stężenia magnezu pomiędzy wodą gruntową na wzniesieniu i w obniżeniu terenu. Było ono ponad 3-krotnie większe na wzniesieniu niż w obniżeniu terenu. Mogło to wynikać ze znacznie większej bioakumulacji magnezu przez intensywniej rozwijającą się roślinność leśną w obniżeniu terenu. Podobna tendencja wystąpiła na plantacji wierzby, ale zróżnicowanie to sięgało 42-48%. W półroczu zimowym, czyli w warunkach braku lub ograniczonej bioakumulacji w badanych wodach gruntowych, zasadniczo obserwowano większe stężenia magnezu. Największe zróżnicowanie stężenia magnezu w wodach gruntowych pomiędzy rozpatrywanymi półroczami wystąpiło pod lasem, gdzie zimą było ono większe o ok. 30%, oraz pod gruntami ornymi o ok. 20%.

Według Burzyńskiej [6], stężenie magnezu w płytkich wodach gruntowych usytuowanych na gruntach zagospodarowanych łąkowo wynosiły średnio $11,80 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Wykazała ona, że czynnikami decydującymi o pobieraniu magnezu przez roślinność łąkową mógł być skład gatunkowy runi łąkowej, pH gleby oraz stosunek magnezu i kationów towarzyszących. Ponadto po zaniechaniu użytkowania wraz ze zmniejszeniem się kwasowości gleby wystąpiły warunki sprzyjające do migracji tego składnika do płytkich wód gruntowych. Podobne tendencje wykazały badania Koca i in. [2] bez względu na sposób użytkowania gleby. Procesy powodujące zwiększenie zakwaszenia gleby (kwaśne deszcze czy proces nityfikacji) mogą wpływać na wzrost wymywania magnezu z gleby do wód gruntowych.

W okresie realizacji badań (lata 2011-2012) największe stężenie wapnia ($149,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) stwierdzono w wodzie gruntowej pod plantacją wierzby na wzniesieniu terenu, zaś najmniejsze ($8,3 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) w obniżeniu terenu pod lasem. Analogicznie układały się również obliczone wartości średnie stężenia wapnia. Stąd największe średnie stężenia wapnia w wodach gruntowych stwierdzono na wzniesieniach terenu pod plantacją wierzby (średnio $109,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) oraz na stoku (średnio $88,8 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), zaś najmniejsze w obniżeniu terenu pod lasem (średnio $12,8 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Jednak, podobnie jak w przypadku

magnezu, znacznie mniejsze stężenia wapnia były w wodach gruntowych w obniżeniu terenu (tab. 2).

Tabela 2
Stężenie wapnia [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$] w wodach gruntowych pod plantacją wierzby energetycznej

Concentration of calcium [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$] in the groundwater under the willow plantation

Punkt badawczy	Półrocze letnie	Półrocze zimowe	Min.	Max	Średnia	Mediana	Odchylenie standardowe
Plantacja wierzby							
Wierzchowina	111,3	102,1	67,4	149,0	109,1	111,0	22,3
Stok	93,2	83,5	33,7	121,0	88,8	98,4	26,4
Obniżenie A	77,7	61,4	32,6	100,0	70,0	74,6	19,1
Obniżenie B	87,7	63,2	36,2	109,0	76,6	81,0	25,3
Obiekty porównawcze							
Grunt orny	72,1	71,4	28,9	100,0	71,8	71,0	19,1
Las - wierzchowina	63,4	96,0	30,2	125,0	74,3	73,3	30,3
Las - obniżenie	10,7	15,3	8,3	24,4	12,8	12,2	4,5

W wodach gruntowych pod plantacją wierzby oraz gruntami ornymi mniejsze stężenia wapnia stwierdzono w półroczu zimowym, zaś pod lasem wystąpiła tendencja odwrotna, ponieważ znacznie większe jego stężenia zaobserwowano w półroczu letnim.

Na podstawie przeprowadzonych badań w latach 2011-2012 w Samławkach stwierdzono, że stosunek Ca/Mg w wodach gruntowych pod plantacją wierzby oraz pod lasem były zbliżone (odpowiednio 7,25 i 7,14), zaś pod gruntami ornymi był nieco wyższy i wynosił 5,2. Według badań Orzepowskiego i Pulikowskiego [7], stosunki Ca/Mg w wodach gruntowych pod gruntami ornymi wynoszą od 2,7 do 6,9.

Tabela 3
Stężenie sodu [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$] w wodach gruntowych pod plantacją wierzby energetycznej

Concentration of sodium [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$] in the groundwater under the willow plantation

Punkt badawczy	Półrocze letnie	Półrocze zimowe	Min.	Max	Średnia	Mediana	Odchylenie standardowe
Plantacja wierzby							
Wierzchowina	10,8	8,6	7,6	13,2	10,2	10,0	1,6
Stok	8,9	8,0	3,6	13,2	8,5	8,3	1,8
Obniżenie A	5,5	5,8	2,1	10,0	5,6	5,6	2,3
Obniżenie B	7,7	8,3	5,2	10,0	8,0	8,3	1,6
Obiekty porównawcze							
Grunt orny	11,3	11,6	6,3	15,7	11,5	12,0	2,0
Las - wierzchowina	6,2	5,9	5,6	7,2	6,1	6,0	0,5
Las - obniżenie	4,5	2,5	1,7	17,5	3,6	2,5	4,0

W badanych wodach gruntowych największe ($17,5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) oraz najmniejsze ($1,7 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) stężenia sodu stwierdzono w obniżeniu terenu pod lasem. Stężenia sodu w wodach gruntowych pod plantacją wierzby wynosiły od $2,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ w obniżeniu A do

13,2 mg·dm⁻³ na wierzchowinie i stoku, zaś pod gruntami ornymi od 6,3 do 15,7 mg·dm⁻³ (tab. 3).

Porównując średnie stężenia sodu w wodach gruntowych z dwuletniego okresu badań, nieco większe jego ilości występowały w wodzie gruntowej pod gruntami ornymi niż pod plantacją wierzby (bez względu na ukształtowanie terenu) oraz 2-3-krotnie większe niż pod lasem. Może to wskazywać na postępujący proces zasolenia wód gruntowych pod ornice użytkowanymi glebami, co zapewne wynika zarówno z intensywnej uprawy gleby, (rozluźniona warstwa powierzchniowa), jak i ze stosowania nawożenia mineralnego. Biorąc pod uwagę średnie stężenia dla półrocza letniego i zimowego, największa zawartość sodu wystąpiła również w wodach gruntowych pod gruntem ornym (od 11,3 mg·dm⁻³ w półroczu letnim do 11,6 mg·dm⁻³ w półroczu zimowym). Również stosunkowo wysokie stężenia sodu obserwowane były na plantacji wierzby na wierzchowinie 8,6-10,8 mg·dm⁻³, z tym że w tym przypadku większe wartości wystąpiły w półroczu letnim. Pod plantacją wierzby najmniejsze stężenie sodu (średnio 5,6 mg·dm⁻³) w wodzie gruntowej stwierdzono w obniżeniu terenu w płytszym piezometrze (A), mniejszą wartość stwierdzono jedynie w obniżeniu leśnym (średnio 3,6 mg·dm⁻³).

Według badań Orzepowskiego i Pulikowskiego [7], podwyższony poziom substancji mineralnych w wodach gruntowych wynika z rodzaju gleby w danym regionie oraz wykorzystania rolniczego gruntów dopływu zanieczyszczeń. Ich zdaniem, największe stężenia sodu (109,7 mg Na·dm⁻³) występują nie na gruntach ornym (czarna ziemia-ity i ity pylaste), a na terenie zanieczyszczanym przez punktowy dopływ ścieków z lokalnych gospodarstw rolnych.

Badania Cymesa i Szymczyka [3] wykazały mniejsze stężenia magnezu, wapnia i sodu w wodach gruntowych na obszarach użytkowanych ornice niż na użytkach zielonych, co związane jest z większym pobieraniem przez rośliny, któremu sprzyja lepsze napowietrzanie gleb z uregulowanymi stosunkami powietrzno-wodnymi. Istotny wpływ na stężenie składników mineralnych w wodach gruntowych ma również ukształtowanie terenu wpływające na migrację składników oraz możliwość ich wykorzystania przez rośliny. Składniki łatwo rozpuszczalne w wodzie migrują zgodnie z kierunkiem jej odpływu, powoduje to znaczące zubożenie gleb i wód gruntowych na wzniesieniu terenu. Składniki te wzbogacają wody gruntowe na stoku i w obniżeniu terenu. W dogodnych warunkach wilgotnościowych mogą być one pobierane przez rośliny, zaś wystąpienie niedoborów wodnych, które występują częściej na stokach terenu niż w jego obniżeniu, może powodować obniżenia tempa bioakumulacji, a w efekcie zwiększenie stężenia składników w wodzie gruntowej [3].

Stężenie potasu w badanych wodach gruntowych wahało się od 0,4 mg·dm⁻³ w obniżeniu terenu na plantacji wierzby i pod lasem do 16,4 mg·dm⁻³ na wzniesieniu terenu pod plantacją wierzby. Największe średnie stężenia potasu w wodach gruntowych stwierdzono na wzniesieniu terenu pod plantacją wierzby (5,2±4,4 mg·dm⁻³) oraz pod lasem (4,3 mg·dm⁻³), wynikało to zapewne z jego denudacji z gleby w głąb profilu poza zasięg korzeni roślin, co znacząco utrudniało jego bioakumulację, szczególnie w warunkach niedoboru wody (tab. 4). Najmniejsze stężenia potasu pod plantacją wierzby występowały w obniżeniach terenu, wynosząc średnio 1,8±0,8 mg·dm⁻³ oraz 2,0±0,7 mg·dm⁻³.

Stężenie potasu [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$] w wodach gruntowych pod plantacją wierzby energetycznej

Tabela 4

Concentration of potassium [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$] in the groundwater under the willow plantation

Table 4

Punkt badawczy	Półrocze letnie	Półrocze zimowe	Min.	Max	Średnia	Mediana	Odchylenie standardowe
Plantacja wierzby							
Wierzchowina	5,8	3,4	1,4	16,4	5,2	4,0	4,4
Stok	2,4	2,0	1,3	5,8	2,2	2,0	1,0
Obniżenie A	1,5	2,1	0,4	3,0	1,8	1,8	0,8
Obniżenie B	1,9	2,1	1,0	3,3	2,0	1,9	0,7
Obiekty porównawcze							
Grunt orny	2,0	1,6	0,7	5,0	1,8	1,5	0,9
Las - wierzchowina	3,5	6,3	2,4	10,2	4,3	3,6	2,7
Las - obniżenie	1,7	2,3	0,4	5,8	1,9	1,6	1,2

Analiza stężeń potasu w omawianych wodach gruntowych na tle rozpatrywanych półroczy pod wpływem ukształtowania terenu i sposobu jego zagospodarowania wykazała nieco odmienne zależności. Na wzniesieniu terenu i stoku pod plantacją wierzby oraz pod gruntami ornymi znacznie większe stężenia potasu występowały w okresie wegetacyjnym (półrocze letnie), zaś odwrotna tendencja pojawiła się na obszarze leśnym oraz w obniżeniu terenu pod plantacją wierzby.

Zawartość składników mineralnych w wodach gruntowych zależała znacząco od sposobu zagospodarowania zlewni oraz od zastosowania nawożenia, które w istotny sposób wpływa na ich zawartość w glebie. Badania Burzyńskiej [6] wykazały, że stosowane niegdyś nawożenie azotem (saletra amonowa i wapniowa) miało następczy wpływ na zawartość potasu w glebie i w wodach gruntowych. Badania Czajkowskiej [8] wykazały związek między zawartością potasu w wodach gruntowych a porą roku. Jesienią stężenia potasu były wyższe (w październiku wynosiły $13,8 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, zaś próbki letnie zawierały $11,7 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) niezależnie od przepuszczalności gruntu, stanowiącego strefę aeracji. Przyczyną tego mogą być terminy nawożenia potasem przypadające na okres późnoletni oraz wczesnojesienny i łatwość jego migracji na terenie zlewni rolniczej.

Wnioski

1. Stężenie magnezu, wapnia, sodu i potasu w wodach gruntowych było uzależnione od sposobu zagospodarowania terenu, jego ukształtowania oraz warunków meteorologicznych wpływających na możliwość bioakumulacji oraz intensywność przemieszczania wody, a wraz z nią składników mineralnych w profilu glebowym.
2. Zawartość magnezu, wapnia, sodu i potasu w wodach gruntowych pod plantacją wierzby uprawianej na cele energetyczne była uzależniona od dostępności wody dla roślin w okresie wegetacji. Okresowe niedobory wody na wzniesieniu terenu i stoku ograniczają możliwość pobierania składników pokarmowych, co powoduje zwiększenie stężenia magnezu, wapnia, sodu i potasu w wodach gruntowych.
3. W zbliżonych warunkach dostępności wody dla roślin na gruntach ornym i na plantacji wierzby (obniżenie terenu) uprawa wierzby wiciowej wpływała na zmniejszenie stężenia magnezu, wapnia, sodu i potasu w wodzie gruntowej.

Podziękowania

Opisane badania były finansowane z budżetu Zadania Badawczego nr 4 pt. „Opracowanie zintegrowanych technologii wytwarzania paliw i energii z biomasy, odpadów rolniczych i innych“ w ramach strategicznego programu badań naukowych i prac rozwojowych pt. „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii” realizowanego ze środków NCBiR i ENERGA S.A.

Literatura

- [1] Telesiński A. Wpływ zasolenia na wybrane biochemiczne wskaźniki żyzności gleby. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie. 2012;12:209-217. bwmeta1.element.baztech-article-BATC-0008-0031.
- [2] Sapek B. Calcium and magnesium in atmospheric precipitation groundwater and the soil solution in long-term meadow experiments. J Elementol. 2014;1:191-208. DOI: 10.5601/jelem.2014.19.1.597.
- [3] Cymes I, Szymczyk S. Wpływ sposobu użytkowania terenu, melioracji i czynników naturalnych na stężenia Na, Ca i Mg w wodach gruntowych i ich odpływ siecią drenarską z gleb ciężkich. Inż Ekolog. 2005;13:42-49.
- [4] Pasternak K, Kocot J, Horecka A. Biochemistry of magnesium. J Elementol. 2010;15(3):601-616. <http://www.uwm.edu.pl/jold/poj1532010/jurnal-16.pdf>.
- [5] Wińska-Krysiak M. Białka transportujące wapń w roślinie. Acta Agrophys. 2006;7(3):751-762. http://www.old.actaagrophysica.org/artykuly/acta_agrophysica/ActaAgr_134_2006_7_3_751.pdf.
- [6] Burzyńska I. Wpływ terminu pobierania próbek gleby na współzależność między zawartością fosforu, potasu i magnezu w wyciągu 0,01 mol CaCl₂·dm⁻³ z gleby i ich stężenia w płytkich wodach gruntowych. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie. 2006;6:77-87.
- [7] Orzepowski W., Pulikowski K. Magnesium, calcium, potassium and sodium content in groundwater and surface water in arable lands in the commune of Kąty Wrocławskie. J Elementol. 2008;13(4):605-614. <http://agro.icm.edu.pl/agro/element/bwmeta1.element.agro-article-a8a51046-829a-4ae7-867c-deae1c4524aa>.
- [8] Czajkowska A. Stopień zanieczyszczenia związkami biogennymi płytkich wód podziemnych w zagospodarowanej rolniczo części zlewni Biedrawki. Górnictwo Geol. 2010;5(4):91-103. https://www.polsl.pl/Wydzialy/RG/Wydawnictwa/Documents/kwartal/5_4_8.pdf.

INFLUENCE OF CULTIVATION OF WILLOW ON THE CONTENT MAGNESIUM, CALCIUM, SODIUM AND POTASSIUM IN GROUNDWATERS

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

Abstract: The research about the influence of willow cultivation on content magnesium, calcium, sodium and potassium in groundwater was implemented from January 2011 to December 2012, in the north-eastern Polish. The tested object was located in the Research Station in Lezany (Samławki) belonging to the University of Warmia and Mazury in Olsztyn. For analysis of groundwater were installed 7 piezometers. Four of them was located in the willow planted: on the elevation, slope and depression of land (two with different depths: A: 1.62 m and B: 2.65 m deep) and from three points of comparison object (of arable land located in the vicinity on the plantation, and the elevation and depression of forest). The chemical analysis of sampling water was determined by standard methods of magnesium, calcium, sodium and potassium. On the basis of observations can be concluded that the highest level of residual groundwater was characteristic areas of arable land (110.8±53.7 cm below the surface under area), while the lowest occurred on elevation of forest (572.8±27.0 cm below the surface under area). On area of plantation of willow highest water level were characteristic of point in the depression of land (272.0±25.4 cm below the surface under area). Willow planted significantly influenced the content in groundwater compounds of magnesium and calcium, which were the highest values in piezometer located on the slope of plantation (15.1±3.8 mg Mg·dm⁻³, and 88.8±26.4 mg Ca·dm⁻³) and elevation of land (13.6±4.5 mg Mg·dm⁻³ and 109.1± 2.3 mg Ca·dm⁻³). The highest concentrations of sodium occurred in piezometer

located elevation of land plantation ($10.2 \pm 1.6 \text{ mg Na} \cdot \text{dm}^{-3}$) and arable land ($11.5 \pm 2.0 \text{ mg Na} \cdot \text{dm}^{-3}$) also. Content of potassium in groundwaters were dependent retention of the groundwater, which was confirmed by the highest concentrations at point located on the elevation of land plantation ($5.2 \pm 4.4 \text{ mg K} \cdot \text{dm}^{-3}$) and forest ($4.3 \pm 2.7 \text{ mg K} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Keywords: willow, *Salix viminalis* L., groundwaters

Elwira TOMCZAK¹ i Paweł TOSIK¹

OPIS RÓWNOWAGI SORPCJI BARWNIKÓW AZOWYCH DIRECT ORANGE 26 I REACTIVE BLUE 81 NA TANIM SORBENCIE ROŚLINNYM

SORPTION EQUILIBRIUM OF DIRECT ORANGE 26 AND REACTIVE BLUE 81 AZO DYES ONTO A CHEAP PLANT SORBENT

Abstrakt: Prowadzono badania dla układu barwnik azowy - sorbent roślinny. Barwniki azowe Direct Orange 26 i Reactive Blue 81 pochodziły z Zakładu Boruta-Zachem Kolor Sp. z o.o. Jako biosorbentu użyto modyfikowanej chemicznie słomy żytniej. Wykonano eksperymenty, kontrolując w czasie zmiany stężenia barwników w roztworze i sorbencie. Eksperymenty prowadzono w stałej temperaturze - do ustalenia równowagi procesu. Opisu równowagi sorpcyjnej dokonano za pomocą równań szeroko stosowanych w adsorpcji: dwu- i trójparametrowych. Wyznaczono charakterystyczne współczynniki równań i dokonano oceny statystycznej proponowanych aproksymacji wyników badań eksperymentalnych.

Słowa kluczowe: barwniki azowe, słoma żytnia, izotermy sorpcji

Wstęp

Potencjalne zagrożenie dla wód stanowią ścieki z przemysłu tekstylnego, charakteryzując się skomplikowanym składem chemicznym. W większości przypadków związkami w nich dominującymi są barwniki. Szacuje się, że 2% wyprodukowanych rocznie barwników odprowadza się do ścieków w procesie produkcji, natomiast z przemysłu włókienniczego i pokrewnych 10% barwników odprowadzanych jest do ścieków w wyniku procesu barwienia tkanin [1]. Barwniki w środowisku wodnym m.in. zakłócają przepuszczalność światła, powodują opóźnienie fotosyntezy, hamują rozwój fauny i flory, zakłócają rozpuszczanie tlenu i obniżają zdolność wody do samooczyszczania. Bezpośrednie oddziaływanie wynika natomiast z toksycznych właściwości niektórych barwników. Barwniki stanowią specyficzne zagrożenie, gdyż nawet występując w niewielkich ilościach w roztworach, mogą wywoływać niekorzystne wrażenie i kojarzyć się z poważnym niebezpieczeństwem środowiskowym. Dlatego ważne z punktu widzenia technologicznego, a przede wszystkim ekologicznego jest usuwanie tych związków z roztworów wodnych. Stosuje się szereg metod usuwania barwników ze ścieków poprodukcyjnych: rozkład beztlenowy, koagulację, filtrację, separację membranową i metody biologiczne [2].

Proces pozwalający na znaczne obniżenie stężenia substancji barwnych to adsorpcja. Prowadzone eksperymenty koncentrują się nad zwiększaniem efektywności oczyszczania roztworów wodnych np. przez dobór parametrów procesowych. Ważnym zagadnieniem jest minimalizacja kosztów tego procesu poprzez zastosowanie innowacyjnych materiałów pochodzenia naturalnego lub poprodukcyjnego. Biosorpcja stanowi alternatywę dla fizykochemicznych procesów rozdzielania [3-5]. Bioadsorbenty mogą być reprezentowane

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

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

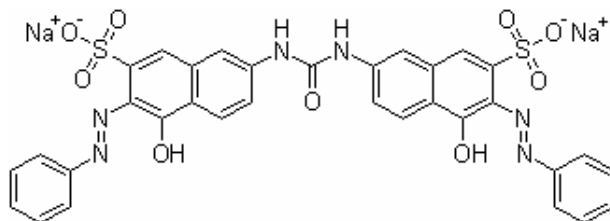
przez takie surowce organiczne, jak np.: liście drzew [6], słomę pszeniczną [7], łuski orzechów [8], trawę morską [9].

W pracy, wpisując się w nurt zastosowania procesu biosorpcji, prowadzono badania dla układu barwnik azowy - sorbent roślinny. Jako biosorbentu użyto słomy żytniej pozyskanej z okolic Łodzi ze zbiorów 2012 roku. Celem pracy było określenie pojemności sorpcyjnej modyfikowanej chemicznie słomy żytniej dla roztworów wodnych wytypowanych barwników azowych oraz opis matematyczny procesu za pomocą wybranych tzw. izoterm sorpcji.

Po wstępnych badaniach ze słomą surową dalej prowadzono eksperymenty po jej chemicznej modyfikacji, mającej na celu zwiększenie pojemności sorpcyjnej. Wykonano eksperymenty mające na celu określenie kinetyki sorpcji w oparciu o zmiany stężenia barwnika w roztworze i sorbencie w czasie. Pozwoliło to na wyznaczenie parametrów kinetycznych [10] i równowagowych procesu sorpcji, potrzebnych do obliczeń związanych z dynamiką procesu prowadzonego w kolumnie adsorpcyjnej, co będzie kolejnym etapem pracy.

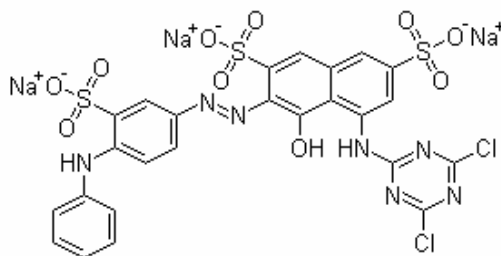
Metodyka badań

Barwniki wykorzystane w pracy pochodziły z Zakładu Boruta-Zachem Kolor Sp. z o.o. w Zgierzu. Są stosowane do barwienia chemii gospodarczej, różnego rodzaju kosmetyków oraz innych zastosowań (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 marca 2005 r., DzU 2005, Nr 72, poz. 642). Należą do grupy barwników azowych. Ich budowę oraz charakterystykę przedstawiono na rysunkach 1 i 2.



Rys. 1. Struktura cząsteczki Direct Orange 26, wzór: $C_{33}H_{22}N_6Na_2O_9S_2$, MCz = 756.67

Fig. 1. Molecular structure of Direct Orange 26, molecular formula: $C_{33}H_{22}N_6Na_2O_9S_2$, MW = 756.67



Rys. 2. Struktura cząsteczki Reactive Blue 81, wzór: $C_{25}H_{17}Cl_2N_7O_{10}S_3Na_3$, MCz = 811.51

Fig. 2. Molecular structure of of Reactive Blue 81, molecular formula: $C_{25}H_{17}Cl_2N_7O_{10}S_3Na_3$, MW = 811.51

Jako sorbentu użyto słomy żytniej. Słoma była mechanicznie rozdrabniana do odcinków długości 1 cm, myta i gotowana przez 2 h w szybkowarze (130°C). W celu zwiększenia pojemności sorpcyjnej była modyfikowana przez wytrawianie w 10% H₂SO₄ przez 5 h w 60°C. Po chemicznej obróbce słomę suszono w 105°C przez 2 h. Sposób chemicznej modyfikacji opracowano po wcześniejszych badaniach z użyciem jedynie umytej słomy. Badania równowagi i kinetyki sorpcji prowadzono w T = 25°C przy pH = 5-6. W szklanych kolbkach umieszczano 5 g s.m. sorbentu i dodawano 200 cm³ roztworu o stężeniach barwników 100-800 mg/dm³. Kolbki z mieszaniną wytrząsano mechanicznie w łaźni wodnej do czasu ustalenia się równowagi adsorpcyjnej. W trakcie procesu mierzono stężenie barwnika w fazie wodnej na spektrofotometrze UV-vis Jasco V630 przy długości fali 494 nm dla Direct Orange 26 oraz 583 nm dla Reactive Blue 81.

Opis matematyczny równowagi sorpcji

Modelowanie matematyczne równowagi sorpcyjnej jest użytecznym narzędziem w analizie i projektowaniu układów adsorpcyjnych. Służy także rozważaniom teoretycznym i do interpretacji parametrów termodynamicznych. Pomimo wielu doniesień literaturowych ciągle jeszcze brak pełnych, klarownych studiów porównawczych dla różnych modeli. Niektóre konkluzje dotyczące tego zagadnienia można znaleźć w pracach [11-13].

Na podstawie danych eksperymentalnych, znając wartość stężenia początkowego c_0 i równowagowego c_e w roztworze, obliczano pojemność sorpcyjną q_e z zależności:

$$q_e = \frac{V}{m}(c_0 - c_e) \quad (1)$$

gdzie: c_0 i c_e - początkowe i równowagowe stężenie barwnika w roztworze [mg/dm³], q_e - równowagowe stężenie barwnika w adsorbencie, sorpcja [mg/g], V - objętość roztworu [dm³], m - masa adsorbentu [g].

Uzyskane wyniki pomiarowe opisano dwuparametrowymi równaniami izoterm adsorpcji:

- Freundlicha

$$q_e = K_F c_e^n \quad (2)$$

- Langmuira

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (3)$$

Wyniki porównano z opisem równaniami trójparametrowymi:

- Redlicha-Petersona

$$q_e = \frac{q_m K_{RP} c_e}{1 + K_{RP} c_e^n} \quad (4)$$

- izoterma Radke-Prausnitza

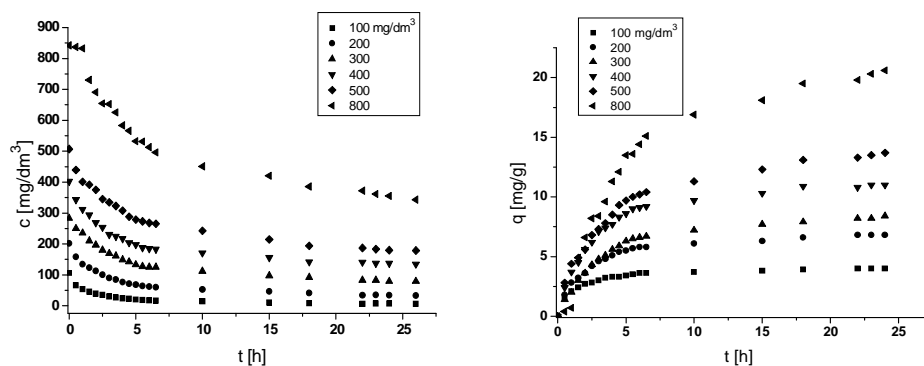
$$q_e = \frac{K_{Rp} c_e}{1 + A \cdot c_e^{1-n}} \quad (5)$$

gdzie: q_m - pojemność adsorpcyjna; K_L [dm^3/g], K_F [dm^3/g], K_{RP} [mg/g], K_{Rp} [mg/g], $A = K_{Rp}/F_{Rp}$ - stałe w odpowiednich równaniach.

Dwuparametrowe modele, pomimo prostoty, pozostają użytecznymi i wygodnymi narzędziami do ilościowego porównania uzyskanych wyników. Dlatego też ogromna ilość badań oparta jest na dopasowaniu modeli Langmuira i/lub Freundlicha do danych eksperymentalnych. Model Langmuira stosowano z powodzeniem do opisu adsorpcji w przypadku szeregu barwników na chitozanie sieciowanym i szczepionym [14-16]. Trójparametrowe równania izoterm sorpcji Redlicha-Petersona czy Radke-Prausnitza, oparte na modyfikacjach równania Langmuira i Freundlicha, powinny być brane pod uwagę, jeśli dwuparametrowe zawodzą. Równanie Radke-Prausnitza dla niskich stężeń sprowadza się do zależności liniowej, a dla wysokich do izoterm Freundlicha, natomiast w przypadku $n = 0$ przyjmuje postać izoterm Langmuira. Model ten daje dobre dopasowanie w szerokim zakresie koncentracji i powinien być preferencyjny w stosunku do modeli Langmuira i Freundlicha.

Interpretacja wyników badań

Podczas pomiarów rejestrowano spadek stężenia barwników w roztworze c [mg/dm^3] i odpowiadający mu wzrost stężenia w adsorbencie q [mg/g], liczony zgodnie z równaniem (1). Wyniki przedstawiono na rysunkach 3 i 4, odpowiednio dla barwników azowych Direct Orange 26 i Reactive Blue 81.



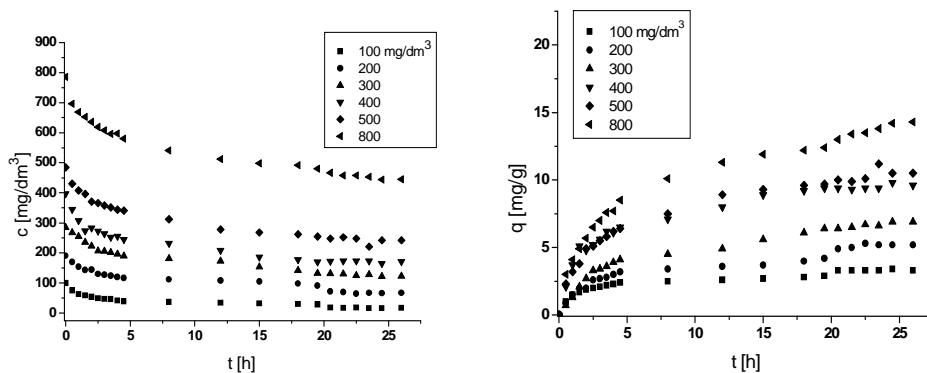
Rys. 3. Kinetyka sorpcji dla układu słoma żytnia - Direct Orange 26

Fig. 3. The sorption kinetics for rye straw - Direct Orange 26 system

Znając stężenia początkowe i równowagowe w roztworze, obliczono stopień usunięcia barwników R [%] na słomie żytniej w zależności od stężenia wyjściowego (rys. 5). Lepsze rezultaty uzyskano dla barwnika Direct Orange 26. W tym przypadku R zawierał się w przedziale od 62 do 95%, a dla Reactive Blue 81 od 45 do 84%.

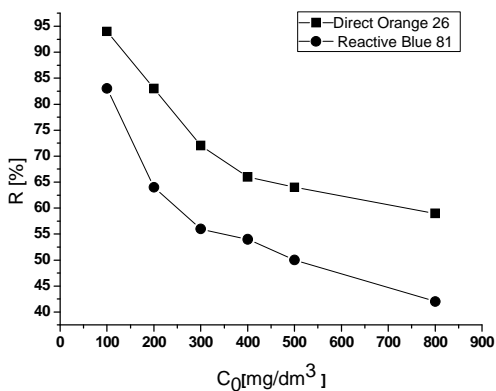
W dalszym etapie pracy przystąpiono do obliczeń izoterm sorpcji zgodnie z prezentowanymi powyżej równaniami dwu- i trójparametrowymi. Na rysunku 6 porównano aproksymację danych doświadczalnych dla barwnika pomarańczowego, a na rysunku 7 dla barwnika niebieskiego. Punkty ilustrują dane eksperymentalne, a linie są

wygenerowane z modeli. W tabeli 1 podano wartości obliczonych współczynników w równaniach (2)-(5) oraz ocenę statystyczną wyrażoną kwadratem współczynnika determinacji R^2 .



Rys. 4. Kinetyka sorpcji dla układu słoma żytnia - Reactive Blue 81

Fig. 4. The sorption kinetics for rye straw - Reactive Blue 81 system



Rys. 5. Stopień usunięcia barwników

Fig. 5. The removal rate of dyes

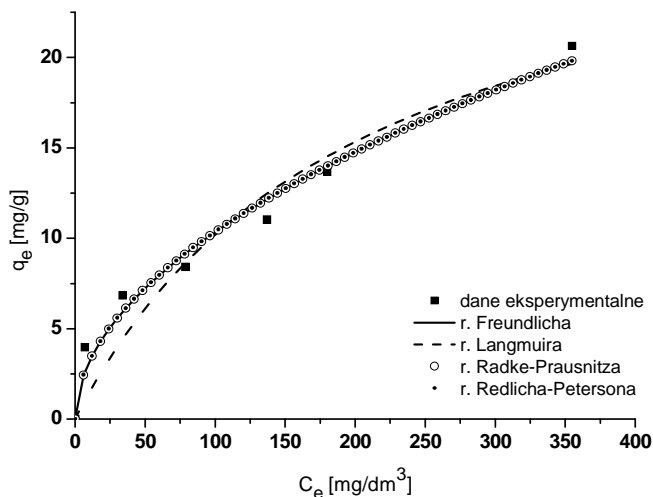
Ocena statystyczna i współczynniki w równaniach sorpcji

Tabela 1

Statistical evaluation and the coefficients in the sorption equation

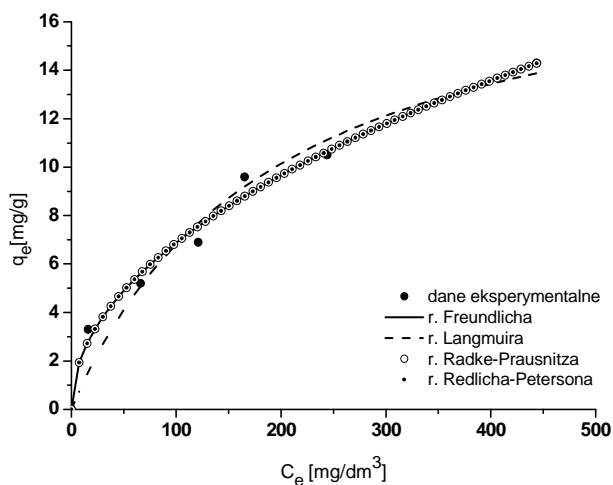
Table 1

Równanie	Direct Orange 26				Reactive Blue 81			
	K	q_m lub A	n	R^2	K	q_m lub A	n	R^2
Freundlicha	0,9414	–	0,514	0,981	0,51019	–	0,4903	0,989
Langmuira	0,00495	30,838	–	0,933	0,00521	19,87538	–	0,967
Redlicha-Petersona	69,794	0,9806	0,4891	0,980	77,9605	0,7172	0,5093	0,989
Radke-Prausnitzza	93,625	0,9737	0,5127	0,981	70,8989	0,7182	0,4906	0,989



Rys. 6. Opis równowagi sorpcyjnej dla układu słoma żytnia - Direct Orange 26

Fig. 6. The description of sorption equilibrium for rye straw - Direct Orange 26 system



Rys. 7. Opis równowagi sorpcyjnej dla układu słoma żytnia - Reactive Blue 81

Fig. 7. The description of sorption equilibrium for rye straw - Reactive Blue 81 system

Podsumowanie i wnioski

Przedmiotem pracy była ocena możliwości sorpcyjnych słomy żytniej po obróbce wstępnej jako potencjalnego naturalnego adsorbentu do usuwania barwników azowych z roztworów wodnych. W pracy przedstawiono kinetykę procesu sorpcji dwóch barwników azowych na roślinnym sorbencie naturalnym. Stwierdzono, że sorpcja lepiej zachodzi dla barwnika Direct Orange 26, zaś gorzej dla Reactive Blue 81, odpowiednio osiągając dla

najwyższych stężeń początkowych wartości sorpcji 22 i 14 mg na gram suchego sorbentu. We wstępnych badaniach z użyciem słomy niemodyfikowanej wartości pojemności sorpcyjnej były mniejsze i wynosiły 14,3 i 12,8 mg.

Do opisu równowagi sorpcyjnej zaproponowano zastosowanie dwu- i trójparametrowych równań. Dokonano porównania opisu matematycznego za pomocą równań Freundlicha, Langmuira, Redlicha-Petersona oraz Radke-Prausnitzza. Aproksymacja danych doświadczalnych we wszystkich analizowanych przypadkach przebiegła w sposób zadowalający, co potwierdziła ocena statystyczna. Należy jednak stwierdzić, że opis izoterm sorpcji równaniem Langmuira dawał gorsze wyniki. Zatem w tym przypadku to równanie nie jest polecane do opisu uzyskanych danych, chociaż jest najszerzej stosowane w literaturze tematu.

Podziękowania

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

Literatura

- [1] Allen SJ, Koumanova B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption. *J Univ Chem Technol Metallurgy*. 2003;40:175-192.
- [2] Mahmoud AS, Ghaly AE, Brooks MS. Removal of dye from textile wastewater using plant oils under different pH and temperature conditions. *Am J Environ Sci*. 2007;3:205-218. DOI: 10.3844/ajessp.2007.205.218.
- [3] Chang MY, Juang RS. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of surfactant, organic acids and dyes from water onto natural biopolymers. *Colloid Surf A: Physicochem Eng Aspects*. 2005;269:35-46.
- [4] Park D, Yun YS, Park JM. The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnol and Bioprocess Eng*. 2010;15(1):86-102. DOI:10.1007/s12257-009-0199-4.
- [5] Srinivasan A, Viraraghavan T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *J Environ Manage*. 2010;91(10):1915-1929.
- [6] Deniz F, Saygideger Saadet D. Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf. *Desalination*. 2011;258(1-3):6-11. DOI: 10.1016/j.desal.2010.09.043.
- [7] Batzias F, Sidiras D, Schroeder E, Weber C. Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed system. *Chem Eng J*. 2009;148:459-472.
- [8] Ferrero F. Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *J Hazard Mater*. 2007;147:144-152.
- [9] Cengiz S, Cavas A. A promising evaluation method for dead leaves of *P. oceanica* in the adsorption of methyl violet. *Mar Biotech*. 2010;12:728-736. DOI: 10.1007/s10126-010-9260-8.
- [10] Tomczak E, Kamiński W. Description of Azo dyes sorption kinetics using fractional derivatives. *International Conference on Environment 2012 (ICENV 2012)*, 11-13 December 2012, Penang, Malaysia, 2012;530-536.
- [11] Juang RS, Tseng RL, Wu FC, Lee SH. Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan. *J Chem Tech Biotechnol*. 1997;70:391-399. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4660(199712)70:4.
- [12] Chiou MS, Li HY. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. *J Hazard Mater*. 2002;B93:233-248.
- [13] Kumar KV, Porkodi K. Relation between some two- and three-parameter isotherm models for the sorption of methylene blue onto lemon peel. *J Hazard Mater*. 2006;138(3):633-635.
- [14] Guibal E, Touraud E, Roussy J. Chitosan interactions with metal ions and dyes: dissolved-state vs. solid-state application. *World J Microbiol Biotechnol*. 2005;21:913-920. DOI: 10.1007/s11274-004-6559-5.
- [15] Gibbs G, Tobin JM, Guibal E. Adsorption of acid green 25 on chitosan: influence of experimental parameters on uptake kinetics and adsorption isotherms. *J Appl Polym Sci*. 2003;90:1073-1080. DOI: 10.1002/app.12761.

- [16] Crini G, Badot PM. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog Polymer Sci.* 2008;33:399-447.

SORPTION EQUILIBRIUM OF DIRECT ORANGE 26 AND REACTIVE BLUE 81 AZO DYES ONTO A CHEAP PLANT SORBENT

Faculty of Process and Environmental Engineering, Lodz University of Technology

Abstract: Azo dye-plant sorbent system was investigated in the paper. Direct Orange 26 and Reactive Blue 81 azo dyes were acquired from Boruta-Zachem Kolor Sp. z o.o. Rye straw obtained from areas in the vicinity of Łódź in 2012 was as the biosorbent used. During experiments the changes in the solution's and sorbent's concentration in time were measured at constant temperature until equilibrium was reached. Sorption equilibrium was described by equations widely used in adsorption, namely Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, and Radke-Prausnitz isotherms. Characteristic coefficients of equations were determined and the proposed approximations of the results of experimental studies were evaluated statistically.

Keywords: azo dyes, rye straw, sorption isotherms

Sebastian WERLE¹ i Mariusz DUDZIAK²

DOBÓR WARUNKÓW ANALIZY TOKSYCZNOŚCI OSADÓW ŚCIEKOWYCH ORAZ PRODUKTÓW ICH ZGAZOWANIA

EVALUATION OF TOXICITY ANALYSIS OF SEWAGE SLUDGE AND THEIR GASIFICATION PRODUCTS

Abstrakt: Test Microtox[®] zastosowano do analizy toksyczności osadów ściekowych oraz produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania. Opracowano warunki analizy zarówno próbek stałych (osad ściekowy, popiół, spiek), jak i ciekłych (smoły). Określono, że efekt toksyczny produktów ze zgazowania osadów zależy zarówno od rodzaju próbki, jak i wykorzystanego osadu ściekowego.

Słowa kluczowe: toksyczność próbek, test Microtox[®], produkty uboczne, zgazowanie osadów ściekowych

Wśród sposobów zagospodarowania osadów ściekowych wymienia się ich termiczne przekształcanie na cele energetyczne [1]. Jednak stosowane w tym zakresie techniki generują produkty uboczne [1-3]. Dla przykładu, podczas spalania osadów ściekowych np. w kotle fluidalnym głównymi produktami ubocznymi są popiół lotny oraz tzw. popiół denny [2]. Z kolei obecność niepalnej substancji nieorganicznej w osadzie, powodującej znaczące obniżenie temperatur charakterystycznych popiołu, może prowadzić również do powstawania spieku [2, 3]. Zjawisko to jest także obserwowane podczas procesu zgazowania osadów ściekowych [3]. Dodatkowo, podczas zgazowania osadów ściekowych np. w reaktorze ze złożem stałym oprócz popiołu i spieku tworzą się kondensujące ciekłe substancje smoliste [3, 4].

Informacje prezentowane w literaturze przedmiotowej na temat oceny ekologicznego zagrożenia ze strony produktów ubocznych generowanych przez procesy termicznego przekształcania osadów ściekowych są bardzo ograniczone. Z tego względu podjęto badania dotyczące oceny toksyczności wybranych osadów ściekowych oraz różnych produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania z użyciem testu Microtox[®]. W tym celu, w ramach podjętych badań, opracowano warunki analizy toksyczności zarówno próbek stałych (osad ściekowy, popiół, spiek), jak i ciekłych (smoły).

Materiały i metodyka badań

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

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, Jarnottówek, 23-26.10.2013



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” (tab. 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, głównie na jego skład oraz wartość opałową, omówiono szczegółowo w pracy [3]. Informacją istotną z punktu przedmiotowej pracy była obserwacja, że w przypadku zgazowania osadu nr 1 spośród ubocznych produktów stałych powstawał zarówno popiół, jak i spiek, a w przypadku osadu nr 2 powstawał tylko popiół. Z kolei smoła (ciekły produkt uboczny zgazowania) powstawała w przypadku obróbki termicznej obu badanych osadów.

Tabela 1

Właściwości osadów ściekowych [3]

Table 1

Sewage sludge properties [3]

Analiza techniczna [%] (stan roboczy)	Osad ściekowy	
	Nr 1	Nr 2
Wilgoć	5,30	5,30
Części lotne	51,00	49,00
Popiół	36,50	44,20
<i>Kaloryczność</i>		
Ciepło spalania [MJ/kg] (suchej masy)	14,05	11,71
Wartość opałowa [MJ/kg] (suchej masy)	12,96	10,75
Forma		

Toksyczność osadów ściekowych oraz produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania oceniono na podstawie wyników testu Microtox[®], wykorzystującego luminescencyjny szczep bakterii morskich *Vibrio Fisherii*. Ekspozycja bakterii na działanie substancji toksycznych prowadzi do zmian w procesach metabolicznych, co równocześnie powoduje zmiany natężenia światła emitowanego przez mikroorganizmy [5]. Badania przeprowadzono z użyciem systemu MicrotoxOmni w analizatorze Microtox model 500 firmy Tigret Sp. z o.o. (Polska), pełniącego funkcję zarówno inkubatora, jak i fotometru. Oceny toksyczności dokonano poprzez analizę fazy ciekłej uzyskanej po ekstrakcji wodnej (prowadzonej z użyciem wody zdejonizowanej) badanych próbek stałych (osad, popiół, spiek). W ramach pracy dobrano warunki prowadzenia ekstrakcji wodnej, tj. czas oraz sposób przygotowania próbki. Z kolei dla próbek smół przygotowano szereg rozcieńczeń z wykorzystaniem wody zdejonizowanej w celu określenia najkorzystniejszych warunków

przygotowania próbki do analizy. Następnie, do próbek wodnych dodawano zawiesiny zrehydratowanych bakterii. Po 5 i 15 minutach ekspozycji zmierzono procent inhibicji bioluminescencji względem próby kontrolnej (2% NaCl). Do klasyfikacji toksyczności próbek zastosowano powszechny system, używany przez wielu badaczy [5, 6], oparty na wielkości obserwowanego efektu wywoływanego u wykorzystanych organizmów wskaźnikowych (tab. 2). Przedstawione w pracy wyniki stanowią wartości średnie arytmetyczne z czterech powtórzeń poszczególnych eksperymentów.

System klasyfikacji toksyczności próbek

Tabela 2

Samples toxicity classification system

Table 2

Efekt [%]	Klasa toksyczności
<25	nietoksyczna
25-50	niska toksyczność
50,1-75	toksyczna
75-100	wysoka toksyczność

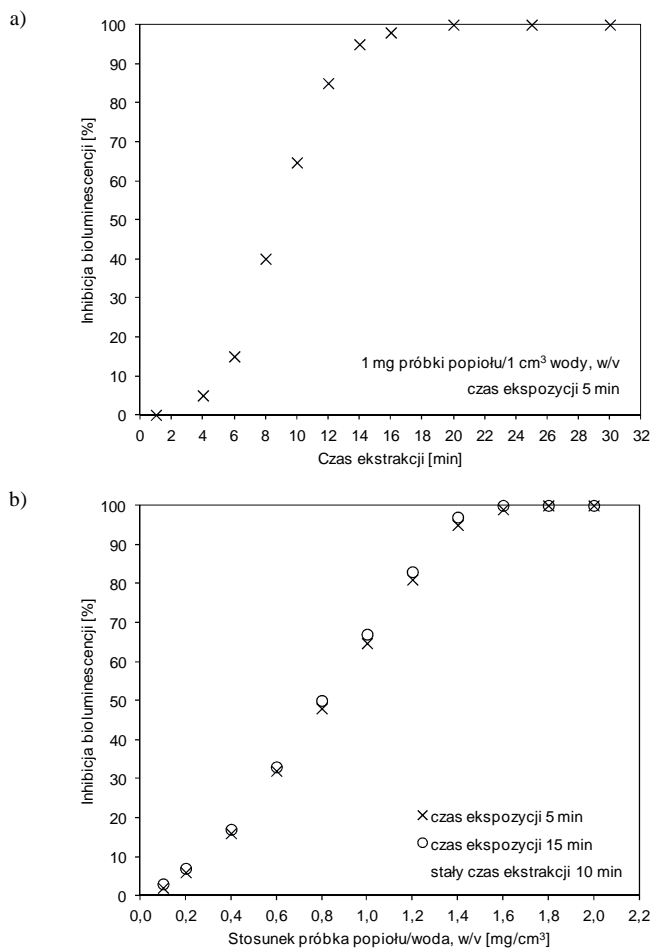
Wyniki i dyskusja

Wartość inhibicji bioluminescencji zależała zarówno od czasu ekstrakcji wodnej, jak i sposobu przygotowania próbki stałej. Wraz z wydłużeniem czasu ekstrakcji popiołu powstającego podczas zgazowania osadu nr 2 (1 mg próbki popiołu/1 cm³ wody, w/v) zwiększała się wartość inhibicji bioluminescencji (rys. 1a). Podobną zależność obserwowano, gdy zwiększano stosunek masy próbki popiołu do jej objętości (rys. 1b). Natomiast czas ekspozycji próbki (5 lub 15 min) nie miał zasadniczego wpływu na wartość badanego parametru (rys. 1b). Z kolei podczas analizy ciekłych próbek smoł istotne znaczenie ma ich rozcieńczenie (rys. 2). Dla przykładu po 1000-krotnym rozcieńczeniu próbki (roztwór 0,01%) wartość inhibicji bioluminescencji wynosiła 20%, a po 100-krotnym (r-r 0,1%) 100%.

Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki, do dalszych badań przyjęto następujące warunki analizy, tj. w przypadku próbek stałych (osad, popiół, spiek) - czas ekstrakcji 10 min, a stosunek próbki do wody równy 1 oraz w przypadku próbek ciekłych (smoły) - rozcieńczenie do stężenia 0,1%. Z kolei czas ekspozycji, bez względu na rodzaj analizowanej próbki, wyniósł 5 min. W dalszej części pracy przeprowadzono porównawczą ocenę toksyczności wybranych osadów ściekowych (osad nr 1 i 2) oraz produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania.

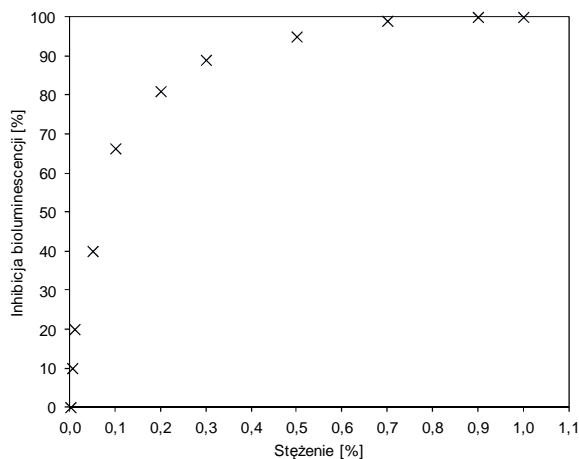
Na podstawie wyników analiz wykazano, że osad ściekowy nr 2 wpływa w większym stopniu na obniżenie intensywności bioluminescencji niż osad nr 1 (rys. 3). Na podstawie klasyfikacji toksyczności próbek (tab. 2) określono, że osad nr 1 charakteryzuje się niską toksycznością, a osad nr 2 jest toksyczny. Z kolei obniżenie intensywności bioluminescencji produktów powstających podczas zgazowania badanych osadów w wybranych parametrach procesowych, tj. temperatura czynnika zgazowującego 298 K i stosunek nadmiaru powietrza (λ) 0,18, wyraźnie zależało od rodzaju badanej próbki (popiół, smoła, spiek). Na obserwowaną zależność duży wpływ ma również rodzaj osadu ściekowego, który poddano zgazowaniu. Próbki popiołu, jak również smoły, powstające

podczas zgazowania osadu nr 1, okazały się nietoksyczne. Porównując je do toksyczności osadu, można stwierdzić, że obniżył się efekt toksyczny działania. Odwrotne zjawiska obserwowano zarówno w przypadku próbki osadu nr 2, jak i popiołu powstającego podczas jego zgazowania. Z kolei próbki smoł bez względu na rodzaj zgazowywanego osadu były toksyczne.



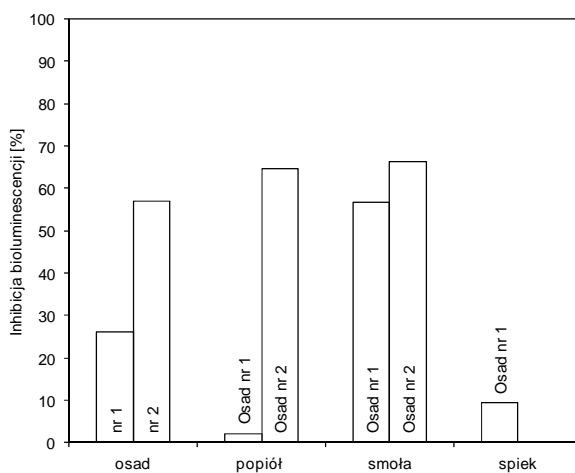
Rys. 1. Wpływ czasu ekstrakcji wodnej (a) oraz sposobu przygotowania próbki popiołu (b) na wartość inhibicji bioluminescencji (osad nr 2)

Fig. 1. Impact of the water extraction time (a) and method preparation of ash samples (b) on bioluminescence inhibition (sewage sludge No. 2)



Rys. 2. Wpływ stopnia rozcieńczenia próbki smoły na wartość inhibicji bioluminescencji (osad nr 2)

Fig. 2. Impact of the degree of tar samples dilution on bioluminescence inhibition (sewage sludge No. 2)



Rys. 3. Porównanie toksyczności osadów oraz ubocznych produktów powstających podczas ich zgazowania

Fig. 3. Comparison of the toxicity of the sewage sludge and gasification waste products

Wnioski

- Opracowane w ramach pracy warunki analizy umożliwiają ocenę toksyczności zarówno osadów ściekowych, jak i różnych produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania, występujących w fazach stałej i ciekłej.
- Efekt toksyczny produktów powstających podczas zgazowania badanych osadów zależał zarówno od rodzaju badanej próbki (popiół, smoła, spiek), jak i wykorzystanego osadu ściekowego.

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] Xia W, Li PX, Tao L. Adv Mater Res. 2010;113-116:1158-1161. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.113-116.1158.
- [2] Van de Velden M, Dewil R, Baeyens J, Josson L, Lanssens P. J Hazard Mater. 2008;151(1):96-102. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.056.
- [3] Werle S, Dudziak M. Proc of 40th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering (SSCHE 2013). Markoš J, editor. Tatranské Matliare, Slovakia, May 27-31 2013:365-375.
- [4] Aljbour SH, Kawamoto K. Chemosphere. 2013;90(2):1501-1507. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.08.030.
- [5] Ricco G, Tomei MC, Ramadori R, Laera G. Water Res. 2004;38(8):2103-2110. DOI: 10.1016/j.watres.2004.01.020.
- [6] Miles M, Dutton R. IOBC/wprs Bulletin. 2003;26(5):9-20.

EVALUATION OF TOXICITY ANALYSIS OF SEWAGE SLUDGE AND GASIFICATION PRODUCTS

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

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

Abstract: Toxicity of sewage sludge and gasification process residues was determined by MICROTOX[®] test. Condition of the solid (ash, tar, char coal) and liquid samples (tar) toxicity were determined. It was conducted that toxicity effect of the gasification products have been depended on type of samples analyzed and the type of sewage sludge which was thermal treated.

Keywords: toxicity, Microtox[®] test, waste-products, sewage sludge gasification

Agnieszka ŻAK¹, Agnieszka MONTUSIEWICZ² i Grzegorz ŁAGÓD²

METODY FRAKCJONOWANIA SUBSTRATU DLA MODELU ADM1

METHODS OF SUBSTRATE FRACTIONATION IN ADM1

Abstrakt: Rozkład beztlenowy jest stosowany do oczyszczania oraz energetycznego wykorzystania ścieków, osadów i odpadów pochodzenia rolno-spożywczego. W ostatnim dwudziestolecu proces ten zyskuje coraz większą popularność. Wraz ze wzrostem wykorzystania rozkładu beztlenowego do produkcji energii i oczyszczania ścieków rozwijano modele symulujące przebieg procesu. Modele matematyczne procesów biotechnologicznych wymagają zazwyczaj charakterystyki substratu z wyszczególnieniem jego form. Dotyczy to również modelu Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1), dla którego należy określić zawartość węglowodanów, białek, tłuszczów i frakcji inertyjnej w dopływie. Pełna identyfikacja wszystkich składników substratu jest zazwyczaj bardzo trudna i kosztowna, a metody frakcjonowania materiału organicznego na potrzeby wspomnianego modelu są ciągle rozwijane i udoskonalane. Prezentowana praca obejmuje przegląd metod frakcjonowania substratu dla modelu ADM1: metodę opartą na wartości pokarmowej pasz; metodę zaproponowaną przez Henze oraz metodę opartą na bilansie ChZT i N. Przedstawiono także wyniki badań symulacyjnych dla obiektu pracującego w skali technicznej z wykorzystaniem komór o zróżnicowanej temperaturze fermentacji.

Słowa kluczowe: ADM1, frakcjonowanie, rozkład beztlenowy, symulacje komputerowe

Wstęp

Fermentacja metanowa należy do grupy procesów biologicznych stosunkowo wcześniej rozpoznanych, opanowanych technologicznie i wykorzystywanych przez człowieka. Początkowo proces ten stosowany był na szerszą skalę w przemyśle spożywczym, ostatnio powszechnie wykorzystywany jest również w celu stabilizacji osadów ściekowych, do beztlenowego oczyszczania ścieków, a także do rozkładu frakcji organicznej, pochodzącej z odpadów komunalnych oraz przemysłowych [1-3]. Proces fermentacji posiada wiele zalet; pozwala na usunięcie zanieczyszczeń organicznych przy stosunkowo niskich nakładach eksploatacyjnych (brak energochłonnego napowietrzania, jak w przypadku oczyszczania tlenowego, a jedynie okresowe załączanie pomp i/lub mieszadeł) oraz zapewnia wysoką stabilność pracy biogazowni. Ponadto, obiekty służące do beztlenowego rozkładu zanieczyszczeń organicznych mogą być konstruowane w szerokim zakresie kubaturowym. Jednym z głównych powodów coraz powszechniejszego wykorzystania tej technologii w skali przemysłowej jest możliwość przekształcania odpadów w biogaz, zawierający 50-75% metanu. Ilość wytwarzanego metanu zależy w znacznym stopniu od charakterystyki substratu. Zawartość metanu w pozyskiwanym biogazie może wynosić 50-55% dla węglowodanów, 60-75% dla białek oraz 67-73% w przypadku tłuszczów [4-8]. Optymalny przebieg procesu fermentacji ma miejsce, gdy szybkości rozkładu substancji organicznych w fazie fermentacji kwaśnej i metanowej są takie same. Spowolnienie

¹ SH+E Polska Sp. z o.o., al. Kraśnicka 25, 20-718 Lublin, email: agnieszka.zak@she-polska.pl

² Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 81 53 84 325, email: a.montusiewicz@wis.pol.lublin.pl

^{*}Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnottówek, 15-17.10.2014

fermentacji kwaśnej powoduje ograniczenie ilości substratów dostępnych dla bakterii metanogennych i w konsekwencji spadek produkcji metanu [1]. Jednak produkcja biogazu/metanu zależy także od zdolności rozkładu materii organicznej. Niektóre substraty (np. lignina) nie ulegają rozkładowi beztlenowemu nawet przy długim czasie zatrzymania. Jest to związane z brakiem odpowiednich enzymów, które zapoczątkowałyby reakcje hydrolizy. Dodatkowo niektóre substancje potrafią tworzyć złożone kompleksy odporne na rozkład beztlenowy [5].

Zwiększone zainteresowanie procesem fermentacji metanowej oraz coraz powszechniejsze wykorzystanie w praktyce technologii opartych na rozkładzie beztlenowym przyczyniło się do powstania modeli matematycznych, umożliwiających symulację przebiegu procesu. Przeprowadzenie badań symulacyjnych dla poszczególnych urządzeń oraz kompletnego obiektu stwarza możliwości optymalizacji całego systemu poprzez dobór odpowiednich parametrów pracy już na etapie projektowania, bądź też pozwala przewidzieć skutki planowanej modernizacji obiektów istniejących. W 2002 roku The International Water Association (IWA) Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes opracowało kompleksowy model matematyczny - Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1), który może być wykorzystywany zarówno w pracach naukowych, jak i w praktyce projektowej oraz eksploatacyjnej [2, 3]. Zaproponowany model jest podstawowym narzędziem używanym do symulacji i analizy procesów fermentacji metanowej. Jednak, w celu osiągnięcia miarodajnych wyników symulacji, niezwykle istotne jest uzyskanie odpowiedniej charakterystyki substratów podlegających procesowi rozkładu oraz przemianom, dającym w efekcie produkt w postaci biogazu. O ile doniesienia literaturowe stosunkowo dokładnie charakteryzują frakcje poszczególnych substancji organicznych zawartych w osadach kierowanych do komór fermentacji w oczyszczalniach ścieków (głównie komunalnych), o tyle wciąż niewiele jest opracowań na temat przygotowania danych do modelu rozkładu beztlenowego dla odpadów przemysłu spożywczego (np. przetwórstwa owocowo-warzywnego, zakładów mleczarskich, resztek spożywczych) oraz hodowli zwierząt. Złożoność składu chemicznego substratów wskazuje, by do określenia zawartości frakcji poszczególnych związków organicznych stosować metody pośrednie oparte na zapotrzebowaniu na tlen. Z uwagi na to, że pełna identyfikacja składników substratu nie jest zazwyczaj możliwa, stosuje się uproszczone metody mające na celu wyznaczenie związków organicznych wchodzących w skład substratu [3, 9-11].

Celem niniejszej pracy jest charakterystyka trzech wybranych metod, które mogą być wykorzystane do opisu frakcji substratu dla modelu ADM1 symulującego pracę biogazowi oraz przeprowadzenie badań symulacyjnych dla obiektu pracującego w skali technicznej z wykorzystaniem komór o zróżnicowanej temperaturze fermentacji.

Materiał i metody

Symulacje w niniejszym opracowaniu zostały wykonane z wykorzystaniem modelu ADM1 - przy użyciu platformy SIMBA 5.2 - dla działającego obiektu Gemüse-Meyer (Niemcy). Instalacja została zaprojektowana dla zakładu przetwórstwa warzywnego, wytwarzającego dużą ilość ścieków przemysłowych oraz odpadów organicznych (substrat - głównie ziemniaki i marchew). Część beztlenowa instalacji składa się z dwóch komór

fermentacji pracujących równolegle z wykorzystaniem różnych temperatur procesu (fermentacja mezofilowa i termofilowa) oraz dwóch reaktorów podwyższających stężenie osadu w komorach fermentacji. Wyniki symulacji zostały porównane z wartościami zmierzonymi podczas eksperymentów prowadzonych w skali technicznej [12].

Trudności w użyciu ADM1 dla mieszaniny różnych substratów związane są z brakiem ich szczegółowej charakterystyki. W celu rozdziału ChZT całkowitego na poszczególne frakcje organiczne Wichern i Lübken zaproponowali wykorzystanie danych dotyczących wartości pokarmowych pasz [13, 14]. W swoich badaniach autorzy wykorzystali substrat złożony z kiszonki traw, a także obornika bydlęcego, oraz substrat pozyskany z upraw energetycznych. W symulacjach przeprowadzonych po uprzedniej kalibracji modelu uzyskali zadowalające wyniki.

Pełna analiza wartości pokarmowych pasz opiera się na analizie wendeńskiej (analiza Weender), określającej zawartość surowego białka (RP), surowego tłuszczu (RL), surowych włókien (RF) oraz wyciągu azotowego (Nfe) [15], a także na oznaczeniu włókien zaproponowanym przez van Soesta i Wine'a [16]. Na jego podstawie wyznaczono ilości hemicelulozy (NDF), włókna kwasowo-detergentowego (ADF) oraz ligniny (ADL) w badanym substracie. Przykładowe wartości pokarmowe na podstawie ww. analiz zostały przedstawione w tabeli 1. Równania wykorzystane do określenia zawartości białek, węglowodanów i tłuszczów w substracie poddawanym fermentacji zostały szerzej opisane w literaturze przedmiotu [13, 14].

Wartości pokarmowe pasz na przykładzie ziemniaka

Tabela 1

Nutritional value of feed on the example of potatoes

Table 1

Substrat	RP	RL	RF	popiół	Nfe	NDF	ADL	ADF	Źródło danych
	[% s.m.]								
Ziemniaki	8,1	0,2	3,0	7,6	81	17,5	1,5	4,1	[17]
Ziemniaki (skórka)	14,0	1,4	6,6	11,5	66,6	41,0	3,8	6,3	[18]

Mankamentem metody są ograniczenia związane z brakiem informacji na temat analizy przeprowadzonej dla rzadziej wykorzystywanych substratów oraz materiałów nieznajdujących zastosowania w hodowli zwierząt. Ponadto, w pracach różnych autorów można zaobserwować dużą różnicę zawartości poszczególnych komponentów w analizowanym substracie [17-22].

Metoda Henze [23] opiera się na danych dotyczących wartości pokarmowej produktów spożywczych oraz na zróżnicowanych przelicznikach biomasy wyrażonej ładunkiem ChZT (dla węglowodanów, białek i tłuszczów). Sposób wyznaczania podstawowych składników odżywczych w analizie jakościowej żywności jest zbliżony do analizy Weender, wykorzystanej przez Wicherna i Lübkena. Na podstawie procentowego udziału poszczególnych substratów w analizowanym materiale oraz wykorzystując przelicznik danej frakcji na wartość ChZT, wyznaczono procentowy udział poszczególnych substratów w całkowitym ChZT.

Sposób wyznaczania przeliczników dla poszczególnych substratów zaproponowany przez Henze i in. [23] opiera się na najbardziej typowym składniku znajdującym się

w substracie - wyznaczonym na podstawie składu pierwiastkowego. Przeliczniki (tab. 2) odnoszą się do substancji organicznych znajdujących się w osadach ściekowych.

Tabela 2
Substancje organiczne zawarte w osadach ściekowych oraz przeliczniki zużycia tlenu [23]

Table 2
Organic substances in sewage sludge and oxygen consumption rates

Wyszczególnienie	Wzór chemiczny	Zużycie tlenu w procesie rozkładu związków organicznych [kg O ₂ /kg]
Węglowodany	C ₁₀ H ₁₈ O ₉	1,13
Tłuszcze	C ₈ H ₆ O ₂	2,03
Białka	C ₁₄ H ₁₂ O ₇ N ₂	1,20

Z przedstawionych danych wynika, że w porównaniu z białkami i węglowodanami zapotrzebowanie na tlen, niezbędne do całkowitego rozkładu tłuszczu, jest największe. W zależności od przyjętego substratu głównego wielkość otrzymanego przelicznika będzie przyjmowała różne wartości. Stąd, modyfikacją przedstawionej metody jest wykorzystanie przeliczników wyznaczonych indywidualnie dla poszczególnych substancji na podstawie szczegółowego składu aminokwasowego białka, składu węglowodanów, zawartości odpowiednich kwasów tłuszczowych oraz ogólnych wzorów celulozy i ligniny. Należy także uwzględnić zawartość błonnika pokarmowego jako frakcji inertej oraz węglowodanów. Szczegółowe dane dotyczące zawartości poszczególnych substancji zwykle określa się na podstawie tabeli wartości odżywczych żywności. Można tutaj bazować na danych Organizacji Narodów Zjednoczonych do spraw Wyżywienia i Rolnictwa (FAO) bądź danych przedstawianych przez instytucje narodowe (w Polsce - Instytut Żywności i Żywienia).

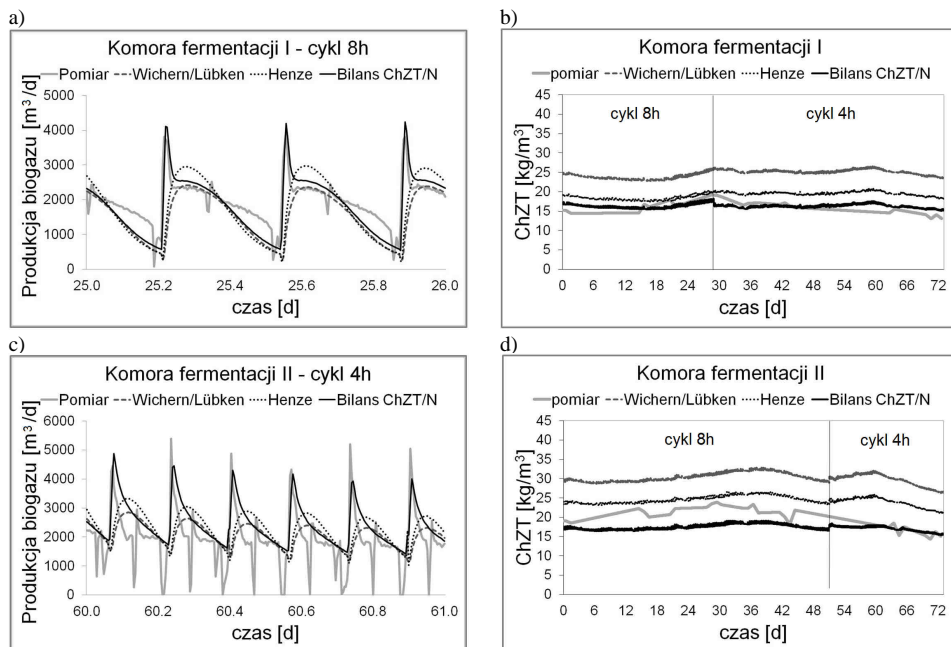
Autorska metoda zaproponowana przez Rönner-Holm i in. [24] została opracowana specjalnie dla biogazowni, dla których brak jest szczegółowej charakterystyki substratu. Metodę oparto na bilansie ChZT i azotu, sporządzonym na podstawie wyników eksperymentów w skali technicznej, prowadzonych w analizowanym obiekcie [12].

Udział frakcji inertej wyznaczono, mierząc stopień rozkładu ChZT. Zawartość białek i tłuszczów oszacowano na podstawie wyników analizy wartości pokarmowych pasz [15]. Pozostały ChZT uwzględniono jako węglowodany. Wartości NH₄-N przypisane zostały do frakcji obejmującej rozpuszczony azot nieorganiczny, natomiast wartość wynikająca z różnicy pomiędzy azotem ogólnym a azotem amonowym została rozdzielona pomiędzy frakcję inertej i białko. Dodatkowo, ze względu na obecność zbiornika buforowego, uwzględniono częściową hydrolizę związków organicznych dopływających do komór fermentacji. Na podstawie krzywej szybkości produkcji gazu uzyskanej z pomiarów w skali technicznej określono, iż ok. 1/3 substratu stanowi substrat w formie rozpuszczonej, obejmujący cukry proste, aminokwasy i długocząsteczkowe kwasy tłuszczowe.

Wyniki i dyskusja

W pracy przedstawiono trzy metody frakcjonowania substratu wejściowego na potrzeby dynamicznej symulacji biogazowni. Przeprowadzona analiza może stanowić podstawę do wyboru metody przygotowania danych wejściowych dla modelu

matematycznego Anaerobic Digestion Model No.1. Wyniki symulacji komputerowych oraz wartości uzyskane w badaniach w skali technicznej zostały przedstawione na rysunku 1.



Rys. 1. Wyniki badań symulacyjnych oraz wartości uzyskane w skali technicznej: a) produkcja biogazu w komorze fermentacji I (mezofilowej), b) zawartość ChZT w komorze fermentacji I (mezofilowej), c) produkcja biogazu w komorze fermentacji II (termofilowej), d) zawartość ChZT w komorze fermentacji II (termofilowej)

Fig. 1. Simulation results and values obtained in full-scale experiments: a) biogas production in anaerobic digester I (mesophilic conditions), b) COD value in anaerobic digester I (mesophilic conditions), c) biogas production in anaerobic digester II (thermophilic conditions), b) COD value in anaerobic digester II (thermophilic conditions)

Frakcjonowanie wykonane metodą opartą na wartości pokarmowej pasz jest polecane w przypadku substratu dostarczanego do typowych biogazowni rolniczych (NAWARO) z uwagi na możliwości lepszej kalibracji (np. poprzez zwiększenie stopnia rozkładu celulozy do węglowodanów), pomimo najwyższego stężenia związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT w komorach fermentacji i najniższej produkcji biogazu (rys. 1). W przypadku substratów używanych powszechnie w hodowli zwierząt, dla których wymagana jest analiza wartości pokarmowej pasz, dane niezbędne do przeprowadzenia zaproponowanego frakcjonowania są łatwo dostępne. Przy wykorzystaniu innych materiałów istnieją trudnienia związane z pozyskaniem odpowiednich danych wejściowych do modelu, w związku z czym konieczne są dodatkowe badania laboratoryjne.

Po wprowadzeniu niewielkich modyfikacji (dotyczących zmiany parametrów opisujących zawartość azotu) metoda zaproponowana przez Henze wydaje się być słuszną i odpowiednią na potrzeby charakterystyki materiału organicznego w modelu biogazowni wykorzystującej jako substrat odpady spożywcze. Indywidualne określanie przeliczników masy węglowodanów, białek i tłuszczów na wartość ChZT jest zgodne z chemiczną

charakterystyką tych związków i uwzględnia zdolności rozkładu poszczególnych komponentów. Dużą zaletą metody jest dostępność danych dotyczących zawartości poszczególnych substancji organicznych tworzących substrat - wymaganych do przeprowadzenia frakcjonowania.

Metoda bazująca na rozkładzie złożonego materiału organicznego w oparciu o bilanse ChZT i N wydaje się właściwa do prowadzenia symulacji procesów zachodzących w urządzeniach biogazowni, szczególnie z uwagi na fakt, że została oparta na badaniach i eksperymentach prowadzonych w biogazowni w pełnej skali technicznej. Analizując wyniki, należy zwrócić uwagę, iż symulacje z wykorzystaniem tej metody zostały skalibrowane (w przeciwieństwie do pozostałych), stąd też odnotowano najlepsze dopasowanie do wartości pomiarowych. Jednak także ten sposób frakcjonowania substratu posiada pewne ograniczenia, wynikające z potrzeby pozyskania specyficznych danych dotyczących substratów, wykorzystywanych w różnych technologicznie obiektach.

Podsumowanie i wnioski

W przypadku rozkładu substratu zawierającego surowce pochodzące z różnych źródeł istotna jest analiza komponentów składowych, jak również poszczególnych frakcji organicznych w nich zawartych. Każdy z surowców charakteryzuje się indywidualnym składem, a tym samym wartością ChZT. Stąd też precyzyjne frakcjonowanie komponentów składowych jest kluczowym elementem prawidłowego opisu materiału organicznego. Dopiero po jego zakończeniu można przystąpić do procedury kalibrowania modelu matematycznego ADM1.

Model ADM1 opiera się na bilansie ChZT, jednak równie istotny jest bilans azotu, w tym analiza zawartości azotu w substracie (zarówno w formie związanej, jak i rozpuszczonej) oraz odpowiednia modyfikacja współczynników modelu. W przeciwnym przypadku otrzymane wyniki mogą być obciążone błędem wynikającym z inhibującego wpływu stężenia jonu amonowego.

Model ADM1 tworzony był przede wszystkim do opisu fermentacji metanowej osadów w oczyszczalni ścieków komunalnych. W przypadku innych substratów zastosowanie modelu, wraz z wartościami parametrów rekomendowanymi w Scientific and Technical Report No. 13, może być obciążone błędem. Stąd wymagane jest dobranie odpowiednich parametrów kinetycznych i stechiometrycznych. Metoda mająca na celu wyznaczenie zawartości poszczególnych związków organicznych powinna zostać dobrana na podstawie indywidualnej charakterystyki symulowanego obiektu oraz dostępnych danych pomiarowych.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana w części ze środków budżetowych, w ramach dofinansowania na podstawową działalność statutową S-13/WIŚ/2014.

Literatura

- [1] Jędrzak A. Biologiczne przetwarzanie odpadów. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2007.
- [2] Batstone DJ, Keller J, Angelidaki I, Kaluzhnyi SV, Pavlostatis SG, Rozzi A, et al. Anaerobic Digestion Model No.1. London: IWA Publishing; 2002.

-
- [3] Parker WJ. Application of the ADM1 model to advanced anaerobic digestion. *Biores Technol.* 2005;96:1832-1842. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.01.022.
- [4] Buffiere P, Loisel D, Bernet N, Delgenes JP. Towards new indicators for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. *Water Sci Technol.* 2006;53(8):233-241. DOI: 10.2166/wst.2006.254.
- [5] Oreopoulou UV, Russ W. *Utilization of By-products and Treatment of Waste in the Food Industry.* Springer; 2007.
- [6] Voß S. Charakterisierung von Stoffen hinsichtlich ihres Gasertrages bei anaerober Behandlung durch die Parametr Kohlenhydrate. *Fett und Eiweiß; Bauhaus - Universität Weimar;* 2006.
- [7] Weiland P. Grundlagen der Methangärung - Biologie und Substrate; VDI - Berichte 1620 „Biogas als regenerative Energie - Stand und Perspektiven“. VDI Verlag; 2001.
- [8] Jördening HJ, Winter J. *Environmental Biotechnology. Concepts and Applications.* Wiley-VCH 2005.
- [9] Kleerebezem R, van Loosdecht MCM. Waste characterization for implementation in ADM1. *Water Sci Technol.* 2006;54(4):167-174. DOI: 10.2166/wst.2006.538.
- [10] Szewczyk KW. Model fermentacji metanowej - ADM1. *Biotechnol.* 2007;4(79):7-24.
- [11] Klimiuk E, Łebkowska M. *Biotechnologia w ochronie środowiska.* Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2005.
- [12] Riesebieter H. Balancing of biogas production by the help of Input-Output analysis COD, VS, N total and P total for biogas plant of Gemüse Meyer Company. University of Applied Sciences Ostwestfalen-Lippe; 2008.
- [13] Wichern M, Gehring T, Fischer K, Andrade D, Lübken M, Koch K, et al. Monofermentation of grass silage under mesophilic conditions: Measurements and mathematical modeling with ADM1. *Biores Technol.* 2009;100(4):1675-1681. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.09.030.
- [14] Lübken M, Wichern M, Schlattmann M, Gronauer A, Horn H. Modelling the energy balance of an anaerobic digester fed with cattle manure and renewable energy crops. *Water Res.* 2007;41(18):4085-4096. DOI: 10.1016/j.watres.2007.05.061
- [15] Naumann C, Bassler R. *Die Chemische Untersuchung Von Futtermitteln.* VDLUFA-Methodenbuch Band III. Darmstadt: 1993.
- [16] van Soest PJ, Wine RH. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds IV. Determination of plant cell-wall constituents. *J Assn Offic Anal Chem.* 1967;50:50-57.
- [17] Gruber L, Stögnüller G, Taferner K, Haberl L, Maierhofer G, Steiner B, et al. Protein und kohlenhydrat fraktionen nach dem cornell net carbohydrate and protein system sowie ruminaler nährstoffabbau in situ von energie und proteinreichen kraftfuttermitteln. *Übers 2005. Tierernährg 33.*
- [18] Tawila AMA, Omer HAA, Gad SM. Partial replacing of concentrate feed mixture by potato processing waste in sheep rations. *J Agr Environ Sci.* 2008;4(2):156-164.
- [19] Kryvoruchko V, Machmüller A, Bodirosa V, Amon B, Amon T. Anaerobic digestion of by-products of sugar beet and starch potato processing. *Biomass Bioenerg.* 2009;33(4):620-627. DOI: 10.1016/j.biombioe.2008.10.003.
- [20] Gunaseelan VN. Regression models of ultimate methane yields of fruits and vegetable solid wastes, sorghum and napiergrass on chemical composition. *Biores Technol.* 2007;98(6):1270-1277. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.05.014.
- [21] Nawirska A, Uklańska C. Waste products from fruit and vegetable processing as potential sources for food enrichment in dietary fibre. *Acta Sci Pol, Technol Aliment.* 2008;7(2):35-42.
- [22] Chantaro P, Devahastin S, Chiewchan N. Production of antioxidant high dietary fiber powder from carrot peels. *Food Sci Technol.* 2008;41(10):1987-1994. DOI: 10.1016/j.lwt.2007.11.013.
- [23] Henze M, Harremoës P, Jansen JC, Arvin E. *Oczyszczanie ścieków procesy biologiczne i chemiczne.* Kielce: Politechnika Świętokrzyska; 2000.
- [24] Rönner-Holm SGE, Żak A, Holm NC. Comparison of different conditions, substrates and operation modes by dynamic simulation of a full-scale anaerobic SBR plant. *Water Sci Technol.* 2012;65(3):558-566. DOI: 10.2166/wst.2012.887.

METHODS OF SUBSTRATE FRACTIONATION IN ADM1

¹SH+E Polska Sp. z o.o., Lublin

²Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: Anaerobic digestion is commonly applied for treatment as well as energetic usage of sewage, sewage sludge and agricultural waste. Recently, it has become more and more popular. Together with the popularity of the use of anaerobic digestion for energy production and wastewater purification, models for simulation of the process in question were developed. In general, the mathematical models of biotechnological processes require both characteristics of the substrates involved and specification of their forms. This approach also concerns the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1), which demands the description of carbohydrates, proteins, fats and inert fraction in the feed supplying the reactor. Specific and complete characterization of all compounds mentioned is usually difficult and expensive, however the method of fractionation of the organic material for the needs of ADM1 model are developed. This study presents the crucial issues of the methane fermentation process being the base for mathematical description used in the ADM1 model. The paper also reports a review of fractionation methods for the analyzed model. Among them, the method based on the nutritional value of feed, the method proposed by Henze and the method based on COD and N balance are described.

Keywords: ADM1, fractionation, anaerobic digestion, computer simulation

Indexes

Contents of volume 8 of „Proceedings of ECOpole”

Spisy treści tomu 8 półrocznika „Proceedings of ECOpole”

1

1. Ewa BADOWSKA and Dawid BANDZIERZ
The possibilities of local stormwater management
in the context of its quality and quantity 13
2. Tomasz CIESIELCZUK and Czesława ROSIK-DULEWSKA
Possibilities of using compost as oil derivatives sorbent
in simulated conditions 21
3. Barbara FILIPEK-MAZUR, Monika TABAK and Olga GORCZYCA
Content of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils exposed
to traffic pollution 31
4. Katarzyna GRATA and Małgorzata NABRDALIK
Effect of *Bacillus subtilis* exometabolites on the growth rate
of *Rhizoctonia solani* 37
5. Magdalena KOSZAŁKOWSKA, Łukasz KRĘCIDŁO
and Teresa KRZYŚKO-ŁUPICKA
Microbiological analysis of bioaerosol in food industry 43
6. Jolanta LATOSIŃSKA and Jarosław GAWDZIK
Assessment of the impact of sewage sludge combustion technology
on the properties of ashes 49
7. Anna MUSZ and Beata KOWALSKA
Application of numerical modeling to study of dispersion of BHT
in polyethylene pipes 57
8. Małgorzata NABRDALIK and Katarzyna GRATA
Antifungal activity of *Pseudomonas fluorescens* against phytopathogenic strains
of *Rhizoctonia solani* 65
9. Małgorzata OLEK, Witold ŻUKOWSKI and Jerzy BARON
Thermal decomposition of selected chlorinated aliphatic hydrocarbons
in the fluidized bed reactor with chemically active bed material 71
10. Zbigniew SUCHORAB
Monitoring of capillary rise phenomenon in calcium silicate board
using the surface TDR probes set 81
11. Magdalena VAVERKOVÁ, Dana ADAMCOVÁ and Veronika KLAPSIOVÁ
Do the degradable/biodegradable plastic materials decompose
in domestic compost bin? 87
12. Marcin K. WIDOMSKI and Witold STĘPNIEWSKI
Molding water content of clay soils and hydraulic properties
of mineral liners of waste landfills 95

13. Sławomir WIERZBA Biosorption of Cu(II) by live and dead cells of <i>Yarrowia lipolytica</i>	103
14. Wojciech BARAN, Ewa ADAMEK, Ilona LIPSKA i Andrzej SOBCZAK Wpływ właściwości inokulum na ocenę podatności leków przeciwbakteryjnych na biodegradację	111
15. Łukasz BĄK, Jarosław GÓRSKI i Bartosz SZELĄG Koncentracja metali ciężkich w wodzie i osadach dennych małego zbiornika wodnego w Kaniowie	119
16. Elżbieta BEZAK-MAZUR i Renata STOIŃSKA Analiza specyjacyjna fosforu w różnych typach osadów ściekowych z wybranych oczyszczalni ścieków	127
17. Jolanta BOHDZIEWICZ, Edyta KUDLEK i Mariusz DUDZIAK Zmiany toksyczności wody zawierającej wybrane farmaceutyki w procesie utleniania fotokatalitycznego	135
18. Marlena DĘBICKA, Maria ŻYGADŁO i Jolanta LATOSIŃSKA Badania biosuszenia odpadów komunalnych	141
19. Łukasz GUZ, Grzegorz ŁAGÓD, Katarzyna JAROMIN-GLEŃ i Henryk SOBCZUK Wykrywanie zakłóceń procesu oczyszczania ścieków w bioreaktorze porcyjowym z wykorzystaniem e-nosa	147
20. Krystyna HOFFMANN, Jakub SKUT i Sławomir RYBARSKI Emisja lotnych związków fluoru z procesów wytwarzania fosforitów częściowo rozłożonych	155
21. Stanisław HURUK, Alicja HURUK, Arvids BARŠEVSKIS Grzegorz WRÓBEL i Witold BOCHENEK Carabidae (Coleoptera) wybranych środowisk leśnych w otoczeniu stacji Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego w Szymbarku	161
22. Katarzyna M. JAROMIN-GLEŃ, Adam PIOTROWICZ i Grzegorz ŁAGÓD Modelowanie pracy bioreaktora typu SBR za pomocą symulatora GPS-X	173
23. Antonina KALINICHENKO, Lidiya MALYNSKA Wołodymyr KALINICHENKO i Nataliia SAZONOVA Energetyka odnawialna - problem czy szansa dla Ukrainy?	181
24. Władysław KAMIŃSKI i Elwira TOMCZAK Zastosowanie tanich adsorbentów do uzdatniania wody	189
25. Marek KUNISZYK i Marcin K. WIDOMSKI Model jakościowy kanalizacji sanitarnej wybranego obszaru miasta Lublin	195
26. Tomasz KUŹNIAR, Dariusz ROPEK i Bogdan KULIG Wykorzystanie grzyba owadobójczego <i>Isaria fumosorosea</i> do zwalczania szkodników w uprawie bobiku	201
27. Ewa ŁOBOS-MOYSA Oczyszczanie ścieków zawierających oleje w układzie: bioreaktor membranowy i moduł nanofiltracyjny	209
28. Halina MACHOWSKA Węgiel-energetyka-ekologia	217

29. Mateusz MALINOWSKI i Jakub SIKORA Wpływ zawartości odpadów ulegających biodegradacji na właściwości paliwa alternatywnego z odpadów	223
30. Marcin NIEMIEC, Michał CUPIAŁ, Anna KLIMAS Anna SZELAĞ-SIKORA i Jakub SIKORA Akumulacja żelaza w wybranych elementach łańcucha pokarmowego ekosystemu stawowego	231
31. Ewelina NOWICKA, Alicja MACHNICKA i Klaudiusz GRÚBEL Wykorzystanie suchego lodu do dezintegracji osadu czynnego nadmiernego w celu intensyfikacji procesu fermentacji metanowej	239
32. Ewa OKONIEWSKA Zmiany właściwości węgla aktywnych po procesie ich modyfikacji	249
33. Dariusz POPLAWSKI, Adam HAŁAT, Krystyna HOFFMANN Piotr FALEWICZ i Józef HOFFMANN Wpływ związków organicznych na stabilność termiczną roztworów azotanu amonu	255
34. Małgorzata RAFAŁOWSKA i Katarzyna SOBCZYŃSKA-WÓJCIK Akumulacja materii w osadach dennych zatoki Pilwa (Jezioro Dobskie) pod wpływem intensywnej produkcji rolnej	261
35. Małgorzata RAJFUR, Paweł KREMS i Andrzej KŁOS Wykorzystanie glonów <i>Palmaria palmata</i> jako biomonitorów zanieczyszczenia wód powierzchniowych metalami ciężkimi	267
36. Marek Romuald RYMKIEWICZ Jakość wód osadowych odpływających podczas mechanicznego odwadniania osadów z gospodarstw rybackich	273
37. Jakub SIKORA, Anna SZELAĞ-SIKORA, Michał CUPIAŁ Marcin NIEMIEC i Anna KLIMAS Możliwość wytwarzania biogazu na cele energetyczne w gospodarstwach ekologicznych	279
38. Agnieszka STEC i Daniel SŁYŚ Optymalizacja zbiornika retencyjnego na sieci kanalizacji ogólnospławnej miasta Przemyśl	289
39. Ilona Joanna ŚWITAJSKA i Sławomir SZYMCZYK Wpływ wierzby uprawianej na cele energetyczne na zawartość związków azotu i fosforu w wodach gruntowych	301
40. Elwira TOMCZAK i Anna DOMINIAK Historyczne zmiany struktury sieci wodociągowej na tle utrzymania standardów wody pitnej dla miasta Łodzi	311
41. Sebastian WERLE i Mariusz DUDZIAK Chemiczna analiza jakości wysuszonych osadów ściekowych oraz stałych produktów zgazowania	319
42. Krystyna ZARZECKA, Marek GUGAŁA, Iwona MYSTKOWSKA i Magdalena ZARZECKA Ocena jakości morfologicznej i kulinarnej bulw ziemniaka jadalnego pochodzącego z regionu środkowo-wschodniej Polski	325

43. Ewa ŻYRACKA
Antyoksydanty i toksyczne działanie kadmu na komórki
drożdży *Saccharomyces cerevisiae* 331

2

44. Tomasz CIESIELCZUK, Joanna POLUSZYŃSKA and Monika SPOREK
Potential uses for solid biofuels from non-food crops 363
45. Franciszek CZYŻYK and Agnieszka RAJMUND
Leaching of biogenic elements (NPK) from fertilized light soil 369
46. Agnieszka DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA, Zbigniew ZIEMBIK
and Grzegorz KUSZA
Estimation of mass relocation intensity
in vicinity of the former cement works 377
47. Janina GOSPODAREK
Effect of soil pollution with oil derivatives
on the occurrence of *Harpalus rufipes* Deg. 385
48. Marta KOSOBUCKA, Lech SMOCZYŃSKI, Harsha RATNAWEERA
Regina WARDZYŃSKA and Beata ZAŁĘSKA-CHRÓST
Preliminary removal of phosphorus from municipal wastewater 393
49. Łukasz KRĘCIDŁO, Magdalena KOSZAŁKOWSKA, Beata KOJ
and Teresa KRZYŚKO-ŁUPICKA
Bacterial bioaerosol in the warehousing area of food industry facility 401
50. Dorota MODZELEWSKA, Agnieszka DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA
and Zbigniew ZIEMBIK
Issues of radon (Rn-222) exhalation measurements 409
51. Małgorzata NABRDALIK and Katarzyna GRATA
The role of extracellular metabolites produced by bacteria
in the process of fungi growth inhibition 417
52. Joanna NAROLSKA, Marcin PIĄTEK
and Agnieszka DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA
Activity concentration of radon-222 in the buildings of the Opole University 423
53. Elena NEVEROVA-DZIOPAK and Zbigniew KOWALEWSKI
Analysis of eutrophication process in upland and lowland streams in Poland 429
54. Monika SPOREK
Essential oils in the needles of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) 437
55. Paweł STAROŃ, Marcin BANACH, Zygmunt KOWALSKI
and Anita STAROŃ
Hydrolysis of keratin materials derived from poultry industry 443
56. Aleksandra SZAJA, Jose Alonso AGUILAR and Grzegorz ŁAGÓD
Chemical oxygen demand fractionation of reject water
from municipal wastewater treatment plant 449
57. Amelia WOYNAROWSKA and Witold ŻUKOWSKI
Magnetic separation of electronic waste
after the combustion process in the fluidized bed 455

58. Józef Piotr ANTONOWICZ Dobowe fluktuacje substancji biogenicznych i chlorofilu w ekotonie: hydrosfera - atmosfera jeziora lobeliowego	465
59. Agnieszka A. BARSZCZ, Marcin SIDORUK, Ewa SIEMIANOWSKA Krystyna A. SKIBNIEWSKA i Józef SZAREK Bioakumulacja składników mineralnych w mięśniach pstrąga tęczowego w zależności od warunków chowu	471
60. Anna CHRZAN Bioakumulacja metali ciężkich w faunie glebowej w Puszczy Niepołomickiej	481
61. Iwona DESKA i Maciej MROWIEC Wpływ wahań zwierciadła wody na nasycenie ośrodka porowatego lekkimi cieczami organicznymi	489
62. Katarzyna GÓRSKA, Bartosz SZELĄG, Jarosław GÓRSKI i Łukasz BĄK Korelacje między wybranymi zanieczyszczeniami w ściekach deszczowych	497
63. Jacek GRZYB, Renata FRAŚ i Krzysztof FRĄCZEK Stan mikrobiologiczny wód z krakowskich fontann	505
64. Józef HOFFMANN, Jakub SKUT i Jakub ZMUDA Badanie zawartości wybranych form fosforu w nawozach typu PAPR wzbogaconych w siarkę	513
65. Robert JABŁECKI, <u>Volodymyr G. ZINKOVSKYY</u> , Olga V. ZHUK i Maksym ZHUK Wyznaczenie początkowej liczebności „ludzkości współczesnej” i modelowanie dynamiki jej przejścia demograficznego	519
66. Ewelina KLEM, Marta HUCULAK-MĄCZKA, Krystyna HOFFMANN i Józef HOFFMANN Określenie stopnia skompleksowania cynku przez aminokwas <i>L</i> -lizynę oraz substancję syntetyczną - <i>S,S</i> -EDDS	529
67. Janusz KOZAK i Piotr SURYŁO Przestrzenna zmienność stężenia ditlenku siarki na obszarze Bielska-Białej	535
68. Barbara KOZAK, Marcin K. WIDOMSKI i Grzegorz ŁAGÓD Badania modelowe efektywności funkcjonowania separatora fazy stałej ścieków deszczowych	541
69. Joanna MARSZAŁEK i Paulina RDZANEK Perwaporacyjna membrana z dodatkiem cieczy jonowej do zatężania biobutanolu	549
70. Izabela PIETKUN-GREBER i Ryszard M. JANKA Wpływ składu chemicznego i mikrostruktury na odporność stali na niszczenie wodorowe	555
71. Dariusz POPLAWSKI, Dawid GRZESIAK, Józef HOFFMANN Krystyna HOFFMANN i Piotr FALEWICZ Ocena przydatności wybranych dolomitów do zastosowania jako wypełniacz w nawozach azotowych	563
72. Tadeusz RODZIEWICZ, Aleksander ZAREMBA i Maria WACŁAWEK Wpływ rozkładu widma promieniowania słonecznego na parametry multikrystalicznego ogniwa krzemowego	571

73. Mariusz R. RZAŚA i Bolesław DOBROWOLSKI Badanie zjawiska powstawania chaosu w procesie tworzenia się kropli cieczy	579
74. Marcin SKWARKA, Natalia PERLICEUSZ Monika KOWALSKA-GÓRALSKA, Magdalena SENZE i Tomasz SKWARKA Charakterystyka fizyczna i chemiczna wód w parkach miejskich Wrocławia i Wałbrzycha	587
75. Daniel SĘŁYŚ i Agnieszka STEC Analiza wariantów zaopatrzenia w wodę wielorodzinnego budynku mieszkalnego	595
76. Katarzyna SOBCZYŃSKA-WÓJCIK i Małgorzata RAFAŁOWSKA Stężenia fosforu w wodzie zrenaturyzowanych zbiorników należących do systemu rzeczno-jeziornego	603
77. Anna SZYMONIK i Joanna LACH Wpływ zmian pH i temperatury na adsorpcję kwasu acetylosalicylowego na przemysłowych węglach aktywnych	611
78. Anna ŚWIERCZYŃSKA i Jolanta BOHDZIEWICZ Wpływ ścieków mleczarskich na efektywność oczyszczania odcieków w bioreaktorze membranowym	619
79. Ilona ŚWITAJSKA, Angela POTASZNIK i Sławomir SZYMCZYK Wpływ uprawy wierzby krzewiastej na zawartość magnezu, wapnia, sodu i potasu w wodach gruntowych	627
80. Elwira TOMCZAK i Paweł TOSIK Opis równowagi sorpcji barwników azowych Direct Orange 26 i Reactive Blue 81 na tanim sorbencie roślinnym	637
81. Sebastian WERLE i Mariusz DUDZIAK Dobór warunków analizy toksyczności osadów ściekowych oraz produktów ich zgazowania	645
82. Agnieszka ŻAK, Agnieszka MONTUSIEWICZ i Grzegorz ŁAGÓD Metody frakcjonowania substratu dla modelu ADM1	651

**Author index of volume 8
of „Proceedings of ECOpole”**

**Wykaz autorów publikacji
zamieszczonych w tomie 8 półrocznika
„Proceedings of ECOpole”**

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

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

- ADAMCOVÁ Dana (1) 87, 11
ADAMEK Ewa (1) 111, 14
AGUILAR Jose Alonso (2) 449, 56
ANTONOWICZ Józef Piotr (2) 465, 58
- BADOWSKA Ewa (1) 13, 1
BANACH Marcin (2) 443, 55
BANDZIERZ Dawid (1) 13, 1
BARAN Wojciech (1) 111, 14
BARON Jerzy (1) 71, 9
BARŠEVSKIS Arvīds (1) 161, 21
BARSZCZ Agnieszka A. (2) 471, 59
BAK Łukasz (1) 119, 15, (2) 497, 62
BEZAK-MAZUR Elżbieta (1) 127, 16
BOCHENEK Witold (1) 161, 21
BOHDZIEWICZ Jolanta (1) 135, 17, (2) 619, 78
- CHRZAN Anna (2) 481, 60
CIESIELCZUK Tomasz (1) 21, 2, (2) 363, 44
CUPIAŁ Michał (1) 231, 30, (1) 279, 37
CZYŻYK Franciszek (2) 369, 45
- DESKA Iwona (2) 489, 61
DĘBICKA Marlena (1) 141, 18
DOBROWOLSKI Bolesław (2) 579, 73
DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA Agnieszka (2) 377, 46,
(2) 409, 50, (2) 423, 52
DOMINIAK Anna (1) 311, 40
DUDZIAK Mariusz (1) 135, 17, (1) 319, 41,
(2) 645, 81
- FALEWICZ Piotr (1) 255, 33, (2) 563, 71
FILIPEK-MAZUR Barbara (1) 31, 3
FRAŚ Renata (2) 505, 63
FRĄCZEK Krzysztof (2) 505, 63
- GAWDZIK Jarosław (1) 49, 6
GORCZYCA Olga (1) 31, 3
GOSPODAREK Janina (2) 385, 47
GÓRSKA Katarzyna (2) 497, 62
- GÓRSKI Jarosław (1) 119, 15, (2) 497, 62
GRATA Katarzyna (1) 37, 4, (1) 65, 8, (2) 417, 51
GRÜBEL Klaudiusz (1) 239, 31
GRZESIAK Dawid (2) 563, 71
GRZYB Jacek (2) 505, 63
GUGAŁA Marek (1) 325, 42
GUZ Łukasz (1) 147, 19
- HAŁAT Adam (1) 255, 33
HOFFMANN Józef (1) 255, 33, (2) 513, 64,
(2) 529, 66, (2) 563, 71
HOFFMANN Krystyna (1) 155, 20, (1) 255, 33,
(2) 529, 66, (2) 563, 71
HUCULAK-MĄCZKA Marta (2) 529, 66
HURUK Alicja (1) 161, 21
HURUK Stanisław (1) 161, 21
- JABŁECKI Robert (2) 519, 65
JANKA Ryszard M. (2) 555, 70
JAROMIN-GLEŃ Katarzyna M. (1) 147, 19,
(1) 173, 22
- KALINICHENKO Antonina (1) 181, 23
KALINICHENKO Wołodymyr (1) 181, 23
KAMIŃSKI Władysław (1) 189, 24
KLAPSIOVÁ Veronika (1) 87, 11
KLEM Ewelina (2) 529, 66
KLIMAS Anna (1) 231, 30, (1) 279, 37
KŁOS Andrzej (1) 267, 35
KOJ Beata (2) 401, 49
KOSOBUCKA Marta (2) 393, 48
KOSZAŁKOWSKA Magdalena (1) 43, 5, (2) 401, 49
KOWALEWSKI Zbigniew (2) 429, 53
KOWALSKA Beata (1) 57, 7
KOWALSKA-GÓRALSKA Monika (2) 587, 74
KOWALSKI Zygmunt (2) 443, 55
KOZAK Barbara (2) 541, 68
KOZAK Janusz (2) 535, 67
KREMS Paweł (1) 267, 35
KRĘCIDŁO Łukasz (1) 43, 5, (2) 401, 49

- KRZYŚKO-LUPICKA Teresa (1) 43, 5, (2) 401, 49
KUDLEK Edyta (1) 135, 17
KULIG Bogdan (1) 201, 26
KUNISZYK Marek (1) 195, 25
KUSZA Grzegorz (2) 377, 46
KUŹNIAR Tomasz (1) 201, 26
- LACH Joanna (2) 611, 77
LATOSIŃSKA Jolanta (1) 49, 6, (1) 141, 18
LIPSKA Ilona (1) 111, 14
- ŁĄGÓD Grzegorz (1) 147, 19, (1) 173, 22,
(2) 449, 56, (2) 541, 68, (2) 651, 82
ŁOBOS-MOYSA Ewa (1) 209, 27
- MACHNICKA Alicja (1) 239, 31
MACHOWSKA Halina (1) 217, 28
MALINOWSKI Mateusz (1) 223, 29
MALYŃSKA Lidiya (1) 181, 23
MARSZAŁEK Joanna (2) 549, 69
MODZELEWSKA Dorota (2) 409, 50
MONTUSIEWICZ Agnieszka (2) 651, 82
MROWIEC Maciej (2) 489, 61
MUSZ Anna (1) 57, 7
MYSTKOWSKA Iwona (1) 325, 42
- NABRDALIK Małgorzata (1) 37, 4, (1) 65, 8,
(2) 417, 51
NAROLSKA Joanna (2) 423, 52
NEVEROVA-DZIOPAK Elena (2) 429, 53
NIEMIEC Marcin (1) 231, 30, (1) 279, 37
NOWICKA Ewelina (1) 239, 31
- OKONIEWSKA Ewa (1) 249, 32
OLEK Małgorzata (1) 71, 9
- PERLICEUSZ Natalia (2) 587, 74
PIĄTEK Marcin (2) 423, 52
PIETKUN-GREBER Izabela (2) 555, 70
PIOTROWICZ Adam (1) 173, 22
POLUSZYŃSKA Joanna (2) 363, 44
POPLAWSKI Dariusz (1) 255, 33, (2) 563, 71
POTASZNIK Angela (2) 627, 79
- RAFAŁOWSKA Małgorzata (1) 261, 34, (2) 603, 76
RAJFUR Małgorzata (1) 267, 35
RAJMUND Agnieszka (2) 369, 45
RATNAWEERA Harsha (2) 393, 48
RDZANEK Paulina (2) 549, 69
RODZIEWICZ Tadeusz (2) 571, 72
ROPEK Dariusz (1) 201, 26
ROSIK-DULEWSKA Czesława (1) 21, 2
RYBARSKI Sławomir (1) 155, 20
RYNKIEWICZ Marek Romuald (1) 273, 36
RZAŚA Mariusz R. (2) 579, 73
- SAZONOVA Natalii (1) 181, 23
SENZE Magdalena (2) 587, 74
SIDORUK Marcin (2) 471, 59
SIEMIANOWSKA Ewa (2) 471, 59
SIKORA Jakub (1) 223, 29, (1) 231, 30, (1) 279, 37
SKIBNIEWSKA Krystyna A. (2) 471, 59
SKUT Jakub (1) 155, 20, (2) 513, 64
SKWARKA Marcin (2) 587, 74
SKWARKA Tomasz (2) 587, 74
SŁYŚ Daniel (1) 289, 38, (2) 595, 75
SMOCZYŃSKI Lech (2) 393, 48
SOBCZAK Andrzej (1) 111, 14
SOBCZUK Henryk (1) 147, 19
SOBCZYŃSKA-WÓJCİK Katarzyna (1) 261, 34,
(2) 603, 76
SPOREK Monika (2) 363, 44, (2) 437, 54
STAROŃ Anita (2) 443, 55
STAROŃ Paweł (2) 443, 55
STEC Agnieszka (1) 289, 38, (2) 595, 75
STĘPNIEWSKI Witold (1) 95, 12
STOIŃSKA Renata (1) 127, 16
SUCHORAB Zbigniew (1) 81, 10
SURYŁO Piotr (2) 535, 67
SZAJA Aleksandra (2) 449, 56
SZAREK Józef (2) 471, 59
SZELĄG Bartosz (1) 119, 15, (2) 497, 62
SZELĄG-SIKORA Anna (1) 231, 30, (1) 279, 37
SZYM CZYK Sławomir (1) 301, 39, (2) 627, 79
SZYMONIK Anna (2) 611, 77
- ŚWIERCZYŃSKA Anna (2) 619, 78
ŚWITAJSKA Ilona Joanna (1) 301, 39, (2) 627, 79
- TABAK Monika (1) 31, 3
TOMCZAK Elwira (1) 189, 24, (1) 311, 40,
(2) 637, 80
TOSIK Paweł (2) 637, 80
- VAVERKOVÁ Magdalena (1) 87, 11
- WACŁAWEK Maria (2) 571, 72
WARDZYŃSKA Regina (2) 393, 48
WERLE Sebastian (1) 319, 41, (2) 645, 81
WIDOMSKI Marcin K. (1) 95, 12, (1) 195, 25,
(2) 541, 68
WIERZBA Sławomir (1) 103, 13
WOYNAROWSKA Amelia (2) 455, 57
WRÓBEL Grzegorz (1) 161, 21
- ZAŁĘSKA-CHRÓST Beata (2) 393, 48
ZAREMBA Aleksander (2) 571, 72
ZARZECKA Krystyna (1) 325, 42
ZARZECKA Magdalena (1) 325, 42
ZHUK Maksym (2) 519, 65
ZHUK Olga V. (2) 519, 65
ZIEMBIK Zbigniew (2) 377, 46, (2) 409, 50

ŽINKOVSKYY Volodymyr G. (2) 519, 65

ZMUĐA Jakub (2) 513, 64

ŽAK Agnieszka (2) 651, 82

ŽUKOWSKI Witold (1) 71, 9, (2) 455, 57

ŽYGADŁO Maria (1) 141, 18

ŽYRACKA Ewa (1) 331, 43

Subject index

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

- acetylsalicylic acid (2) 611, 77
activated carbons (1) 249, 32, (2) 611, 77
activated sludge (1) 209, 27, (2) 619, 78
actual thickness (2) 489, 61
ADMI (2) 651, 82
adsorption (2) 611, 77
air pollution (2) 535, 67
airborne microorganism (1) 43, 5
algae (1) 267, 35
AlphaGUARD spectrometer (2) 409, 50, (2) 423, 52
alternative fuel (RDF) (1) 223, 29
ammonia nitrogen (1) 301, 39
ammonium nitrate (1) 255, 33, (2) 563, 71
anaerobic digestion (1) 239, 31, (2) 651, 82
anthropogenic eutrophication (2) 429, 53
antifungal activity (1) 37, 4, (2) 417, 51
antioxidants (1) 331, 43
antioxidants migration (1) 57, 7
apparent thickness (2) 489, 61
aquaculture (1) 231, 30
Artemisia (2) 363, 44
atmospheric factors (1) 161, 21
attractors (2) 579, 73
available P (2) 513, 64
azo dyes (2) 637, 80
- Bacillus subtilis* (1) 37, 4, (2) 417, 51
bacteria (2) 401, 49, (2) 505, 63
bay (1) 261, 34
BHT (1) 57, 7
Bielsko-Biala (2) 535, 67
bioaccumulation (1) 231, 30, (2) 471, 59
bioaerosol (2) 401, 49, (1) 43, 5, (2) 549, 69
biodegradability (1) 111, 14
biodegradability (1) 87, 11
biodegradable waste (1) 223, 29, (1) 87, 11
biodegradation (1) 111, 14
biodrying MSW (1) 141, 18
biogas (1) 239, 31, (1) 279, 37
biogenic components (2) 369, 45
biogenic elements (1) 261, 34
biogenic substances (2) 429, 53
biological control (1) 201, 26
biomass energy (1) 181, 23
bioremediation (2) 385, 47
biosorption (1) 103, 13
biotic balance (2) 429, 53
biplots (2) 497, 62
bottom deposits (1) 261, 34
bottom sediment (1) 119, 15
breeding technology (2) 471, 59
- cadmium (1) 331, 43
calcium (2) 471, 59
calcium silicate (1) 81, 10
calorimetry (1) 255, 33
CAN (2) 563, 71
capillary rise (1) 81, 10
Carabidae (1) 161, 21, (2) 385, 47
carbohydrates (1) 239, 31
carp (1) 231, 30
chaos (2) 579, 73
chelate (2) 529, 66
chemical treatment (2) 393, 48
chemically active fluidized bed (1) 71, 9
chlorine (1) 71, 9
chlorophyll (2) 465, 58
clay materials (1) 95, 12
coal (1) 217, 28
COD fraction (2) 449, 56
compost (1) 21, 2
compostability (1) 87, 11
computer simulation (2) 651, 82
concentration (2) 409, 50
conditioning of sludge (1) 273, 36
conservation of energy (1) 181, 23
copper (1) 103, 13
- dairy wastewater (2) 619, 78
dead cells (1) 103, 13
degradation (1) 87, 11
demographic transition (2) 519, 65
dewatering of sludge (1) 273, 36
diel changes (2) 465, 58
drop formation (2) 579, 73
dry ice (1) 239, 31
dynamics of human population (2) 519, 65
- ecological farm (1) 279, 37
ecology (1) 217, 28
electrocoagulation (2) 393, 48
elemental sulfur (2) 513, 64
energy cultivation (1) 301, 39
e-nose (1) 147, 19
environmental pollution (1) 161, 21
equilibrium (1) 189, 24
essential oil (2) 437, 54
eutrophication indices (2) 429, 53
exhalation (2) 409, 50
- feathers (2) 443, 55
fertilization (2) 369, 45
food chain (1) 231, 30

- food industry (1) 43, 5, (2) 401, 49
fountains (2) 505, 63
fractionation (2) 651, 82
fuel (2) 363, 44
fungal contaminants (1) 43, 5
fungistatic activity (1) 65, 8
Fusarium culmorum (2) 417, 51
- gas sensors array (1) 147, 19
gasification (1) 319, 41
geothermal energy (1) 181, 23
GPS-X (1) 173, 22
groundwaters (1) 301, 39, (2) 627, 79
groundwater table (2) 489, 61
growth rate index (1) 65, 8
- Harpalus rufipes* Deg. (2) 385, 47
heavy metals (1) 49, 6, (1) 119, 15, (1) 267, 35, (2) 481, 60, (2) 497, 62
home composting (1) 87, 11
hydraulic conductivity (1) 95, 12
hydraulic head (2) 489, 61
hydro energy (1) 181, 23
hydrogen degradation (2) 555, 70
hydrolysis (2) 443, 55
hydroxyapatite (1) 71, 9
- index of air quality (2) 535, 67
industrial pollution (2) 377, 46
initial size of humanity (2) 519, 65
inoculum (1) 111, 14
ionic liquid (2) 549, 69
iron (1) 231, 30
Isaria fumosorosea (1) 201, 26
- keratin (2) 443, 55
kinetics and dynamics sorption (1) 189, 24
Krakow (2) 505, 63
- landfill leachate (2) 619, 78
leachate (1) 273, 36
leachate from the soil (2) 369, 45
Life Cycle Cost analysis (2) 595, 75
liquid fertilizers (2) 529, 66
live cells (1) 103, 13
LNAPL (2) 489, 61
Lodz water supply system (1) 311, 40
lysimeters (2) 369, 45
- magnesium (2) 471, 59
magnetic separation (2) 455, 57
management of rainwater (1) 13, 1
measurements uncertainty (2) 409, 50
mechanical-biological stabilization (1) 141, 18
membrane (2) 549, 69
membrane bioreactor (1) 209, 27, (2) 619, 78
- mercury emission (1) 217, 28
mercury in coal (1) 217, 28
MF (1) 209, 27
microbiology (2) 505, 63
micronutrients (2) 529, 66
micropollutants (1) 135, 17
microstructure (2) 555, 70
MICROTOX[®] test (1) 135, 17, (2) 645, 81
mineral lines (1) 95, 12
mobile phosphorus (1) 127, 16
mobility (1) 49, 6
modelling (1) 173, 22
modification (1) 249, 32
monitoring (1) 81, 10
morphological features (1) 325, 42
MOS (1) 147, 19
municipal sewage (1) 173, 22
municipal solid waste (1) 223, 29
municipal wastewater (2) 393, 48
- natural sorbents (1) 189, 24
nature monitoring (1) 161, 21
NF (1) 209, 27
Niepolomice Forest (2) 481, 60
nitrate nitrogen (1) 301, 39
nitrite nitrogen (1) 301, 39
non-food plants (2) 363, 44
numerical modeling (1) 57, 7, (1) 95, 12, (1) 195, 25, (2) 541, 68
- oil and fat (1) 209, 27
oil derivatives (2) 385, 47
optimization (1) 289, 38
organic compounds (1) 255, 33
organic matter (2) 449, 56
orthophosphate (1) 273, 36
oxidation by-products (1) 135, 17
oxidative stress (1) 331, 43
- Palmaria palmata* (1) 267, 35
partially acidulated phosphate rocks (PAPR) (1) 155, 20, (2) 513, 64
PE-HD pipes (1) 57, 7
pervaporation (2) 549, 69
pests (1) 201, 26
petroleum substances (1) 21, 2
phase portrait (2) 519, 65
phosphate fertilizers (1) 155, 20, (2) 513, 64
phosphates (1) 301, 39
phosphorus (1) 301, 39
phosphorus accumulation (2) 603, 76
phosphorus compounds (1) 273, 36
physical and chemical properties of water (2) 471, 59
physicochemical parameters (2) 587, 74
phytoneuston (2) 465, 58
pine needles (2) 437, 54

- plastic (1) 87, 11
pollution (1) 273, 36, (2) 611, 77
polycyclic aromatic hydrocarbons (1) 31, 3
polymictic lakes (2) 603, 76
potassium (2) 471, 59
potato tubers (1) 325, 42
power industry (1) 217, 28
power of wind (1) 181, 23
predators (2) 481, 60
Principal Component Analysis (2) 497, 62
printed circuit board (2) 455, 57
proteins (1) 239, 31
Pseudomonas fluorescens (1) 65, 8
- qualitative analysis (1) 195, 25
quality of drinking water (1) 311, 40
- radioisotopes (2) 377, 46
radon (2) 409, 50
rainfall wastewater (2) 497, 62
rainwater harvesting systems (2) 595, 75
rainwater quality (1) 13, 1
reject water (2) 449, 56
relocation (2) 377, 46
renewable energy (1) 181, 23, (1) 279, 37
respirometry (1) 141, 18, (2) 449, 56
Rhizoctonia solani (1) 37, 4, (1) 65, 8
river-lake system (2) 603, 76
Rn-222 activity (2) 423, 52
rye straw (2) 637, 80
- Saccharomyces cerevisiae* (1) 331, 43
Salix viminalis L. (willow) (1) 301, 39, (2) 627, 79
sanitation (1) 195, 25
saprophages (2) 481, 60
saturation (2) 489, 61
SBR (1) 147, 19
SBR reactor (1) 173, 22
Scots pine (2) 437, 54
semiconductor band gap (2) 571, 72
sensoric features (1) 325, 42
sewage sludge (1) 319, 41
sewage sludge ash (1) 49, 6
sewage sludge gasification (2) 645, 81
sewage systems (1) 289, 38
side-stream wastewater (2) 449, 56
silicon solar cell (2) 571, 72
SO₂ concentration (2) 535, 67
sodium (2) 471, 59
soil (1) 31, 3, (2) 385, 47
solar radiation (2) 571, 72
solar spectrum (2) 571, 72
solid phase separator (2) 541, 68
solid waste-products (1) 319, 41
Solidago (2) 363, 44
soluble chemical oxygen demand (1) 239, 31
sorption (1) 21, 2
sorption isotherms (2) 637, 80
speciation (1) 127, 16
storage area (2) 401, 49
storage reservoirs (1) 289, 38
storm water (2) 541, 68
structural defects (2) 555, 70
sulfonamides (1) 111, 14
surface microlayer (2) 465, 58
surface probes TDR (1) 81, 10
surface water (2) 611, 77
- thermal analysis (2) 563, 71
thermal stability (1) 255, 33
toxicity (1) 135, 17, (2) 645, 81
transportation (1) 31, 3
treatment efficiency (1) 173, 22
treatment of water streams (1) 135, 17
trophic groups (2) 481, 60
trophic state assessment (2) 429, 53
- upland and lowland rivers (2) 429, 53
urban parks (2) 587, 74
- volatile fluorine compounds (1) 155, 20
- Walbrzych (2) 587, 74
waste landfill (1) 95, 12
waste-products (2) 645, 81
wastewater (1) 209, 27
wastewater purification (1) 147, 19
wastewater sediments (1) 127, 16
water (2) 505, 63, (2) 587, 74
water biomonitoring (1) 267, 35
water exploitation (1) 311, 40
water from sludge (1) 273, 36
water reservoirs (1) 119, 15
water supply in buildings (2) 595, 75
water treatment (1) 189, 24
WEEE (2) 455, 57
willow (2) 627, 79
Wroclaw (2) 587, 74
- Yarrowia lipolytica* (1) 103, 13
yeast (1) 331, 43

Indeks rzeczowy

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

- ADMI (2) 651, 82
adsorpcja (2) 611, 77
aktywność (2) 423, 52
aktywność fungistatyczna (1) 65, 8
aktywność przeciwgrzybowa (1) 37, 4, (2) 417, 51
akumulacja fosforu (2) 603, 76
akwakultura (1) 231, 30
AlphaGUARD (2) 409, 50
analiza jakościowa (1) 195, 25
analiza Life Cycle Cost (2) 595, 75
analiza składowych głównych (2) 497, 62
analiza termiczna (2) 563, 71
antyoksydanty (1) 331, 43
atraktory (2) 579, 73
autoklawizowany silikat wapienny (1) 81, 10
azot amonowy (1) 301, 39
azotan amonu (1) 255, 33, (2) 563, 71
azotany (1) 301, 39
- Bacillus subtilis* (1) 37, 4, (2) 417, 51
bakterie (2) 401, 49, (2) 505, 63
barwniki azowe (2) 637, 80
BHT (1) 57, 7
Bielsko-Biała (2) 535, 67
bilans biotyczny (2) 429, 53
bioaerazol (1) 43, 5, (2) 401, 49
bioakumulacja (1) 231, 30, (2) 471, 59
biobutanol (2) 549, 69
biodegradacja (1) 87, 11, (1) 111, 14
biodegradowalność (1) 111, 14
biogaz (1) 239, 31, (1) 279, 37
biologiczna ochrona (1) 201, 26
biomonitoring wód (1) 267, 35
bioreaktor membranowy (1) 209, 27, (2) 619, 78
bioremediacja (2) 385, 47
biosorpcja (1) 103, 13
biosuszenie odpadów komunalnych (1) 141, 18
biploty (2) 497, 62
bulwy ziemniaka (1) 325, 42
bylica (2) 363, 44
- Carabidae (1) 161, 21, (2) 385, 47
cechy morfologiczne (1) 325, 42
cechy organoleptyczne (1) 325, 42
chaos (2) 579, 73
chelaty (2) 529, 66
chemiczne oczyszczanie (2) 393, 48
chemicznie aktywne złożo fluidalne (1) 71, 9
chlor (1) 71, 9
chlorofil *a* (2) 465, 58
ChZT_{cr} (1) 239, 31
- ciecz jonowa (2) 549, 69
czynniki atmosferyczne (1) 161, 21
- defekty struktury (2) 555, 70
degradacja (1) 87, 11
dobowa zmienność stężenia (2) 465, 58
drapieżne (2) 481, 60
drożdże (1) 331, 43
dynamika liczebności ludzkiej (2) 519, 65
- ekologia (1) 217, 28
ekshalacja (2) 409, 50
eksploatacja wody (1) 311, 40
elektrokoagulacja (2) 393, 48
emisja rtęci (1) 217, 28
energetyka (1) 217, 28
energetyka geotermalna (1) 181, 23
energetyka wiatrowa (1) 181, 23
energetyka wodna (1) 181, 23
energia biomasy (1) 181, 23
energia odnawialna (1) 279, 37
e-nos (1) 147, 19
eutrofizacja antropogeniczna (2) 429, 53
- fermentacja metanowa (1) 239, 31
fitoneuston (2) 465, 58
fontanny (2) 505, 63
fosfor (1) 301, 39
fosfor mobilny (1) 127, 16
fosforany (1) 301, 39
fosforyty częściowo rozłożone (PAPR) (1) 155, 20, (2) 513, 64
frakcje ChZT (2) 449, 56
frakcjonowanie (2) 651, 82
Fusarium culmorum (2) 417, 51
- gleba (1) 31, 3, (2) 385, 47
glony (1) 267, 35
gospodarstwo ekologiczne (1) 279, 37
GPS-X (1) 173, 22
grupy troficzne (2) 481, 60
- Harpalus rufipes* Deg. (2) 385, 47
hydroksypatyt (1) 71, 9
hydroliza (2) 443, 55
- igłowie (2) 437, 54
indeks jakości powietrza (2) 535, 67
indeks tempa wzrostu (1) 65, 8
inokulum (1) 111, 14
Isaria fumosorosea (1) 201, 26

- izotermy sorpcji (2) 637, 80
 jakość ścieków deszczowych (1) 13, 1
 jakość wody pitnej (1) 311, 40
 jeziora polimiktyczne (2) 603, 76
- kadm (1) 331, 43
 kalorymetria (1) 255, 33
 kanalizacja sanitarna (1) 195, 25
 karp (1) 231, 30
 keratyna (2) 443, 55
 kinetyka i dynamika sorpcji (1) 189, 24
 kompost (1) 21, 2
 kompostowalność (1) 87, 11
 kondycjonowanie osadów (1) 273, 36
 Kraków (2) 505, 63
 kwas acetylosalicylowy (2) 611, 77
- liczebność początkowa ludzkości (2) 519, 65
 lizymetria (2) 369, 45
 LNAPL (2) 489, 61
 lotne związki fluoru (1) 155, 20
- łańcuch pokarmowy (1) 231, 30
- magnez (2) 471, 59
 martwe komórki (1) 103, 13
 materia organiczna (2) 449, 56
 materiały ilaste (1) 95, 12
 matryca czujników gazu (1) 147, 19
 mechaniczno-biologiczna stabilizacja odpadów (1) 141, 18
 membrana (2) 549, 69
 metale ciężkie (1) 119, 15, (1) 267, 35, (1) 49, 6, (2) 481, 60, (2) 497, 62
 MF (1) 209, 27
 miąższość pozorna (2) 489, 61
 miąższość rzeczywista (2) 489, 61
 miedź (1) 103, 13
 migracja przeciwtleniaczy (1) 57, 7
 mikrobiologia (2) 505, 63
 mikroelementy (2) 529, 66
 mikroflora powietrza (1) 43, 5
 mikrostruktura (2) 555, 70
 mikrowarstwa powierzchniowa (2) 465, 58
 mikrozanieczyszczenia (1) 135, 17
 mobilność (1) 49, 6
 modelowanie (1) 173, 22
 modelowanie numeryczne (1) 57, 7, (1) 95, 12, (1) 195, 25, (2) 541, 68
 modyfikacja (1) 249, 32
 monitoring (1) 81, 10
 monitoring przyrodniczy (1) 161, 21
 MOS (1) 147, 19
- nasycenie (2) 489, 61
 naturalne sorbenty (1) 189, 24
- nawłóć (2) 363, 44
 nawozy fosforowe (1) 155, 20, (2) 513, 64
 nawozy płynne (2) 529, 66
 nawożenie (2) 369, 45
 NF (1) 209, 27
 niepewność pomiarowa (2) 409, 50
 niszczenie wodorowe (2) 555, 70
- obwód drukowany (2) 455, 57
 ocena stanu troficznego (2) 429, 53
 oczyszczanie strumieni wodnych (1) 135, 17
 oczyszczanie ścieków (1) 147, 19
 oczyszczanie wody (1) 189, 24
 odcieki składowiskowe (2) 619, 78
 odnawialne źródła energii (1) 181, 23
 odpady biodegradowalne (1) 87, 11
 odpady komunalne (1) 223, 29
 odpady ulegające biodegradacji (1) 223, 29
 odwadnianie osadów (1) 273, 36
 ogniwo krzemowe (2) 571, 72
 oleje w ściekach (1) 209, 27
 olejek eteryczny (2) 437, 54
 optymalizacja (1) 289, 38
 ortofosforany (1) 273, 36
 osad czynny (1) 209, 27, (2) 619, 78
 osady denne (1) 119, 15, (1) 261, 34
 osady ściekowe (1) 127, 16, (1) 319, 41
 oszczędzanie energii (1) 181, 23
- P przyswajalny (2) 513, 64
 paliwo (2) 363, 44
 paliwo alternatywne (1) 223, 29
Palmaria palmata (1) 267, 35
 parametry fizykochemiczne (2) 587, 74
 parki miejskie (2) 587, 74
 perwaporacja (2) 549, 69
 pióra (2) 443, 55
 podciąganie kapilarne (1) 81, 10
 popiół z osadów ściekowych (1) 49, 6
 portret fazowy (2) 519, 65
 potas (2) 471, 59
 powierzchniowe sondy TDR (1) 81, 10
 produkty uboczne (2) 645, 81
 promieniowanie słoneczne (2) 571, 72
 proteiny (1) 239, 31
 przejście demograficzne (2) 519, 65
 przemysł spożywczy (1) 43, 5, (2) 401, 49
 przerwa energetyczna (2) 571, 72
 przesłony mineralne (1) 95, 12
 przestrzeń magazynowa (2) 401, 49
 przewodnictwo hydrauliczne (1) 95, 12
 przydomowe kompostowanie (1) 87, 11
Pseudomonas fluorescens (1) 65, 8
 Puszcza Niepołomska (2) 481, 60
- radioizotopy (2) 377, 46

- radon (2) 409, 50
 reaktor typu SBR (1) 173, 22
 respirometria (1) 141, 18, (2) 449, 56
Rhizoctonia solani (1) 37, 4, (1) 65, 8
 Rn-222 (2) 423, 52
 ropopochodne (2) 385, 47
 rośliny niespożywcze (2) 363, 44
 rozkład beztlenowy (2) 651, 82
 równowaga (1) 189, 24
 rtęć w węglu (1) 217, 28
 rury PEHD (1) 57, 7
 rzeki krajobrazów wyżynnych i nizinnych (2) 429, 53
- Saccharomyces cerevisiae* (1) 331, 43
 sałtrzak (2) 563, 71
 saprofagi (2) 481, 60
 SBR (1) 147, 19
 separacja magnetyczna (2) 455, 57
 separator fazy stałej (2) 541, 68
 siarka elementarna (2) 513, 64
 składniki biogenne (1) 261, 34, (2) 369, 45
 słoma żytnia (2) 637, 80
 sorpcja (1) 21, 2
 sosna zwyczajna (2) 437, 54
 sól (2) 471, 59
 specjacja (1) 127, 16
 spektrometr AlphaGUARD (2) 423, 52
 sprawność oczyszczania ścieków (1) 173, 22
 stabilność termiczna (1) 255, 33
 stałe produkty uboczne (1) 319, 41
 stężenie (2) 409, 50
 stężenie SO₂ (2) 535, 67
 stres oksydacyjny (1) 331, 43
 substancje biogenne (2) 429, 53
 substancje ropopochodne (1) 21, 2
 suchy lód (1) 239, 31
 sulfonamidy (1) 111, 14
 symulacje komputerowe (2) 651, 82
 system rzeczno-jeziorny (2) 603, 76
 systemy gospodarczego wykorzystania wody opadowej (2) 595, 75
 systemy kanalizacyjne (1) 289, 38
 szkodniki bobiku (1) 201, 26
- ścieki (1) 209, 27
 ścieki deszczowe (2) 497, 62, (2) 541, 68
 ścieki komunalne (1) 173, 22
 ścieki miejskie (2) 393, 48
 ścieki z przemysłu mleczarskiego (2) 619, 78
- technologia chowu pstrąga (2) 471, 59
 test MICROTOX[®] (1) 135, 17, (2) 645, 81
 tłuszcze w ściekach (1) 209, 27
- toksyczność (1) 135, 17
 toksyczność próbek (2) 645, 81
 translokacja (2) 377, 46
 transport (1) 31, 3
 tworzenie się kropeł (2) 579, 73
 tworzywa sztuczne (1) 87, 11
 uboczne produkty utleniania (1) 135, 17
 uprawa energetyczna (1) 301, 39
- Wałbrzych (2) 587, 74
 wapń (2) 471, 59
 węgiel (1) 217, 28
 węgle aktywne (1) 249, 32, (2) 611, 77
 węglowodany (1) 239, 31
 widmo promieniowania (2) 571, 72
 wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (1) 31, 3
 wierzba krzewiasta *Salix viminalis* L. (1) 301, 39, (2) 627, 79
 właściwości chemiczne wód (2) 471, 59
 właściwości fizyczne wód (2) 471, 59
 woda (2) 505, 63, (2) 587, 74
 wodociąg łódzki (1) 311, 40
 wody gruntowe (1) 301, 39, (2) 627, 79
 wody odpadowe z przeróbki osadów (2) 449, 56
 wody osadowe (1) 273, 36
 wody powierzchniowe (2) 611, 77
 Wrocław (2) 587, 74
 wskaźniki eutrofizacji (2) 429, 53
 wymywanie z gleby (2) 369, 45
 wysokość hydrauliczna (2) 489, 61
- Yarrowia lipolytica* (1) 103, 13
- zagospodarowanie wód opadowych (1) 13, 1
 zanieczyszczenia (1) 273, 36, (2) 611, 77
 zanieczyszczenia grzybami (1) 43, 5
 zanieczyszczenia przemysłowe (2) 377, 46
 zanieczyszczenia środowiska (1) 161, 21
 zanieczyszczenie atmosfery (2) 535, 67
 zaopatrzenie budynków w wodę (2) 595, 75
 zatoka (1) 261, 34
 zbiornik wodny (1) 119, 15
 zbiorniki retencyjne (1) 289, 38
 zgazowanie (1) 319, 41
 zgazowanie osadów ściekowych (2) 645, 81
 ZSEE (2) 455, 57
 związki fosforu (1) 273, 36
 związki organiczne (1) 255, 33
- żelazo (1) 231, 30
 żywe komórki (1) 103, 13

Varia



**HONORARY COMMITTEE, SCIENTIFIC BOARD
AND SPONSORS
of the ECOpole'14 Conference**

HONORARY COMMITTEE

Prof. Dr. Gerhard ERTL
Honorary President

Maciej H. GRABOWSKI
Ministry of the Environment

Ryszard WILCZYŃSKI
Voivode of Opole

Andrzej BUŁA
Marshall of the Opole Voivodeship

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

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

SCIENTIFIC BOARD

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

ORGANIZING COMMITTEE

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

SPONSOR

Ministry of Science and Higher Education, Warszawa

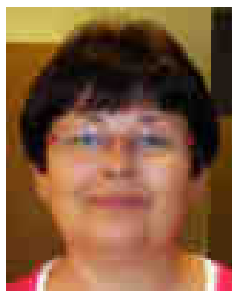
Invited speakers of ECOpole'14 Conference



Gerhard ERTL - the Nobel Prize Winner in Chemistry 2007

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, DE

ELEMENTARY STEPS IN HETEROGENEOUS CATALYSIS: THE BASIS FOR ENVIRONMENTAL CHEMISTRY



Ágnes BÁLINT

Óbuda University, Institute of Environmental Engineering, Budapest, HU

**MONITORING OF DIFFERENT HEAVY METALS
IN SOIL/PLANT/WATER SYSTEMS**



**Miroslav ČERNÍK¹, Jaroslav HRABAL²
and Martina VOTRUBOVA²**

¹*Technical University of Liberec, CZ*

²*MEGA, Straz p. Ralskem, CZ*

**CASE STUDY OF A COMBINED NANO-, BIO-
AND ELECTRIC REMEDIATION METHODS ON THE MARS SVRATKA SITE**



Marek JÓZWIAK

*Department of Environment Protection and Modelling
of the Jan Kochanowski University in Kielce, PL*

**BIOINDICATION AS CHALLENGE
IN MODERN ENVIRONMENTAL PROTECTION**



Paweł KAFARSKI

Wrocław University of Technology and Opole University, PL

**HOW CAN WE USE SURVIVAL STRATEGIES OF ORGANISMS
TO DEVELOP NEW TECHNOLOGIES**

Short Conference Report

The Conference ECOpole'14 was held in 15-18.X.2014 in Hotel Ziemowit in Jarnoltowek, PL. It was the twenty third ecological conference of the series of meetings organised by the Society of Ecological Chemistry and Engineering, Opole, PL. 117 participants, including delegates representing following countries: Czech Republic, Germany, Great Britain, Hungary and Poland, took part in the event and presented 17 oral contributions and 107 posters.

The Abstracts of the Conference contributions were available on the Conference website

ecopole.uni.opole.pl

The Conference issue of the quarterly *Ecological Chemistry and Engineering S* containing among others Keynote Speakers papers, was distributed at the Conference Reception desk together with a CD-ROM (containing short info on Keynote Speakers, Abstracts of the Conference presentations as well as ECOpole'14 Conference Programme).

On Wednesday (15th October 2014) at 19.00 after a brief Opening Ceremony performed by prof. Maria Waclawek, Chairperson of the Organising Committee and prof. Witold Waclawek, Chairman of the Conference Scientific Board and President of the Society of Ecological Chemistry and Engineering, the participants were invited for the Musical Soiree by the String Quartet (Emilia Kos - violin, Agnieszka Newiger - violin, Małgorzata Redzinska - viola and Barbara Kowalska - cello) of the Jozef Elsner Philharmonic in Opole. The Programme contained works by Johannes Brahms, Jules Massenet, Wolfgang Amadeus Mozart, Modest Mussorgsky, Johann Strauss and also Carlos Gardel, Astor Piazzolla, Frank Sinatra and Angel Villoldo. The audience applauded the players and claimed for encore.

The Conference Agenda was divided into 4 sections:

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

On Thursday, 16th October 2014 at 9.00 a.m. **prof. Gerhard ERTL** (*Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, DE*) - **the Nobel Prize Winner in Chemistry 2007** initiated the First Plenary Session with the invited lecture: *Elementary steps in heterogeneous catalysis: The basis for environmental chemistry*. During the conference the plenary lectures were also delivered by other invited lecturers: **Agnes BALINT** (*Obuda University, Institute of Environmental Engineering, Budapest, HU*): *Monitoring of different heavy metals in soil/plant/water systems*, **Miroslav CERNIK** (*Technical University of Liberec, Liberec, CZ*): *Case study of a combined nano-, bio- and electric remediation methods on the MARS Svatka site*, **Marek JOZWIAK** (*Department of Environment Protection and Modelling of the Jan Kochanowski University in Kielce, PL*): *Bioindication as challenge in modern environmental protection*, **Paweł KAFARSKI** (*Wroclaw University of Technology and Opole University, PL*): *How can we use survival strategies of organisms to develop new technologies*.

There were also presented very interesting lectures, eg by **P.P. WIECZOREK** (*Faculty of Chemistry, Opole University, Opole, PL*): *Solid phase extraction and liquid*

membranes as sample preparation methods in environmental analysis, **S. FRANZLE** (Zittau International School (Dresden Tech), Zittau, DE): New features of chitin-based biomonitoring of metal ions/complexes and semi-metal toxicants in different speciation forms, **T. OLSZOWSKI** (Chair of Thermal Engineering and Industrial Facilities, Opole University of Technology, Opole, PL): Comparison of the effect of emissions from individual heating systems on the concentration of PM₁₀ in a rural area during extreme winter weather conditions and **Z.A. SZYDLO** (Highgate School, London, UK): History of explosives - this contribution was met with great interest of the audience.

Thursday, a day of hard work, was finished with the second Poster Session. Many of the discussions started at the posters, lasted until the evening hours.

As usually during the ECOpole Conferences, the second day included the Session of the Young Scientists (a forum of young scientists that present and discuss local ecological problems of their countries). During the Young Scientists' and Environmental Education Poster Session 30 posters were presented.

The Scientific Board: **Maria Waclawek** (Opole University, Opole, PL) - Chairperson, **Daniela Szaniawska** (Maritime University of Szczecin, Szczecin, PL), **Stefan Franzle** (IHI, Zittau, DE) and **Zbigniew A. Szydlo** (Highgate School, London, UK) granted awards (sponsored by the Society of Ecological Chemistry and Engineering) for the best presentations. The awards for oral presentations were given to: **Dariusz Poplawski**, M.Sc., Eng. (Wroclaw University of Technology, Wroclaw, PL) for the lecture: **D. Poplawski, D. Grzesiak, J. Hoffmann, K. Hoffmann, P. Falewicz**: Evaluation of selected dolomites suitability for use as a filler in nitrogen fertilizers; **Karina Snochowska**, M.Sc., Eng. (Lodz University of Technology, Lodz, PL), for the presentation: **K. Snochowska, M. Tylman, W. Kaminski**: Ethanol recovery from low-concentration water solution using membrane contactors with ionic liquids, **Michal Rybak**, M.Sc. (Adam Mickiewicz University, Poznań, PL) for the lecture: **M. Rybak, T. Joniak, T. Sobczynski**: The monitoring of nitrogen and phosphorus content in without-flow lake during the time after elimination of wastewater inflow (Western Poland).

The awards for poster presentations were given to **Magdalena Koszalkowska**, M.Sc. (Opole University, Opole, PL) for the poster: **M. Koszalkowska, L. Krecidlo, T. Krzysko-Lupicka**: Decontamination of social area in food facility by using thyme essential oil; **Martyna Blus**, M.Sc., Eng. (Lodz University of Technology, Lodz, PL) for the poster: **E. Tomczak, M. Blus**: Study of the dynamics of dye's adsorption on natural porous deposits and **Bartosz Ciorga**, M.Sc., Eng. (Poznan University of Life Sciences, Poznan, PL) for the poster: **B. Ciorga, M. Beszterda, E. Rusinek-Prystupa, A. Perczak, A. Waskiewicz, P. Golinski**: The presence of toxic trace metals in dried tea samples.

On Saturday morning an excursion was organised to the Underground Tourist - Educational Route in the Old Uranium Mine in Kletno.

Closing the conference, prof. Maria and Witold Waclawek made short recapitulation. In general, ECOpole'14 was focused on monitoring of the quality of natural environment, its effects on human life, environmental education as well as application of renewable sources of energy. They expressed gratitude to all participants for coming and taking active part in the Conference and thanked Sponsor (Ministry of Science and Higher Education, Warszawa, PL) as well as all Chairpersons of Sessions.

The organizers informed that the electronic version of the presented contributions (lecture or poster) could be published on the Conference website. They announced, that

texts of the presented papers will be published (after obtaining reviewers' positive opinions) in the successive issues of the journals *Ecological Chemistry and Engineering A* and *S* and *Proceedings of the ECOpole*.

At the end they invited all Colleagues to attend the ECOpole'15 Conference, which will be held in Hotel **Ziemowit in Jarnoltówek**, PL in the next October.

Maria Wactawek

INVITATION FOR ECOpole'15 CONFERENCE

CHEMICAL SUBSTANCES IN ENVIRONMENT



We have the honour to invite you to take part in the 24th annual Central European Conference ECOpole'15, which will be held in October 2015 (Wednesday-Saturday).

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 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 2015** and for the papers to *Proceedings of ECOpole*: **1st October 2015**. The actualized list (and the Abstracts) of the Conference contributions accepted for presentation by the Scientific Board, one can find (starting from **31st July 2015**) on the Conference website.

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

At the Reception Desk each participant will obtain abstracts of the Conference contributions as well as the Conference Programme recorded on electronic media (the Programme will be also published on the ECOpole'15 website).

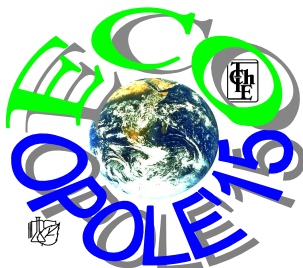
After the ECOpole'15 Conference **it will be possible to publish electronic version of presented contributions** (oral presentations as well as posters) on this site.

Further information is available from:
Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Chairperson of the Organising Committee
of ECOpole'15 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 Jarnóttówek
23. 2014 CEC ECOpole'14 Jarnóttówek

**ZAPRASZAMY
DO UDZIAŁU W ŚRODKOWOEUROPEJSKIEJ KONFERENCJI**



**SUBSTANCJE CHEMICZNE W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM
w październiku 2015**

Będzie to **dwudziesta czwarta 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'15 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**

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 2015 r. Lista prac zakwalifikowanych przez Radę Naukową Konferencji do prezentacji będzie sukcesywnie publikowana od 31 lipca 2015 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

Po konferencji zostaną wydane artykuły w półroczniku *Proceedings of ECOpole*. Powinny być one przesłane do **1 października 2015** 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'15

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] Kowalski A. Statistical calibration of model solution of analytes. Chem Didact Ecol Metrol. Forthcoming 2015.

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) emailiem (mrajfur@o2.pl)

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

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] Kowalski A. Statistical calibration of model solution of analytes. Chem Didact Ecol Metrol. Forthcoming 2015.

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.

ACKNOWLEDGEMENT OF REVIEWERS

PODZIĘKOWANIA DLA RECENZENTÓW

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

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

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

Editorial Board

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.