

Kamil KAMIŃSKI¹, Władysław KAMIŃSKI¹ i Tomasz MIZERSKI²

ZASTOSOWANIE SZTUCZNYCH SIECI NEURONOWYCH DO OCENY STANU TECHNICZNEGO SIECI WODOCIĄGOWEJ

APPLICATION OF ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS TO THE ASSESSMENT OF TECHNICAL CONDITION OF WATER SUPPLY SYSTEMS

Abstrakt: Zaprezentowano metodę typowania wodociągów wymagających przeprowadzenia remontu wykorzystującą sztuczne sieci neuronowe (SSN). W badaniach zastosowano dane zawierające informacje z ostatnich 21 lat o parametrach technicznych i wskaźnikach awaryjności ponad 200 odcinków wodociągów, zarówno tych, które poddane zostały remontom w tym okresie, jak i o wodociągach nieremontowanych. Odpowiednio przygotowany zbiór danych wejściowych został wykorzystany do trenowania sieci neuronowej w postaci perceptronu wielowarstwowego. Przedstawiono analizę działania wytrenowanej sieci neuronowej, porównując jej odpowiedzi z podjętymi w przeszłości decyzjami ekspertów o remontach wodociągów. Pomimo dobrej zgodności przewidywań SSN i opinii ekspertów, w większości przypadków stwierdzono około 15% sprzecznych decyzji. Zaproponowana metoda umożliwia stworzenie systemu eksperckiego, którego wdrożenie może poprawić wykorzystanie zasobów finansowych przedsiębiorstwa, przeznaczanych na utrzymanie niezawodnej infrastruktury wodnej.

Słowa kluczowe: sieci wodociągowe, prognoza remontów wodociągów, perceptron wielowarstwowy

Wprowadzenie

Zadaniem systemów zaopatrzenia w wodę jest ujmowanie, uzdatnianie oraz dostarczanie wody do odbiorców. W skład takiego systemu wchodzi zazwyczaj następujące podsystemy: ujmowania wody, jej oczyszczania, uzdatniania i transportu, a także podsystem pompowania, gromadzenia i dystrybucji wody [1]. W Polsce za 73% zużycia wody z wodociągów miejskich odpowiedzialne są gospodarstwa domowe [2]. Istotne jest, aby końcowi odbiorcy otrzymywali wodę nie tylko wysokiej jakości, ale również aby dostawy spełniały wymagania odnośnie do parametrów technicznych, takich jak np. odpowiednie ciśnienie wody w ciągu doby, ale i na przestrzeni roku.

Wysoce awaryjnym i jednocześnie najbardziej kapitałochłonnym (nawet 70% wartości) elementem systemu zaopatrzenia w wodę, szczególnie w przypadku dużych miast, jest sieć wodociągowa [3]. Jej zadaniem jest rozprowadzanie wody z podsystemu gromadzenia wody do przyłączy wodnych, skąd dalej dostarczana jest do odbiorców. Wysoka awaryjność wynika w głównej mierze z faktu, iż relatywnie duża liczba przewodów rozdzielczych skupiona jest na stosunkowo małej powierzchni, co wpływa również na dużą kapitałochłonność. Przewody rozprowadzające wodę w mieście często poddawane są systematycznym obciążeniom mechanicznym, np. jeśli leżą one w pobliżu pasa drogi. Biorąc pod uwagę, iż ponad połowa wszystkich awarii dotyczy właśnie przewodów rozdzielczych, niezwykle istotną staje się potrzeba ich utrzymania w odpowiednim stanie technicznym. To z kolei wymaga przeprowadzania systematycznych

¹ Katedra Termodynamiki Procesowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, tel. 42 631 37 90, e-mail: kamil.kaminski@p.lodz.pl

² Zakład Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o., ul. Wierzbowa 52, 90-133 Łódź

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 16, Zakopane, 5-8.10.2016

remontów odcinków wodociągu, aby z wyprzedzeniem przeciwdziałać awariom mogącym wyłączyć dany odcinek z eksploatacji.

Efektywnym narzędziem wspierającym podjęcie decyzji o konieczności przeprowadzenia remontu danego odcinka sieci wodociągowej wydają się sztuczne sieci neuronowe (SSN). System doradczy wykorzystujący SSN pozbawiony jest subiektywności oceny, która może mieć miejsce w przypadku analizy wykonywanej przez eksperta. Tym niemniej, aby wykorzystać możliwości modeli neuronowych, niezbędne są obszerne dane opisujące stan techniczny wodociągów na terenie miasta. Z drugiej jednak strony, jeśli taka baza danych istnieje, to nie ma potrzeby tworzenia analitycznego opisu rozpatrywanego zagadnienia. Sieć neuronowa może postulować decyzje o remoncie danego odcinka wodociągu lub o jego zaniechaniu jedynie na podstawie zależności pomiędzy wprowadzanymi do sieci danymi wejściowymi i wyjściowymi.

Cechy modelu neuronowego

W badaniach wykorzystano jednokierunkowe SSN w postaci perceptronu wielowarstwowego (*Multi-Layer Perceptron - MLP*) [4], zbudowanego z warstwy wejściowej, jednej warstwy ukrytej i jednego wyjścia. W neuronach ukrytych zastosowano sigmoidalną funkcję aktywacji, natomiast neuron wyjściowy realizował liniową funkcję przejścia. Proces trenowania SSN przeprowadzono metodą ze wsteczna propagacją błędów i z wykorzystaniem algorytmu Levenberga-Marquardta [5]. Uczenie sieci polegało na iteracyjnym doborze wag synaptycznych połączeń pomiędzy neuronami w taki sposób, aby odpowiedzi perceptronu wielowarstwowego na prezentowane dane wejściowe były zgodne z decyzjami ekspertów odnośnie do konieczności przeprowadzenia remontów danego odcinka wodociągu. W celu znalezienia najbardziej efektywnej struktury SSN testowano działanie sieci zbudowanych z różnej liczby neuronów wchodzących w skład warstwy ukrytej. Oceniano również jakość prognoz modelu neuronowego uzyskanych w przypadku różnej postaci danych wejściowych.

Charakterystyka łódzkiej sieci wodociągowej

Proponowaną metodę przetestowano na przykładzie Łodzi, będącej jednym z największych polskich miast. Na terenie miasta eksploatowanych jest obecnie ponad dwa tysiące kilometrów sieci wodociągowej, w której skład wchodzi:

- sieć magistralna - 230 km,
- sieć rozdzielcza - 1170 km,
- przyłącza wodne - 600 km.

W rozważaniach skupiono się na przewodach rozdzielczych, stanowiących najdłuższą sieć rurociągów podsystemu dystrybucji wody na terenie miasta. W 2013 r. Łódź posiadała najwięcej wodociągów żeliwnych i z polichloru winylu (PVC) - odpowiednio 48 i 32%. Pozostałe 20% stanowiły przewody z azbestocementu, polietylenu o zwiększonej gęstości oraz z żeliwa sferoidalnego. Analiza struktury wiekowej sieci rozdzielczej z 2013 roku przedstawia się następująco:

- 38,6% - przewody eksploatowane przez 31-50 lat,
- 23,6% - rurociągi w wieku 11-20 lat,
- 14,3% - przewody najstarsze, ponad 50-letnie,

- 14,0% - rurociągi w wieku 21-30 lat,
- 8,5% - przewody najmłodsze, mniej niż 10-letnie.

Zróżnicowanie struktury wiekowej oraz materiałowej łódzkiej sieci rozdzielczej pozwoliło na stworzenie rozbudowanego zbioru danych zawierającego informacje o stanie technicznym wodociągów eksploatowanych na terenie miasta.

Przeprowadzone badania

Dane o stanie technicznym wodociągowych przewodów rozdzielczych zostały przygotowane w takiej formie, aby mogły zostać wprowadzone do modelu neuronowego. Jako dane wejściowe wykorzystano rekordy zawierające elementy składowe przedstawione w tabeli 1. Na wyjściu z sieci prezentowana była wartość 1 albo 0 w zależności od tego, czy dla danego przypadku (wektora wejściowego) ekspert zalecił przeprowadzenie czy też zaniechanie remontu.

Składowe wektorów uczących

Tabela 1

Table 1

Components of the training vectors

Lp.	Składowa		Przedział zmienności
dane wejściowe			
1	średnica wodociągu	[mm]	100-250
2	materiał wykonania wodociągu 1. żeliwo 2. azbestocement 3. polichlorek winylu (PVC) 4. stal 5. polietylen o zwiększonej gęstości (HDPE)	[-]	{1,2,3,4,5}
3	lata eksploatacji	[rok]	11-94
4	awaryjność danego odcinka z 3 ostatnich lat	[awarii/km/rok]	0-8
5	awaryjność danego odcinka z 10 ostatnich lat	[awarii/km/rok]	0-3,5
6	istnienie obciążeń oddziałujących na wodociąg 1 - tak : 0 - nie	[-]	{0,1}
dane wyjściowe			
1	konieczność przeprowadzenia remontu 1 - tak : 0 - nie	[-]	{0,1}

Awaryjność infrastruktury wodociągowej jest istotnie uzależniona od rozwiązań materiałowo-konstrukcyjnych przewodów [6]. Z tego względu informacje o materiale, z jakiego wykonano dany odcinek wodociągu, uwzględniono w danych wejściowych do modelu neuronowego. Wymagało to zakodowania każdego z pięciu typów materiałów konstrukcyjnych w formie liczby całkowitej (tab. 1). Podjęto również próbę zastąpienia rodzaju materiału teoretycznym czasem jego eksploatacji, np. 80 lat dla wodociągu żeliwnego. Nie uzyskano jednak dzięki temu zabiegowi zadowalających rezultatów. Wykonano także testy, w których dodano dodatkową składową wektora wejściowego w postaci długości danego odcinka wodociągu, co jednak również nie wpłynęło na poprawę uzyskiwanych wyników. Ponieważ dane o przeprowadzanych remontach zbierane były przez ponad 20 lat, czas eksploatacji konkretnego odcinka wodociągu liczony był do

momentu podjęcia decyzji o remoncie. Ponadto z danych odrzucono przypadki, w których przeprowadzenie remontu wynikało nie tyle ze złego stanu technicznego sieci wodociągowej, co z innych uwarunkowań, jak np. planowanych przebudów i remontów arterii komunikacyjnych w mieście.

Zbiór danych przygotowanych zgodnie z opisanymi zasadami stanowił dane wejściowe do modelu neuronowego. Łącznie baza danych zawierała ponad dwieście rekordów, z czego:

- 105 dotyczyło wyremontowanych odcinków wodociągów,
- 100 obejmowało wodociągi, które nie zostały poddane renowacji.

Dane te zostały następnie podzielone losowo na zbiór treningowy, stanowiący 70% wszystkich rekordów, oraz na zbiór walidacyjny i testowy, każdy po 15% przypadków z bazy danych.

W wyniku iteracyjnego procesu trenowania, polegającego na wielokrotnym prezentowaniu wektorów wejściowych i odpowiadających im decyzji ekspertów, SSN nabyła umiejętność prognozowania konieczności przeprowadzenia remontu na podstawie informacji o stanie technicznym sieci wodociągowej. Stwierdzono, że najefektywniejsza jest sieć zawierająca 5 neuronów w warstwie ukrytej. Zastosowanie mniejszej liczby neuronów skutkowało pogorszeniem generowanych prognoz. W przypadku użycia większej liczby neuronów ukrytych następowało tzw. przeuczenie sieci, co objawiało się poprawą zgodności prognoz sieci z decyzjami ekspertów dla zbioru uczącego przy zdecydowanym pogorszeniu przewidywań dla zbioru testowego.

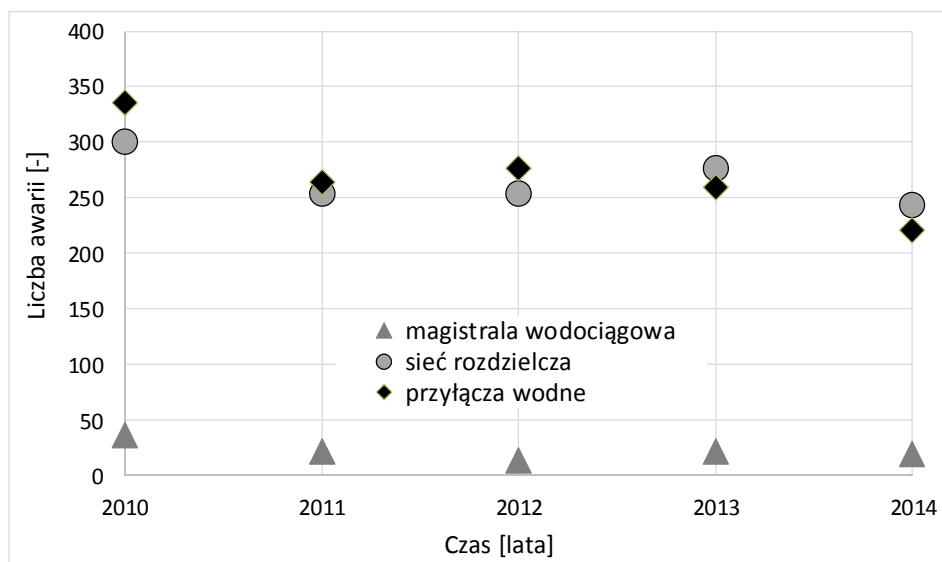
Analiza uzyskanych wyników

Analiza prognoz generowanych przez wytrenowaną sieć neuronową wykazała ich dobrą zgodność z decyzjami podjętymi przez ekspertów (dla 175 przypadków z całej bazy danych). Pomimo dobrej zgodności stwierdzono, że w 30 przypadkach otrzymano prognozy SSN sprzeczne z decyzjami ekspertów. Większość, tj. 23 przypadki, dotyczyła sytuacji, gdy sieć neuronowa kwalifikowała wodociągi do remontu, ale działania takie nie zostały podjęte. Szczegółowa analiza zbioru danych wejściowych wykazała, że 12 z tych przypadków dotyczyło wodociągów o długości mniejszej niż 250 m z przynajmniej jednym wskaźnikiem awaryjności przekraczającym wartość 1,0 [awarii/km/rok]. Tak krótkie odcinki przewodów zazwyczaj nie były rozważane przez ekspertów przy planowaniu remontów, nawet jeśli cechował je wysoki wskaźnik awaryjności. SSN wytypowała także do przeprowadzenia remontu 4 rurociągi żeliwne o okresie eksploatacji przekraczającym 65 lat ze względu na długi czas użytkowania przewodu. W 5 przypadkach dotyczących rurociągów z PVC model neuronowy zaproponował przeprowadzenie remontu ze względu na wystąpienie przynajmniej jednego wysokiego wskaźnika awaryjności, niezależniąc decyzję od okresu eksploatacji przewodu.

Dla 7 odcinków rurociągów stwierdzono przeprowadzenie w przeszłości remontów nieuzasadnionych. Zazwyczaj SSN kwestionowała przeprowadzenie remontów, jeśli wiek przewodu nie przekroczył 60 lat (z jednym wyjątkiem) oraz gdy wskaźniki awaryjności nie były szczególnie wysokie. Takie działanie modelu neuronowego wydaje się być uzasadnione, ponieważ sieci wodociągowe projektowane są na co najmniej 50-letni okres eksploatacji [2]. W 2 przypadkach sieć neuronowa zanegowała również konieczność

remontu przewodów z azbestocementu, ponieważ nie działały na nie obciążenia mechaniczne.

Należy podkreślić, że jakość prognoz modelu neuronowego zależy od rzetelności danych wykorzystanych w procesie uczenia SSN. Relatywnie niska awaryjność sieci rozdzielczej (rys. 1), kształtująca się w latach 2010-2014 na poziomie 0,21-0,26 awarii/rok/km, świadczy o przemyślanym planie remontowym łódzkiej sieci wodociągowej. Można zatem wnioskować, że decyzje ekspertów o podjętych w poprzednich latach remontach wodociągów mogły być wykorzystane jako wiarygodne dane uczące dla opracowywanego modelu neuronowego.



Rys. 1. Awaryjność sieci wodociągowej w Łodzi w latach 2010-2014

Fig. 1. Number of failures of the water supply system in Lodz in the years 2010 to 2014

Podsumowanie i wnioski

W pracy przedstawiono propozycję zastosowania sztucznych sieci neuronowych jako narzędzia wspierającego podejmowanie decyzji o konieczności przeprowadzenia remontów rozdzielczej sieci wodociągowej w dużym mieście. Opracowaną metodę przetestowano na przykładzie łódzkich wodociągów, wykorzystując dane zebrane w ciągu ponad 20 lat.

Przeprowadzono analizę działania wytrenowanej sieci neuronowej, porównując jej odpowiedzi z podjętymi w przeszłości decyzjami ekspertów. Uzyskano ogólnie dobrą zgodność przewidywań modelu neuronowego z decyzjami ekspertów, ale wykryto również podzbiór sprzecznych rozstrzygnięć. Większość z tych przypadków dotyczyła sytuacji, gdy SSN kwalifikowała wodociągi do remontu, ale działania takie nie zostały w przeszłości zarekomendowane przez ekspertów. Stwierdzono także kilka przypadków przeprowadzenia nieuzasadnionych remontów. Ze względu na zdolność SSN do uogólniania zdobytej wiedzy na nieprezentowane podczas uczenia informacje model neuronowy może być wykorzystany

także w tworzeniu bieżących planów remontowych, szczególnie w przypadku braku ekspertów.

Zaproponowana metoda umożliwia stworzenie systemu eksperckiego generującego obiektywne decyzje o remontach wodociągów w dowolnym miejskim przedsiębiorstwie z branży wodno-kanalizacyjnej. Warunkiem koniecznym jest jednak istnienie odpowiednich danych o stanie sieci wodociągowej i historii jej remontów. Wymiernym efektem wdrożenia systemu eksperckiego może być optymalizacja wykorzystania zasobów finansowych przedsiębiorstwa, przeznaczanych na utrzymanie sprawnego działania infrastruktury wodnej.

Literatura

- [1] Knapik K, Bajer J. *Wodociągi*. Kraków: Wyd Politechniki Krakowskiej; 2011.
- [2] Osuch-Pajdzińska E, Roman M. *Sieci i obiekty wodociągowe*. Warszawa: Ofic Wyd Politechniki Warszawskiej; 2015.
- [3] Hotłoś H. *Ilościowa ocena wpływu wybranych czynników na parametry i koszty eksploatacyjne sieci wodociągowych*. Wrocław: Ofic Wyd Politechniki Wrocławskiej; 2007. <http://www.dbc.wroc.pl/Content/4273/Hotlos.pdf>.
- [4] Kamiński W, Strumiłło P, Tomczak E. *Zastosowanie sztucznej inteligencji w rozwiązywaniu wybranych problemów ochrony*. Łódź: PAN Oddział w Łodzi; 2005.
- [5] Osowski S. *Sieci neuronowe w ujęciu algorytmicznym*. Warszawa: WNT; 1996.
- [6] Kwietniewski M, Rak J. *Niezawodność infrastruktury wodociągowej i kanalizacyjnej w Polsce*. Warszawa: Komitet Inżynierii Łądowej i Wodnej PAN; 2010.

APPLICATION OF ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS TO THE ASSESSMENT OF TECHNICAL CONDITION OF WATER SUPPLY SYSTEMS

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

² Company of Water Supply and Sewage Disposal Ltd., Lodz

Abstract: The paper explains a method for discerning the parts of a water supply system in need of renovation, based on Artificial Neural Networks (ANNs). The study uses data, collected over the last twenty-one years, containing information on condition assessment and failure indicators concerning more than two hundred sections of both renovated and nonrenovated pipelines. During the study, an appropriately prepared data set was used for training a neural network in the form of a multilayer perceptron. Further comparison of the predictions obtained using the trained ANN with the decisions made by human experts showed satisfactory consistency; however, it should be noted that for 15% of all cases from the database discrepancies were recorded. The proposed method enables creating an expert system, which implemented by a water supply company can improve its cost management and ensure failure-free operation of its water distribution system.

Keywords: water supply systems, predicting pipeline renovation, multilayer perceptron

Rafał KOZŁOWSKI¹, Joanna PRZYBYLSKA² i Mirosław SZWED^{1,2}

CHEMIZM MAŁYCH RZEK WYŻYNNYCH NA PRZYKŁADZIE GÓR ŚWIĘTOKRZYSKICH

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF WATER FROM SMALL UPLAND RIVERS IN THE ŚWIĘTOKRZYSKIE MOUNTAINS

Abstrakt: Badania wykonano w ośmiu przekrojach zlokalizowanych na sześciu małych rzekach wyżynnych odwadniających centralne partie Gór Świętokrzyskich, tj. Lubrzance, Gawlicy i Belniance (zlewnia Nidy) oraz Psarce, Czarnej Wodzie i Pokrzywiance (zlewnia Kamiennej). Zlewnie badanych rzek charakteryzował zróżnicowany udział poszczególnych form pokrycia terenu. Dominowały użytki rolne i lasy, a udział zabudowy był niewielki. W półroczu zimowym od XI 2015 do IV 2016 r. w cyklu miesięcznym wykonywano badania terenowe i analizę pobranych próbek wody. Oznaczano temperaturę, pH, przewodność elektrolityczną, stężenie tlenu rozpuszczonego, wodorowęglanów i głównych jonów. Stwierdzono, że najbardziej stabilną pod względem dynamiki stężeń większości jonów jest Czarna Woda o zlewni w ponad 80% pokrytej lasami. Największe wahania odnotowano w wodach Psarki w profilu Trzcianka z największym udziałem użytków rolniczych. Stwierdzono istotne dodatnie korelacje pomiędzy stężeniami HCO_3^- i NO_3^- a udziałem terenów antropogenicznych w zlewni. Stężenia NO_2^- i NO_3^- były istotnie pozytywnie skorelowane z powierzchnią terenów rolnych. Zwiększony udział lasów wpływał ujemnie na wartość pH, stężenie HCO_3^- , Mg^{2+} , NO_2^- i NO_3^- . Wskazano także na oddziaływanie punktowych i liniowych źródeł zanieczyszczeń na chemizm badanych rzek.

Słowa kluczowe: jakość wód, zróżnicowanie form pokrycia terenu, Corine Land Cover

Wprowadzenie

Rolnictwo i urbanizacja zlewni są najpoważniejszym źródłem zanieczyszczeń środowisk wodnych. Spływ nawozów, ścieki hodowlane i wzmoczona erozja, wynikające z rolniczego użytkowania terenu, oraz ścieki komunalne związane z rozwojem osadnictwa, są główną przyczyną eutrofizacji wód. Zależności pomiędzy sposobem zagospodarowania zlewni a jakością wód rzecznych były przedmiotem licznych badań, zarówno w kraju [1-5], jak i zagranicą [6-8]. Celem pracy jest analiza wpływu użytkowania terenu zlewni na parametry fizykochemiczne wód małych rzek wyżynnych w półroczu zimowym.

Obszar badań

Obszar badań położony jest w mezoregionie Góry Świętokrzyskie, na terenie Wyżyny Małopolskiej, w południowo-wschodniej Polsce. Badaniami objęto zlewnie sześciu małych rzek wyżynnych - Lubrzanki, Gawlicy i Belnianki (zlewnia Nidy) oraz Psarki, Czarnej Wody i Pokrzywianki (zlewnia Kamiennej). Powierzchnie zlewni badawczych wynosiły od 22,35 km² (Belnianka) do 96,43 km² (Lubrzanka profil Ameliówka). Analizowany obszar jest bardzo zróżnicowany pod względem budowy geologicznej. Dominują czwartorzędowe pokrywy lessowe, zajmujące ok. 55% powierzchni zlewni Psarki (profil Trzcianka) i od 10 do 30% powierzchni pozostałych zlewni, oraz sylurskie łupki, obejmujące ponad 30%

¹ Katedra Ochrony i Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Świętokrzyska 15, 25-406 Kielce, email: rafalka@ujk.kielce.pl

² Instytut Geografii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Świętokrzyska 15, 25-406 Kielce, email: joanna.przybylska@tbp.org.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 16, Zakopane, 5-8.10.2016

zlewni Lubrzanki, Gawlicy i Czarnej Wody. Kambryjskie piaskowce i kwarcyty, budujące pasmo główne Łysogór, stanowią po kilkanaście procent powierzchni badanych zlewni, z wyjątkiem Psarki. Dewońskie piaskowce i kwarcyty Pasma Klonowskiego mają istotny udział w budowie zlewni Psarki (profil Bodzentyn) i Lubrzanki (profil Brzezinki). Ponadto w badanych zlewniach w różnym udziale występują plejstocenijskie piaski i gliny (Belnianka, Gawlica, Lubrzanka), dolnotriasowe łupki oraz dewońskie margle i dolomity (Psarka).

W analizowanych zlewniach przeważają tereny rolnicze i leśne, obecna jest zabudowa wiejska i jedna większa miejscowość (Bodzentyn; 2,2 tys. mieszkańców). W Bodzentynie (zlewnia Psarki do profilu Trzcianka) funkcjonuje mechaniczno-biologiczna oczyszczalnia ścieków o przepustowości 1000 m³/d; trzy mniejsze oczyszczalnie zlokalizowane są w Świętej Katarzynie (zlewnia Gawlicy, przepustowość 150 m³/d), w Woli Szczygiełkowej (zlewnia Pokrzywianki; przepustowość 48 m³/d) [9] oraz w Barczy (zlewnia Lubrzanki; przepustowość 250 m³/d) [10]. Liniowymi źródłami zanieczyszczeń w badanym obszarze są drogi: krajowa nr 7 (przecinająca Lubrzankę w źródłowym odcinku), wojewódzkie - nr 751 (w zlewni Psarki, Czarnej Wody i Pokrzywianki), 752 (w zlewni Czarnej Wody i Gawlicy), 753 (na odcinku kilku km przebiegająca wzdłuż doliny Belnianki i jej dopływu) oraz sieć dróg lokalnych. Zwarte kompleksy leśne w obszarze badań wchodzi w skład Świętokrzyskiego Parku Narodowego.

Metodyka

W półroczu zimowym od XI 2015 do IV 2016 r. w cyklu miesięcznym wykonywano badania terenowe i analizę pobranych próbek wody. W terenie oznaczano temperaturę, pH, przewodność elektrolityczną i stężenie tlenu rozpuszczonego, wykorzystując przenośny analizator EUTECH PCD650. Badania terenowe i pobór próbek wykonywano każdorazowo w godzinach porannych. Próbkę wody analizowano w Laboratorium Badań Środowiska Katedry Ochrony i Kształtowania Środowiska Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach. Zawartość wodorowęglanów oznaczano, miareczkując 0,1M HCl. Stężenia jonów oznaczano za pomocą chromatografu jonowego DIONEX ICS-3000 wyposażonego w kolumnę analityczną IonPac CS16 3x250 mm (kationy) i IonPac AS18 2x250 mm (aniony). Każdorazowo do kontroli jakości uzyskanych wyników wykorzystywano certyfikowany materiał referencyjny KEIJM-02 *Environment Canada*. Analizę udziału poszczególnych form pokrycia terenu wykonano na podstawie warstw wektorowych Corine Land Cover 2012 [11] w oprogramowaniu ArcGis 9.3. Granice zlewni badawczych wyznaczono na podstawie Mapy Podziału Hydrologicznego Polski (1:10000), zamykając zlewnie w profilach badawczych na podstawie map topograficznych i hydrograficznych. Do analiz statystycznych zastosowano program STATISTICA 12 (test korelacji porządku rang Spearmana).

Wyniki

Zlewnie badanych rzek charakteryzował zróżnicowany udział poszczególnych form pokrycia terenu, dominowały użytki rolne i lasy, a udział zabudowy był niewielki (tab. 1, rys. 1). Najwyższy, blisko 20%, udział terenów antropogenicznych występował w zlewni Psarki w obydwu przekrojach badawczych, a najniższy (1,9%) - Czarnej Wody. Zlewnię tej

rzeki charakteryzował najwyższy, ponad 80% udział lasów. Dominację terenów leśnych (> 50%) stwierdzono ponadto w zlewni Lubrzanki, w obydwu badanych przekrojach, a terenów rolniczych - w zlewni Psarki i Belnianki. Zlewnie Gawlicy i Pokrzywianki charakteryzowały się podobnym udziałem terenów rolnych i leśnych przy niewielkim (< 10%) udziale zabudowy.

Tabela 1

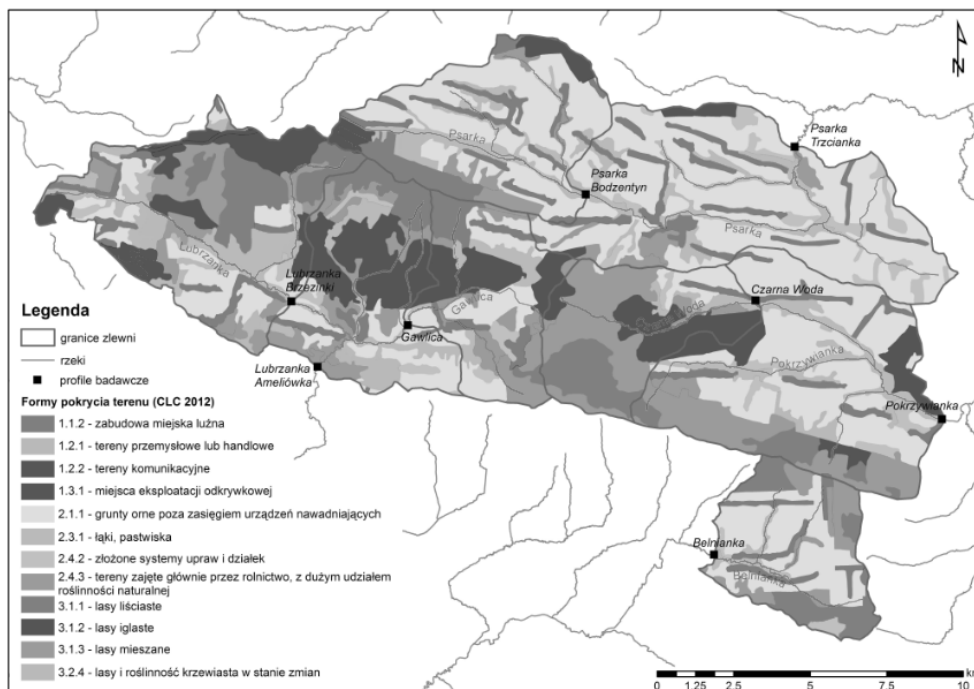
Charakterystyka zlewni badawczych pod względem form pokrycia terenu
(obliczenia własne w programie ArcGis 9.3, na podstawie [11])

Table 1

The characteristics of researched catchment areas in terms of land cover
(analysed in ArcGis 9.3, based on [11])

Nazwa profilu	Lubrzanka Brzezinki	Lubrzanka Ameliówka	Gawlica	Psarka Bodzentyn	Psarka Trzcianka	Czarna Woda	Pokrzywianka	Belnianka
Powierzchnia zlewni [km ²]	43,77	96,43	23,12	34,37	86,88	23,47	72,24	22,35
Udział poszczególnych form pokrycia terenu zlewni [%]								
Tereny antropogeniczne	9,46	7,60	8,49	19,59	19,85	1,90	5,04	10,23
Tereny rolne, w tym:	37,58	41,04	47,84	50,69	63,51	15,65	45,50	54,93
Grunty orne	17,31	19,47	26,12	24,24	29,20	8,11	32,75	44,52
Łąki, pastwiska	14,64	11,94	8,19	19,56	20,00	4,61	8,35	4,47
Lasy, w tym:	52,96	51,36	43,67	29,72	16,64	82,45	49,46	34,84
Lasy liściaste	16,41	12,95	9,61	14,20	6,28	18,61	9,97	21,18
Lasy iglaste	18,48	22,93	22,63	7,68	5,43	24,14	14,29	0,00
Lasy mieszane	12,65	11,57	11,43	4,30	3,37	39,70	23,96	13,66

W badanych rzekach stwierdzono istotne różnice średniej wartości i sezonowej zmienności analizowanych parametrów fizykochemicznych wód (tab. 2). Średnia wartość temperatury wahała się od 3,7°C (Lubrzanka Ameliówka) do 5,2°C (Gawlica). We wszystkich badanych punktach przebieg zmian temperatury był podobny - najniższe wartości odnotowano w styczniu i w lutym, wtedy też stwierdzano najwyższe stężenia tlenu rozpuszczonego. Najwyższe średnie stężenie tlenu odnotowano w Belniance (13,86 mg·dm⁻³), a najniższe w Gawlicy (12,08 mg·dm⁻³). Największe wahania odnotowano w Gawlicy (10,34-13,41 mg·dm⁻³), najmniejsze w Pokrzywiance (12,94-14,46 mg·dm⁻³). Wartość pH nie podlegała kierunkowym zmianom w okresie badań, najwyższą średnią arytmetyczną stwierdzono w Psarce profil Trzcianka (pH 7,72), a najniższą w Lubrzance profil Brzezinki (pH 7,11). Również zawartość wodorowęglanów nie wykazywała kierunkowych zmian. Najniższą średnią odnotowano w Czarnej Wodzie (40,97 mg·dm⁻³), a najwyższą w Psarce profil Trzcianka (248,98 mg·dm⁻³). Najbardziej stabilna pod względem stężeń HCO₃⁻ była Czarna Woda (28,06-61,00 mg·dm⁻³), a największe wahania odnotowano w Pokrzywiance (74,42-178,12 mg·dm⁻³). We wszystkich profilach przewodność elektrolityczna stopniowo obniżała się w okresie badań. Najwyższą średnią odnotowano w Psarce profil Trzcianka (573,8 μS·cm⁻¹), a najniższą w Czarnej Wodzie (215,1 μS·cm⁻¹). Największe wahania stwierdzono w Pokrzywiance (262,6-539,2 μS·cm⁻¹), najbardziej stabilna okazała się Belnianka (196,4-302,8 μS·cm⁻¹).



Rys. 1. Formy pokrycia terenu badanych zlewni małych rzek wyżynnych (opracowanie własne w programie ArcGis 9.3, na podstawie [11])

Fig.1. Land cover in researched catchment areas of small upland rivers (analysed in ArcGis 9.3, based on [11])

We wszystkich profilach stężenie jonów NO_2^- wyraźnie obniżało się w okresie badań. Najwyższe średnie stężenie odnotowano w Psarce - w obydwu profilach po $1,42 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, najniższe w Lubrzance Brzezinki ($0,35 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Największe wahania odnotowano w Psarce Trzcianka ($0,08$ - $2,27 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), najbardziej stabilna pod względem stężeń tego jonu była Gawlica ($0,39$ - $1,01 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Stężenia NO_3^- nie wykazywały kierunkowej tendencji, przy czym w większości punktów najwyższe wartości odnotowano w lutym. Najwyższe średnie stężenie stwierdzono w Psarce Trzcianka ($9,90 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), najniższe w Czarnej Wodzie ($3,07 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Największe wahania wystąpiły w Psarce Trzcianka ($1,14$ - $14,13 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), najbardziej stabilna była Lubrzanka Ameliówka ($3,52$ - $6,91 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Najwyższe średnie stężenie jonów amonowych odnotowano w Belnianie ($2,77 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), przy czym wpływ na tak wysoką średnią miał wynik z kwietnia ($13,65 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), a najniższe w Psarce Bodzentyn ($0,43 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Największe wahania stwierdzono w Belnianie ($0,08$ - $13,65 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), najbardziej stabilna była Czarna Woda ($0,18$ - $0,82 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Stężenia jonów PO_4^{3-} były stosunkowo niskie i nie wykazywały kierunkowej tendencji. Najwyższe średnie stężenie odnotowano w Lubrzance profil Brzezinki ($0,16 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), najniższe w Belnianie ($0,018 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). W okresie badań obniżało się stężenie siarczanów. Najwyższe średnie stężenie odnotowano w Lubrzance Brzezinkach ($69,81 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), gdzie stwierdzono również największe

wahania stężenia tego anionu w poszczególnych miesiącach (41,34-107,36 mg·dm⁻³), a najniższe w Belnianie (35,82 mg·dm⁻³). Najbardziej stabilna była Psarka Bodzentyn (32,43-39,65 mg·dm⁻³). Najwyższe stężenia jonów magnezu we wszystkich punktach odnotowano w marcu. Najwyższym średnim stężeniem charakteryzowała się Psarka profil Trzcianka (22,15 mg·dm⁻³), a najniższym Czarna Woda (8,07 mg·dm⁻³). Najbardziej stabilna pod względem stężenia Mg²⁺ była Czarna Woda (4,25-12,76 mg·dm⁻³), a największe różnice pomiędzy poszczególnymi próbkami odnotowano w Psarce Trzcianka (3,81-49,57 mg·dm⁻³). W badanym okresie stężenie kationów potasu nie wykazywało kierunkowych zmian. Najniższe średnie stężenie odnotowano w Czarnej Wodzie (1,42 mg·dm⁻³), a najwyższe w Belnianie (11,74 mg·dm⁻³), przy czym wpływ na tak wysoką średnią miał pomiar z kwietnia, kiedy to odnotowano bardzo wysokie stężenie (52,84 mg·dm⁻³, w porównaniu do średniej za okres IX-III: 3,52 mg·dm⁻³). Poza Belnianką, pozostałe rzeki były dość stabilne pod względem stężeń K⁺, których różnice pomiędzy poszczególnymi miesiącami wynosiły maksymalnie 4,07 mg·dm⁻³ (Gawlica). Stężenie jonów wapnia w okresie badań podlegało wahaniom, na ogół jednak najwyższe stężenia notowano w listopadzie, a najniższe w lutym. Najwyższe średnie stężenie odnotowano w Psarsce profil Trzcianka (73,64 mg·dm⁻³), była to również najmniej stabilna pod względem stężeń tego jonu rzeka (16,62-104,80 mg·dm⁻³), a najniższe w Belnianie (28,59 mg·dm⁻³). Najmniejsze wahania odnotowano w Czarnej Wodzie (18,88-42,43 mg·dm⁻³).

Najwyższe średnie stężenie chlorków odnotowano w Lubrzance profil Brzezinki (36,56 mg·dm⁻³), najniższe w Czarnej Wodzie (10,36 mg·dm⁻³). Na wszystkich stanowiskach stężenia Cl⁻ stopniowo obniżały się w okresie badań, wyjątkiem była Belnianka, gdzie w kwietniu odnotowano najwyższe stężenie ze wszystkich badanych próbek: 62,53 mg·dm⁻³. Najbardziej stabilna pod względem stężeń chlorków była Czarna Woda (8,37-11,76 mg·dm⁻³). Również średnie stężenia kationów sodu najwyższe były w Lubrzance Brzezinki (34,25 mg·dm⁻³), a najniższe w Czarnej Wodzie (10,97 mg·dm⁻³). Na wszystkich stanowiskach stężenie Na⁺ stopniowo obniżało się w okresie badań, aż do znaczącego wzrostu w marcu, z wyjątkiem Belnianki, gdzie najwyższe stężenie odnotowano w kwietniu.

Przez cały okres badań stężenie fluorków utrzymywało się na zbliżonym poziomie, nieco wyższym jedynie w Psarce profil Trzcianka (średnio 0,12 mg·dm⁻³). Wyjątkiem był kwietniowy pomiar w Lubrzance profil Brzezinki, gdzie odnotowano wyjątkowo wysokie, odbiegające od średniej stężenie (0,68 mg·dm⁻³, podczas gdy średnia za XI-III: 0,06 mg·dm⁻³). Średnie stężenie jonów litu w każdym z punktów było niższe niż 0,01 mg·dm⁻³ i nie przekraczało wartości typowej dla niezanieczyszczonych wód powierzchniowych - 0,04 mg·dm⁻³ [12]. Najwyższe stężenia we wszystkich punktach odnotowano w marcu (maksymalnie 0,037 mg·dm⁻³ - Psarka Trzcianka); wyjątkiem była Belnianka, w której, tak jak w przypadku kationów sodu, stężenie litu najwyższe było w kwietniu (0,025 mg·dm⁻³).

Dla zobrazowania zależności pomiędzy dominującymi formami pokrycia terenu w zlewniach badawczych a wynikami pomiarów parametrów fizykochemicznych wykonano macierz korelacji (tab. 3). Stwierdzono istotne pozytywne korelacje pomiędzy wartością pH, zawartością wodorowęglanów, stężeniem jonów wapnia, magnezu i azotanów a udziałem terenów antropogenicznych w zlewni. Udział terenów rolnych

w istotny sposób zwiększał wartość pH i stężenie azotanów. Wyszczególnione z tej kategorii grunty orne były pozytywnie skorelowane ze stężeniami jonu amonowego i potasowego, a łąki i pastwiska - z przewodnością elektrolityczną, stężeniem wodorowęglanów, magnezu, wapnia i fluorków. W przypadku lasów istotne negatywne korelacje stwierdzono pomiędzy udziałem w zlewni lasów ogółem a wartością pH, zawartością wodorowęglanów, jonów magnezu i azotanów oraz udziałem lasów iglastych a wartością pH i lasów mieszanych a zawartością azotanów.

Tabela 2

Wyniki badań analizowanych wód w półroczu zimowym - średnia, min., max

Table 2

The results of water analyses in winter half-year - average, min., max

Parametr		Lubran- ka Brzezinki	Lubran- ka Ame- liówka	Gawlica	Psarka Bodzen- tyn	Psarka Trzcian- ka	Czarna Woda	Pokrzy- wianka	Belnian- ka
Temp.	[°C]	4,1	3,7	5,2	5,1	4,6	4,4	4,6	4,7
		0,2-8,3	0,1-8,8	2,2-10,6	1,5-10,0	0,6-9,2	0,1-9,4	0,3-9,6	0,1-9,5
pH	[-]	7,11	7,34	7,35	7,70	7,72	7,17	7,58	7,51
		6,77-7,91	7,19-7,78	7,17-7,62	7,42-7,89	7,28-8,02	6,86-7,64	7,28-7,76	7,03-7,84
SEC	[μS·cm ⁻¹]	407,7	313,5	278,5	371,0	573,8	215,1	370,7	238,0
		292,5- 538,9	234,1- 436,0	196,5- 375,9	316,8- 456,3	492,2- 681,8	145,0- 279,5	262,6- 539,2	196,4- 302,8
DO		12,92	13,63	12,08	13,46	13,07	13,41	13,63	13,86
		11,53- 14,19	12,14- 14,46	10,34- 13,41	12,53- 14,13	11,34- 14,44	12,17- 14,37	12,94- 14,46	12,88- 14,66
HCO ₃ ⁻		66,90	56,83	60,90	141,42	248,98	40,97	122,00	63,54
		31,72- 92,72	29,28- 75,03	31,11- 84,18	115,29- 185,44	208,62- 290,36	28,06- 61,00	74,42- 178,12	44,53- 84,18
Li ⁺		0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
		0,0015- 0,036	0,0014- 0,029	0,0013- 0,031	0,0014- 0,029	0,0017- 0,037	0,0017- 0,032	0,0013- 0,029	0,0006- 0,0254
Na ⁺		34,25	23,25	18,14	13,89	19,62	10,97	15,55	22,74
		11,63- 78,73	10,33- 53,01	7,57- 37,41	8,30- 33,95	5,60- 53,95	5,97- 25,97	7,76- 33,98	8,04- 56,91
NH ₄ ⁺		0,87	0,63	1,12	0,43	1,04	0,59	0,57	2,77
		0,15-2,17	0,16-1,14	0,13-4,02	0,05-1,00	0,28-2,26	0,18-0,82	0,06-1,71	0,08- 13,65
Mg ²⁺	[mg·dm ⁻³]	9,79	8,71	9,63	16,36	22,15	8,07	12,81	9,27
		5,04- 17,06	4,71- 14,93	4,68- 15,42	8,88- 29,36	3,81- 49,57	4,25- 12,76	5,56- 22,19	4,19- 15,12
K ⁺		3,86	3,41	3,72	3,05	3,10	1,42	2,92	11,74
		1,93-5,31	2,01-5,06	2,20-6,27	2,05-4,12	0,80-4,82	0,74-2,14	1,45-4,77	2,45- 52,84
Ca ²⁺		45,33	36,57	35,35	60,26	73,64	30,94	53,82	28,59
		26,36- 75,16	24,62- 63,48	20,79- 46,78	39,53- 79,59	16,62- 104,80	18,88- 42,43	25,90- 98,09	17,67- 45,94
F ⁻		0,17	0,05	0,03	0,08	0,12	0,05	0,06	0,01
		0,03-0,68	0,02-0,07	0,00-0,06	0,03-0,14	0,09-0,18	0,03-0,08	0,00-0,10	0,00- 0,0372
Cl ⁻		36,56	23,02	16,57	17,63	22,30	10,36	16,60	23,95
		15,22- 53,55	12,21- 30,96	10,39- 23,99	14,67- 20,49	7,31- 29,43	8,37- 11,76	12,13- 23,76	12,78- 62,53

Parametr	Lubran- ka Brzezinki	Lubran- ka Ame- liówka	Gawlica	Psarka Bodzen- tyn	Psarka Trzcian- ka	Czarna Woda	Pokrzy- wianka	Belnian- ka
NO ₂ ⁻	0,35	0,49	0,70	1,42	1,42	0,59	1,24	0,71
	0,01-0,75	0,15-0,87	0,39-1,01	0,62-2,04	0,08-2,27	0,36-1,00	0,36-1,84	0,19-1,26
SO ₄ ²⁻	69,81	53,44	45,61	37,60	44,54	47,28	51,08	35,82
	41,34- 107,36	33,58- 83,07	31,88- 59,03	32,43- 39,65	28,60- 58,36	32,81- 70,82	26,41- 83,65	22,64- 51,31
NO ₃ ⁻	5,27	5,90	8,92	8,95	9,90	3,07	7,05	7,75
	2,00-8,50	3,52-6,91	6,75- 10,42	6,34- 12,24	1,14- 14,13	0,14-5,53	4,29- 10,79	5,02- 11,66
PO ₄ ³⁻	0,16	0,02	0,07	0,03	0,07	0,03	0,05	0,02
	0,00-0,45	0,00-0,07	0,00-0,27	0,00-0,05	0,01-0,14	0,00-0,14	0,00-0,16	0,00-0,05

Tabela 3

Macierz korelacji średnich wartości parametrów fizykochemicznych wód z półrocza zimowego z udziałem form pokrycia terenu zlewni (istotne na poziomie $p < 0,05$ pogrubiono)

Table 3

Spearman's rank correlation between the average values of physicochemical parameters of water from winter half-year and the share of land cover classes (significant with $p < 0,05$ given in bold)

Parametr	Tereny antropo- geniczne	Tereny rolne	Grunty orne	Łąki, pastwiska	Lasy	Lasy liściaste	Lasy iglaste	Lasy mieszane
Temp.	0,310	0,571	0,548	-0,190	-0,595	-0,167	-0,429	-0,262
pH	0,595	0,857	0,690	0,405	-0,905	-0,500	-0,714	-0,548
HCO ₃ ⁻	0,738	0,667	0,476	0,714	-0,738	-0,429	-0,762	-0,571
SEC	0,619	0,333	0,071	0,929	-0,429	-0,524	-0,405	-0,643
DO	-0,119	0,167	0,476	-0,333	-0,095	0,405	-0,357	0,405
Li ⁺	0,643	0,405	0,071	0,143	-0,333	0,238	-0,500	-0,238
Na ⁺	0,286	0,048	0,071	0,167	0,048	0,024	-0,167	-0,190
NH ₄ ⁺	0,310	0,381	0,381	-0,333	-0,214	0,000	-0,286	-0,143
Mg ²⁺	0,690	0,619	0,405	0,762	-0,714	-0,571	-0,643	-0,643
K ⁺	0,429	0,286	0,286	-0,143	-0,167	0,190	-0,357	-0,214
Ca ²⁺	0,476	0,333	0,071	0,929	-0,476	-0,643	-0,310	-0,619
F ⁻	0,310	-0,095	-0,333	0,810	-0,024	-0,238	-0,095	-0,286
Cl ⁻	0,500	0,190	0,143	0,262	-0,119	0,262	-0,452	-0,190
NO ₂ ⁻	0,548	0,810	0,643	0,333	-0,857	-0,429	-0,690	-0,452
SO ₄ ²⁻	-0,571	-0,786	-0,571	0,143	0,762	-0,095	0,667	0,310
NO ₃ ⁻	0,076	0,114	-0,101	-0,266	-0,190	0,228	0,051	-0,114
PO ₄ ³⁻	0,786	0,929	0,619	0,452	-0,976	-0,571	-0,690	-0,810

Dyskusja i wnioski

Wykazane w niniejszej pracy zróżnicowanie parametrów fizykochemicznych wód w badanych rzekach może być częściowo wyjaśnione różnicami w budowie geologicznej ich zlewni. Na podwyższenie wartości pH, przewodności elektrolitycznej, stężenia wodorowęglanów, zawartości jonów magnezu, wapnia i jonów azotanowych w analizowanych zlewniach może wpływać udział gleb wykształconych na lessach. Gleby brunatne o wysokiej klasie bonitacyjnej zostały w znacznej większości zagospodarowane jako pola uprawne, a wraz z wylesianiem terenu rozwijała się sieć osadnicza. Obszary lessowe, intensywnie użytkowane rolniczo i narażone na erozję wodną, są szczególnie

podatne na dostarczanie do wód biogenów pochodzenia rolniczego [13]. Przykorytowe „strefy buforowe” - pasy ekstensywnie użytkowanych łąk, roślinności zielnej i zadrzewień, w okresie zimowym i wczesnowiosennym znajdujące się w fazie spoczynku, nie powodują efektywnego zmniejszenia ładunku związków wymywanych ze zlewni [14]. Badania dwóch zlewni o zbliżonej budowie geologicznej, różniących się dominującymi formami pokrycia terenu, wykazały wyższe stężenia jonów Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ i Na^+ w wodach rzeki odwadniającej tereny rolnicze [3].

Najbardziej stabilną pod względem dynamiki stężeń większości jonów w półroczu zimowym okazała się Czarna Woda o zlewni w ponad 80% pokrytej lasami. Największe wahania odnotowano w wodach Psarki w profilu Trzcianka, o typowo rolniczej zlewni, z najwyższym spośród badanych cieków udziałem terenów zabudowanych. Psarka jest odbiornikiem wód z oczyszczalni ścieków, obsługującej jedyną większą miejscowość w obszarze badań i okoliczne wsie. W jej wodach odnotowywano podwyższone wartości pH i SEC oraz stężenia jonów HCO_3^- , NO_2^- , NO_3^- , Mg^{2+} i Ca^{2+} . Stężenia wszystkich jonów w profilu Trzcianka, poniżej oczyszczalni, były wyższe niż w zlokalizowanym powyżej profilu Bodzentyn. Zlewnie do obydwu przekrojów charakteryzują się zbliżonym udziałem poszczególnych form użytkowania terenu, w związku z czym stwierdzone różnice mogą wynikać z budowy geologicznej (większy udział lessów w zlewni do profilu Trzcianka) i obecności punktowego źródła zanieczyszczeń, jakim jest zrzut z oczyszczalni ścieków. Innym obiektem mogącym oddziaływać na uzyskane wyniki jest zbiornik zaporowy o pow. ok. 10 ha, usytuowany na Gawlicy, ok. 700 m powyżej profilu badawczego. Stwierdzone w tej rzece podwyższona temperatura i obniżona zawartość tlenu mogą wynikać z funkcjonowania zbiornika w okresie zimowym.

Wysokie stężenia chlorków i kationów sodu stwierdzone w Lubrzance profil Brzezinki oraz w Belniance, szczególnie na przełomie zimy i wiosny, mogą wynikać z usytuowania dróg i terenów zabudowanych względem obydwu rzek. Zmienność ta obejmuje również koncentracje metali ciężkich, o czym donosili m.in. Perliceusz i in. [15]. Pomimo że w analizowanych zlewniach udział zabudowy był niewielki, to jednak jej usytuowanie wzdłuż koryt rzecznych ułatwiało migrację jonów z wodami roztopowymi i opadowymi. Tereny zabudowane są bowiem istotnym źródłem omawianych jonów w wodach ze względu na zimowe utrzymanie dróg [5, 16]. W przypadku tych jonów zasadne byłoby przeanalizowanie udziału zabudowy w strefach przykorytowych a nie w całej zlewni [6], co będzie przedmiotem dalszych badań.

Literatura

- [1] Grabińska B, Koc J, Skwierawski A, Rafałowska M, Sobczyńska-Wójcik K. Stężenia i odpływ azotu amonowego z wodami rzecznyymi ze zlewni o zróżnicowanym użytkowaniu. Inż Ekol. 2005;13:81-86. <http://www.archive.ineko.net.pl/pdf/IE-13.pdf>.
- [2] Grabińska B, Koc J, Skwierawski A, Sobczyńska-Wójcik K, Rafałowska M. Stężenia i odpływ fosforu ogólnego z wodami rzecznyymi ze zlewni o zróżnicowanym użytkowaniu. Inż Ekol. 2005;13:87-92. <http://www.archive.ineko.net.pl/pdf/IE-13.pdf>.
- [3] Skorbiłowicz M. Charakter zlewni a chemizm wód powierzchniowych na przykładzie rzek Narewka i Orlanka w województwie podlaskim. Inż Ekol. 2005;13:164-165. <http://www.archive.ineko.net.pl/pdf/IE-13.pdf>.
- [4] Misztal A, Kuczera M. The impact of land use on the water quality of foothill micro-catchment areas. Ann Warsaw Univ of Life Sci. - SGGW. Land Reclam. 2008;40:27-37. DOI: 10.2478/v10060-008-0034-1.

- [5] Ciupa T. Wpływ zagospodarowania terenu, w tym urbanizacji, na stężenie głównych jonów w wodach rzeki Silnicy i Sufragańca (Kielce). *Ochr Środow i Zasob Natural*. 2009;38:44-53. <http://www.ios.edu.pl/pol/nr38.pdf>.
- [6] Sliva L, Williams D. Buffer zone versus whole catchment approaches to studying land use impact on river water quality. *Wat Res*. 2001;35(14):3462-3472. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00062-8.
- [7] Tong S, Chen W. Modeling the relationship between land use and surface water quality. *J Environ Manage*. 2002;66:377-393. DOI: 10.1006/jema.2002.0593.
- [8] Ahearn D, Sheibley R, Dahlgren R, Anderson M, Johnson J, Tate K. Land use and land cover influence on water quality in the last free-flowing river draining the western Sierra Nevada, California. *J Hydrol*. 2005;313:234-247. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2005.02.038.
- [9] http://www.bodzentyn.bip.jur.pl/dokumenty/protokol_kontroli_pip_czerwiec_2013.pdf. Dostęp: 01.08.2016.
- [10] <http://wod-kiel.com.pl/oczyszczalnia-sciekow-w-barczy-,125.html>. Dostęp: 01.08.2016.
- [11] <http://land.copernicus.eu/pan-european/corine-land-cover/clc-2012>. Dostęp: 01.05.2016.
- [12] Kszos LA, Beaucham JJ, Steward AJ. Toxicity of lithium to three freshwater organisms and the antagonistic effect of sodium. *Ecotoxicology*. 2003;12(5):427-437. DOI: 10.1023/A:1026160323594.
- [13] Smoroń S. Zagrożenie eutrofizacją wód powierzchniowych wyżyn lessowych Małopolski. *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie*. 2012;12(1):181-191. http://www.itp.edu.pl/wydawnictwo/woda/zeszyt_37_2012/artykuly/Smoron.pdf.
- [14] Banaszuk P, Krasowska M, Kamocki A. Źródła azotu i fosforu oraz drogi ich migracji podczas wezbrania roztopowego w małej zlewni rolniczej. *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie*. 2009;9(4):5-26. https://www.researchgate.net/publication/268371624_ZRODLA_AZOTU_I_FOSFORU_ORAZ_DROGI_ICH_MIGRACJI_PODCZAS_WEZBRANIA_ROZTOPOWEGO_W_MALEJ_ZLEWNI_ROLNICZEJ.
- [15] Perliceusz N, Senze M, Skwarka M, Kowalska-Górska M, Skwarka T. Metale ciężkie w wodzie i osadach dennych z miejskich zbiorników wodnych rejonu Wałbrzycha. *Proc ECOpole*. 2015;9(2):667-675. DOI: 10.2429/proc.2015.9(2)077.
- [16] Wysocka-Czubaszek A, Wojno W. Sezonowa zmienność chemizmu wody w małej rzece w zlewni zurbanizowanej. *Prz Nauk Inż Kszt Środ*. 2014;63:64-76. http://iks_pn.sggw.pl/z63/art6.pdf.

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF WATER FROM SMALL UPLAND RIVERS IN THE ŚWIĘTOKRZYSKIE MOUNTAINS

¹ Department of Environment Protection and Modelling, The Jan Kochanowski University in Kielce

² Institute of Geography, The Jan Kochanowski University in Kielce

Abstract: The research was conducted in eight sections located on six small upland rivers, flowing from the central part of the Świętokrzyskie Mountains: Lubrzanka, Gawlica and Belnianka (in the Nida River drainage basin) and Psarka, Czarna Woda and Pokrzywianka (Kamienna River drainage basin). The catchment areas of researched rivers had diversified forms of land use, with dominating arable lands and forests and small share of housing. From November 2015 to April 2016 field studies were conducted and water samples collected once a month. The following parameters were analysed: temperature, pH, conductivity, dissolved oxygen, hydrogencarbonate and concentration of major ions. The river with most stable ion concentrations was Czarna Woda, with catchment area covered in over 80% with forests. The greatest fluctuations were noted on Psarka in profile Trzcianka, gathering water from arable lands. There was a significant positive correlation between the concentrations of HCO_3^- and NO_3^- ions and the share of anthropogenic areas in river basins. The concentrations of NO_2^- and NO_3^- were positively correlated with the area of agricultural lands. Higher share of forests negatively affected the pH value and concentration of HCO_3^- , Mg^{2+} , NO_2^- and NO_3^- . The results also suggest the impact of point and line sources of pollution on the physicochemical properties of the analysed rivers.

Keywords: water quality, diverse classes of land cover, Corine Land Cover

Edyta KUDLEK¹, Mariusz DUDZIAK¹ i Jolanta BOHDZIEWICZ¹

WPLYW MATRYCY WODNEJ NA RETENCJĘ ZWIĄZKÓW FARMACEUTYCZNYCH W PROCESIE NANOFILTRACJI

INFLUENCE OF WATER MATRIX ON THE RETENTION OF PHARMACEUTICAL COMPOUNDS BY NANOFILTRATION

Abstrakt: Wysokociśnieniowe procesy membranowe, do których zalicza się nanofiltrację i odwróconą osmozę, pozwalają na oczyszczenie strumieni wodnych z szerokiej gamy mikrozanieczyszczeń organicznych. Mogą znaleźć również zastosowanie w doczyszczaniu wód pod kątem eliminacji związków farmaceutycznych. W pracy przedstawiono porównanie stopnia retencji wybranych farmaceutyków z grupy niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych, tj. ibuprofenu i diklofenaku oraz leków psychotropowych - karbamazepina, obecnych w różnych matrycach wodnych w procesie nanofiltracji. Oczyszczaniu poddano roztwory sporządzone na bazie wody zdejonizowanej oraz modelowy i rzeczywisty odpływ po biologicznym oczyszczaniu ścieków. Proces nanofiltracji prowadzono w układzie filtracji krzyżowej przy zastosowaniu rurowego modułu membranowego wyposażonego w poliamidową membranę AFC80 firmy PCI Membrane System Inc. Określono, że wraz z czasem filtracji membranowej wzrasta stopień retencji badanych związków farmaceutycznych niezależnie od składu oczyszczanej matrycy wodnej. Ponadto stwierdzono, że obecność w roztworze związków nieorganicznych oraz wysokocząsteczkowych substancji organicznych wpływa korzystnie na proces membranowej separacji mikrozanieczyszczeń.

Słowa kluczowe: diklofenak, ibuprofen, karbamazepina, nanofiltracja

Wprowadzenie

Nasilający się problem obecności szerokiej gamy substancji farmakologicznych w środowisku stanowi jedno z zagadnień aktualnie podejmowanych badań w dziedzinie inżynierii i ochrony środowiska. Nadmierne spożycie leków, należących do substancji aktywnych biologiczne, może skutkować pogorszeniem stabilności wielu ekosystemów, w tym szczególnie ekosystemów wodnych [1]. Obowiązująca Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. [2] wskazuje na konieczność prowadzenia monitoringu substancji wymienionych w Decyzji Wykonawczej Komisji (EU) 2015/495 z dnia 20 marca 2015 r. [3], wśród których znajdują się również związki farmaceutyczne z grupy niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych - diklofenak i hormony syntetyczne - 17-alfa-etynyloestradiol. Zgromadzone w trakcie monitoringu dane pozwolą na podjęcie decyzji o zaklasyfikowaniu tych związków farmaceutycznych jako substancji priorytetowych, a tym samym wymuszą konieczność opracowania metod ich skutecznej eliminacji ze środowiska wodnego.

Wśród niekonwencjonalnych metod pozwalających na oczyszczenie strumieni wodnych z szerokiej gamy mikrozanieczyszczeń organicznych wymienia się wysokociśnieniowe procesy membranowe, tj. nanofiltrację i odwróconą osmozę. Efektywność tych procesów zależy od wielu czynników, do których należą parametry operacyjne procesu, własności fizykochemiczne stosowanych membran oraz usuwanych związków, jak również skład chemiczny oczyszczanej matrycy wodnej [4, 5].

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

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu matrycy wodnej na stopień retencji związków farmaceutycznych z grupy niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych - diklofenak i ibuprofen - oraz leków psychotropowych - karbamazepina - w procesie nanofiltracji. Proces wysokociśnieniowej filtracji membranowej prowadzono w układzie krzyżowym przy wykorzystaniu instalacji wielkolaboratoryjnej wyposażonej w rurowy moduł membranowy wyposażony w membranę AFC80 firmy PCI Membrane System Inc. (USA). Ponadto w pracy podjęto próbę opisu mechanizmów separacji decydujących o retencji badanych mikrozanieczyszczeń.

Materiały i metodyka badań

Badania nad efektywnością usunięcia mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych w procesie nanofiltracji prowadzono z wykorzystaniem trzech matryc wodnych, tj. roztworu sporządzonego na bazie wody zdejonizowanej oraz rzeczywistego i modelowego odpływu ścieków oczyszczonych po techniczno-biologicznym ciągu ich oczyszczania, do których dodawano wzorce wybranych mikrozanieczyszczeń (tab. 1).

Charakterystyka fizykochemiczna badanych roztworów wodnych

Tabela 1

Physicochemical characteristics of examined water solutions

Table 1

Matryca wodna	Woda zdejonizowana z dodatkiem mikrozanieczyszczeń	Odpływ modelowy* z dodatkiem mikrozanieczyszczeń	Odpływ rzeczywisty z dodatkiem mikrozanieczyszczeń
pH [-]	7,00	7,10	7,15
Przewodność [mS/cm]	0,271	0,992	1,109
Absorbancja ($\lambda = 254 \text{ nm}$) [nm^{-1}]	0,038	0,064	0,269
OWO [mg/dm^3]	5,02	29,25	30,16

* Odpływ modelowy sporządzono na bazie bulionu suchego odżywczego, peptonu kazeinowego, NH_4Cl , NaCl , $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$, K_2HPO_4 oraz KH_2PO_4

Stężenia badanych związków farmaceutycznych w roztworach wodnych ustalono na poziomie $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Wzorce niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych w postaci soli sodowej diklofenaku (DCL) i ibuprofenu (IBU), jak również leku psychotropowego - karbamazepina (CBZ) pochodził z firmy Sigma-Aldrich (Poznań, Polska) (tab. 2).

Proces nanofiltracji prowadzono w układzie krzyżowym z wykorzystaniem wielkolaboratoryjnej instalacji TMI 14 firmy J.A.M. INOX Produkt, w której zainstalowano przepływowy rurowy moduł membranowy wyposażony w poliamidową membranę AFC80 (cut-off < 200 Da) firmy PCI Membrane System Inc. (USA), o łącznej powierzchni filtracyjnej wynoszącej 240 cm^2 . Proces filtracji membranowej prowadzono przez 180 minut do odebrania co najmniej 20% objętości nadawy. W ramach badań wstępnych oceniono wpływ ciśnienia transmembranowego na własności transportowe membrany (rys. 1). Objętościowy strumień permeatu wyznaczano dla wody zdejonizowanej niezawierającej związków farmaceutycznych zgodnie z równaniem (1). Procesowe ciśnienie transmembranowe stosowane podczas badań przyjęto na poziomie 2 MPa.

$$J_v = \frac{V}{F \cdot t} \quad (1)$$

gdzie: J_v - objętościowy strumień permeatu [$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$], V - objętość permeatu [m^3], F - powierzchnia membrany [m^2], t - czas filtracji [s].

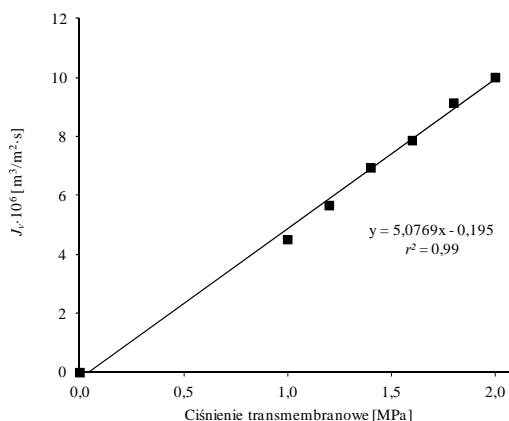
Charakterystyka mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych

Tabela 2

Characteristics of pharmaceutical micropollutants

Table 2

Związek farmaceutyczny	Sól sodowa diklofenaku	Sól sodowa ibuprofenu	Karbamazepina
Symbol	DCL	IBU	CBZ
Wzór sumaryczny	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NNaO}_2$	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Na}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$
Masa molowa [g/mol]	318,13	228,26	236,3
Rozpuszczalność w H_2O [mg/dm^3]	50	100	17
pK_a	4,15	4,91	2,30
$\log K_{ow}$	4,51	3,97	2,45
Promień Stokesa [nm]	0,414	0,295	0,319



Rys. 1. Wpływ ciśnienia transmembranowego procesu na wartość objętościowego strumienia permeatu

Fig. 1. Influence of transmembrane pressure on the value of the permeate volumetric flow

Efektywność procesu wyrażano stopniem retencji badanych mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych, który był wyznaczany na podstawie wzoru:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_n} \right) \cdot 100\% \quad (2)$$

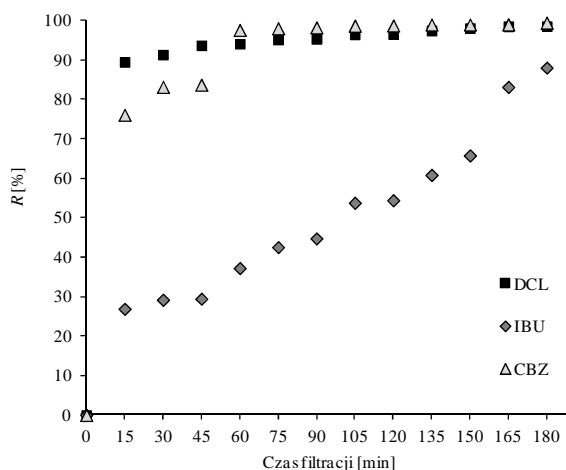
gdzie: R - stopień retencji [%], C_p - stężenie farmaceutyku w permeacie [mg/dm^3], C_n - stężenie farmaceutyku w nadawie [mg/dm^3].

Stężenie farmaceutyków badano, stosując wysokosprawną chromatografię cieczową HPLC z detekcją UV poprzedzoną ekstrakcją do fazy stałej SPE (etap przygotowania

próbki do oznaczeń chromatograficznych). W trakcie ekstrakcji SPE stosowano jednorazowe kolumnienki Supelclean™ ENVI-8 (objętość 6 cm³ i 1,0 g fazy) firmy Supelco (Poznań, Polska). W celu solwatacji złożę oktylosilanowe (C₈) kolumnienki przemywano 5 cm³ metanolu, a następnie przepłukiwano taką samą objętością wody zdejonizowanej o pH równym 7. Następnie podawano na kolumnienkę ekstrakcyjną próbkę wody o objętości 20 cm³. Po ekstrakcji złożę osuszano pod próżnią. Uzyskany ekstrakt eluowano 3 cm³ metanolu i poddawano osuszaniu pod strumieniem azotu. Przed oznaczeniem chromatograficznym ekstrakt rozpuszczano w 100 mm³ metanolu. Do oznaczeń wykorzystano chromatograf HPLC firmy Varian wyposażony w kolumnę Hypersil GOLD firmy Thermo Scientific o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm i uziarnieniu 5 μm. Fazę ruchomą stanowiła mieszanina acetonitryl/woda w proporcjach 85/15 (v/v).

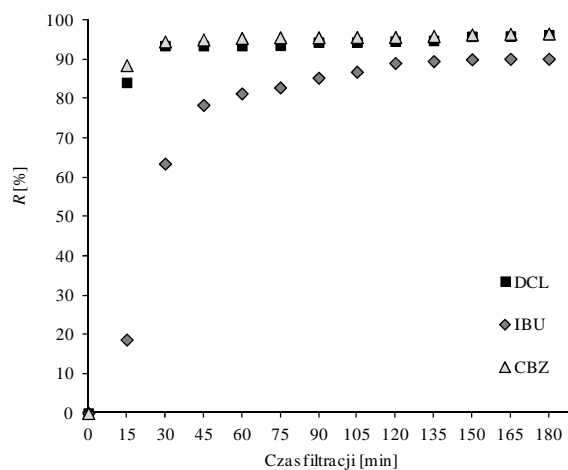
Wyniki i dyskusja

Stopnie retencji badanych mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych uzyskane w trakcie filtracji roztworu sporządzonego na bazie wody zdejonizowanej zostały przedstawione na rysunku 2. Wraz ze wzrostem czasu filtracji obserwowano wzrost stopnia usunięcia poszczególnych związków. Tendencja ta była szczególnie obserwowana w przypadku IBU. Stopień retencji tego farmaceutyku po 15-minutowej filtracji wynosił ok. 27%, a po 120 minutach osiągał wartość 54%, natomiast po 180 minutach przekraczał 88%. Obserwowana tendencja nie jest typowa w porównaniu do wyników innych prac prowadzonych z tego zakresu, gdzie zazwyczaj retencja mikrozanieczyszczeń obniża się wraz z czasem filtracji membranowej [6]. W przypadku badanych farmaceutyków zależność ta mogła być spowodowana zmianą ładunku powierzchniowego membrany na skutek osadzania się w jej warstwie naskórkowej oraz w porach ujemnie naładowanych cząsteczek DCL ($pK_a = 4,15$) lub obojętnych cząsteczek CBZ ($pK_a = 2,30$).



Rys. 2. Wpływ czasu filtracji na stopień retencji związków farmaceutycznych obecnych w wodzie zdejonizowanej
Fig. 2. Effect of the filtration time on the retention coefficient of deionised water spiked with pharmaceutical compounds

Wśród czynników wpływających na stopień retencji mikrozanieczyszczeń organicznych obok ładunku membrany wymienić należy również własności fizykochemiczne usuwanych związków. Związane jest to ze współwystępowaniem trzech różnych mechanizmów odpowiedzialnych za separację związków w procesie nanofiltracji [7], tj. mechanizmu wykluczenia, za który odpowiedzialny jest głównie tzw. efekt sferyczny, elektrostatycznego odpychania oraz interakcji fizykochemicznych występujących równocześnie pomiędzy mikrozanieczyszczeniami, składnikami oczyszczanego roztworu i powierzchnią membrany. W początkowym etapie filtracji (do 45 min) obserwowano, że retencja farmaceutyków zależała od ich masy molowej, która znajduje odniesienie w budowie sferycznej związku [8]. Zależność ta została potwierdzona również przez innych badaczy [9]. W najwyższy stopniu usuwany był DCL (stopień retencji wynosił ponad 93%) o masie molowej równej 318,13 g/mol, a w najniższym IBU o masie molowej wynoszącej 228,26 g/mol (stopień retencji nie przekraczał 30%). Dowodzi to, że dominującym mechanizmem separacji był wówczas efekt sitowy. Z kolei w dalszym czasie filtracji nie obserwowano już tak znaczących różnic w retencji badanych farmaceutyków. Wyznaczone wartości retencji DCL i CBZ były do siebie zbliżone. Może to być spowodowane faktem, że oba związki charakteryzowały się także niższą rozpuszczalnością w wodzie niż IBU. Natomiast w pracy [10] stwierdzono, że mała rozpuszczalność związku w wodzie wskazuje na wysoką jego zdolność do separacji w wysokociśnieniowych procesach membranowych. Można zatem przypuszczać, że na dalszym etapie filtracji efektywność separacji uzależniona była głównie od mechanizmu wykluczenia (tab. 2) oraz elektrostatycznego odpychania związanego ze zmianą ładunku membrany.

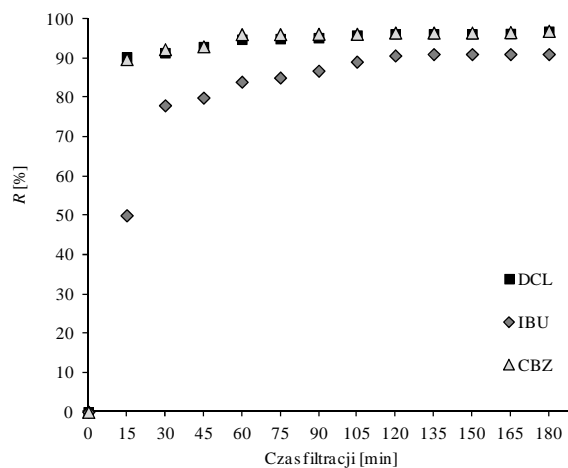


Rys. 3. Stopień retencji badanych leków w procesie nanofiltracji odpływu modelowego

Fig. 3. The retention coefficient of drugs during the nanofiltration process of model wastewater effluent

W kolejnym etapie badań filtracji poddano odpływ modelowy (rys. 3) i odpływ rzeczywisty (rys. 4) z dodatkiem wzorców substancji farmaceutycznych. W początkowych 45 minutach filtracji stopnie retencji wszystkich trzech badanych związków

farmaceutycznych obecnych w obu matrycach wzrosły w porównaniu do wartości obserwowanych w przypadku filtracji wody zdejonizowanej. Dla przykładu, po 45 minutach filtracji odpływu rzeczywistego retencja substancji farmaceutycznych wynosiła odpowiednio ok. 93% dla DCL i CBZ oraz 80% dla IBU. Wzrost stopnia retencji w tych warunkach może być spowodowany zdolnością mikrozanieczyszczeń do wiązania się z grupami funkcyjnymi wysokocząsteczkowych związków organicznych i tworzenia tzw. makromolekularnych kompleksów, które zatrzymywane są w większym stopniu niż pojedyncze mikrozanieczyszczenia [11]. Można również przypuszczać, że obecność wysokocząsteczkowych związków organicznych w roztworze powoduje powstawanie na powierzchni membrany dodatkowej przegrody filtracyjnej, tzw. membrany wtórnej, co skutkuje wzrostem oporów filtracyjnych, a w konsekwencji wzrostem stopnia retencji małowcząsteczkowych związków farmaceutycznych. Obecność membrany wtórnej, wywołana na skutek zjawiska foulingu, potwierdzona została przez wyznaczenie objętościowego strumienia permeatu, który w przypadku zarówno odpływu modelowego, jak i rzeczywistego obniżył się o ponad 7% w odniesieniu do wydajności filtracji wody zdejonizowanej. Pośrednio dowodzi o tym również fakt, że wzrost retencji IBU był o wiele szybszy podczas filtracji odpływu rzeczywistego czy też modelowego (rys. 3 i 4) niż podczas filtracji roztworu wody zdejonizowanej (rys. 2).



Rys. 4. Stopień retencji mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych obecnych w rzeczywistym odpływie w trakcie procesu nanofiltracji

Fig. 4. The retention coefficient of pharmaceutical micropollutants during the nanofiltration process of real wastewater effluent

Stopnie retencji DCL i CBZ wyznaczone pomiędzy 60 a 180 minutą filtracji w przypadku obu badanych odpływów przyjmowały wartości relatywnie stałe przekraczające odpowiednio 94% dla DCL i 95% dla CBZ. Podkreślić należy, że retencja tych farmaceutyków dla roztworu wody zdejonizowanej była w zakresie od 75 do 99% w zależności od rodzaju związku i czasu filtracji. Przyczyną tego zjawiska może być obecność związków nieorganicznych w roztworze, w tym szczególnie jonów Ca^{2+} , które

obniżają ładunek powierzchniowy membrany, powodując obniżenie retencji ujemnie naładowanych cząsteczek mikrozanieczyszczeń [12]. Można więc sądzić, że w przypadku filtracji matryc zawierających substancje organiczne i nieorganiczne (odpływ modelowy i rzeczywisty) mechanizm separacji związków farmaceutycznych był zupełnie inny dla przypadku filtracji roztworu wody zdejonizowanej.

Podsumowanie i wnioski

- Efektywność procesu filtracji zależy ściśle od parametrów fizykochemicznych usuwanych mikrozanieczyszczeń organicznych, ładunku membrany oraz składu nadawy. Ponadto rodzaj dominującego mechanizmu separacji ulega zmianie wraz z czasem filtracji i intensyfikacją zjawiska foulingu zazwyczaj występującego podczas realizacji procesów membranowych.
- Wraz z czasem prowadzenia filtracji obserwowano obniżenie się stężenie mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych w próbkach permeatów. Stopień retencji DCL i CBZ po 15 minutach filtracji wszystkich badanych roztworów wodnych przekraczał 76%. W przypadku IBU wartość ta wynosiła zaledwie 50% i wzrastała wraz z czasem filtracji i wzrastającą intensywnością zjawiska foulingu.
- Proces separacji DCL i CBZ zachodził najefektywniej w trakcie filtracji roztworu sporządzonego na bazie wody zdejonizowanej, natomiast stopień retencji IBU przyjmował najwyższą wartość dla odpływu rzeczywistego. Można zatem przypuszczać, że obecność wysokocząsteczkowych związków organicznych powoduje powstawaniem na powierzchni membrany tzw. membrany wtórnej przyczyniającej się do polepszenia jej właściwości separacyjnych w odniesieniu do małocząsteczkowych mikrozanieczyszczeń.

Literatura

- [1] Duffy LK, Dunlap KL, Godduhn AR. Environ Res Lett. 2014;9:091004. DOI: 10.1088/1748-9326/9/9/091004.
- [2] Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. Official J Eur Union. 2013;L 226:1-17. <http://data.europa.eu/eli/dir/2013/39/oj>.
- [3] Commission Implementing Decision (EU) 2015/495 of 20 March 2015 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council. Official J Eur Union. 2015;78:40-42. http://data.europa.eu/eli/dec_impl/2015/495/oj.
- [4] Feng L, van Hullebusch ED, Rodrigo MA, Esposito G, Oturan MA. Chem Eng J. 2013;228:944-964. DOI: 10.1016/j.cej.2013.05.061.
- [5] Sin J-C, Lam S-M, Mohamed AR, Lee K-T. Int J Photoenergy. 2012;2012:1-23. DOI: 10.1155/2012/185159.
- [6] Xu P, Drewes JE, Kim TU, Bellona C, Amy G. J Membr Sci. 2006;279:165-175. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.12.001.
- [7] Radjenović J, Petrović M, Ventura F, Barceló D. Water Res. 2008;42:3601-3610. DOI: 10.1016/j.watres.2008.05.020.
- [8] Vergili I. J Environ Manage. 2013;127:177-187. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.04.036.
- [9] Verliède ARD, Cornelissen ER, Heijmana SGJ, Petrinic I, Luxbacher T, Amy GL, et al. J Membr Sci. 2009;330:90-103. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.12.039.
- [10] Dolar, D, Košutić K. Comp Anal Chem. 2013;62:319-344. DOI: 10.1016/B978-0-444-62657-8.00010-0.
- [11] Dolar D, Vuković A, Asperger D, Kosutić K. J Environ Sci (China). 2011;23:1299-1307. DOI: 10.1016/S1001-0742(10)60545-1.
- [12] Bellona C, Drewes JE. J Membr Sci. 2005;249:227-234. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.09.041.

INFLUENCE OF WATER MATRIX ON THE RETENTION OF PHARMACEUTICAL COMPOUNDS BY NANOFILTRATION

¹ Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: High-pressure membrane processes, including nanofiltration and reverse osmosis, allow for the removal of a wide range of organic micropollutants (including pharmaceutical compounds) from water streams. Those processes also may be an effective method for in-depth treatment of water containing pharmaceutical compounds. The paper presents a comparison of retention of selected pharmaceuticals from the group of non-steroidal and anti-inflammatory drugs, *i.e.*, ibuprofen and diclofenac and psychotropic drugs - carbamazepine, present in various aqueous matrices in the nanofiltration process. Deionized water based solutions as well as model and real wastewater effluents after biological treatment processes were subjected to the filtration process. The nanofiltration process was carried out in a cross-flow tubular membrane filtration system equipped with the AFC80 polyamide membrane from PCI Membrane System Inc. It has been found, that the retention of pharmaceutical compounds increased with the membrane filtration time, regardless of the composition of the treated aqueous matrix. Moreover, the presence of inorganic compounds and high-molecular organic substances had a positive effect on the membrane separation process of micropollutants.

Keywords: diclofenac, ibuprofen, carbamazepine, nanofiltration

Grzegorz KUSZA¹, Grzegorz MALKUSZ¹ i Józef FRAN CZOK¹

MOŻLIWOŚCI PRZYRODNICZEGO ZAGOSPODAROWANIA NIELEGALNYCH SKŁADOWISK ODPADÓW W GMINIE KRAPKOWICE

POSSIBILITIES OF NATURAL MANAGEMENT OF DUMPS ON THE EXAMPLE OF KRAPKOWICE DISTRICT

Abstrakt: Jednym z podstawowych zagadnień ochrony środowiska przyrodniczego jest racjonalna gospodarka odpadami. Program prawidłowej gospodarki odpadami powinien uwzględniać przede wszystkim minimalizację powstawania odpadów, a także likwidację nielegalnie powstających składowisk, m.in. poprzez ich rekultywację. W pracy przedstawiono etapy rekultywacji (technicznej i biologicznej) oraz zagospodarowania gruntów, których celem jest wyeliminowanie ujemnego oddziaływania nielegalnych odpadów na środowisko przyrodnicze oraz przywrócenie gruntem wartości użytkowej. Zagadnienie przyrodniczego zagospodarowania składowisk, wraz z wykazem gatunków roślin zastosowanych w nasadzeniach, zaprezentowano na podstawie prac realizowanych na przykładzie gminy Krapkowice w województwie opolskim.

Słowa kluczowe: rekultywacja, składowiska odpadów, zarządzanie środowiskowe

Wprowadzenie

Dynamiczny rozwój Polski po 2004 roku zaowocował zmianą podejścia władz samorządowych i centralnych do problemu gospodarki odpadami. Liczne wzorce czerpane z krajów Europy Zachodniej spowodowały wzrost świadomości ekologicznej decydentów, co miało bezpośredni wpływ na rozpoczęcie reformowania funkcjonującej bez zmian od lat gospodarki odpadami komunalnymi. Początkowo większość gmin i miast decydowała się na opracowywanie kompleksowych, mocno rozbudowanych programów gospodarki odpadami komunalnymi. Jednak wdrażanie w życie większości tak opracowanych programów napotykało na poważne trudności i bariery [1, 2].

Podstawową przeszkodą, także dla gminy Krapkowice, ograniczającą wprowadzanie nowoczesnych kompleksowych programów gospodarki odpadami jest bariera ekonomiczna i społeczna (przyzwyczajenie mieszkańców do wyrzucania odpadów do przydrożnych rowów, wyrobisk czy zbiorników wodnych) [3]. Stąd, aby opracowany program zbiórki i zagospodarowania odpadów został na danym terenie zaakceptowany, działał poprawnie i był do przyjęcia przez gminę ze względów ekonomicznych, istotne jest uwzględnienie warunków lokalnych, takich jak zabudowa, możliwości transportu, aspekt społeczny itd. [2]. Kolejnym etapem prawidłowej gospodarki odpadami jest likwidacja miejsc deponowania odpadów.

Aktualnie obowiązują dwie podstawowe ustawy regulujące zasady gospodarowania odpadami, tj. Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach (DzU 2013, poz. 21) [4] oraz Ustawa z 13 września 1996 r. o utrzymaniu czystości i porządku w gminach (DzU 2016, poz. 250) [5]. Szczególnie ta druga ustawa określa podstawowe zadania gminy, obowiązki

¹ Katedra Ochrony Powierzchni Ziemi, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 22, 45-052 Opole, tel. 77 401 60 01, fax 77 401 60 30, email: Grzegorz.Kusza@uni.opole.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 16, Zakopane, 5-8.10.2016

właściciele nieruchomości, a także warunki, jakie muszą być spełnione przy udzielaniu zezwoleń podmiotom świadczącym usługi polegające na usuwaniu, wykorzystywaniu i unieszkodliwianiu odpadów komunalnych. Zgodnie z ustawą, gminy mają obowiązek utrzymywania czystości i porządku na swoim terenie. Dotyczy to szczególnie likwidacji składowania odpadów w miejscach do tego nieprzeznaczonych i przeciwdziałania takiemu składowaniu, a także budowy, utrzymania lub eksploatacji składowisk odpadów komunalnych i obiektów wykorzystywania lub unieszkodliwiania tych odpadów.

Materiały i metodyka

Gmina Krapkowice położona w środkowej części województwa opolskiego, według podziału fizyczno-geograficznego [5], wchodzi w skład makroregionu Nizina Śląska (318.5). Północna jej część usytuowana jest na terenie mezoregionu Równina Niemodlińska (318.55), środkowa i południowa w granicach mezoregionu Kotlina Raciborska (318.59). Teren całej gminy zalicza się do opolskiego obszaru ekologicznego zagrożenia. Aktualnie gminę zamieszkuje łącznie 25 706 mieszkańców, w tym miasto Krapkowice - 18 976 i gminę - 6730. W centralnej części gminy zlokalizowane jest miasto Krapkowice. Lokalizację i powierzchnię składowisk podano w tabeli 1.

Tabela 1

Inwentaryzacja nielegalnych składowisk odpadów na terenie gminy Krapkowice

Table 1

Dumps survey in the area of Krapkowice District

Lp.	Lokalizacja	Rodzaj odpadów	Pow. [ha]	Sposób zagospodarowania
1	Dąbrówka Górna	gruz, szlaka, odpady komunalne, worki po nawozach, opakowania po środkach ochrony roślin	0,46	brak zagospodarowania
2	Rogów Opolski	gruz, szlaka, odpady komunalne, worki po nawozach, opakowania po środkach ochrony roślin	1,4	brak zagospodarowania
3	Gwoździce (w sąsiedztwie boiska)	gruz, szlaka, odpady komunalne, worki po nawozach, opakowania po środkach ochrony roślin	0,003	brak zagospodarowania
4	Gwoździce	gruz, szlaka, odpady komunalne, worki po nawozach, opakowania po środkach ochrony roślin	0,03	brak zagospodarowania
5	Gwoździce (w pobliżu sklepu)	gruz, szlaka, odpady komunalne, worki po nawozach, opakowania po środkach ochrony roślin	0,03	brak zagospodarowania
6	Gwoździce	gruz, szlaka, odpady komunalne	0,64	brak zagospodarowania
7	Krapkowice park miejski	szkło, złom, opakowania plastikowe, gruz	0,008	brak zagospodarowania
8	Krapkowice ulica Limanowskiego	szkło, złom, opakowania plastikowe, gruz, odpady ze stolarni	0,30	brak zagospodarowania
9	Krapkowice (Oprem)	komunalne, gruz, szlaka	2,08	opracowana ocena oddziaływania na środowisko
10	Żywocie	gruz, szlaka, worki po nawozach	0,24	brak zagospodarowania

Lp.	Lokalizacja	Rodzaj odpadów	Pow. [ha]	Sposób zagospodarowania
11	Żywocie (przy cmentarzu)	stłuczka szklana, resztki organiczne-roślinne	0,006	brak zagospodarowania
12	Stebłów	gruz, szlaka, opakowania po nawozach	0,39	brak zagospodarowania
13	Stebłów (ul. Łąkowej)	gruz, szlaka, opakowania po nawozach	0,36	brak zagospodarowania
14	Stebłów (Agencja WRSP)	gruz, szlaka, opakowania po nawozach środkach ochrony roślin	0,04	brak zagospodarowania
15	Stebłów (na skarpie w pobliżu Osobłogi)	gruz, szlaka, opakowania po nawozach	0,3	brak zagospodarowania
16	Stebłów	organiczne, opakowania po nawozach, szlaka, gruz	0,12	brak zagospodarowania
17	Pietnia	gruz, szlaka, worki po nawozach	0,12	rekultywowane
18	Żużela	komunalne, gruz, szlaka, organiczne	1,30	zrekultywowane
19	Żużela - Bąków	odpady komunalne, gruz, szlaka	0,6	brak zagospodarowania
20	Żużela	odpady komunalne, gruz, szlaka	0,21	brak zagospodarowania
21	Borek	organiczne, gruz, szlaka, komunalne	0,14	brak zagospodarowania
22	Borek - las	komunalne, gruz szlaka	0,009	brak zagospodarowania
23	Kornica	organiczne, gruz, szlaka	0,1	brak zagospodarowania
24	Nowy Dwór	organiczne, gruz, szlaka, komunalne	0,8	brak zagospodarowania
Powierzchnia ogółem			9,686	

Nielegalne składowiska ze względu na wielkość powierzchni przydzielono do czterech kategorii: bardzo małe (< 0,1 ha), małe (0,1-0,5 ha), średnie (0,5-1,0 ha), duże (> 1,0 ha). Położenie obiektów zależało od lokalnych uwarunkowań społecznych i terenowych - potencjalnych miejsc do deponowania odpadów. Największe zinwentaryzowane składowiska znajdują się w nieczynnych wyrobiskach kruszywa naturalnego (żwir, piasek, glina lub ił). Mniejsze zostały zlokalizowane w przydrożnych rowach, terenach zieleni leśnej i parkowej [6]. Zarówno duże, jak i małe składowiska mogą stanowić istotne zagrożenie ekologiczne, przyczyniając się do znacznej degradacji środowiska, a w szczególności wód gruntowych.

Wyniki i dyskusja

Wyrobiska po eksploatacji surowców mineralnych, takich jak żwiry, piaski czy gliny, charakteryzują się bezpośrednim kontaktem z wodami gruntowymi. Składowanie odpadów przez okolicznych mieszkańców w tych wyrobiskach prowadzono w sposób niekontrolowany, a sam obiekt jako nielegalne składowisko nie posiada żadnych zabezpieczeń technicznych ograniczających negatywny wpływ na środowisko [2]. W celu wyeliminowania ujemnego oddziaływania takich obiektów na poszczególne elementy środowiska konieczna jest ich kompleksowa rekultywacja i zagospodarowanie. Rekultywacja polega na przywróceniu gruntom wartości użytkowej przez wykonanie właściwych zabiegów technicznych, agrotechnicznych i biologicznych, a także zapobieżenie dalszej degradacji wód podziemnych i powierzchniowych. Podstawą wykonania rekultywacji obiektu musi być kompleksowa dokumentacja projektowa obejmująca m.in. analizę morfologiczną odpadów, wielkość złoża, istniejące użytkowanie gruntów. Te czynniki wraz z odpowiednim przeznaczeniem tego obszaru w planach

zagospodarowania przestrzennego stają się podstawą ustalenia kierunku rekultywacji i zagospodarowania terenu [7, 8].

W przypadku nowych składowisk, zaprojektowanych zgodnie z obowiązującymi przepisami ochrony środowiska, rekultywacja powinna być wykonana zgodnie z wytycznymi i kierunkiem określonym w projekcie budowlanym składowiska [9]. Takiej dokumentacji nie posiadają nielegalne składowiska odpadów. Często również nie dysponuje się szczegółowymi danymi na temat stanu środowiska przyrodniczego wokół składowiska. Dlatego w ramach prac przygotowawczych należy wykonać badania zarówno samego obiektu (morfologia i kubatura), jak i najbliższego otoczenia (użytkowanie i jakość gleb), które posłużą do opracowania najbardziej optymalnego wariantu rekultywacji i późniejszego zagospodarowania. Zagospodarowanie zrekultywowanych gruntów polega na wykonaniu odpowiednich zabiegów umożliwiających wykorzystanie tych gruntów do celów gospodarki rolnej, leśnej, komunalnej lub innej. Prace rekultywacyjne obejmują wykonanie części technicznej, a następnie biologicznej; wyróżnia się również fazę przygotowawczą.

Rekultywacja techniczna ma na celu wyeliminowanie negatywnego oddziaływania na środowisko przyrodnicze, szczególnie na glebę, wody podziemne i powierzchniowe oraz rzeźbę terenu. Polega na odizolowaniu złoża odpadów od czynników zewnętrznych, takich jak wody opadowe, odpowiednim ukształtowaniu czaszy rekultywowanego składowiska, a w końcu na przygotowaniu obiektu do fazy rekultywacji biologicznej [10].

Etap rekultywacji biologicznej polega na rozścieleniu na zamykającej warstwie rekultywacyjnej gleby próchnicznej, wysianiu nasion traw, wykonaniu nasadzeń drzew i krzewów. W szczególnych przypadkach można także zastosować zadarnienie w postaci gotowych, rolowanych trawników. Dobór drzew i krzewów przewidzianych do nasadzeń powinien uwzględniać skład gatunkowy roślinności terenów przyległych do obiektu. Jednocześnie zalecane rośliny powinny należeć do grupy roślin fitomelioracyjnych, odpornych na trudne warunki glebowe i wilgotnościowe panujące na rekultywowanych obszarach [11].

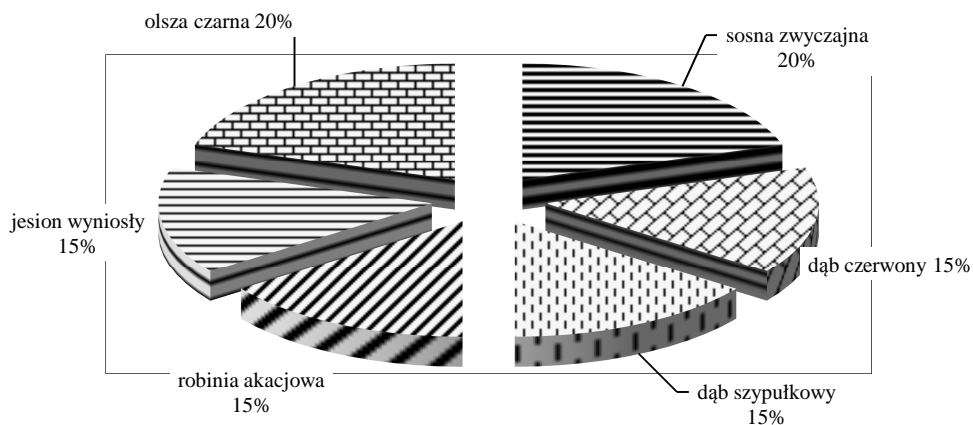
Prawidłowo przeprowadzone prace rekultywacyjne pozwalają na optymalne dla danego terenu zagospodarowanie. Należy podkreślić, że rekultywacja jest procesem ciągłym, nieograniczonym przedziałem czasowym. Na jednych powierzchniach o dobrych warunkach fizyczno-chemicznych gruntów rekultywacja może być udana po kilku latach, na innych proces przywrócenia stanu pierwotnego obejmuje od kilkunastu do kilkudziesięciu lat.

Powierzchnia nielegalnego składowiska odpadów oraz jego kubatura wpływają na wybór sposobu przeprowadzenia rekultywacji. Bardzo małe i małe obiekty (o pow. < 0,5 ha) ze względów ekonomicznych należy zlikwidować poprzez wywóz wszystkich odpadów na legalne składowisko odpadów. W przypadku większych obiektów wywóz odpadów poza istniejący aktualnie obszar może być ze względów finansowych niemożliwy. W takich sytuacjach ekonomicznie uzasadniona jest realizacja prac rekultywacyjnych. Obszary przeznaczone do rekultywacji ze względu na wielkość powierzchni zakwalifikowano odpowiednio do: bardzo małych (< 0,1 ha) - 9 szt., małych (0,1-0,5 ha) - 10 szt., średnich (0,5-1,0 ha) - 2 szt. i dużych (>1,0 ha) - 3 szt. (tab. 1).

Na terenie gminy Krapkowice w latach 2001-2015 podjęto próby rekultywacji i zagospodarowania kilku nielegalnych składowisk odpadów. Prace wstępne obejmowały

wykonanie projektów rekultywacji, a następnie przystąpiono do realizacji poszczególnych etapów rekultywacji. Jednym z pierwszych zrekultywowanych obiektów jest składowisko położone na skraju wsi Żużela (bezpośrednio przy drodze powiatowej łączącej gm. Krapkowice i Walce). Odpady były tu składowane od 1985 r. zarówno przez miejscową ludność, jak i przyjeżdżających z zewnątrz, z uwagi na łatwy dostęp. Całkowity obszar działki nr 1184/2 podlegający rekultywacji stanowi powierzchnię 1,33 ha. Wyrobisko (około 1 ha) zostało w 100% wypełnione odpadami i częściowo przykryte warstwą izolacyjną - gleba mineralna (miąższość 40 cm). W północno-wschodniej części następuje obniżenie powierzchni terenu tworzące zbiornik wodny (ok. 0,33 ha).

Na podstawie analizy warunków klimatycznych, siedliskowych, wcześniejszego użytkowania i miejscowego planu zagospodarowania przestrzennego gminy Krapkowice stwierdzono, że powierzchnia może być po częściowym ulepszeniu utworów obiektu wykorzystywana do rekultywacji w kierunku leśnym. Po prawidłowo wykonanej części technicznej teren został poddany fazie rekultywacji biologicznej. W etapie tym pierwszym elementem było uzyskanie optymalnych stosunków powietrzno-wodnych podłoża oraz poprawa właściwości fizycznych i chemicznych wierzchniej warstwy gruntu. W tym celu wykorzystano zabiegi agrotechniczne. Dla przedmiotowej powierzchni konieczne było zastosowanie uprawki spulchniającej i wyrównującej wierzchnią warstwę gruntu oraz uprawki ubijającej. Do spulchnienia powierzchni użyto bron lekkich. Zabieg bronowania wykonano zarówno wzdłuż, jak też w poprzek działki. W przypadku uprawki ugniatającej wykorzystano wał pierścieniowy, a zabiegi wałowania wykonano podobnie jak bronowania.

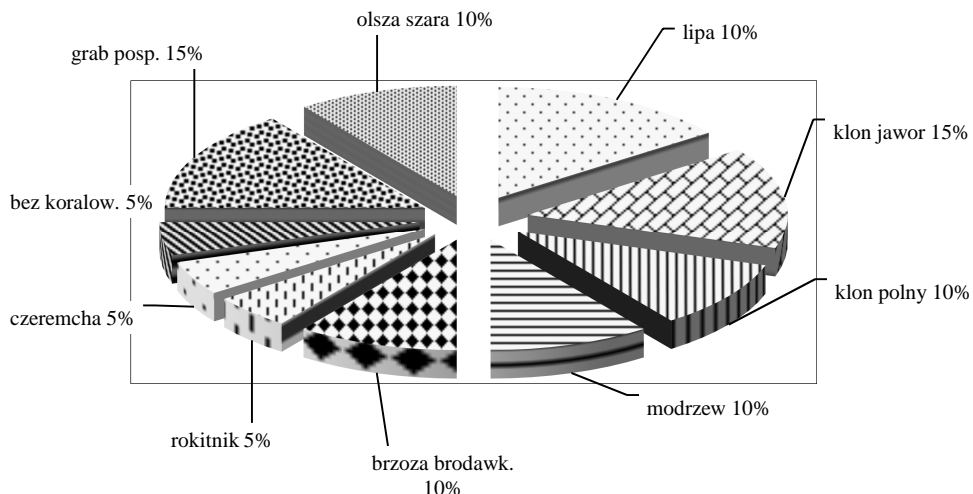


Rys. 1. Udział procentowy gatunków podstawowych wprowadzonych na uprawie

Fig. 1. Percentage share of basic trees species used in plant growing

Dodatkowo wspomozono proces odtwarzania gleby metodami agromelioracyjnymi, wykorzystując rośliny próchnicotwórcze. W celu wzbogacenia podłoża glebowego w azot i materię organiczną oraz wytworzenia optymalnego zadarnienia wprowadzono wieloletnią roślinność motylkową. Wysiew mieszanki roślin motylkowych, łubinu żółtego i lucerny,

wykonano po przeprowadzonych nasadzeniach roślinności wysokiej. Drugim etapem rekultywacji biologicznej były prace zadrzewieniowe. Z uwagi na istniejące warunki siedliskowe przedmiotowego obiektu zadrzewienie przedplonowe powinno obejmować gatunki pionierskie posiadające właściwości fitomelioracyjne. Na powierzchni poddanej zadrzewieniu wprowadzono następujące gatunki w grupie podstawowych (70%): sosna zwyczajna *Pinus sylvestris*, dąb czerwony *Quercus rubra*, dąb szypułkowy *Quercus robur*, olsza czarna *Alnus glutinosa*, robinia akacja *Robinia pseudoaccacia*, czeremcha zwyczajna *Prunus padus*. Gatunki domieszkowe (30%) stanowiły: lipa drobnolistna *Tilia cordata*, klon jawor *Acer pseudoplatanus*, jarząb pospolity *Sorbus aucuparia*, klon polny *Acer campestre*, brzoza brodawkowata *Betula pendula*, olsza szara *Alnus incana*, rokitnik zwyczajny *Hippophae rhamnoides*, dereń świdwa *Cornus sanguinea*, czeremcha amerykańska *Prunus serotina*, bez koralowy *Sambucus racemosa* (rys. 1 i 2).



Rys. 2. Udział procentowy gatunków domieszkowych wprowadzonych na uprawie

Fig. 2. Percentage share of additional trees species used in plant growing

Nasadzenia w ramach rekultywacji biologicznej wykonano w marcu 2000 roku. W lipcu przeprowadzono kontrolę udatności uprawy. W miejscach wypadów wprowadzono te gatunki drzew i krzewów, które wykazały największy procent przyjęcia oraz charakteryzowały się dobrym wzrostem i rozwojem. Poprawki wykonano w okresie jesiennym lub wiosennym roku następnego. W celu prawidłowego kształtowania struktury upraw oraz dla zapewnienia optymalnych warunków wzrostu i rozwoju wprowadzonej roślinności wysokiej niezbędne jest prowadzenie stałych zabiegów pielęgnacyjnych. Zabiegi te powinno się wykonać w drugim i trzecim roku po założeniu uprawy. Podstawowym, zalecanym zabiegiem jest tzw. motyczenie miejsc wokół wprowadzonych sadzonek, usuwając pokrywę niepożądaną roślinności - chwastów (łopian, trzcinnik, ostrożeń).

Istotnym elementem poprawiającym właściwości bytowania roślin są wprowadzone w ramach rekultywacji technicznej dodatki - odpady o parametrach zbliżonych do nawozów mineralnych, z dużą zawartością potasu i azotu [10, 11]. Szereg prac prowadzonych w kraju potwierdza możliwość zoptymalizowania procesów regeneracji gleb poprzez zastosowanie materiałów wspomagających naturalne procesy glebotwórcze [12, 13].

Zadrzewienie wykonane nawet bardzo starannie, ale pozostawione bez należytej opieki i pielęgnacji, szybko może zamienić się w uprawę chwastów i potencjalne miejsce do ponownego deponowania odpadów.

Po osiągnięciu zwarcia zaleca się przeprowadzenie czyszczenia wczesnego mającego na celu usunięcie wypadów, posuszu, chorych i uszkodzonych drzew. Na ich miejsce proponuje się wprowadzić szybko rosnące gatunki docelowe modrzewia, sosnę zwyczajną, dębu szypułkowego, lipę drobnolistną oraz dębu czerwonego.

Podsumowanie i wnioski

1. Likwidację wszystkich nielegalnych składowisk odpadów realizuje się w bardzo niewielki zakresie, wpływ na to mają przede wszystkim względy ekonomiczne, a także społeczne - pomimo wprowadzenia zorganizowanego systemu wywozu odpadów nadal pojawiają się kolejne nowe odpady.
2. Pomimo przeprowadzenia pełnej rekultywacji nielegalnych składowisk, brak konsekwencji prawnych - karnych powoduje narastanie wywozu odpadów na miejsca dotychczas nieskażone, w tym okolice rzek i zbiorników wodnych, lasów oraz atrakcyjnych turystycznie zakątków każdej gminy.
3. Prawidłowy dobór gatunkowy roślin w ramach rekultywacji biologicznej przyczynia się do poprawy warunków rekultywowanego gruntu walorów krajobrazowych oraz ograniczenia negatywnego wpływu tego obiektu na środowisko.
4. Zrekultywowane obiekty na obszarze gminy Krapkowice stanowią pierwszy etap w kompleksowej likwidacji wszystkich nielegalnych składowisk odpadów, są one również widocznym elementem poprawy wizerunku gminy.
5. Likwidacja obiektów nielegalnego składowania odpadów w doraźny sposób poprawia także świadomość mieszkańców, kształtuje ich sposób postępowania z odpadami, edukuje zwłaszcza młodsze pokolenia.

Literatura

- [1] Dubel K. Studium zagrożeń środowiska w gminie Krapkowice. Opole: Uniwersytet Opolski; 1996.
- [2] Rosik-Dulewska C. Podstawy gospodarki odpadami. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2015. <http://www.ibuk.pl/fiszka/2185/podstawy-gospodarki-odpadami.html>.
- [3] WIOŚ Opole. Gospodarka odpadami w woj. opolskim w 2014 r. Komunikat 1/0/2015. http://www.opole.pios.gov.pl/wms/Pliki/2015/Gospodarka_odpadami_2014.pdf.
- [4] Ustawa o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001 r. (DzU 2013, 21).
- [5] Ustawa o utrzymaniu czystości i porządku w gminach z dnia 13 września 1996 r. (DzU 2016, 250).
- [6] Kondracki J. Geografia regionalna Polski. Warszawa: Wyd Nauk. PWN; 2013. http://darmowe-ebooki.com.pl/20122-kondracki_j._-_geografia_regionalna_polski.html
- [7] Siuta J. Ochr Środow i Zasob Natur. 2011;46:73-82. http://www.ios.edu.pl/pol/pliki/nr46/nr_46_075.pdf.
- [8] Siuta J. Rekultywacja i zagospodarowanie terenu wysypiska odpadów komunalnych w Kawęczynie. Inż Ekol. 2004;9:67-76. <http://www.archive.ineko.net.pl/pdf/IE-9.pdf>.

- [9] Skalmowski K. Poradnik gospodarowania odpadami. Warszawa: Verlag Dashofer; 1998. <http://pgo.dashofer.pl/onb>.
- [10] Kusza G. Optimisation processes of the restoration of degraded land resulting from the activities of opencast mining of limestone. In: Innovations in agri-food industry. Słodczyk J, editor. Opole: University of Opole; 2015. <http://www.efektywny-transfer.uni.opole.pl/wp-content/uploads/2015/11/wersja-angielska.pdf>.
- [11] Ciesielczuk T, Kusza G, Karwaczyńska U. Roczn Ochr Środow. 2011;13:1327-1338. http://old.ros.edu.pl/text/pp_2011_022.pdf.
- [12] Ciesielczuk T, Rosik-Dulewska C. Proc ECOpole. 2014;8(1):21-29. DOI: 10.2429/proc.2014.8(1)002.
- [13] Rosik-Dulewska C, Ciesielczuk T, Karwaczyńska U, Gabriel H. J Ecol Eng. 2014;15(2):67-72. DOI: 10.12911/22998993.1094980.

POSSIBILITIES OF NATURAL MANAGEMENT OF DUMPS ON THE EXAMPLE OF KRAPKOWICE DISTRICT

Department of Land Protection, University of Opole

Abstract: One of the main problems of the natural environment protection is the issue of a waste management. A program of the proper waste disposal should take into account also unauthorized dumping grounds liquidation by their reclamation, among others. The paper presents succeeding stages of the land reclamation (technical and biological) and management, which aimed at elimination of negative environmental effects of dumps and restoration of the use value of the land. The issue of natural management of landfill sites, together with a list of species used in tree and shrub planting, has been shown on the ground of works carried on in Krapkowice district in Opole Voivodship.

Keywords: reclamation, dump, natural management

Ewa ŁOBOS-MOYSA¹, Michał BODZEK² i Andrzej ŚLIWA³

WPŁYW MODYFIKACJI KRUSZYW POROWATYCH NA EFEKTYWNOŚĆ OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW NA ZŁOŻACH BIOLOGICZNYCH

INFLUENCE OF MODIFIED POROUS AGGREGATES ON THE EFFICIENCY OF TREATMENT BY TRICKLING FILTER SYSTEMS

Abstrakt: Złoża biologiczne stają się obecnie coraz bardziej popularne jako małe oczyszczalnie. Wzrost ich popularności jest spowodowany stosowaniem materiałów o dużej powierzchni, ale jednocześnie lekkich. W badaniach porównano pracę dwóch modelowych zanurzonych złóż biologicznych z kruszywem ceramicznym oraz kruszywem ceramicznym modyfikowanym. Efektywność procesu określona na podstawie szybkości powstawania biofilmu, ilości biomasy oraz jakości oczyszczonych ścieków (ChZT, BZT₅, OWO, związki biogenne). Badania wykazały większą przydatność złoża modyfikowanego do hodowli błony biologicznej, a tym samym do oczyszczania ścieków.

Słowa kluczowe: złoża biologiczne, wypełnienie złoża, materiały ceramiczne, powierzchnia właściwa kruszywa, biofilm, oczyszczanie ścieków

Wprowadzenie

Złoża biologiczne zraszane i zanurzone są dobrze poznaną i efektywną biologiczną metodą oczyszczania ścieków. Ze względu na prostą budowę i łatwość obsługi mogą być nadal dobrym rozwiązaniem w przypadku oczyszczania małych ilości ścieków [1]. W porównaniu z metodą osadu czynnego czy złóż z biomasą zawieszoną cechują się wysokim natężeniem przepływu. Jednak przyrost biomasy jest zależny od prędkości przepływu i zjawisk zachodzących przy laminarnym czy turbulentnym przepływie [2, 3]. Natomiast, podobnie jak w metodzie osadu czynnego, efektywność oczyszczania jest zależna od doprowadzanego ładunku zanieczyszczeń - obciążenia złoża [4].

Wpływ na efektywność oczyszczania ma również rodzaj wypełnienia. W badaniach nad przydatnością różnych nośników w oczyszczaniu ścieków zeolit jako naturalny nośnik okazał się najgorszym materiałem [5]. Pomimo że cechował się największą powierzchnią właściwą wynoszącą 55,29 m²/g, to na tym nośniku uzyskano gorszą efektywność usunięcia OWO, azotu całkowitego i azotu amonowego ze ścieków miejskich niż na sztucznych nośnikach BioliteTM (10,61 m²/g) i PerlTM (13,71 m²/g). Natomiast efektywność usunięcia fosforu była wysoka. Podobnie, różnice w efektywności oczyszczania były również obserwowane przy porównaniu sztucznych nośników: ceramicznych (35,9-93,7 m²/g) i węgla aktywnego (686,9 m²/g) [6]. Różnice w stopniu usunięcia zanieczyszczeń (OWO, ChZT, N, P) ze ścieków w podanych przykładach były zależne od

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

² Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze, tel. 32 271 64 81, email: michal.bodzek@polsl.pl

³ Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, ul. Toszecka 99, 44-100 Gliwice, tel. 32 270 18 01, email: a.sliwa@icimb.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

właściwości nośników, tj. powierzchni właściwej, porowatości, struktury wewnętrznej, co wpływało na wielkość przestrzeni umożliwiającej wzrost mikroorganizmów, penetrację składników odżywczych, większą powierzchnię kontaktu substratu z błoną biologiczną, a tym samym większą efektywność transferu masy [2, 6, 7]. Na możliwość zastosowania danego nośnika w złożu biologicznym ma także wpływ materiał, z którego jest wykonany, jak również jego powinowactwo do adsorbowanej biomasy [8]. W eksploatacji oczyszczalni rodzaj materiału wiąże się z parametrami technologicznymi [9]. Stąd naturalne i sztuczne wypełnienie stosowane jest w złożach niskoobciążonych, natomiast sztuczne w złożach wysokoobciążonych.

Ze względu na koszty wytworzenia ceramicznych nośników z materiałów naturalnych zastosowanie tych nośników jako wypełnienia złożów biologicznych może być konkurencyjne w porównaniu z zastosowaniem nośników sztucznych. W publikacji porównano prace dwóch złożów biologicznych z kruszywem ceramicznym oraz kruszywem ceramicznym z modyfikowaną powierzchnią, tj. określono szybkość namnażania się organizmów na nośniku oraz efektywność oczyszczania modelowych ścieków komunalnych.

Metodyka badań

Badania prowadzone w warunkach statycznych i dynamicznych obejmowały następujące etapy:

- testowe sprawdzenie przydatności modyfikowanego kruszywa ceramicznego preparowanego w laboratorium jako wypełnienia złoża biologicznego,
- hodowlę błony biologicznej na dwóch złożach (porównawczym kruszywie ceramicznym i modyfikowanym kruszywem ceramicznym),
- biodegradację ścieków na obu złożach biologicznych.

We wszystkich trzech etapach zastosowano jako pożywkę syntetyczne ścieki na bazie bulionu wzbogaconego (BTL, Polska), mocznika (STANLAB, Polska), octanu sodu (STANLAB, Polska) oraz z makro- i mikroelementami. ChZT ścieków surowych wynosiło średnio $550 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, a skład ich odpowiadał ściekom komunalnym.

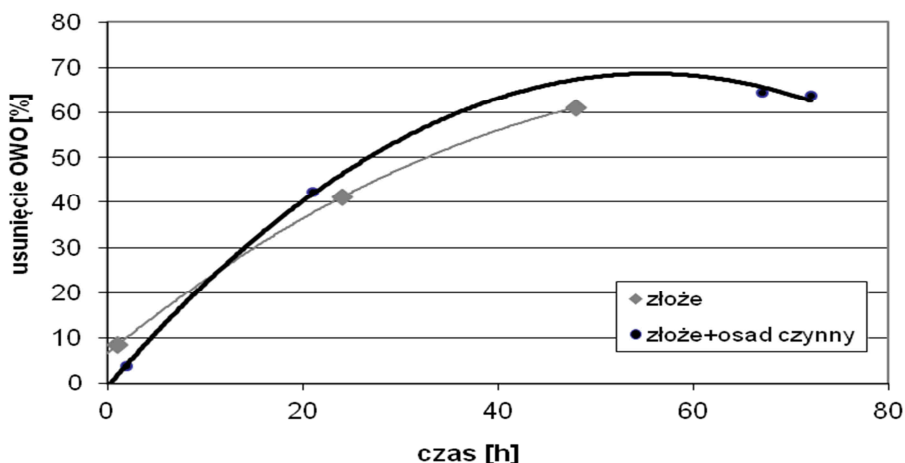
Efektywność poszczególnych etapów badań określono na podstawie oznaczeń fizykochemicznych: węgla całkowitego (OW), nieorganicznego (OWN) i organicznego (OWO) oznaczanego przy użyciu analizatora multiN/C firmy Analytik Jena; ChZT - metodą dwuchromianową, po mineralizacji w temperaturze 148°C , przy użyciu spektrofotometru NOVA 400 firmy Merck; BZT₅ - metodą manometryczną, przy użyciu stanowiska Oxi Top firmy WTW; azotu amonowego - metodą testową przy użyciu spektrofotometru NOVA 400 firmy Merck; azotu azotanowego i azotynowego - metodą testową z użyciem spektrofotometru NOVA 400 firmy Merck; przepływu - metodą pomiaru bezpośredniego; pH przy użyciu zestawu firmy Elmetron. Suchą masę osadu czynnego oznaczano metodą wagową w 105°C , a część organiczną w 550°C .

Wyniki i ich omówienie

Testowe sprawdzenie przydatności modyfikowanego wypełnienia złoża biologicznego

Badania wstępne przeprowadzono metodą testową z użyciem nośników preparowanych w Oddziale Materiałów Ogniotrwałych Instytutu Ceramiki i Materiałów

Budowlanych w Gliwicach. Przed badaniami biologicznymi nośniki zostały sprawdzone zgodnie z normami [10, 11]. Gryś ceramiczny modyfikowany napowietrzano przez godzinę razem z osadem czynnym, następnie przemyto i wprowadzono do reaktorów z modelowymi ściekami. Analogiczne badania przeprowadzono dla samego gryśu modyfikowanego. Efektywność oceniono na podstawie oznaczenia OWO w ściekach surowych i w poszczególnych godzinach procesu. Testy wykazały przede wszystkim własności sorpcyjne wypełnienia w stosunku do składników modelowych ścieków, ale również przydatność jego jako podłoża do zasiedlenia przez mikroorganizmy (rys. 1). W pierwszych godzinach procesu stwierdzono większe usunięcie węgla organicznego dla kruszywa modyfikowanego, natomiast po pierwszej dobie stwierdzono lepszą efektywność usunięcia dla kruszywa modyfikowanego z osadem czynnym niż samego kruszywa modyfikowanego (odpowiednio 42,3 i 27,1%). Uzyskanie większego powinowactwa pomiędzy nośnikiem a mikroorganizmami jest możliwe w wyniku doboru odpowiedniego surowca wchodzącego w jego skład lub w wyniku modyfikacji powierzchni [8]. W celu określenia wpływu modyfikacji na szybsze narastanie błony biologicznej na wypełnieniu przeprowadzono dłuższe badania właściwe.



Rys. 1. Usunięcie OWO na kruszywie ceramicznym modyfikowanym i ceramicznym modyfikowanym z osadem czynnym

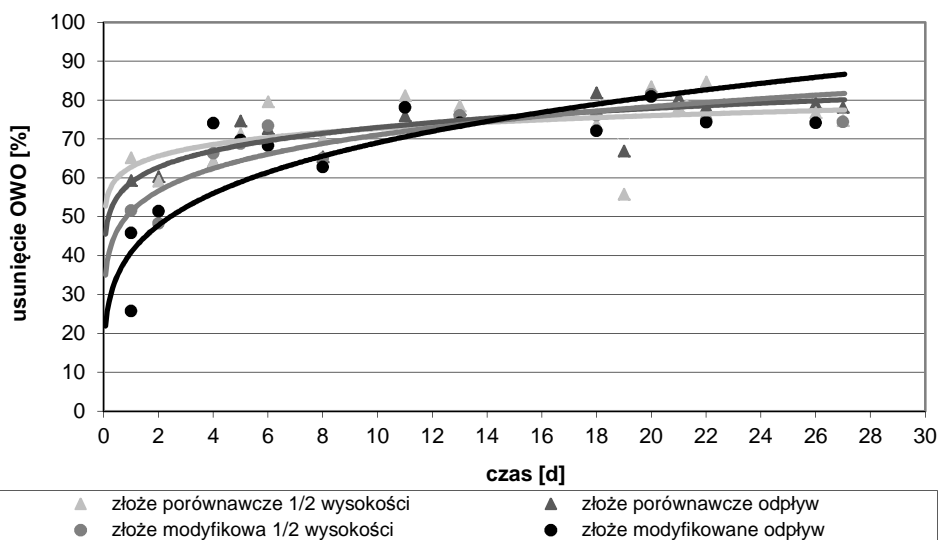
Fig. 1. TOC removal on modified porous aggregates and mix modified porous aggregates and activated sludge

Szybkość formowania się biofilmu na kruszywach ceramicznych

Biofilm może powstać na bardzo różnej powierzchni, co nie zawsze jest korzystne np. w systemie wodociągowym, w urządzeniach medycznych, na żywych tkankach [12]. Jednak w przypadku oczyszczania ścieków odpowiedni dobór podłoża będzie miał wpływ na łatwość i szybkość namnażania mikroorganizmów oraz koszty inwestycyjne.

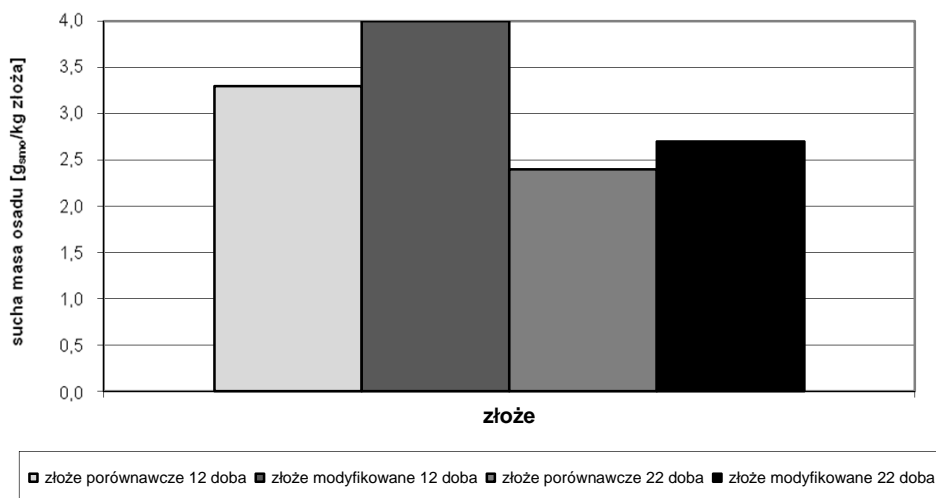
Hodowlę błony biologicznej na złożach porównawczym i modyfikowanym prowadzono w sposób ciągły przez 27 dni przy użyciu modelowych ścieków preparowanych w laboratorium. Efektywność tego etapu określono na podstawie analizy

fizykochemicznej ścieków surowych oraz oczyszczonych pobranych z 1/2 wysokości złoża oraz z odpływu (OWO, pH), a także przyrostu biofilmu na kruszywie (metodą wagową). W ściekach surowych oznaczono zawartości węgla całkowitego w granicach od 109 do 169 mg/dm³, organicznego od 57 do 102 mg/dm³, nieorganicznego od 65 do 77 mg/dm³.



Rys. 2. Usunięcie OWO na kruszywie porównawczym i modyfikowanym

Fig. 2. TOC removal on comparative porous aggregates and modified porous aggregates



Rys. 3. Przyrost błony na złożach w 12 i 22 dniu badań

Fig. 3. The biofilm growth on the beds at 12-th day and 22-nd day of study

Na rysunku 2 przedstawiono usunięcie OWO w poszczególnych dniach badań. Do 12 dnia badań przeważają własności sorpcyjne w stosunku do składników ścieków. Powoli narasta również błona biologiczna. Od 12 dnia badań wpływ na efektywność procesu ma zwiększony przyrost biomasy na złożu modyfikowanym, tj. 4 g s.m.o./kg złoża, niż porównawczym - 3,3 g s.m.o./kg złoża (rys. 3). Różnica w przyroście masy organicznej wynosi 21,7%. Tym samym modyfikacja powierzchni miała wpływ na szybkość kolonizacji nośnika, podobnie jak i rodzaj materiału [6, 8, 13].

Tendencje zmian pH w cieczy nad złożem oraz pH w odpływie podczas hodowli błony biologicznej na obu złożach są analogiczne. Wartość pH modelowych ścieków wynosiła od 7,14 do 7,66, w cieczy nad złożem porównawczym od 7,95 do 8,45, w odpływie od 8,0 do 8,42. Dla złoża modyfikowanego odpowiednio od 8,0 do 8,49 oraz od 7,98 do 8,37.

Oczyszczanie ścieków na złożach biologicznych

Mechanizm usuwania zanieczyszczeń ze ścieków jest taki sam, niezależnie od typu stosowanego złoża [9]. Doprowadzane ścieki mają kontakt z mikroorganizmami błony biologicznej, gdzie następuje adsorpcja zanieczyszczeń i rozpuszczone związki organiczne są zużywane do procesów życiowych, w wyniku których następuje przyrost biomasy. W badania nad biodegradacją użyto tych samych ścieków co w przypadku wcześniejszej hodowli błony biologicznej na złożach. Badania prowadzono w krótkich cyklach polegających na dozowaniu ścieków przez 24 godziny, a następnie pobraniu próbki ścieków oczyszczonych z dołu kolumn. Wyniki przedstawiono w tabeli 1. Pomimo zastosowania wyższego obciążenia w złożu z kruszywem modyfikowanym uzyskano porównywalne wyniki oczyszczania ścieków, tj. wysoką redukcję związków organicznych: OWO, ChZT i BZT₅ oraz nityfikację.

Tabela 1

Wartości poszczególnych parametrów w ściekach surowych i oczyszczonych podczas biodegradacji na złożach biologicznych

Table 1

The values of parameters of raw and treated wastewater during biodegradation process with using biological beds

Parametr	Jednostka	Ścieki surowe	Złoże porównawcze	Ścieki surowe	Złoże modyfikowane
OW	[mg OW/dm ³]	137,4	64,5	134,5	66,6
OWN	[mg OWN/dm ³]	66,7	49,2	64,6	47,7
OWO	[mg OWO/dm ³]	70,7	15,3	69,9	18,9
ChZT	[mg O ₂ /dm ³]	540	16	558	< 10
BZT ₅	[mg O ₂ /dm ³]	390	10	390	5
NH ₄ ⁺	[mg N-NH ₄ ⁺ /dm ³]	33	+/-	19,0	5,0
NO ₃ ⁻	[mg N-NO ₃ ⁻ /dm ³]	< 1,0	+/-	0,5	18,9
NO ₂ ⁻	[mg N-NO ₂ ⁻ /dm ³]	0,33	1,95	0,17	2,0

Podsumowanie i wnioski

Badania nad biodegradacją syntetycznych ścieków, które pod względem składu odpowiadały ściekom komunalnym, prowadzono w warunkach statycznych i dynamicznych. Uzyskane wyniki wykazały większą przydatność złoża modyfikowanego do hodowli błony biologicznej i pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- kruszywo modyfikowane posiada lepsze niż kruszywo niemodyfikowane właściwości sorpcyjne dla organicznych składników ścieków oraz dla mikroorganizmów (bakterii osadu czynnego oraz organizmów towarzyszących);
- złożo biologiczne z takim wypełnieniem wymaga krótszego czasu do uformowania się biofilmu, a tym samym do wpracowania przy oczyszczania ścieków, co jest istotne przy rozruchu oczyszczalni;
- możliwe jest uzyskanie podobnej efektywności oczyszczania ścieków również przy wyższym obciążeniu substratowym.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków MNiSW/NCN w latach 2011-2013, nr projektu NN 523 747040.

Literatura

- [1] Ignatowicz K, Puchnik M. Roczn Ochr Środ. 2011;13:1385-1404. http://ros.edu.pl/images/roczniki/archive/pp_2011_087.pdf.
- [2] Stewart PS. Biofouling. J Bioadhesion Biofilm Res. 2012;28:187-198. DOI:10.1080/08927014.2012.662641.
- [3] Pruss A. Ochr Środow. 2007;29:35-39. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2007/Pruss_1-2007.pdf.
- [4] Healy MG, Rodgers M, Burke P. Desalination. 2011;271:105-110. DOI: 10.1016/j.desal.2010.12.024.
- [5] Tarjányi-Szikora S, Oláh J, Makó M, Palkó G, Barkács K, Záray G. Microchem J. 2013;107:101-107. DOI: 10.1016/j.microc.2012.05027.
- [6] Zou JL, Xu GR, Pan K, Zhou W, Dai Y, Wang X, et al. Sep Purif Technol. 2012;94:9-15. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.03.019.
- [7] Gao B, Zhu X, Xu Ch, Yue Q, Li W, Wei J. J Chem Technol Biotechnol. 2008;83:227-232. DOI: 10.1002/jctb.1792.
- [8] Jurecska L, Barkács K, Kiss E, Gyulai G, Felföldi T, Törő B, et al. Microchem J. 2013;107:108-114. DOI: 10.1016/j.microc.2012.05.028.
- [9] Dymaczewski Z, redaktor. Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków. Poznań: PZITS o/Wielkopolski; 2011.
- [10] PN-78/B-06714/40: Kruszywa mineralne. Badania. Oznaczanie wytrzymałości na miażdżenie. <http://sklep.pkn.pl/pn-b-06714-40-1978p.html?options=cart>.
- [11] PN-92/B-06717: Wypełnienia złóż biologicznych z kruszyw mineralnych i sztucznych do oczyszczania ścieków. <http://sklep.pkn.pl/pn-b-06717-1992p.html?options=cart>.
- [12] Donlan RM. Emerging Infect Dis. 2002;8(9):881-890. DOI: 10.3201/eid0809.020063.
- [13] Kołzan B. Ochr Środow. 2011;33:4-14. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2011/4-2011/Kolwzan_4-2011.pdf.

INFLUENCE OF MODIFIED POROUS AGGREGATES ON THE EFFICIENCY OF TREATMENT BY TRICKLING FILTER SYSTEMS

¹ Faculty of Energy and Environmental Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

² Institute of Environmental Engineering, Zabrze

³ Institute of Ceramics and Building Materials, Refractory Materials Division in Gliwice

Abstract: Biological beds are now becoming more and more popular as small wastewater treatment plant. Increase their popularity is due to the use of materials with large surface and light. In the study compares the work of two model biological beds with using ceramic aggregates and modified ceramic aggregates. The efficiency of the biodegradation process determined on the basis of the biofilm formation, biomass growth and quality of treated wastewater (COD, BOD₅, TOC, biogenic compounds). Research showed that modified porous aggregates are more suitable for the growth of biofilm and thus to wastewater treatment.

Keywords: trickling filter systems, aggregates, ceramic materials, specific surface, biofilm, wastewater treatment

Alicja MACHNICKA¹ i Ewelina NOWICKA¹

WPLYW DEZINTEGRACJI MECHANICZNEJ I TERMICZNEJ NA SEPARACJĘ GRAWITACYJNĄ OSADU NADMIERNEGO

THE INFLUENCE OF MECHANICAL AND THERMAL DISINTEGRATION ON GRAVITATIONAL SEPARATION OF SURPLUS ACTIVATED SLUDGE

Abstrakt: Podstawowym efektem procesu dezintegracji osadów ściekowych jest fizyczna, chemiczna lub biologiczna przemiana ich struktury, która powoduje destrukcję kłaczków, fragmentację komórek mikroorganizmów, a przez to uwolnienie treści komórkowej do otaczającej cieczy. Tak spreparowany osad może być wykorzystany w ciągu technologicznym przeróbki osadów m.in. w procesach zagęszczania i odwadniania osadów ściekowych. W niniejszej pracy przedstawiono wpływ dezintegracji hydrodynamicznej, mikrofalowej i termicznej na wybrane własności grawitacyjne osadu czynnego nadmiernego. Zakres badań obejmował parametry charakterystyczne dla procesu sedymentacji tj. I.G.O., I.O.O., prędkość zagęszczania osadu, stężenie osadu oraz zmiany zachodzące w fazie płynnej osadu ($ChZT_C$ i mętność). Uzyskane wyniki badań oraz przeprowadzone obliczenia potwierdziły wpływ zastosowanych metod dezintegracji na poprawę własności grawitacyjnych osadu czynnego nadmiernego.

Słowa kluczowe: kawitacja hydrodynamiczna, pole elektromagnetyczne, suchy lód, osad czynny nadmierny, własności grawitacyjne osadu

Wprowadzenie

Nieodłącznym produktem każdej oczyszczalni ścieków są osady. Powstając na różnych etapach ciągu technologicznego oczyszczania ścieków, stanowią specyficzny odpad procesów oczyszczania. Zawsze jednak są istotnym problemem technicznym ze względu na duże uwodnienie i masę oraz niebezpieczeństwo sanitarne. Najnowsze przepisy wymagają na wytwórcach (oczyszczalniach) poprawę tych niekorzystnych właściwości.

Zagęszczanie osadów jest procesem ciągu technologicznego przeróbki osadów, w którym następuje rozdział części stałych od cieczy. Osad nie zmienia swej płynnej konsystencji, następuje wzrost suchej masy oraz uzyskuje się zmniejszenie ich objętości [1]. Zagęszczanie grawitacyjne przebiega samorzutnie w urządzeniach zwanych osadnikami (wstępne, wtórne, pośrednie) albo może być prowadzone w wydzielonych zagęszczaczach. Urządzenia te mogą zagęszczać osady w systemie ciągłym lub okresowym.

Metody przerobu osadów ściekowych są bardzo kosztowne i czasochłonne i nie zawsze dają zadowalające efekty. Konieczny jest więc dobór odpowiedniej metody przeróbki przy zachowaniu stosunkowo niskich kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych.

Głównym zadaniem procesu kondycjonowania osadów jest przekształcenie jego właściwości i składu tak, aby procesy zagęszczania i odwadniania były bardziej efektywne.

Jednym z procesów kondycjonowania osadów jest dezintegracja osadów polegająca na niszczeniu kłaczków osadu oraz rozerwaniu osłon komórkowych przy pomocy sił

¹ Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, tel. +48 33 827 91 31, email: amachnicka@ath.bielsko.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

zewnątrznych i uwolnieniu substancji wewnątrzkomórkowej do fazy płynnej osadu [2]. Wykorzystuje się ją głównie do poprawy efektywności procesów rozkładu biologicznego, ograniczenia zjawiska pienienia, puchnięcia osadu oraz obniżenia indeksu osadu.

Wśród stosowanych i badanych metod dezintegracji wykorzystuje się głównie: mechaniczne [3, 4], chemiczne [5], biologiczne [6], termiczne [7, 8] i hybrydowe [9].

W artykule przedstawiono wpływ zastosowanych czynników dezintegracyjnych - kawitacji hydrodynamicznej, mikrofal i suchego lodu - na separację grawitacyjną osadu nadmiernego. Kawitacja hydrodynamiczna jest wynikiem tworzenia się pęcherzyków kawitacyjnych wypełnionych parą - mieszaniną gazów - wewnątrz przepływającej cieczy. W obszarze zapadania się pęcherzyków kawitacyjnych powstają silne wiry turbulentne. Pęcherzyki implodują (zanikają) w obszarach podwyższonego ciśnienia powyżej wartości krytycznej, przez co wywołują w mikroobszarach wzrost temperatury i wytwarzanie fal uderzeniowych o bardzo dużym ciśnieniu [10, 11].

Jedną z metod dezintegracji osadów ściekowych jest wykorzystanie mikrofal. Promieniowanie mikrofalowe stanowi składową widma elektromagnetycznego, którego długość fali wynosi od 1 mm do 1 m, co odpowiada częstotliwości od 300 MHz do 300 GHz, która najczęściej wykorzystywana jest w radarach i telewizji satelitarnej czy telefonach komórkowych. Spektrum widma zawarte jest w przedziale pomiędzy promieniowaniem podczerwonym a falami radiowymi (krótkimi) - jest to zakres odpowiadający częstotliwości od $3 \cdot 10^9$ do $3 \cdot 10^{12}$ Hz, a długości λ od 10^{-4} do 10^{-1} m [12].

Inną metodą dezintegracji osadów ściekowych jest zamrażanie/rozmarzanie. Oddziaływanie lodu na kłaczkę osadu powoduje stopniowe łączenie się małych cząstek osadu w większe aglomeraty, które w wyniku zamrażania ulegają rozrywaniu powodując dehydratację oraz zagęszczanie osadu. Ponadto, wpływ niskiej temperatury na mikroorganizmy zawarte w osadzie przyczynia się do uwolnienia materii organicznej i nieorganicznej do fazy płynnej osadu [13].

Materiał badawczy

Materiałem badawczym był osad czynny nadmierny (z osadnika wtórnego) o stężeniu suchej masy - średnio - $11,81 \text{ g/dm}^3$, pochodzący z oczyszczalni ścieków zlokalizowanej na terenie województwa śląskiego, stosującej zintegrowany system biologicznego usuwania związków organicznych, fosforu i azotu ze ścieków. Usuwanie związków biogenych ze ścieków zachodzi z wykorzystaniem sektorów beztlenowych, anoksycznych i tlenowych. Oczyszczalnia została zaprojektowana dla przepływu ścieków $120\ 000 \text{ m}^3/\text{d}$. Natężenie dopływu ścieków do tej oczyszczalni wynosi około $90\ 000 \text{ m}^3/\text{d}$, czas zatrzymania ścieków jest ok. 14-dniowy, a stężenie substancji zawieszonych w bioreaktorze znajduje się w przedziale $4,32\text{-}4,64 \text{ g/dm}^3$.

Metoda

Dezintegracja hydrodynamiczna

Dezintegrację hydrodynamiczną osadu czynnego nadmiernego (wykorzystywana objętość osadu nadmiernego - 25 dm^3) realizowano z zastosowaniem pompy ciśnieniowej o mocy silnika $1,1 \text{ kWh}$, zużyciu energii $0,58 \text{ kWh}$, wydajności $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$, ciśnieniu 12 bar ,

zaopatrzonej w 1,2 mm dyszę kawitacyjną. Czas przepływu 25 dm³ osadu przez dyszę kawitacyjną wyniósł 3 min. Proces dezintegracji przeprowadzono dla 15, 30, 45 i 60 minut, co odpowiadało 3-, 6-, 9- i 12-krotnemu przepływowi osadu przez dyszę.

Dezintegracja mikrofalowa

Proces dezintegracji mikrofalowej osadu czynnego nadmiernego (próbka o objętości 1000 cm³) przeprowadzono przy użyciu fali elektromagnetycznej (mikrofal) o częstotliwości 2,45 GHz i mocy 900 W. Czas ekspozycji osadu czynnego nadmiernego na promieniowanie mikrofalowe wyniósł: 30, 60, 90 i 120 s. Krótki czas działania mikrofal jest wynikiem uniknięcia efektu wysokotemperaturowego, albowiem temperatura wzrasta wraz z wydłużaniem czasu oddziaływania pola elektromagnetycznego.

Dezintegracja termiczna

Termiczna dezintegracja osadu nadmiernego została przeprowadzona przy użyciu suchego lodu. Suchy lód to ditlenek węgla w stanie stałym, który powstaje przy rozprężaniu ciekłego ditlenku węgla w warunkach normalnych (temperatura 273 K, ciśnienie 1013,25 hPa). Suchy lód sublimuje w temperaturze $-78,5^{\circ}\text{C}$ i przy ciśnieniu 1013,25 hPa. Jego ciepło sublimacji wynosi 573 kJ, co powoduje, że jest on ok. 3,3 razy efektywniejszym czynnikiem chłodniczym niż lód wodny (przy tej samej objętości). Jest bezwodny, niepalny, nietoksyczny oraz nie posiada smaku ani zapachu [14].

Do dezintegracji osadu czynnego nadmiernego (próbka o objętości 1000 cm³) suchym lodem zastosowano następujące stosunki objętościowe osadu do suchego lodu, tj.: 1 : 0,25; 1 : 0,5; 1 : 0,75; 1 : 1. Osad nadmierny o temperaturze pokojowej wymieszano z określoną powyżej objętością suchego lodu. Następnie próbki poddano rozmrożeniu w temperaturze pokojowej aż do całkowitego wysublimowania suchego lodu.

Metoda analityczna

W pobranych próbkach osadu czynnego nadmiernego wykonano oznaczenia parametrów ChZT_{Cr} oraz mętności, wykorzystując metodykę zawartą w Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 22th Edition [15].

W badanych próbkach określono również zawiesiny oraz lotne zawiesiny według procedury Wastewater Engineering Treatment and Reuse (4th edition) [16]. Dla oznaczeń kolorymetrycznych wykorzystano spektrofotometr firmy DR LANGE Xion 500. Analizy fizykochemiczne wykonano w próbkach przed i po dezintegracji hydrodynamicznej, mikrofalowej i zamrażania/rozmarzania.

Przedstawione wyniki zrealizowano w 10 powtórzeniach, z których wyliczono średnią arytmetyczną i odchylenie standardowe (program STATISTICA 6.0).

Indeks gęstości osadu, indeks objętości osadu, prędkość zagęszczania oraz stężenie osadu

Zakres badań obejmował określenie kinetyki sedymentacji opartej na krzywych opadania osadu i prędkości zagęszczania. Znajduje tutaj zastosowanie twierdzenie Kyncha, które mówi, że prędkość opadania cząstek osadu jest funkcją stężenia zawiesin w najbliższym otoczeniu [17].

Opadanie osadów obserwowano w cylindrach o pojemności $V = 1000 \text{ cm}^3$ i powierzchni przekroju wynoszącej $F = 26,4 \text{ cm}^2$.

W próbkach osadu, zarówno w kontrolnych, jak i tych poddanych procesowi dezintegracji, na podstawie Tchobanoglousa i in. [16] wykonano obliczenia:

Indeksu gęstości osadu, na podstawie wzoru:

$$\text{I. G. O} = \frac{m}{V \cdot 10} [\text{g}/\text{cm}^3] \quad (1)$$

gdzie: m - masa zawieszin ogólnych w próbce [g/dm^3], V - objętość osadu odczytana po 30 minutach sedymentacji próbki o objętości 1000 cm^3 [cm^3/dm^3].

Indeksu objętości osadu, na podstawie wzoru:

$$\text{I. O. O} = \frac{1}{\text{I.G.O}} [\text{cm}^3/\text{g}] \quad (2)$$

Prędkości zagęszczania osadu, na podstawie wzoru:

$$v = \frac{V_r - V_n}{t_n} [\text{mm}/\text{min}] \quad (3)$$

gdzie: V_r - wysokość słupa osadu użyta w procesie sedymentacji [mm], V_n - objętość osadu dla n czasu sedymentacji [mm], t_n - czas sedymentacji [s].

Stężenia osadu w czasie t_i zagęszczania, na podstawie wzoru:

$$C_i = \frac{c_o \cdot h_o}{h_i + v_i \cdot t_i} [\text{g s. m. o.}/\text{dm}^3] \quad (4)$$

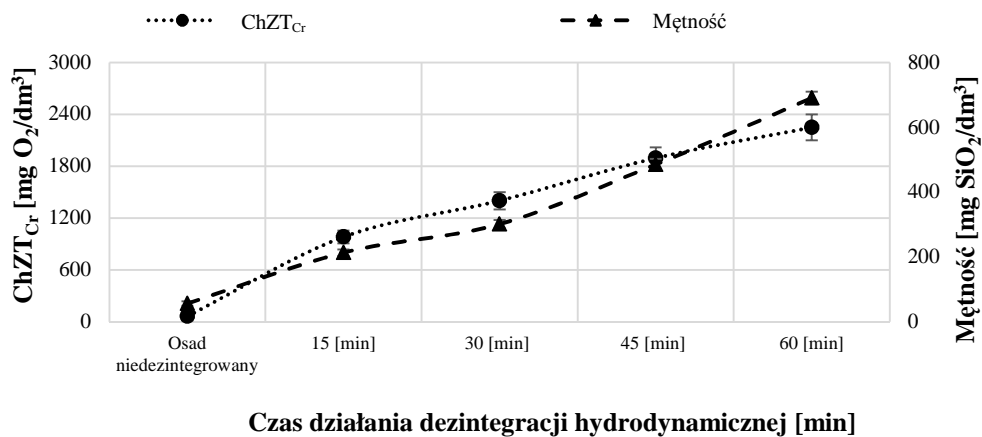
gdzie: c_o - stężenie suchej masy osadu [$\text{g s.m.o.}/\text{dm}^3$], h_o - początkowa wysokość warstwy osadu o stężeniu c_o [cm], v_i - prędkość opadania w punkcie h_i [cm/min], t_i - dowolny czas opadania [min], h_i - wysokość warstwy osadu po czasie t_i [cm].

Dyskusja wyników

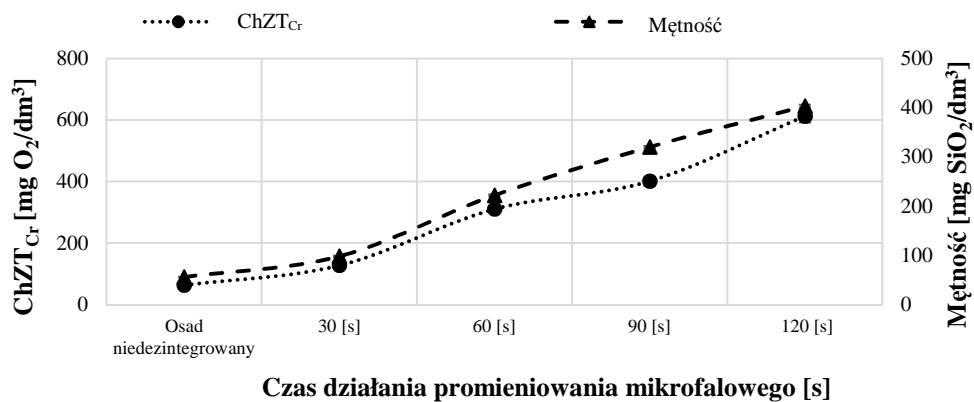
Podczas zagęszczania osadów ściekowych zawartość suchej masy w osadach jest zwiększana na skutek sedymentacji cząstek osadu oraz ich komprymacji pod wpływem działania siły ciężkości, a przez to następuje zmniejszanie zawartości wody wolnej. Skutkuje to zmniejszeniem ich objętości. Zagęszczanie osadów ściekowych można traktować jako wstępne przetwarzanie przed fermentacją bądź jako wstępne przetwarzanie przed odwadnianiem w oczyszczalni ścieków, która nie wykorzystuje stabilizacji beztlenowej.

Celem użytych metod dezintegracji (kawitacja hydrodynamiczna, promieniowanie mikrofalowe, zamrażanie/rozmarzanie) było zniszczenie struktury kłaczków i mikroorganizmów osadu czynnego nadmiernego [18, 19].

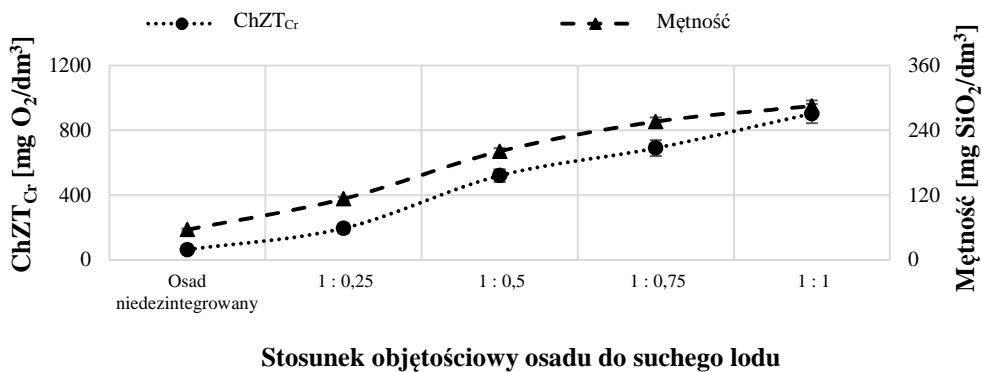
Miarą skuteczności działania metod dezintegracyjnych było uwolnienie materii organicznej z fazy stałej osadu do płynnej oraz wzrost mętności cieczy osadu. Uwolnienie substancji organicznych wyrażone wartością ChZT_{Cr} i mętnością fazy płynnej osadu wskazuje na skuteczność niszczenia kłaczków i mikroorganizmów osadu.



Rys. 1. Zmiana wartości ChZTCr i mętności cieczy nadosadowej podczas dezintegracji hydrodynamicznej



Rys. 2. Zmiana wartości ChZTCr i mętności cieczy nadosadowej podczas dezintegracji mikrofalowej

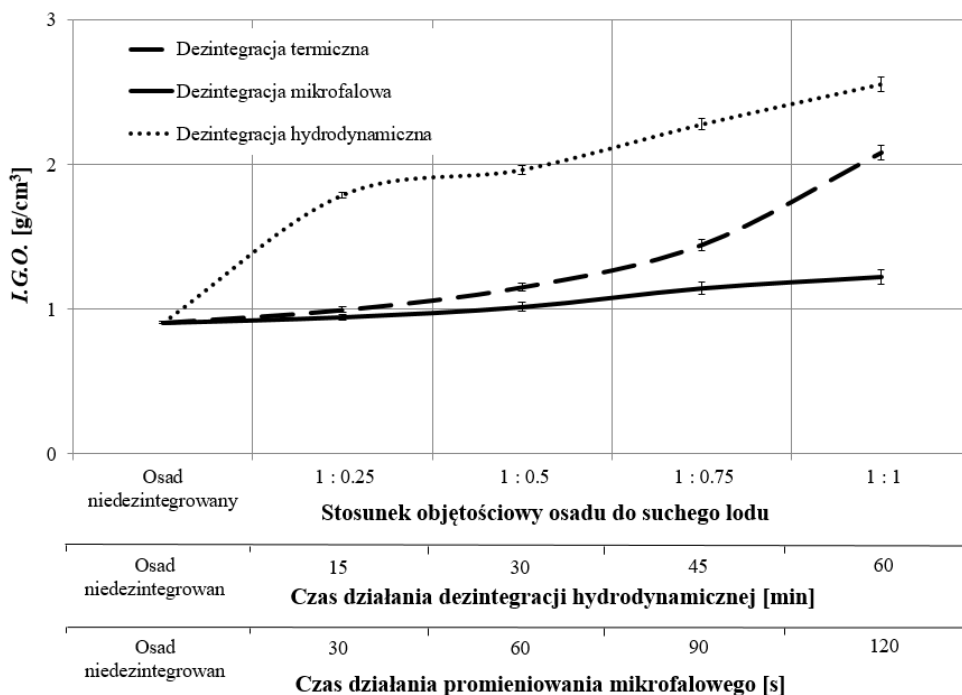


Rys. 3. Zmiana wartości ChZTCr i mętności cieczy nadosadowej podczas dezintegracji zamrażania/rozmarzania

Po 60-minutowej kawitacji hydrodynamicznej wartość $ChZT_{Cr}$ zmieniła się z wartości $63 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ (osad niezdeintegrowany) do wartości $2248 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ (rys. 1). Dezintegracja mikrofalowa i termiczna powodowały także wzrost wartości $ChZT_{Cr}$ odpowiednio o 549 i o $840 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ (rys. 2 i 3).

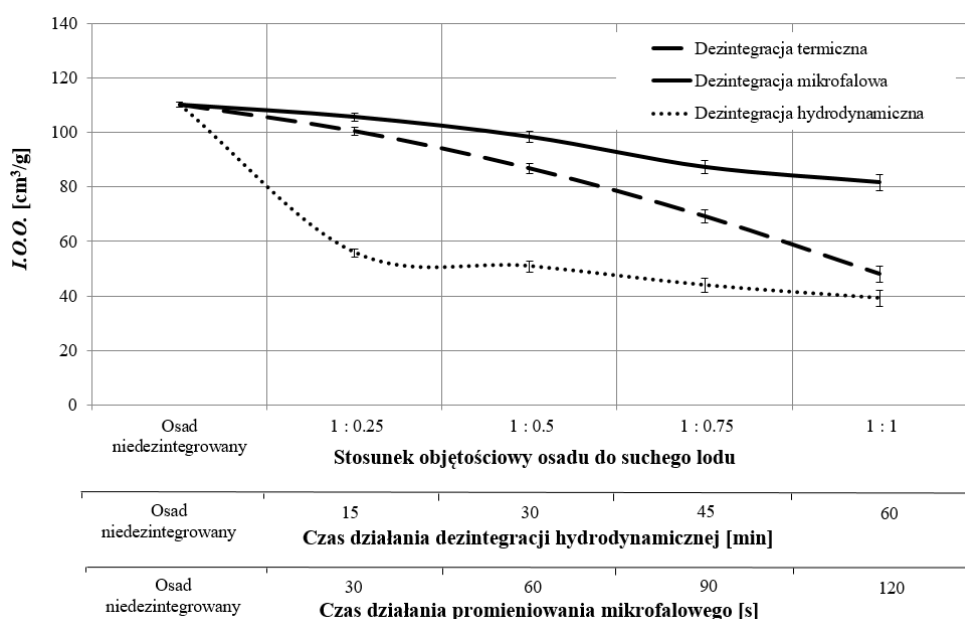
W ostatniej dekadzie można odnotować wiele prac badawczych, dotyczących destrukcji mikroorganizmów i uwolnienia materii organicznej podczas zamrażania/rozmarzania osadów ściekowych. Stwierdzono, że podczas tego procesu następuje uszkodzenie błon komórkowych bakterii, a co za tym idzie uwolnienie substancji wewnątrzkomórkowych do otoczenia. Uwalnianie substancji organicznych podczas zamrażania/rozmarzania osadów ściekowych zbadali Hu i in. [20]. Uzyskali 15% wzrost wartości $ChZT_{Cr}$, który porównywalny był z przeróbką termiczną osadów (100°C w ciągu 30 minut) [21] oraz ultradźwiękami (5 minut) [22].

Metody mechanicznej i termicznej dezintegracji, powodując zniszczenie mikrobiologicznej struktury kłaczków, przyczyniły się do wzrostu mętności fazy płynnej osadu głównie na skutek uwolnienia substancji wewnątrzkomórkowej i zewnątrzkomórkowych polimerów. W osadzie nadmiernym niepoddanym dezintegracji mętność cieczy nadosadowej wyniosła $56 \text{ mg SiO}_2/\text{dm}^3$ (rys. 1-3). Po procesie destrukcji hydrodynamicznej (60 min), mikrofalowej (120 sekund) i suchym lodem (stosunek objętościowy osadu do suchego lodu 1 : 1) mętność zwiększyła się odpowiednio o $634 \text{ mg SiO}_2/\text{dm}^3$ (rys. 1), $347 \text{ mg SiO}_2/\text{dm}^3$ (rys. 2) i $229 \text{ mg SiO}_2/\text{dm}^3$ (rys. 3).



Rys. 4. Zmiana I.G.O. podczas dezintegracji hydrodynamicznej, mikrofalowej i zamrażania/rozmarzania

Oddziaływanie pola elektromagnetycznego, kawitacji hydrodynamicznej i ujemnej temperatury na osad nadmierny skutkowało zmianami I.G.O. i I.O.O. w odniesieniu do próbki osadu niepoddanej dezintegracji. I.G.O. (indeks Donaldsona) definiuje się jako masę zawieszin ogólnych wyrażoną w gramach, jaka przypada na objętość 100 cm^3 osadu poddanego 30-minutowemu procesowi sedymentacji [23]. Natomiast I.O.O., czyli indeks Mahlmana, jest odwrotnością indeksu Donaldsona i przedstawia objętość osadu w cm^3 po 30 minutach sedymentacji, przypadającą na 1 g zawieszin ogólnych, oznaczonych w próbce pobranej z osadu czynnego [23]. Zmiana wartości I.G.O. i I.O.O. zależna była od zastosowanego czasu działania mikrofal i kawitacji hydrodynamicznej oraz od stosunku objętościowego osadu do suchego lodu (rys. 4 i 5).

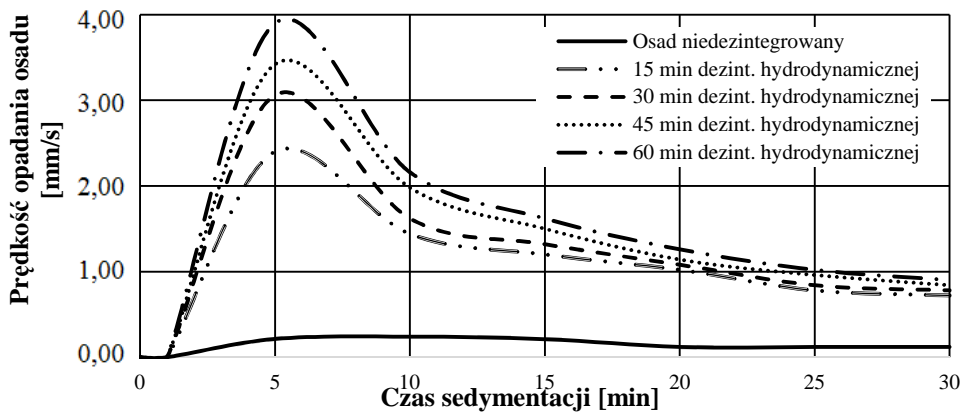


Rys. 5. Zmiana I.O.O. podczas dezintegracji hydrodynamicznej, mikrofalowej i zamrażania/rozmarzania

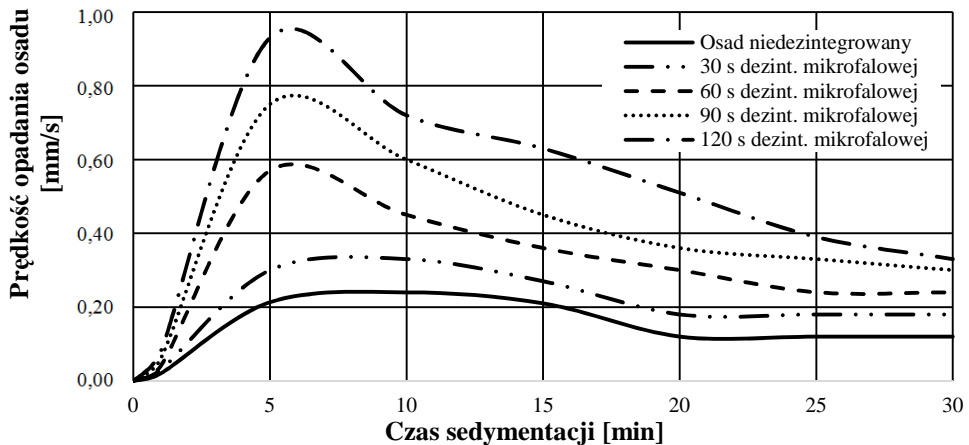
I.G.O. wzrósł o 1,65, 0,32 i 1,17 g/cm^3 odpowiednio dla dezintegracji osadu nadmiernego kawitacją hydrodynamiczną (60 min), mikrofalami (120 s) i termiczną (stosunek objętościowy osadu do suchego lodu 1 : 1) (rys. 4). Działanie destrukcyjne stosowanych czynników kondycjonujących osad spowodowało spadek wartości I.O.O. Działanie kawitacji hydrodynamicznej na osad spowodowało największą zmianę wartości I.O.O. w porównaniu do wpływu pola magnetycznego i zamrażania/rozmarzania (rys. 5). Dla osadu dezintegrowanego kawitacją hydrodynamiczną w czasie 60 min wartość I.O.O. wyniosła $39 \text{ cm}^3/\text{g}$ (rys. 5). Obniżenie wartości indeksu poniżej $100 \text{ cm}^3/\text{g}$ s.m. (rys. 4 i 5) wskazuje na wysoką zdolność osadu czynnego nadmiernego do odwadniania w wyniku zastosowanych procesów kondycjonowania.

Kolejnym parametrem, który wyliczono, była prędkość opadania cząstek osadu czynnego w zależności od czasu ekspozycji osadu nadmiernego na działania dezintegracji mechanicznej i stosunku objętościowego osadu do suchego lodu. Jest to jeden z najważniejszych parametrów oceny procesu zagęszczania osadów.

Zmiany prędkości opadania osadu nadmiernego pod wpływem preparowania kawitacją hydrodynamiczną, mikrofalami i termicznego przedstawiają rysunkach 6-8. W początkowym okresie sedymentacji (0-5 minut) odnotowano wzrost prędkości opadania osadu dezintegrowanego. Związane to było z wcześniejszą destrukcją kłaczków, a następnie ich flokulacją, tworzeniem się agregatów o większej gęstości i mniejszej porowatości w stosunku do skupisk osadu przed dezintegracją.



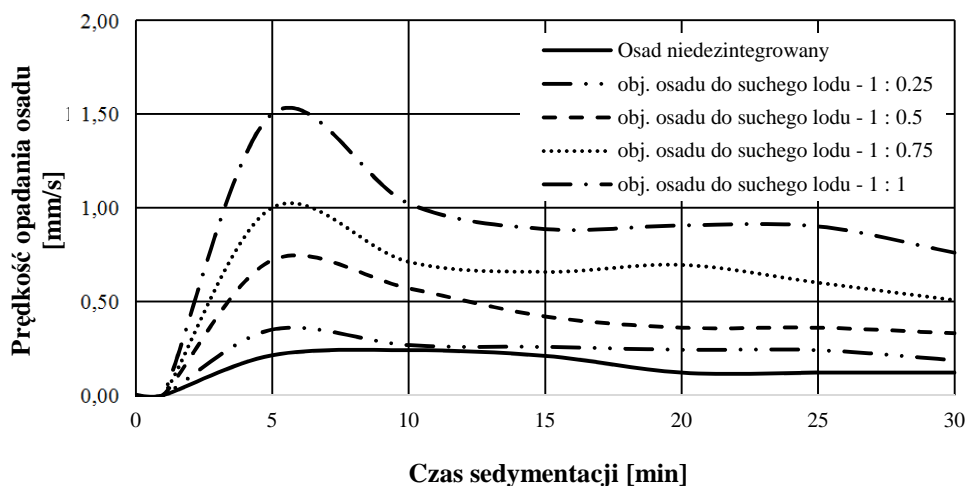
Rys. 6. Prędkość opadania osadu podczas dezintegracji hydrodynamicznej



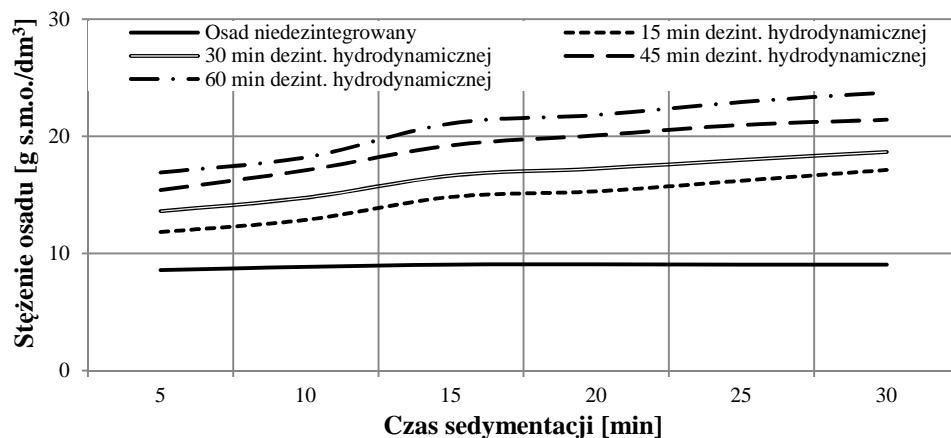
Rys. 7. Prędkość opadania osadu podczas dezintegracji mikrofalowej

Podobne wyniki wzrostu sprawności fazy sedymentacyjnej (prędkości opadania) osadu ściekowego dla dezintegracji termicznej uzyskali Hu i in. [20] oraz Bień i in. [24] dla dezintegracji ultradźwiękowej.

Zmiany stężenia masy osadu w zależności od czasu opadania przedstawiono na rysunkach 9-11.



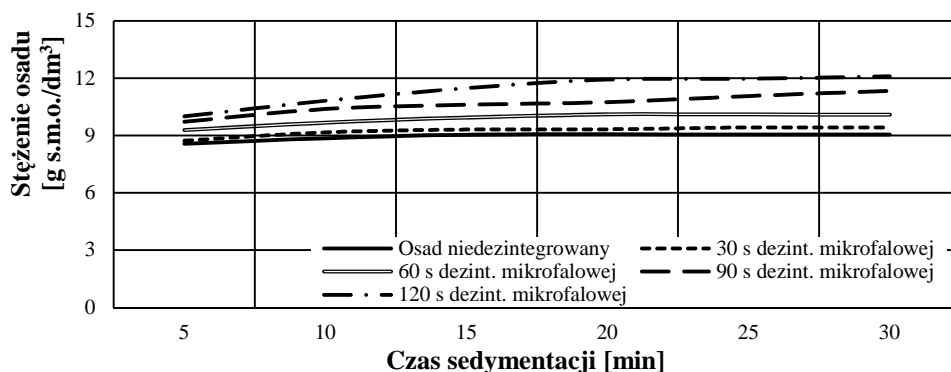
Rys. 8. Prędkość opadania osadu podczas dezintegracji suchym lodem



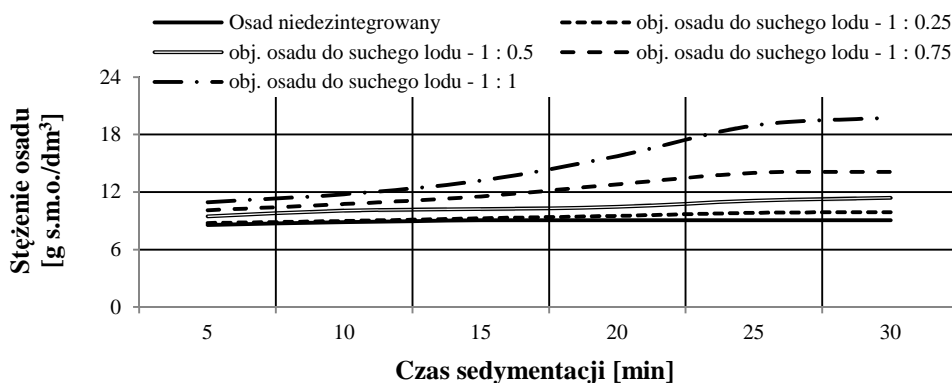
Rys. 9. Stężenie osadu podczas dezintegracji hydrodynamicznej

Początkowa sucha masa osadu niepoddanego dezintegracji wynosiła $8,35 \text{ g/dm}^3$, a po 30 min sedymentacji miała wartość $8,95 \text{ g s.m.o./dm}^3$. Na podstawie uzyskanych wyników i obliczeń można stwierdzić, że stężenie osadu rośnie wraz z czasem ekspozycji na czynnik dezintegracyjny (rys. 9-11). Po dezintegracji osadu nadmiernego w procesie

hydrodynamicznym (60 min) uzyskano stężenie osadu wynoszące 23,74 g s.m.o./dm³, po dezintegracji mikrofalowej 12,10 g s.m.o./dm³, a po dezintegracji termicznej 19,77 g s.m.o./dm³. Wzmożony wzrost stężenia osadu dezintegrowanego następuje w pierwszych 5 minutach sedymentacji. Zdecydowanie mniej intensywniej zmienia się stężenie osadu niepoddanego dezintegracji. Wydłużenie czasu działania dezintegracji i zwiększenie stosunku objętościowego osadu do suchego lodu, powodując destrukcję kłaczków i zniszczenie osłon komórkowych mikroorganizmów, umożliwiło szybsze oddawanie wody podczas zagęszczania i łączenie się rozdrobnionych wcześniej kłaczków w większe agregaty.



Rys. 10. Stężenie osadu podczas dezintegracji mikrofalowej



Rys. 11. Stężenie osadu podczas dezintegracji suchym lodem

Uzyskane wyniki badań potwierdzają korzystny wpływ analizowanych metod dezintegracji (kawitacja hydrodynamiczna, mikrofalowa i termiczna) na wybrane własności grawitacyjne osadu czynnego nadmiernego. Wydłużanie czasu działania dezintegracji w procesach mechanicznych oraz zwiększanie objętości suchego lodu do osadu nadmiernego skutkuje likwidacją pęcznienia (zmniejszeniem objętości) i flotacji osadów oraz zmianą własności sedymentacyjnych w stosunku do osadu niezdezintegrowanego.

Jednakże, wzrost mętności fazy płynnej osadu wykazuje skuteczność dezintegracji, ale jednocześnie oznacza to, że pewna część zawiesin znajduje się zawieszona w cieczy nadosadowej. Ładunek zawiesin w cieczy osadu może w pewnym stopniu negatywnie wpływać na separację grawitacyjną osadu. Występuje bowiem prawdopodobieństwo zmian własności fizycznych wywołanych negatywnymi modyfikacjami powierzchni cząstek stałych i oddziaływań ciecz - ciało stałe.

Wnioski

1. Dezintegracja hydrodynamiczna, mikrofalowa i zamrażania/rozmarzania osadu czynnego nadmiernego skutkowało uwolnieniem materii organicznej do fazy płynnej (wyrażonej wartością $ChZT_{Cr}$). $ChZT_{Cr}$ wzrosło z wartości 63 do 2248 $mg\ O_2/dm^3$ dla 60-minutowej dezintegracji hydrodynamicznej, 612 $mg\ O_2/dm^3$ dla 120 sekund promieniowania mikrofalowego i 903 $mg\ O_2/dm^3$ dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 1.
2. Procesy kondycjonowania osadu ściekowego spowodowały wzrost mętności fazy płynnej: kawitacja hydrodynamiczna 12-krotnie, mikrofałe 7-krotnie i zamrażania/rozmarzania 5-krotnie.
3. Dezintegracja osadu czynnego nadmiernego metodami mechanicznymi oraz metodą termiczną powodowała w zależności od czasu działania i stosunku objętościowego osadu do suchego lodu zmiany jego parametrów sedymentacyjnych:
 - wzrost wartości I.G.O. (w stosunku do I.G.O. niedezintegrowanego) wynosił 2,56 g/cm^3 dla dezintegracji hydrodynamicznej, 1,23 g/cm^3 dla działania pola elektromagnetycznego i 2,08 g/cm^3 dla procesu termicznego,
 - I.O.O. uległ zmianie o 65% dla kawitacji hydrodynamicznej, 26% dla mikrofał i 56% dla zamrażania/rozmarzania,
 - opadanie osadu kondycjonowanego trzema analizowanymi metodami zachodziło z największą intensywnością w pierwszych 5 minutach zagęszczania grawitacyjnego,
 - zmiany stężenia masy osadu w zależności od czasu opadania. Po dezintegracji osadu nadmiernego w procesie hydrodynamicznym (60 min) uzyskano stężenie osadu wynoszące 23,74 $g\ s.m.o./dm^3$, po dezintegracji mikrofalowej 12,10 $g\ s.m.o./dm^3$, a po dezintegracji termicznej 19,77 $g\ s.m.o./dm^3$.

Literatura

- [1] Podedworna J, Umiejewska K. Technologia osadów ściekowych. Warszawa: Ofic Wyd Politechniki Warszawskiej; 2008.
- [2] Nowicka E, Machnicka A. Wpływ dezintegracji osadu nadmiernego suchym lodem na uwalnianie materii organicznej i nieorganicznej. *GWITS*. 2014;8:307-310.
- [3] Feng X, Lei HY, Deng JC, Yu Q, Li HL. *Chem Eng Proc*. 2009;48:187-194. DOI: 10.1016/j.cep.2008.03.012.
- [4] Grübel K, Machnicka A. Impact of microwave disintegration on activated sludge. *Ecol Chem Eng S*. 2011;18:75-82.
- [5] Campios JL, Otero L, Franco A, Mosquera-Corral A, Roca E. Ozonation strategies to reduce sludge production of a seafood industry WWTP. *Bio Technol*. 2009;100:1069-1073.
- [6] Roman HJ, Burgess JE, Pletschke BI. Enzyme treatment to decrease solids and improve digestion of primary sewage sludge. *Afr J Biotechnol*. 2006;5:963-967.

- [7] Montusiewicz A, Lebiocka M, Rożej A, Zacharska E, Pawłowski L. *Bioresour Technol.* 2010;101:3466-3473. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.12.125.
- [8] Nowicka E, Machnicka A. *Ecol Chem Eng S.* 2015;21:651-660. DOI: 10.1515/eces-2014-0047.
- [9] Grübel K, Machnicka A, Nowicka E, Waclawek S. *Ecol Chem Eng S.* 2014;1:125-136. DOI: 10.2478/eces-2014-0011.
- [10] Dewil R, Baeyens J, Goutvrind R. *Environ Progress.* 2006;25:121-128. DOI: 10.1002/ep.10130.
- [11] Vichare NP, Gogate PR, Pandit AB. *Chem Eng Technol.* 2000;23:683-690. DOI: 10.1002/1521-4125(200008)23:8<683::AID-CEAT683>3.0.CO;2-9.
- [12] Dębowski M, Zieliński M. *Możliwość zastosowania promieniowania mikrofalowego w procesach suszenia osadów powstających podczas oczyszczania ścieków.* Woda i Ścieki. 2009;1:8-11.
- [13] Tao T, Peng XF, Lee DJ. *Interaction between wastewater-sludge floc and moving icefront.* *Chem Eng Sci.* 2006;61:5369-5376.
- [14] Jean DS, Lee DJ, Chang CY. *Adv Environ Res.* 2001;5:145-150. DOI: 10.1016/S1093-0191(00)00052-6.
- [15] Rice, EW, Baird RB, Eaton AD, Clesceri, LS. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (22nd edition). Washington: American Public Health Association; 2012.
- [16] Tchobanoglous G, Burton FL, Stensel HD. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th edition. New York: Mc Graw Hill; 2002.
- [17] Cywiński B, Gdula S, Kempa E, Kurbiel J, Płoszański H. *Oczyszczanie ścieków. Tom 1 - Oczyszczanie mechaniczne i chemiczne.* Warszawa: Arkady; 1983.
- [18] Machnicka A, Grübel K, Suschka J. *The use hydrodynamic disintegration as means to improve anaerobic digestion of activated sludge.* *Water SA.* 2009;35:129-132.
- [19] Phothilangka P, Schoen MA, Huber M, Luchetta P, Winkler T, Wett B. *Water Sci Technol.* 2008;58:1467-1473. DOI: 10.2166/wst.2008.726.
- [20] Hu K, Jiang JQ, Zhao QL, Lee DJ, Wang K, Qiu W. *Water Res.* 2011;45:5969-5976. DOI: 10.1016/j.watres.2011.08.064.
- [21] Bougrier C, Delgenès JP, Carrère H. *Chem Eng J.* 2008;139:236-244. DOI: 10.1016/j.cej.2007.07.099.
- [22] Zhao QL, Hu K, Miao LJ, Wang K. *Effect of ultrasonic treatment on characteristics of waste activated sludge.* 2010 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering. DOI: 10.1109/ICBBE.2010.5517867. <http://ieeexplore.ieee.org/document/5517867/>.
- [23] Gajkowska-Stefańska L, Guberski S, Gutowski W, Mamak Z, Szperliński Z. *Laboratoryjne badania wody ścieków i osadów ściekowych. Część II.* Warszawa: Ofic Wyd Politechniki Warszawskiej; 2007.
- [24] Bień J, Kamizela T, Kowalczyk M. *Separacja grawitacyjna osadów poddanych kondycjonowaniu polem ultradźwiękowym.* W: *Zintegrowane, inteligentne systemy wykorzystania energii odnawialnej.* Częstochowa-Podlesice: 2005.

THE INFLUENCE OF MECHANICAL AND THERMAL DISINTEGRATION ON GRAVITATIONAL SEPARATION OF SURPLUS ACTIVATED SLUDGE

Institute of Environmental Protection and Engineering, University of Bielsko-Biala

Abstract: The primary effect of sewage sludge of disintegration process is the physical, chemical or biological change of their structure, which causes destruction of flocs, fragmentation of microbial cells and thus release of cell contents into the surrounding liquid. Pre-treatment sludge can be used in the technological sludge *i.e.* in the process of thickening and dewatering of sludge. In this paper, the influence of hydrodynamic, microwave and thermal disintegration oven on selected properties of gravitational surplus activated sludge. The scope of the research included the parameters characteristic of the sedimentation process, *i.e.* SDI, SVI, speed sludge thickening, sludge concentration and changes in the liquid phase of sludge (SCOD and turbidity). The results obtained and performed calculations have confirmed the impact of the disintegration of the methods used to improve the properties of gravity surplus activated sludge.

Keywords: hydrodynamic cavitation, microwave radiation, dry ice, surplus activated sludge, gravitational sludge separation

Michał MARCINIAK¹, Andrzej KŁOS¹ i Małgorzata RAJFUR¹

BIOMONITORING PASYWNY TERENÓW LEŚNYCH W GMINIE TWARDOGÓRA

PASSIVE BIOMONITORING OF FOREST AREAS IN TWARDOGORA COMMUNE

Abstrakt: Celem przeprowadzonych badań była ocena poziomu zanieczyszczenia wybranymi metalami ciężkimi: Zn, Ni, Cd i Pb terenów leśnych gminy Twardogóra. Miasto Twardogóra położone jest w północno-wschodniej części województwa dolnośląskiego, lasy stanowią 44% całej powierzchni gminy. Porosty *Hypogymnia physodes* oraz mchy *Pleurozium schreberi* pobrane zostały z 32 miejsc zlokalizowanych w pobliżu wsi Gola, Goszcz, Grabowno Wielkie oraz Sosnówka. Wybrane metale ciężkie (Ni, Zn, Cd i Pb) oznaczono metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej. Wyniki badań zinterpretowano, wykorzystując m.in. współczynnik porównawczy CF, będący różnicą w stężeniach analitu zakumulowanego w porostach i w mchach, odniesioną do jego średniej zawartości w porostach i w mchach. Otrzymane wyniki wskazują na niejednorodną depozycję metali ciężkich na badanym obszarze, szczególnie Zn, Pb i Cd, co potwierdzają m.in. wyznaczone wartości CF. Wykazano, że mchy oraz porosty mogą być ważnym źródłem informacji o zanieczyszczeniu środowiska.

Słowa kluczowe: mchy *Pleurozium schreberi*, porosty *Hypogymnia physodes*, biomonitoring pasywny, współczynnik porównawczy CF

Wprowadzenie

W ostatnich dekadach instrumentalne metody oceny zanieczyszczenia środowiska coraz częściej uzupełniane są przez metody biomonitoringowe [1, 2], polegające na ocenie zmian anatomicznych, morfologicznych i fizjologicznych zachodzących w roślinach pod wpływem zanieczyszczeń emitowanych do środowiska. Wśród biomonitorów wyróżnia się tzw. biomonitory akumulacji, mające zdolność do gromadzenia zanieczyszczeń [3, 4]. Jednymi z najczęściej wykorzystywanych są mchy i porosty, które substancje odżywcze, ale również zanieczyszczenia, pobierają całą swoją powierzchnią. O popularności tych metod świadczy fakt, że są one z powodzeniem wykorzystywane w większości krajów europejskich, także w Polsce. Przykładem są badania realizowane od 1990 r. w ramach *ICP Vegetation - International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops*, polegające na pomiarach stężeń metali ciężkich zakumulowanych w mchach [5, 6]. W 2010 r. w programie brało udział 29 państw [6]. Wielu informacji dostarczają badania prowadzone lokalnie, np. przy szlakach komunikacyjnych [7], wokół zakładów przemysłowych [8] czy terenów miejskich. Umożliwiają one ocenę depozycji zanieczyszczeń oraz kierunki ich rozprzestrzeniania [9].

Celem przeprowadzonych badań była ocena zanieczyszczenia metalami ciężkimi (Ni, Zn, Cd i Pb) obszarów leśnych gminy Twardogóra (województwo dolnośląskie). W 2015 r. tereny te były narażone na niekontrolowaną emisję zanieczyszczeń uwolnionych w wyniku 2 pożarów (lipiec i sierpień) w fabryce uszczelek położonej w miejscowości Twardogóra.

¹ Zakład Bioanalitiky, Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, tel. 77 401 60 42, fax 77 401 60 50, email: michal.marciniak0991@gmail.com, aklos@uni.opole.pl, mrajfur@o2.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 16, Zakopane, 5-8.10.2016

Do badań wykorzystano mchy *Pleurozium schreberi* i porosty *Hypogymnia physodes* [10-14].

Obszar badań

Twardogóra to gmina miejsko-wiejska położona w północno-wschodniej części województwa dolnośląskiego, około 46 km od Wrocławia (południowo-zachodnia Polska) (rys. 1). Powierzchnia gminy wynosi 168 km², z czego użytki rolne to 45,3%. Lasy stanowią około 44% całej powierzchni gminy. Teren gminy Twardogóra jest położony wśród Wzgórz Twardogórskich, tzw. Gór Kocich, należących do makroregionu Wału Trzebnickiego (wschodnie pasmo) [15, 16]. Północna część gminy wchodzi w skład Parku Krajobrazowego „Dolina Baryczy”. Ponadto na terenie gminy wytyczone są obszary NATURA 2000 [17]. Przez gminę przebiega droga wojewódzka nr 448 (Milicz-Syców), 15 dróg gminnych oraz trasa kolejowa Wrocław-Warszawa [18].

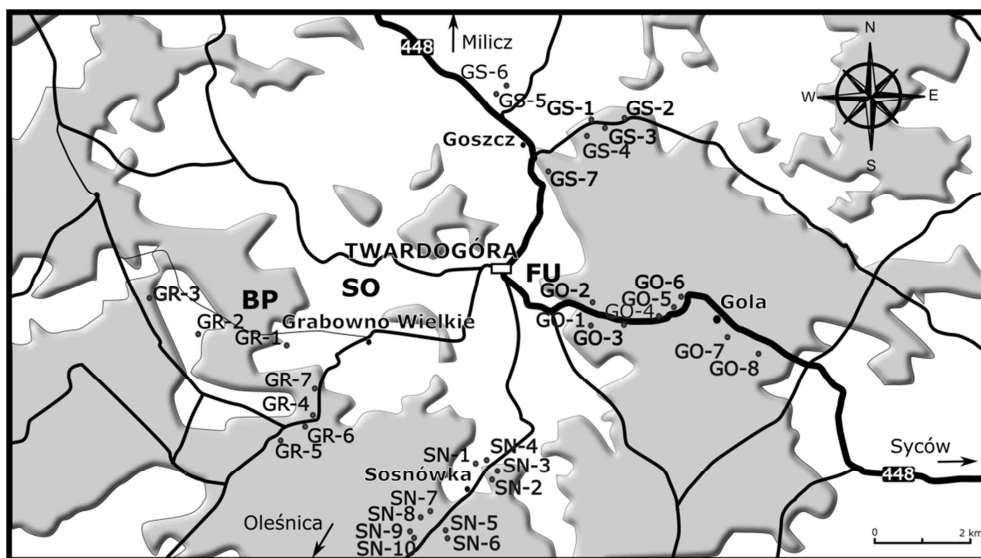


Rys. 1. Lokalizacja obszaru badań

Fig. 1. Location of the study area

Metodyka badań

Do badań wykorzystano mchy *Pleurozium schreberi* oraz porosty *Hypogymnia physodes* zebrane z 32 miejsc pomiarowych na terenie gminy Twardogóra (województwo dolnośląskie). Na rysunku 2 przedstawiono lokalizację miejsc pomiarowych oraz potencjalnych źródeł zanieczyszczeń: FU - fabryka uszczelek, SO - składowisko odpadów, BP - baza paliw.



Rys. 2. Miejsca pobierania próbek mchów i porostów

Fig. 2. Sites of moss and lichens collection

Pobrane próbki mchów i porostów oczyszczono z zanieczyszczeń mechanicznych i suszono w temperaturze nieprzekraczającej 303 K do uzyskania suchej masy. Tak przygotowane próbki były przechowywane w szczelnie zamkniętych pojemnikach polietylenowych. Reprezentatywne (uśrednione) próbki mchów i porostów o masie $0,400 \pm 0,001$ g s.m. (s.m. - sucha masa) były mineralizowane w mieszaninie kwasu azotowego(V) i nadtlenku wodoru (HNO_3 65% : H_2O_2 30% = 5:3) w mineralizatorze mikrofalowym Speedwave Four firmy Berghof, Niemcy. Proces mineralizacji prowadzono w temperaturze 190°C . Roztwory sporządzano, wykorzystując odczynniki firmy MERCK. Metale ciężkie (Ni, Zn, Cd i Pb) w zmineralizowanych próbkach oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS), wykorzystując aparat iCE 3500 firmy Thermo Electron Corporation (USA). W tabeli 1 podano granice wykrywalności oraz granice oznaczalności metali ciężkich, charakteryzujące spektrometr iCE 3500 [19]. Do kalibrowania aparatu wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ).

Tabela 1

Granice wykrywalności (*IDL*) oraz granice oznaczalności (*IQL*)
charakteryzujące spektrometr iCE 3500 [mg/dm^3] [19]

Table 1

The instrumental detection limits (*IDL*) and instrumental quantification limits (*IQL*)
for the spectrometer iCE 3500 [mg/dm^3] [19]

Metal	Granica wykrywalności [mg/dm^3]	Granica oznaczalności [mg/dm^3]
Ni	0,0043	0,050
Zn	0,0033	0,010
Cd	0,0028	0,013
Pb	0,0130	0,070

Wartości największych stężeń wzorców użytych do kalibracji ($2,0 \text{ mg/dm}^3$ dla Cd oraz $5,0 \text{ mg/dm}^3$ dla Zn, Ni i Pb) przyjęto za granicę liniowej zależności sygnału od stężenia [19].

W tabeli 2 przedstawiono stężenia metali ciężkich oznaczone w certyfikowanym materiale referencyjnym BCR-482 *lichen*, wytwarzanym przez *Institute for Reference Materials and Measurements*, Belgia.

Tabela 2

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

Table 2

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

Metal	BCR-482 <i>lichen</i>		AAS		Dev. **
	Stężenie	±Niepewność	Średnia	±SD*	
	[mg/kg s.m.]				[%]
Ni	2,47	0,07	2,16	0,32	-13
Zn	100,6	2,2	95,1	2,3	-5,5
Cd	0,56	0,02	0,53	0,03	-5,3
Pb	40,9	1,4	38,2	1,0	-6,6

* - odchylenie standardowe

** - względna różnica pomiędzy stężeniem zmierzonym i certyfikowanym $100\% \cdot (c_r - c_c) / c_c$

Sposób interpretacji wyników

W celu określenia prawdopodobnej depozycji metali ciężkich na badanym terenie wyznaczono współczynnik porównawczy (*Comparison Factor* - CF_i) [10]:

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

gdzie $c_{i(p)}$ - stężenie i -tego analitu w porostach, $c_{i(m)}$ - stężenie i -tego analitu w mchach.

Wartość współczynnika $CF_i > 0,62$ może wskazywać na depozycję i -tego analitu [10].

Wyniki badań i ich omówienie

Badania biomonitoringowe przeprowadzono od 2.10.2015 do 15.10.2015 r. W tabeli 3 przedstawiono stężenia metali ciężkich oznaczanych w próbkach mchów *Pleurozium schreberi* oraz porostów *Hypogymnia physodes*.

Tabela 3

Stężenia analitów w próbkach mchów i porostów [mg/kg s.m.]

Table 3

The concentrations of analytes in moss and lichen samples [mg/kg d.m.]

Nr miejsca pomiarowego	GOLA (GO)							
	MCHY				POROSTY			
	Zn	Ni	Pb	Cd	Zn	Ni	Pb	Cd
1	49,3	< 1,25	9,92	< 0,33	98,7	1,28	32,8	< 0,33
2	89,8	2,31	< 1,75	0,51	88,5	1,35	11,0	0,75
3	48,3	4,04	13,0	< 0,33	90,7	1,48	5,24	0,76
4	83,8	3,11	4,24	< 0,33	92,3	< 1,25	3,16	< 0,33
5	33,3	1,81	< 1,75	< 0,33	88,6	< 1,25	5,01	< 0,33
6	36,4	< 1,25	< 1,75	< 0,33	68,7	1,42	< 1,75	0,83

GOLA (GO)								
Nr miejsca pomiarowego	MCHY				POROSTY			
	Zn	Ni	Pb	Cd	Zn	Ni	Pb	Cd
7	26,9	1,43	< 1,75	< 0,33	85,5	< 1,25	5,89	< 0,33
8	36,1	< 1,25	< 1,75	< 0,33	95,4	< 1,25	5,24	< 0,33
<i>Mediana</i>	42,35	1,62	< 1,75	< 0,33	89,65	1,27	5,24	< 0,33
<i>Średnia</i>	50,49	2,06	< 4,49	< 0,35	88,55	1,32	< 8,76	< 0,50
<i>SD</i>	23,66	1,04	> 4,46	> 0,06	9,04	0,09	> 10,07	> 0,23
GOSZCZ (GS)								
Nr miejsca pomiarowego	MCHY				POROSTY			
	Zn	Ni	Pb	Cd	Zn	Ni	Pb	Cd
1	18,9	3,46	< 1,75	< 0,33	25,5	3,44	< 1,75	< 0,33
2	16,6	3,23	< 1,75	< 0,33	24,7	2,94	< 1,75	< 0,33
3	15,2	3,08	< 1,75	< 0,33	27,6	3,07	< 1,75	0,36
4	12,5	2,76	< 1,75	< 0,33	27,8	2,89	< 1,75	< 0,33
5	17,2	2,61	< 1,75	< 0,33	26,3	2,69	< 1,75	< 0,33
6	21,8	2,86	< 1,75	< 0,33	25,5	3,74	< 1,75	< 0,33
7	24,4	3,92	2,36	< 0,33	33,1	3,92	< 1,75	< 0,33
<i>Mediana</i>	17,20	3,08	< 1,75	< 0,33	26,30	3,07	< 1,75	< 0,33
<i>Średnia</i>	18,09	3,13	< 1,84	< 0,33	27,21	3,24	< 1,75	< 0,33
<i>SD</i>	4,02	0,45	> 0,23	-	2,83	0,46	-	> 0,01
GRABOWNO WIELKIE (GR)								
Nr miejsca pomiarowego	MCHY				POROSTY			
	Zn	Ni	Pb	Cd	Zn	Ni	Pb	Cd
1	51,8	6,24	< 1,75	< 0,33	46,9	6,26	2,88	< 0,33
2	81,2	6,40	6,66	< 0,33	68,2	6,44	16,4	0,59
3	43,8	6,28	< 1,75	< 0,33	104	6,34	5,52	0,66
4	33,5	6,79	2,27	< 0,33	54,8	6,30	13,7	0,95
5	43,6	10,6	< 1,75	< 0,33	75,1	8,80	8,54	0,63
6	48,3	6,18	< 1,75	< 0,33	82,7	6,59	< 1,75	0,56
7	42,8	6,81	4,14	< 0,33	67,8	6,17	5,15	< 0,33
<i>Mediana</i>	43,80	6,40	< 1,75	< 0,33	68,20	6,34	5,52	0,59
<i>Średnia</i>	49,29	7,04	< 2,87	< 0,33	71,36	6,70	< 7,71	< 0,58
<i>SD</i>	15,16	1,59	> 1,89	-	18,72	0,94	> 5,51	> 0,21
SOSNÓWKA (SN)								
Nr miejsca pomiarowego	MCHY				POROSTY			
	Zn	Ni	Pb	Cd	Zn	Ni	Pb	Cd
1	52,5	8,50	17,5	0,58	76,2	8,99	15,0	0,53
2	24,4	7,77	9,62	1,03	64,0	8,95	20,4	0,67
3	33,2	8,30	3,93	< 0,33	73,7	8,81	8,12	0,76
4	41,8	9,09	7,35	< 0,33	108	9,24	22,2	0,65
5	33,5	8,12	17,6	< 0,33	87,6	8,23	28,3	0,52
6	38,6	8,20	9,93	< 0,33	103	7,99	15,3	0,50
7	46,7	8,13	5,86	< 0,33	73,1	8,49	17,6	0,72
8	35,6	7,67	4,47	< 0,33	55,6	8,04	21,3	0,40
9	37,1	7,55	13,5	< 0,33	102	9,07	20,3	0,52
10	36,7	7,41	6,47	0,43	77,0	8,75	9,10	0,53
<i>Mediana</i>	36,90	8,13	8,49	< 0,33	76,60	8,78	18,95	0,53
<i>Średnia</i>	38,01	8,07	9,62	< 0,44	82,02	8,66	17,76	0,58
<i>SD</i>	7,73	0,50	5,04	> 0,22	17,56	0,44	6,13	0,11

W tabeli 4 zebrano obliczone wartości współczynników *CF* dla metali oznaczonych w próbkach mchów i porostów pobranych do badań na terenie gminy Twardogóra.

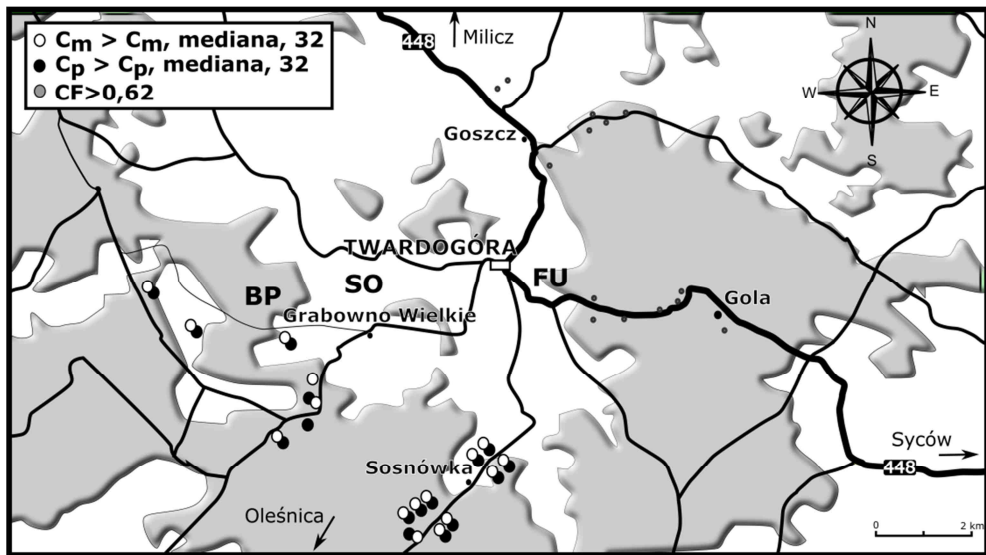
Tabela 4

Wartości współczynników CF wyznaczonych dla badanych metali

Table 4

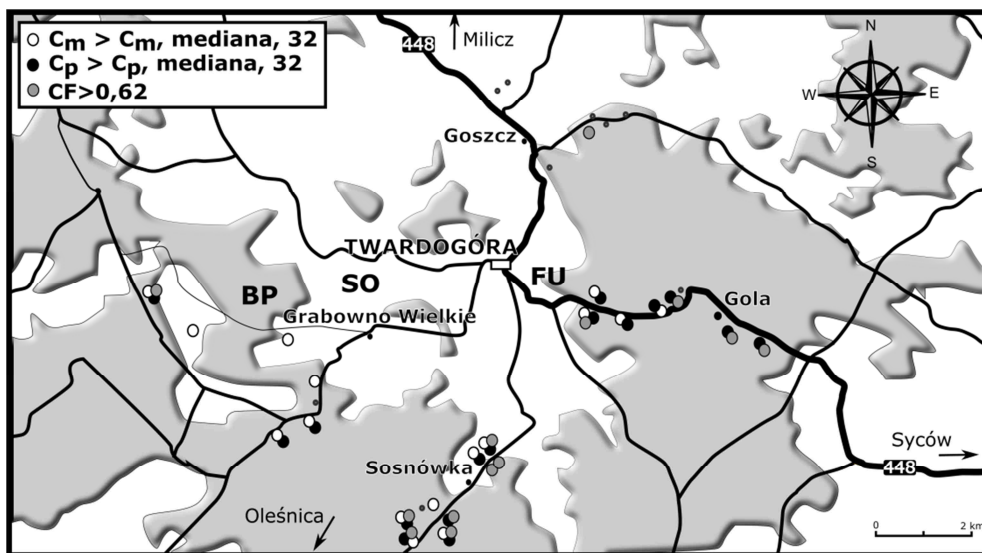
The designated CF values for studied metals

GOLA (GO)	Numer miejsca									
	1	2	3	4	5	6	7	8		
Ni	> 0,03	< 0	< 0	< 0	< 0	> 0,13	< 0	-		
Zn	0,67	< 0	0,61	0,10	0,91	0,61	1,04	0,90		
Cd	-	0,37	> 0,80	-	-	> 0,87	-	-		
Pb	1,07	> 1,45	< 0	< 0	> 0,96	-	> 1,08	> 1,00		
GOSZCZ (GS)	Numer miejsca									
	1	2	3	4	5	6	7			
Ni	< 0	< 0	0,00	0,05	0,03	0,27	0,00			
Zn	0,30	0,39	0,58	0,76	0,42	0,16	0,30			
Cd	-	-	0,09	-	-	-	-			
Pb	-	-	-	-	-	-	< 0			
GRABOWNO WIELKIE (GR)	Numer miejsca									
	1	2	3	4	5	6	7			
Ni	0,00	0,01	0,01	< 0	< 0	0,06	< 0			
Zn	< 0	< 0	0,82	0,48	0,53	0,53	0,45			
Cd	-	> 0,58	> 0,67	> 0,98	> 0,64	> 0,54	-			
Pb	0,49	0,85	> 1,04	1,43	> 1,32	-	0,22			
SOSNÓWKA (SN)	Numer miejsca									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ni	0,06	0,14	0,06	0,02	0,01	< 0	0,04	0,05	0,18	0,17
Zn	0,37	0,9	0,76	0,88	0,89	0,91	0,44	0,44	0,93	0,71
Cd	< 0	< 0	> 0,80	> 0,66	> 0,45	> 0,42	> 0,76	> 0,21	> 0,47	0,21
Pb	< 0	0,72	0,70	1,00	0,47	0,42	1,00	1,31	0,40	0,34



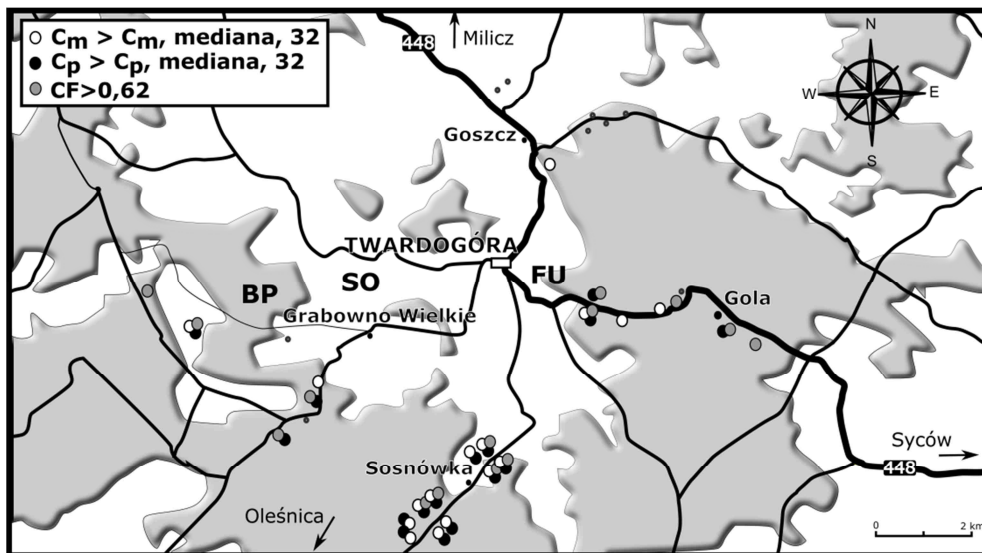
Rys. 3. Miejsca o zwiększonej depozycji Ni na terenie gminy Twardogóra

Fig. 3. Sites with an increased deposition of Ni on the Twardogóra commune area



Rys. 4. Miejsca o zwiększonej depozycji Zn na terenie gminy Twardogóra

Fig. 4. Sites with an increased deposition of Zn on the Twardogora commune area

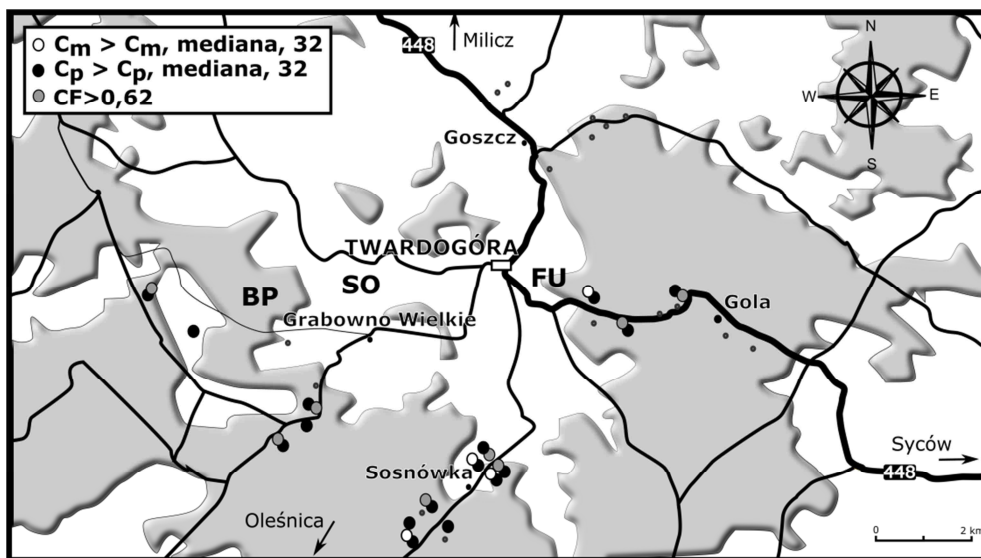


Rys. 5. Miejsca o zwiększonej depozycji Pb na terenie gminy Twardogóra

Fig. 5. Sites with an increased deposition of Pb on the Twardogora commune area

Na rysunkach 3-6 zaznaczono miejsca zwiększonej depozycji badanych metali. W odniesieniu do mchów (m) i porostów (p) charakteryzują je wartości stężeń większe od

wartości mediany wyznaczonej dla całego obszaru badań ($c > c_{\text{mediana},32}$) oraz wartości $CF > 0,62$.



Rys. 6. Miejsca o zwiększonej depozycji Cd na terenie gminy Twardogóra

Fig. 6. Sites with an increased deposition of Cd on the Twardogóra commune area

Największe stężenia niklu zakumulowanego w mchach i w porostach oznaczono w próbkach pobranych w rejonie wsi Sosnówka i Grabowno Wielkie, na południe i południowy wschód od miejscowości Twardogóra. Wartości $CF < 0,62$, wyznaczone dla niklu, wskazują, że głównym źródłem zanieczyszczenia aerozolu atmosferycznego tym metalem może być emisja wtórna z gleby.

Na podstawie przyjętych wskaźników ($c_m > c_{m,mediana,32}$, $c_p > c_{p,mediana,32}$ i $CF > 0,62$) można stwierdzić, że największe zanieczyszczenie Zn, Cd i Pb występuje na południe od Twardogóry, w pobliżu wsi Gola, Sosnówka i Grabowno Wielkie. Przyczyną może być emisja lokalna (np. [20]), ale też zanieczyszczenie tych terenów może być wynikiem pożarów w fabryce uszczelek. Źródła lokalne podają, że podczas pożarów wiał wiatr z północnego zachodu i z północy.

Najmniej zanieczyszczone badanymi metalami są rejony w pobliżu wsi Goszcz, położone w kierunku północnym od miejscowości Twardogóra. W próbkach mchów i porostów pobranych w 7 miejscach w tym rejonie tylko w jednym przypadku odnotowano przekroczenie przyjętych wskaźników ($CF_{Zn} > 0,62$). Polaryzacja rozkładu zanieczyszczeń na obszarze o powierzchni nieco ponad 100 km² wskazuje, że głównym źródłem zanieczyszczenia tego obszaru metalami ciężkimi jest emisja lokalna.

Podsumowanie i wnioski

Zaprezentowane wyniki są przykładem możliwości wykorzystania mchów i porostów do oceny poziomu zanieczyszczenia oraz źródeł i kierunków rozprzestrzeniania się

zanieczyszczeń. Przeprowadzone badania wykazały niejednorodny rozkład stężeń badanych metali ciężkich zakumulowanych w mchach i w porostach pobranych na badanym obszarze, co wskazuje na emisję lokalną jako główne źródło ich pochodzenia.

Literatura

- [1] Macedo-Miranda G, Avila-Pérez P, Gil-Vargas P, Zarazúa G, Sánchez-Meza JC, Zepeda-Gómez C, et al. Accumulation of heavy metals in mosses: a biomonitoring study. SpringerPlus. 2016;5:715-720. DOI: 10.1186/s40064-016-2524-7.
- [2] Canha N, Almeida-Silva M, Freitas MC, Almeida SM, Wolterbeek HTh. Lichens as biomonitors at indoor environments of primary schools. J Radioanal Nucl Chem. 2012;291:123-128. DOI: 10.1007/s10967-011-1259-8.
- [3] Markert B, Wünschmann S, Diatta J, Chudzińska E. Innowacyjna obserwacja środowiska - bioindykatory i biomonitoring: definicje, strategie i zastosowania. Ochr Środ Zasob Natur. 2012;53:115-152.
- [4] Markert B. Definitions and principles for bioindication and biomonitoring of trace metals in the environment. J Trace Elem Med Biol. 2007;21(S1):77-82. DOI: 10.1016/j.jtemb.2007.09.015.
- [5] Harmens H, Norris DA, Sharps K, Mills G, Alber R, Aleksiyayenak Y, et al. Heavy metal and nitrogen concentrations in mosses are declining across Europe whilst some "hotspots" remain in 2010. Environ Pollut. 2015;(200):93-104. DOI: 10.1016/j.envpol.2015.01.036
- [6] Harmens H, Mills G, Hayes F, Sharps K, Frontasyeva M. Air Pollution and Vegetation ICP Vegetation, Annual Report 2015/2016. Bangor, UK: Centre Ecol Hydrol. Natural Environ Res Council. 2016. https://www.researchgate.net/publication/308514162_Air_Pollution_and_Vegetation_ICP_Vegetation_Annual_Report_20152016.
- [7] Niemelä M, Piispanen J, Poikolainen J, Perämäki P. Preliminary study of the use of terrestrial moss (*Pleurozium schreberi*) for biomonitoring traffic-related Pt and Rh deposition. Archives Environ Contamin Toxicol. 2007;52(3):347-354. DOI: 10.1007/s00244-006-0028-0.
- [8] Samecka-Cymerman A, Kosior G, Kempers AJ. Comparison of the moss *Pleurozium Schreberi* with needles and bark of *Pinus sylvestris* as biomonitors of pollution by industry in Stalowa Wola (south-east Poland). Exotoxicol Environ Saf. 2006;65:108-117. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2005.05.009.
- [9] Kłos A, Rajfur M, Waclawek M, Waclawek W, Wünschmann, Markert B. Quantitative relations between different concentrations of micro- and macroelements in mosses and lichens: the region of Opole (Poland) as an environmental interface in between Eastern and Western Europe. Int J Environ Health. 2010;4:98-119. DOI: 10.1504/IJENVH.2010.033702.
- [10] Kłos A. Porosty w biomonitoringu środowiska. Opole: Wyd Uniwersytetu Opolskiego; 2009.
- [11] Wójciak H. Porosty, mszaki, paprotniki. Warszawa: MULTICO Ofic Wyd; 2007.
- [12] Wardencki W, redaktor. Bioanalitka w ocenie zanieczyszczeń środowiska. Gdańsk: CEFAM; 2004.
- [13] Suoranta T, Niemelä M, Poikolainen J, Piispanen J, Nadeem S, Bokhari H, et al. Active biomonitoring of palladium, platinum, and rhodium emissions from road traffic using transplanted moss. Environ Sci Pollut Res. 2016;23:16790-16801. DOI: 10.1007/s11356-016-6880-1.
- [14] Klimek B, Tarasek A, Hajduk J. Trace element concentrations in lichens collected in the Beskidy Mountains, the Outer Western Carpathians. Bull Environ Contam Toxicol. 2015; 94:532-536. DOI: 10.1007/s00128-015-1478-8.
- [15] Uroki Twardogóry i okolic. Twardogóra: Gmina Twardogóra; 2003.
- [16] Światoń J, Szyndera D. Studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego, załącznik nr 1 do uchwały nr xii/66/07 rady miejskiej w Twardogórze z dnia 26 października 2007 r. Tekst ujednolicony po zmianie. Gmina Twardogóra; 2007. http://pl.twardogora.pl/index.php/zagospodarowanie-przestrzenne/doc_download/87-pena-tre-studium-uwarunkowa-i-kierunkow-
- [17] Strategia rozwoju gminy Twardogóra na lata 2014-2020. Dolnośląskie centrum rozwoju lokalnego. Twardogóra-Wrocław: Gmina Twardogóra; 2013. http://pl.twardogora.pl/index.php/dokumenty-strategiczne/doc_download/208-strategia-rozwoju-gminy-twardogora-na-lata-2014-2020
- [18] Stanisławska M. Program ochrony środowiska dla gminy Twardogóra na lata 2016-2020. Twardogóra: Integrated Management Services Sp. z o.o.; 2016. http://pl.twardogora.pl/index.php/ochrona-srodowiska/doc_download/102-program-ochrony-rodowiska
- [19] Instrukcja obsługi aparatu AAS ICE 3500 firmy Thermo Scientific. Warszawa: Spectro-Lab; 2013.

- [20] Olszowski T, Bożym M. Pilot study on using an alternative method of estimating emission of heavy metals from wood combustion. *Atmos Environ.* 2014;94:22-27. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.05.011.

PASSIVE BIOMONITORING OF FOREST AREAS IN TWARDOGÓRA COMMUNE

Department of Bioanalytics, Chair of Biotechnology and Molecular Biology
University of Opole

Abstract: The aim of the study was the assessment of level of contamination with selected heavy metals: Zn, Ni, Cd and Pb of forest areas in Twardogóra commune. The Twardogóra town is located in the north-eastern part of Lower Silesia Province, forests account for 44% of the total area of the commune. *Hypogymnia physodes* lichens and *Pleurozium schreberi* moss were collected from 32 sites located near Gola, Goszcz, Grabowno Wielkie and Sosnówka villages. Selected heavy metals (Ni, Zn, Cd and Pb) were determined using atomic absorption spectrometry method. The results were interpreted using, among others, Comparison Factor *CF*, which is a difference in concentrations of analyte accumulated in lichens and moss, relative to its average content in lichens and moss. The results indicate a non-uniform deposition of heavy metals on the studied area, especially Zn, Pb and Cd, which is confirmed by the designated *CF* values. It has been shown, that moss and lichens can be an important source of information about environmental contamination.

Keywords: moss *Pleurozium schreberi*, lichen *Hypogymnia physodes*, passive biomonitoring, comparison factor *CF*

Tadeusz MEDERSKI¹ i Alicja GAWDZIK¹

RECYKLING ODPADÓW Z SZYB SAMOCHODOWYCH I SZKŁA BUDOWALNEGO Z FOLIĄ PVB

WASTE RECYCLING OF CAR WINDOW GLASSES AND CONSTRUCTION WINDOW GLASSES WITH PVB

Abstrakt: Dokonano analizy możliwości wykorzystania odpadów z szyb samochodowych klejonych oraz bezpiecznego szkła budowlanego z folią PVB. Aktualnie najczęściej stosowaną folią w szkłe klejonym jest folia poliwinylbutyralu (PVB). Niniejsza praca przedstawia analizę możliwości odzyskania surowców w postaci folii PVB i szkła z odpadów szyb klejonych. Analizowana metoda polega na rozpuszczeniu folii PVB oraz separacji folii od kawałków szkła. Przedstawiono również możliwości zastosowania rozpuszczonej folii PVB, a szkła jako wsadu surowcowego w hutach szkła.

Słowa kluczowe: PVB, poliwinylbutyral, odpady szkła klejonego, recykling

Wprowadzenie

Aktualnie jesteśmy świadkami bardzo znaczącego wykorzystania szkła laminowanego (potocznie nazywanego klejonym) w budownictwie i transporcie. Nowoczesne budownictwo wykorzystuje często w swojej strukturze wielkie powierzchnie szklane zarówno montowane w obrysie budynku (dachy i ściany zewnętrzne, witryny sklepowe), jak również wewnątrz budynków (ściany działowe, balustrady, podłogi, ściany kuloodporne, drzwi, meble). Przykłady wykorzystania szkła laminowanego w budownictwie oraz w przemyśle motoryzacyjnym przedstawiono na rysunku 1.

Szkło laminowane, które w nomenklaturze „szklarskiej” nazywane jest też szkłem VSG lub szkłem klejonym (co jest stosowane zamiennie w niniejszym opracowaniu), jest to szkło składające się z co najmniej dwóch tafli szkła płaskiego (typu float) różnej grubości oraz z co najmniej jednej plastyfikowanej folii poliwinylbutyralu (PVB) o grubości 0,38 mm lub grubszej. Przykładową szybę laminowaną przedstawiono na rysunku 2. W zależności od ilości zastosowanych folii PVB otrzymuje się szkła laminowane o różnej klasie bezpieczeństwa oraz klasie ochronnej. Stosowane są również inne rodzaje szkła bezpiecznego, składającego się z kilku warstw szkła oraz kilku warstw folii ułożonych naprzemiennie. Budowę standardowych rodzajów szkieł laminowanych budowlanych można scharakteryzować następująco:

- szkło bezpieczne klasy O2 - dwie tafle szkła płaskiego o grubości 3 mm i 1 warstwa folii PVB,
- szkło antywłamaniowe klasy P2 - dwie tafle szkła płaskiego o grubości 4 mm i 2 warstwy folii PVB,
- szkło antywłamaniowe klasy P4 - dwie tafle szkła płaskiego o grubości 4 mm i 3 warstwy folii PVB.

¹ Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, Uniwersytet Opolski, ul. R. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole, email: tadeusz@uni.opole.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 16, Zakopane, 5-8.10.2016

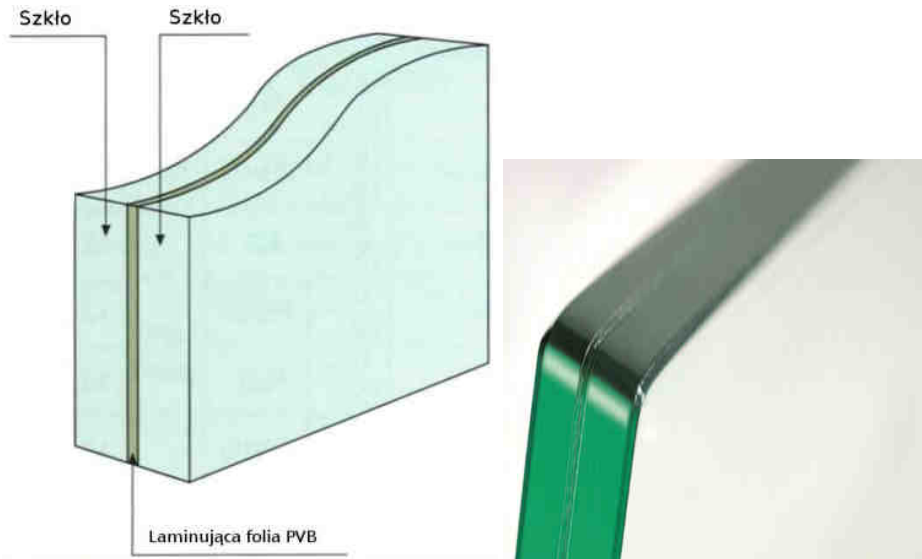


Rys. 1. Przykłady wykorzystania szkła laminowanego w budownictwie (balustrada, ściana zewnętrzna i drzwi, ściana wewnętrzna) i transporcie (szyba w ciągniku i szyba stosowana w wagonach)

Fig. 1. Examples of the use of laminated glass in the building industry (balustrade, glass walls, doors) and transport (glass used in tractors and cars)

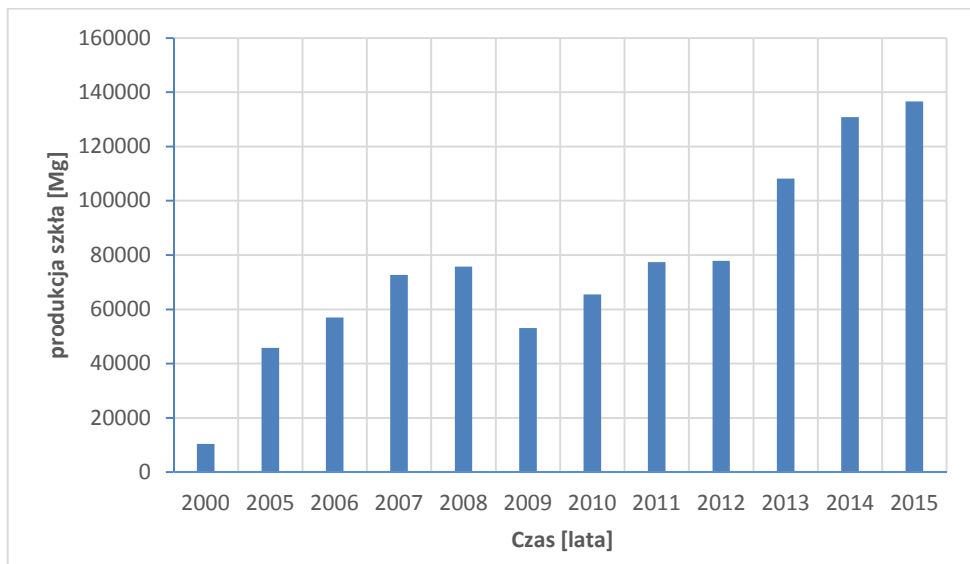
W Polsce szyby laminowane są powszechnie używane, a ich produkcja roczna w ostatnich latach sukcesywnie wzrasta. Według danych Głównego Urzędu Statystycznego [2], masa produkowanego szkła bezpiecznego wielowarstwowego w Polsce w ciągu dziewięciu lat wzrosła prawie trzykrotnie, z wielkości 45 822 Mg w 2005 roku do 136 638 Mg w 2015 roku. Proporcjonalnie do produkcji musiała też wzrosnąć ilość

zastosowanej folii PVB w szkłe laminowanym. Zestawienie produkcji szkła laminowanego w latach 2000-2015 przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 2. Budowa szkła laminowanego [1]

Fig. 2. The construction of laminated glass [1]



Rys. 3. Produkcja szkła laminowanego w latach 2000-2015 w Polsce

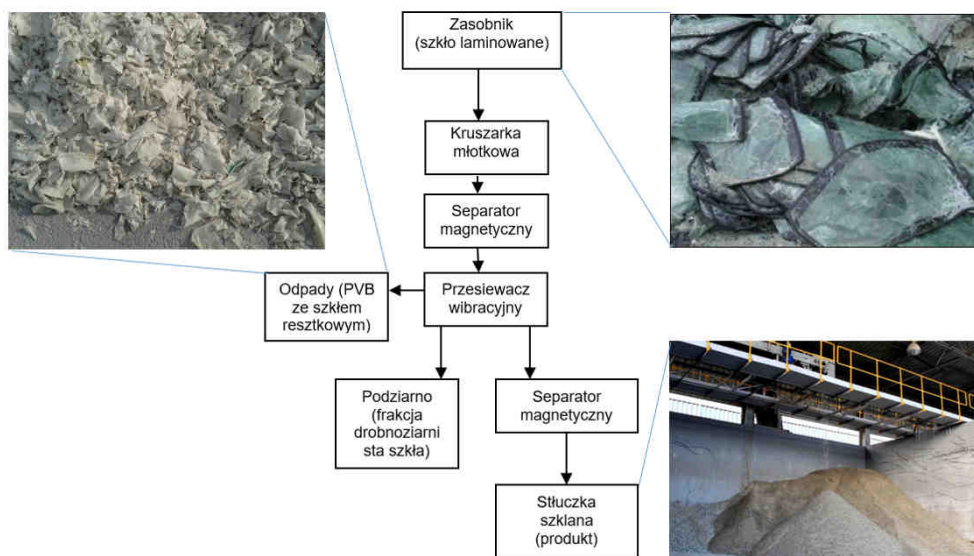
Fig. 3. Production of laminated glass in the years 2000-2015 in Poland

Na podstawie analizy rynku polskiego można stwierdzić, że w Polsce istnieją trzy główne firmy zaangażowane w recykling tego rodzaju odpadów szklanych, tj. DSS Recykling w Dąbrowie Górniczej, Tönsmeier Recykling Szkła w Rudzie Śląskiej i Krynicki Recykling w Olsztynie i oddziałem w Lublińcu. Oczywiście istnieją także inne firmy zajmujące się recyklingiem szkła w Polsce, ale są to głównie firmy prowadzące odzysk opakowań szklanych.

W Polsce i Europie procesy odzysku szkła z szyb klejonych opierają się na procesach:

- sezonowania szkła laminowanego (magazynowania na wolnym powietrzu w celu zmniejszenia sił adhezyjnych między folią i szkłem),
- kruszenia szkła laminowanego,
- separacji ferromagnetycznej i nieferromagnetycznej,
- przesiewania.

Zwykle na tym etapie kończy się proces odzysku. Szkło jest kierowane do huty, a odpady z linii technologicznej zagospodarowywane są jako odpad „balastowy”. Poniżej na rysunku 4 przedstawiono przykładowy schemat blokowy procesu odzysku szkła ze odpadów szyb laminowanych.

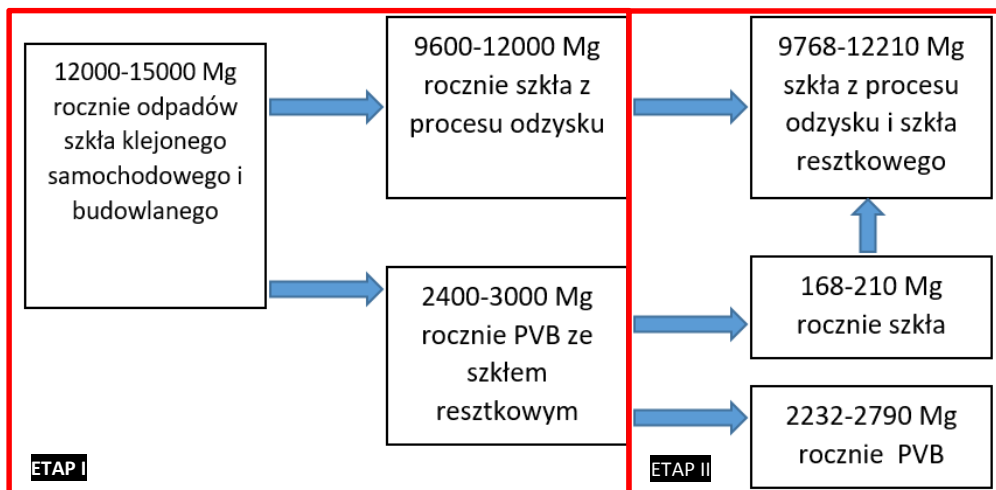


Rys. 4. Proces odzysku szkła laminowanego

Fig. 4. The process of recycling of laminated glass

Na podstawie danych Głównego Urzędu Statystycznego szacuje się, że całkowita produkcja szkła laminowanego w 2015 roku wyniosła około 140 000 Mg. Nie jest to oczywiście równoważne z roczną ilością powstających odpadów szkła laminowanego w Polsce. Niemniej jednak ze względu na duży wolumen produkcyjny należy się spodziewać stałego wzrostu odpadów szkła laminowanego powstającego z budów, rozbudów, remontów oraz z wymiany szyb samochodowych.

Na podstawie danych pozyskanych od firm przetwarzających szkło laminowane rocznie na rynku polskim powstaje około 12000-15000 Mg z tendencją wzrostową wynikającą ze wzrostu produkcji. Średnia zawartość folii PVB (w tym przyklejonych do folii resztek szkła) w tego rodzaju odpadów wynosi około 20% masy. Daje to łącznie w przybliżeniu 2400-3000 Mg folii PVB ze szkłem reszkowym rocznie. Zawartość szkła reszkowego w odpadach folii (w odpadach folii PVB po recyklingu szkła laminowanego) wynosi około 7% wagowych, co daje 168-210 Mg szkła rocznie. Szacuje się, że ilość samej folii PVB wyniesie 2232-2790 Mg rocznie [3]. Przepływ odpadów przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Bilans masy w procesie odzysku odpadów szkła laminowanego w Polsce [Mg/rok]

Fig. 5. The mass balance in the process of recycling of laminated glass in Poland [Mg/year]

Masa taka daje potencjał do poszukiwania technologii odzysku nie tylko szkła w procesie odzysku szkła, ale również odzysku folii PVB w dalszych procesach odzysku. Nie jest to takie oczywiste, ponieważ dzisiaj proces odzysku kończy się na etapie I przedstawionym na rysunku 5, co powoduje, że około 2400-3000 Mg odpadów folii PVB i szkła reszkowego podlega zagospodarowaniu głównie przez składowanie. Odpady po procesie odzysku szkła z szyb klejonych przedstawiono na rysunku 6. W dalszej części niniejszej pracy zaprezentowano możliwości pozyskania folii PVB w dalszych procesach odzysku (etap II).

Obecnie na świecie istnieją instalacje do oddzielania folii PVB i szkła w II etapie procesu. Jedną ze stosowanych technologii jest wykorzystanie po kruszeniu wstępnym procesu rozcierania szkła z folią do frakcji pyłowej, a następnie uzyskany proszek szkła i folii poddawany jest procesowi flotacji. W procesie tym dochodzi do rozdziału lekkiej frakcji flotującej folii i cięższej frakcji opadającej - szkła. Po odwodnieniu i osuszeniu otrzymuje się proszek folii oraz drobną frakcję szkła, zwane podziarnem. W Polsce problemem jest jednak zagospodarowanie szkła o tak drobnej frakcji (pyłu szklanego), co

wynika ze specyfiki pracy hut szkła, które nie są skłonne przyjmować pyłu szklanego do wytopu. Wynika to głównie ze specyfiki opalania pieców szklarskich.



Rys. 6. Przykładowa folia odpadowa PVB ze szkłem resztkowym

Fig. 6. An example of PVB foil waste with glasses



Rys. 7. Przykładowa czysta folia odpadowa PVB

Fig. 7. An example of PVB foil waste

Problemem może być również proste zagospodarowanie powstałego proszku folii PVB. Czysta folia PVB w postaci ścinek poprodukcyjnych (rys. 7) jest chętnie zawracana do produkcji pierwotnej folii. Jednak ze względu na zastosowanie tej folii w szybach samochodowych i witrynach budowlanych producenci folii nie są chętni do wykorzystania proszku foliowego do pierwotnego produktu. Wynika to z niewielkiej

zawartości pyłu szklanego (drobin szklanych) w folii, co znacznie przeszkadza w produkcji wyrobu pierwotnego z odpadu folii PVB. Jak widać, folia przedstawiona na rysunku 6 dość znacznie różni się składem od tej wskazanej na rysunku 7, na której nie widać zanieczyszczeń dodatkowych. Na rysunku 6, poza większymi kawałkami szkła, wyraźnie można zaobserwować drobiny szkła „powbijane” w folię PVB. Szczególnie te drobiny są trudne do usunięcia z folii i powodują ograniczenia w możliwości bezpośredniego i prostego zagospodarowania tego odpadu.

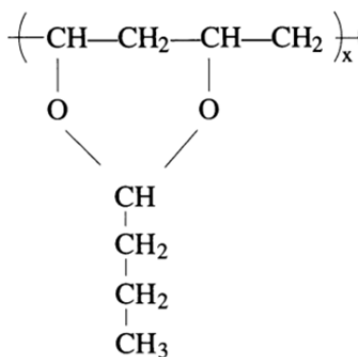
Folia poliwinylbutyralowa (numer CAS: 27360-07-2) jest produktem wytwarzanym na skalę przemysłową. Związek ten należy do poliwinylacetali otrzymywanych w katalizowanej jonami wodoru reakcji poli(alkoholu winylowego) z aldehydem masłowym (butanalem), co w rezultacie daje związek przedstawiony wzorem stechiometrycznym $C_8H_{14}O_2$ (rys. 8) [4].

Wydawałoby się, że folia nawet z niewielką zawartością szkła może być zastosowana jako paliwo alternatywne. Jak się okazuje, folia PVB pomimo stosunkowo wysokiej kaloryczności jest niechętnie stosowana jako paliwo alternatywne ze względu na stosunkowo dużą zawartość szkła oraz słabe właściwości palne. Istnieją opracowane technologie wytwarzania paliwa alternatywnego z folii PVB np. w procesie krakingu termicznego [5-8], jednak bezwzględnym elementem pozwalającym na wykorzystanie takiej technologii jest usunięcie drobin i kawałków szkła z folii.

Jednym z problemów, o którym wcześniej wspomniano, jest zanieczyszczenie folii PVB szkłem resztkowym, a drugim problemem jest usieciowana struktura folii PVB, co znacznie zmniejsza możliwości przetwarzania chemicznego folii odpadowej.

Jak widać, szkło jest zasadniczą przeszkodą w dalszym zagospodarowaniu folii PVB i kluczowe staje się pozbycie się drobin i kawałków szkła z folii PVB. W dalszej części pracy zaproponowano rozwiązanie związane z separacją szkła od folii.

W celu przeprowadzenia odzysku folii PVB można wykorzystać jej właściwości rozpuszczające w alkoholach, ketonach i estrach oraz w mieszaninie alkoholi z węglowodorami aromatycznymi. Najbardziej typowymi rozpuszczalnikami jest stężony etanol i metanol, przy czym ze względu na bezpieczeństwo użytkowania zaproponowano jako rozpuszczalnik etanol o stężeniu objętościowym powyżej 90%.



Rys. 8. Struktura chemiczna folii poliwinylbutyralu (PVB)

Fig. 8. The chemical structure of polyvinyl butyral (PVB)

Zasadniczym elementem, który musi mieć miejsce, jest odseparowanie szkła od folii PVB. Badania w niniejszej pracy przeprowadzono na próbkach folii poliwinyllobutyralu (PVB) otrzymanego z odzysku odpadów szkła samochodowego z firmy DSS Recykling w Dąbrowie Górniczej. Cała próbka do badań była uśredniona przez pobranie kilku mniejszych próbek z pryzmy odpadów poprodukcyjnych. Próbka wzięta do badań miała masę około 3 kg. W analizowanej próbce można było zaobserwować nieregularne kawałki folii o umownej średnicy od kilkunastu milimetrów do kilkunastu centymetrów i grubości około 0,6 mm. Analizowana próbka zawierała zarówno szkło naklejone w postaci kawałków, jak również drobiny szkła powbijane w folię PVB.

W celu przeprowadzenia analiz każdą próbkę wstępnie przygotowano przez pocięcie na paski o szerokości około 0,5 cm oraz długości 1-2 cm oraz odseparowano mechanicznie największe kawałki szkła od folii PVB. Tak wstępnie przygotowaną próbkę odważano, a następnie rozpuszczano w roztworze alkoholu etylowego o gęstościach 0,81 i 0,80 g/cm³ i stężeniu, odpowiednio, 96 i 95% objętości.

Przed rozpuszczeniem folii PVB w etanolu każdorazowo ważono przygotowaną próbkę folii ze szkłem oraz określano wagę rozpuszczalnika (etanolu). Na tej podstawie określono udział masowy poszczególnych składników mieszaniny, tzn. folii PVB ze szkłem (łącznie) oraz rozpuszczalnika. Następnie za pomocą mieszadła mechanicznego mieszano każdą przygotowaną próbkę z różną prędkością obrotową od 300 do 4000 obr./min. Prędkość obrotowa mieszadła była dobierana w zależności od udziału folii poliwinyllobutyralu w próbce, zwiększając prędkość obrotową ze wzrostem stężenia folii poliwinyllobutyralu w przygotowywanej próbce. Podczas mieszania próbki dokonywana była ocena procesu rozpuszczania. Każdy proces był prowadzony do czasu całkowitego rozpuszczenia folii PVB.

Po zakończeniu procesu rozpuszczania dekantowano, a potem filtrowano rozpuszczoną folię i odseparowywano zanieczyszczenia szklane. Następnie ważono wyłapane zanieczyszczenia szklane. Uzyskane wyniki ważenia zanieczyszczeń pozwoliły na określenie udziałów wagowych folii PVB, alkoholu etylowego oraz zanieczyszczeń (drobin i kawałków szkła).

Metodyka badań była przeprowadzona w ten sposób, że w pierwszej kolejności sporządzano roztwory o małym udziale masowym folii PVB, następnie zwiększano udział masowy folii w badanej próbce. W celu przyspieszenia procesu rozpuszczania każdą próbkę mieszano mieszadłem z możliwością nastawienia prędkości obrotowej mieszadła. Pojemnik z próbką w trakcie procesu rozpuszczania (mieszania) zamknięto szczelnie w celu ograniczenia parowania alkoholu etylowego do atmosfery. W trakcie rozpuszczania mierzono czas przebiegu procesu rozpuszczania.

W tabeli 1 zestawiono udziały masowe poszczególnych składników w mieszaninie dla poszczególnych próbek. W każdej próbce wyznaczono stężenie folii PVB, stężenie etanolu oraz stężenie zanieczyszczeń. Badania przeprowadzono, zaczynając od najniższego stężenia masowego folii PVB w alkoholu etylowym (około 2%), a kończąc na stężeniach maksymalnych rzędu 33%. W przypadku niskich stężeń polimeru w rozpuszczalniku, ze względu na małe stężenie polimeru, szybkość rozpuszczania była stosunkowo duża nawet przy małej prędkości obrotowej mieszadła, natomiast w przypadku dużych stężeń należało stosować większe prędkości obrotowe mieszadła. Wszystkie otrzymane roztwory po rozpuszczeniu cechowały się bardzo dużą przezroczystością.

Zestawienie parametrów procesu rozpuszczania dla kolejnych próbek

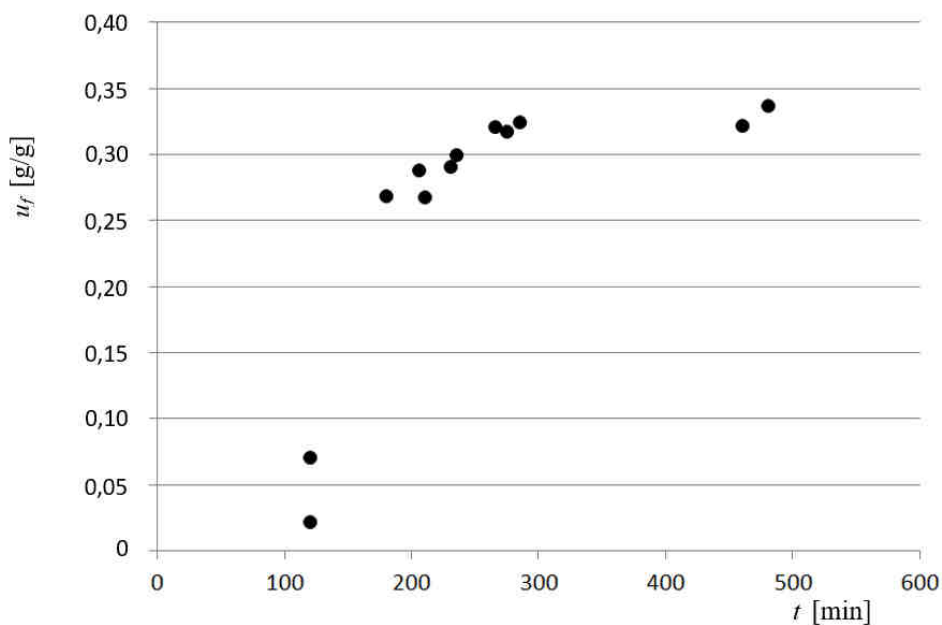
Tabela 1

List of parameters of the dissolution process for subsequent samples

Table 1

Nr próbki	Stężenie masowe folii PVB w r-rze C_f [%]	Stężenie masowe próbki w r-rze C_p [%]	Stężenie masowe zanieczyszczeń w r-rze C_z [%]	Czas rozpuszczania t [min]
1	2,23	4,74	2,51	120
2	7,07	9,09	2,02	120
3	26,87	28,57	1,70	180
4	26,83	28,13	1,30	210
5	29,06	30,14	1,08	230
6	28,80	29,84	1,04	205
7	30,00	32,20	2,20	235
8	32,47	33,47	1,00	285
9	32,26	33,67	1,41	460
10	31,75	32,80	1,05	275
11	33,73	34,99	1,26	480
12	32,10	34,32	2,22	265

W tabeli 1 przedstawiono czas rozpuszczania i prędkość obrotową mieszadła dla każdej badanej próbki (rys. 9). Wszystkie próbki rozpuszczano w temperaturze pokojowej około 20°C. Proces rozpuszczania prowadzono, aż do momentu uzyskania jednorodnego roztworu.

Rys. 9. Czas t rozpuszczania folii PVB w zależności od udziału masowego u_f folii PVB w roztworzeFig. 9. The dissolution time t of PVB depending on the share of mass u_f PVB foil in the solution

Po zakończeniu procesu rozpuszczenia folii i otrzymaniu jednorodnej mieszaniny odseparowywano cząstki szkła, a czysty roztwór folii zastosowano do oznaczenia wytrzymałości spoiny klejowej przygotowanych próbek.

W efekcie przeprowadzonej separacji uzyskano rozpuszczoną w etanolu folię PVB, która może być poddana dalszej obróbce przez odparowanie etanolu i zawrócenie do procesu rozpuszczania zanieczyszczonej folii PVB.

Uzyskany produkt w postaci rozpuszczonej folii PVB można także częściowo odparować i zastosować jako płynną folię do izolacji przeciwwilgociowych ścian, szczególnie ze względu na działanie grzybobójcze wynikające z zawartości etanolu oraz dobre właściwości penetracyjne płynnej folii. Zastosowanie takie może być przedmiotem dalszych badań.

Podsumowanie i wnioski

W niniejszej pracy zaprezentowano metodę separacji i odzysku folii PVB i drobin szkła z odpadów powstających po procesie odzysku szyb samochodowych i szkła „bezpiecznego” budowlanego. Zaproponowana metoda opiera się na prostych operacjach mechanicznych rozdrabniania oraz czasochłonnych procesach fizycznego rozpuszczania folii PVB w etanolu. Uzyskane w ten sposób produkty w postaci oczyszczonego szkła oraz rozpuszczanej folii PVB można zagospodarować w kolejnych procesach technologicznych w innych zakładach, szkło w hucie szkła, a folia PVB może być wykorzystywana w produkcji jako produkt pierwotny lub w inny sposób, np. jako klej bazowy do produkcji mas klejowych lub folia hydroizolacyjna o właściwościach grzybobójczych w budownictwie.

Literatura

- [1] Savineau GF. Fundamentals of laminating process and quality requirements. *Glass Process Days*. 1997;13:154-157. <https://www.aisglass.com/sites/default/files/pdfs/technical%20papers/AIS-150.pdf>.
- [2] Produkcja wyrobów przemysłowych w 2015 r. Warszawa: Główny Urząd Statystyczny; Rocznik Statystyczny, lipiec 2016.
- [3] Dane technologiczne z firmy DSS Recykling w Dąbrowie Górniczej. www.dss-recykling.pl.
- [4] Zhou ZM, David DJ, Macknight WJ, Karasz FH. Synthesis characterization and miscibility of polyvinyl butyrals of varying vinyl alcohol contents. *Turkish J Chem*. 1997;21(4):229-238.
- [5] United States Patent no US CN203244203 U. Cracking-prevention interlayer glass cup. 23.04.2013. <https://www.google.ch/patents/CN203244203U?cl=en&hl=pl&dq=203244203>.
- [6] United States Patent no US US20050146074 A1. Methods for molding and processing polyvinyl butyral resin, and method for reusing laminated glass. 29.12.2004. <https://www.google.ch/patents/EP1550537A1?hl=pl&dq=US20050146074>.
- [7] United States Patent no US8530531 B2. Method for the recycling of polyvinyl butyral. 10.09.2013. <https://www.google.ch/patents/EP2308919A1?hl=pl&dq=Method+for+the+recycling+of+polyvinyl+butyral>.
- [8] United States Patent no US CN203244203 U. Cracking-prevention interlayer glass cup. 23.04.2013. <https://www.google.ch/patents/CN203244203U?cl=en&hl=pl&dq=CN203244203>.

WASTE RECYCLING OF CAR WINDOW GLASSES AND CONSTRUCTION WINDOW GLASSES WITH PVB

Independent Department of Process Engineering, University of Opole, Opole

Abstract: Analysis abilities of recovery and refuse disposal of synthetics from laminated car window and construction window glasses with PVB. Polymer inside laminated glass is usually polyvinyl butyral (PVB). The studies of recovery and analysis of the possibility of disposing of plastic and glass have a good chance to help solve the problem of plastic and glass waste. Production of adhesive polymer by dissolving the PVB in the solvent is a good possibility of using this material and separate glass. While separated glass form car window glasses and construction window glasses could be used in glassworks.

Keywords: PVB, polyvinyl butyral, waste glasses, recycling

Tadeusz MEDERSKI¹, Marcin RYBOTYCKI¹ i Agnieszka DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA²

PRAKTYCZNE ZARZĄDZANIE ENERGIĄ W PRZEDSIĘBIORSTWIE

PRACTICAL ENERGY MANAGEMENT IN COMPANY

Abstrakt: Zarządzanie energią w przedsiębiorstwie może być skutecznym narzędziem do zmniejszenia zapotrzebowania energii pierwotnej oraz końcowej przedsiębiorstwa, a tym samym poprawy konkurencyjności firmy. Niniejsza praca przedstawia przykłady zarządzania energią zastosowane w przedsiębiorstwach oraz efekty przeprowadzonych audytów energetycznych wskazujących na poprawę efektywności energetycznej. W pracy zestawiono z jednej strony niektóre wymagania normy PN-EN ISO 50001:2011, skupiające się na przeglądzie energetycznym i monitorowaniu zużycia energii oraz wymagania Ustawy o efektywności energetycznej z 20 maja 2016 wymagającej przeprowadzenia audytu energetycznego przedsiębiorstwa, a drugiej strony praktyczne rozwiązania zastosowane w przedsiębiorstwach w zakresie monitorowania zużycia energii oraz uzyskiwanych efektów przeprowadzanych analiz i bilansów energetycznych.

Słowa kluczowe: ISO 50001, zarządzanie energią, efektywność energetyczna, redukcja zużycia energii w przedsiębiorstwie

Wprowadzenie

W ramach ogólnie pojętego zarządzania środowiskowego jednym z najważniejszych elementów jest konsumpcja energii oraz związana z nią emisja CO₂. Aktualnie znane i najpowszechniejsze systemy zarządzania środowiskowego, tj. ISO 14001 i EMAS, oraz nowoczesne systemy oceny cyklu życia w postaci deklaracji środowiskowych III typu skupiają się na tym zagadnieniu w większym lub mniejszym stopniu, co uzależnione jest od profilu firmy i skuteczności funkcjonowania samego systemu zarządzania. Niewątpliwie bardzo dużym wsparciem, w rozumieniu zagadnień środowiskowych, jest system zarządzania energią wg PN-EN ISO 50001:2011 [1], który skupia się tylko na zagadnieniach związanych ze zużyciem energii, a przez to pośrednio na ograniczaniu negatywnego wpływu na środowisko.

W ostatnich latach w Polsce nie występowało znaczące zainteresowanie systemem zarządzania energią wg ISO 50001 w wersji z 2011 roku. Z doświadczeń praktycznych widać, że podejście takie wynika z nadmiernej biurokratyzacji wcześniej wdrożonych systemów zarządzania, np. jakością czy środowiskowego. W ostatnim roku zauważono duże zainteresowanie systemem zarządzania energią wg ISO 50001. Fakt ten wynika prawdopodobnie z regulacji prawnych, które wprowadziły konieczność przeprowadzania audytu energetycznego dużych przedsiębiorstw. Obowiązek sporządzania audytu energetycznego przedsiębiorstwa został nałożony na przedsiębiorcę, który w co najmniej jednym z dwóch ostatnich lat obrotowych:

¹ Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, Uniwersytet Opolski, ul. R. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole, email: tadeusz@uni.opole.pl

² Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6a, 45-032 Opole

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 16, Zakopane, 5-8.10.2016

- zatrudniał średniorocznie co najmniej 250 pracowników lub
- osiągnął roczny obrót netto ze sprzedaży towarów, wyrobów i usług oraz operacji finansowych przekraczający równowartości w złotych 50 milionów euro lub sumy aktywów jego bilansu sporządzonego na koniec jednego z tych lat przekroczyły równowartości w złotych 43 milionów euro.

Zgodnie z nową regulacją prawną rozdziału 5 ustawy o efektywności energetycznej z dnia 20 maja 2016 r. [2], wypełniającej zobowiązania Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2012/27/UE z dnia 25 października 2012 r. w sprawie efektywności energetycznej, zmiany dyrektyw 2009/125/WE i 2010/30/UE oraz uchylecia dyrektyw 2004/8/WE i 2006/32/WE (L 315/1), audyt energetyczny przedsiębiorstwa zobowiązane są przeprowadzić duże przedsiębiorstwa najpóźniej do 30.09.2017 r., a później powtarzać taki audyt co 4 lata. Z tego obowiązku są jednak zwolnione firmy posiadające:

- system zarządzania energią określony w Polskiej Normie dotyczącej systemów zarządzania energią, wymagań i zaleceń użytkownika lub
- system zarządzania środowiskowego, o którym mowa w art. 2 pkt 13 Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1221/2009 z 25 listopada 2009 r. w sprawie dobrowolnego udziału organizacji w systemie ekozarządzania i audytu we Wspólnocie (EMAS), uchylającego rozporządzenie (WE) nr 761/2001 oraz decyzję Komisji 2001/681/WE i 2006/193/WE

jeżeli w ramach tych systemów przeprowadzono audyt energetyczny przedsiębiorstwa.

W przepisach pojawia się pewne pole interpretacyjne dotyczące firm spełniających powyższe warunki. Z jednej strony przedstawia się interpretację sugerującą brak konieczności przeprowadzania audytu energetycznego przedsiębiorstwa w kolejnych cyklach czteroletnich, a jedynie przeprowadzenie pierwszego audytu energetycznego w terminie do 30.09.2017 r. Natomiast druga część interpretacji wskazuje, że firmy nie są zobowiązane w żadnym wypadku do przeprowadzania audytu energetycznego przedsiębiorstwa, a jedynie do przeprowadzania audytu w ramach systemu zarządzania, przy czym nie sprecyzowano, jaką formę miałyby to przyjąć.

Jeśli przeczytamy wymagania zwalniające firmy z przeprowadzania audytu energetycznego przedsiębiorstwa, tj. posiadanie odpowiedniego systemu zarządzania wymienionego w art. 36 ust. 2, to dojdziemy do wniosku, że posiadany system w konkretnej firmie może mieć charakter deklaracyjny. Inaczej mówiąc, nie musi być certyfikowany (weryfikowany) przez zewnętrzne niezależne jednostki certyfikujące. Sprowadza się to do tego, że w najbardziej skrajnej interpretacji firma deklarująca posiadanie np. systemu zarządzania energią zgodnego z PN-EN ISO 50001 nie musi przeprowadzać audytu energetycznego przedsiębiorstwa i nie ma obowiązku składania zawiadomienia do Prezesa Urzędu Regulacji Energetyki o potencjalnych działaniach możliwych do realizacji w zakresie poprawy efektywności energetycznej.

Zgodnie z art. 51 ustawy, przedsiębiorca zobowiązany jest do zawiadomienia Prezesa URE o przeprowadzonym audycie energetycznym należy dołączyć informację o możliwych do uzyskania oszczędnościach energii wynikających z przeprowadzonego audytu energetycznego przedsiębiorstwa [1, 3-6].

W ramach rozważań w niniejszym artykule przyjęto trzeci wariant interpretacyjny, który wychodzi od Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2012/27/UE z dnia

25 października 2012 r. w sprawie efektywności energetycznej. Podłożem do wprowadzenia powyższej dyrektywy, a w konsekwencji ustawy o efektywności energetycznej była poprawa efektywności energetycznej do 2020 roku, w stosunku do 1990 roku, o 20% w skali kraju. W związku z tym państwo polskie musi przedstawić dowody na poprawę efektywności energetycznej w skali kraju - obowiązek ten dotyczy organów państwa, a nie wprost przedsiębiorców. Sytuacja taka daje ograniczone możliwości, dlatego że państwo nie dysponuje często własnymi przedsiębiorstwami, które wprost mogłyby ten obowiązek zrealizować w planowanej skali. I tu pojawia się możliwość realizacji tego obowiązku przy wykorzystaniu przedsiębiorstw, szczególnie dużych. Zakładając, że firmy posiadające wdrożony system zarządzania wymieniony wyżej, który zwalniałby z obowiązku przeprowadzania audytu energetycznego i składania sprawozdania do URE, wtedy urząd ograniczałby swoje pole do pozyskiwania informacji dotyczących poprawy efektywności energetycznej. Sytuacja taka nie sprzyjałaby realizacji obowiązku poprawy efektywności energetycznej w skali kraju. Należy tutaj podkreślić, że w planach jest podniesienie efektu energetycznego z 20% do 37-40% do 2030 roku. Biorąc pod uwagę powyższe, należy spodziewać się raczej mechanizmów zmuszających do składania sprawozdań do URE, a w przyszłości mechanizmów wspierających podmioty wdrażające rozwiązania w celu poprawy efektywności energetycznej lub zachęcających do takich działań. Choć dzisiaj na mocy tej ustawy takie mechanizmy wspierające już funkcjonują np. w formie białych certyfikatów.

Podsumowując można stwierdzić, że pojawiły się warunki do podejmowania działań na rzecz poprawy efektywności energetycznej. Jednym z narzędzi wspierających działania na rzecz poprawy efektywności energetycznej jest system zarządzania energią wg ISO 50001 [7-9].

Zanim przejdziemy do efektów, które można uzyskać na podstawie wdrożonego systemu zarządzania energią, należałoby przedstawić założenia normy związanej z poprawą efektywności energetycznej.

Z punktu widzenia normy zagadnienia energetyczne dotyczą zarówno zużycia energii w procesie produkcyjnym, jak i np. zużycia paliwa w firmowym samochodzie osobowym, czy strat energii na wentylacji w części administracyjno-gospodarczej w firmie produkcyjnej, co nie zawsze jest takie oczywiste. Podejście takie jest jak najbardziej uzasadnione, bo zmusza przedsiębiorstwo do poszukiwania „pozytywnych” rozwiązań w całym spektrum działalności firmy i we wszystkich obszarach. Należy się jednak spodziewać, że w wyniku błędów wdrożenia systemu zarządzania energią może on skupiać się tylko na sferze produkcyjnej z pominięciem procesów wspomagających czy zarządczych. Podejście takie ma też inne uzasadnienie, mianowicie warto poprawiać także efektywność energetyczną procesów wspomagających (np. wentylacji), które również wpływają na koszty produkcji.

Innym istotnym elementem zdefiniowanym w normie jest poziom bazowy energii, zużycie i wykorzystanie energii czy wskaźnik wyniku energetycznego (WWE). Poziom bazowy energii to odniesienie ilościowe stanowiące w określonym czasie podstawę do porównań w zakresie efektywności energetycznej i wyrażone w jednostkach fizycznych, np. kWh/rok, kWh/m-c, GJ/rok. Charakterystyczne dla poziomu bazowego energii jest to, że nie powinien się on zmieniać do czasu zaistnienia odpowiedniej przesłanki.

Zużycie i wykorzystanie energii są ze sobą związane i w myśl definicji z normy zużyciem energii jest ilość wykorzystanej energii, a wykorzystaniem energii - sposób lub rodzaj zastosowania energii. W systemie wprost przekłada się to na określenie ile, jakiej energii i w jaki sposób jest wykorzystywane w danym procesie czy obszarze, np. 100 dm³ ON na miesiąc (ile), transport wewnętrzny wózkiem widłowym (gdzie). Wskaźnik wyniku energetycznego (WWE lub ang. EnPI) jest natomiast zdefiniowany jako wartość ilościowa lub miara wyniku energetycznego określona dowolnie przez organizację [10]. Przy czym wynikiem energetycznym określono mierzone wyniki związane z efektywnością energetyczną, zużyciem i wykorzystaniem energii, może być to wartość wyrażona w procentach lub w jednostkach fizycznych, np. kWh/szt., kWh/kg.

Praktyczne doświadczenia wykorzystania normy ISO 50001

Przykładem praktycznego wykorzystania normy ISO 50001 do poprawy efektywności energetycznej jest zakład obróbki metali. Firma zajmuje się produkcją szerokiego asortymentu wyrobów łączeniowych metalowych o małych gabarytach i wielkoseryjnej produkcji. Zakład wyposażony jest w 167 urządzeń do obróbki metalu o mocy silników elektrycznych od 2,2 do 5,5 kW oraz 7 urządzeń o mocy 300 kW. Urządzenia o największej mocy są chłodzone wodą, zintegrowanym układem chłodzącym obejmującym, poza urządzeniami produkcyjnymi, także urządzenia pomocnicze w postaci szaf sterowniczych.

Oprócz powyższych maszyn stosowane są również urządzenia pomocnicze, takie jak odpylacze, urządzenia pakujące.

Firma jest w ostatniej fazie wdrażania systemu zarządzania energią zgodnie z wymaganiami ISO 50001. W ramach systemu przeprowadzono częściowy audyt energetyczny przedsiębiorstwa. Audytem energetycznym objęto:

- budynki,
- procesy technologiczne oraz procesy wspomagające produkcję,
- transport wewnętrzny.

W ramach systemu zarządzania energią firma podjęła działania zarówno w sferze ogólnej, jak i w szczegółowym zakresie w odniesieniu do wybranych obszarów.

Budynek firmy ogrzewany jest głównie ciepłem odpadowym z kompresorów wytwarzających sprężone powietrze do celów technologicznych. Woda chłodząca kompresory, o temperaturze 70-80°C, kierowana jest na cztery płaszczowe wymienniki ciepła zasilające węzeł cieplny, z którego rozprowadzana jest do instalacji grzewczej w pomieszczeniach biurowych, technicznych i socjalnych oraz wentylatorowni, a także do czterech central wentylacyjnych, w których ogrzewane jest powietrze nadmuchiwane do hal produkcyjnych. Węzeł cieplny może być również zasilany przez dwa kotły na olej opałowy, o mocy po 695 kW każdy, wykorzystywane pomocniczo do utrzymywania dodatniej temperatury w budynku, gdy nie pracują maszyny (w weekendy i w trakcie postojów).

Hala produkcyjna może być również ogrzewana bezpośrednio powietrzem z chłodzenia kompresorów, poprzez kratę wentylacyjną, bez rozprowadzenia powietrza po całej powierzchni hali.

CWU (ciepła woda użytkowa) przygotowywana jest w trzech zasobnikach po 480 dm³ każdy, ogrzewanych wodą z węzła cieplnego, i po podgrzaniu kierowana do punktów

poboru. Układ wyposażony jest w pompę cyrkulacyjną. CWU wykorzystywana jest głównie przez pracowników w łaźniach do kąpieli po zakończeniu każdej zmiany oraz w mniejszym stopniu w sanitariatach i aneksach kuchennych w części socjalno-biurowej. Zmierzone zużycie CWU wyniosło 1,2 m³ na zmianę.

Układ wentylacji mechanicznej z odzyskiem ciepła wyposażony jest w 12 wentylatorów o mocy od 1,5 do 7,5 kW i łącznej wydajności 84 500 m³/h. Łączna kubatura wewnętrzna budynku wynosi 111 341 m³, co daje średnią krotność wymiany na poziomie 0,76 1/h.

Wartości współczynników przenikania ciepła dla analizowanych przegród wewnętrznych spełniają w większości aktualne wymagania prawne dotyczące właściwości przegród zewnętrznych. Niewielka część z tych przegród nieznacznie przekracza te wymagania. Jednak analiza zapotrzebowania energii budynku i możliwości poprawy nie wskazują na działania, które dawałyby zadowalający efekt energetyczny przy jednoczesnym krótkim okresie zwrotu inwestycji. W analizowanym obiekcie około 86% zapotrzebowania na ciepło związane jest z przenikaniem ciepła przez przegrody zewnętrzne.

W budynku zastosowano centrale wentylacyjne nawiewno-wywiewne z odzyskiem ciepła, zapewniające odpowiednią wentylację pomieszczeń.

W ramach systemu zarządzania energią podjęto następujące działania:

- zidentyfikowano wszystkie urządzenia pomiarowe związane z zagadnieniami energetycznymi, tj. miernik temperatury, ciśnienia, przepływu płynów, parametrów energii elektrycznej itd.,
- zweryfikowano prowadzone zapisy z pomiarów wielkości charakterystycznych dla energii, w tym częstotliwość zapisów, czas dokonywania odczytów, odpowiedzialności w tym zakresie,
- dokonano bilansu zużycia i wykorzystania energii dla całego zakładu,
- wyznaczono obszary znaczącego zużycia i wykorzystania energii,
- dokonano bilansów energetycznych wybranych istotnych obszarów zużycia energii, w tym układu sprężonego powietrza, układu chłodzenia maszyn, układu wentylacji z możliwością rekuperacji i ogrzewania ciepłem odpadowym, transportu wewnętrznego oraz wybranych maszyn produkcyjnych,
- dokonano oceny energetycznej obiektów budowlanych pod kątem energetycznym.

Celem podejmowanych działań było poszukiwanie obszarów najskuteczniejszej poprawy efektywności energetycznej z uwzględnieniem czasu zwrotu inwestycji.

Podsumowanie i wnioski

W wyniku podjętych działań zidentyfikowano obszary zużycia energii o potencjale do poprawy efektywności energetycznej:

- możliwość zainstalowania sterowników do obsługi pomp cyrkulacyjnych w obiegu CWU,
- możliwość zmiany mocy wymienników współpracujących z chłodziwą wentylatorową,
- wykonywanie cyklicznych przeglądów technicznych pod kątem zanieczyszczeń biologicznych oraz powstającego osadu na wkładach chłodziwy,
- możliwość zastosowania pokrycia dachu o dużym współczynniku odbicia światła w okolicy urządzeń chłodzących oraz zraszaczy wodnych,

- usunięcie zdublowanych urządzeń na linii produkcyjnej,
- możliwość wykorzystania ciepła odpadowego z układu chłodzenia sprężarek do wytworzenia chłodu w pompie absorpcyjnej i wykorzystanie do wspomagania chłodzenia maszyn.

Powyżej wymienione propozycje zostały poddane szczegółowej ocenie oraz pomiarom pracy urządzeń. Do oceny w zakresie wykorzystania ciepła odpadowego z układu chłodzenia sprężarek do wytworzenia chłodu w pompie absorpcyjnej posłużono się aktualną i planowaną mocą układów, średniorocznym czasem pracy układów oraz kosztem jednostki energii elektrycznej. W tabeli 1 zestawiono moce elektryczne i cieplne aktualnego i zastępującego układu chłodzenia oraz planowane zużycie energii przy zastąpieniu w pełni schładzarek pompą absorpcyjną.

Tabela 1

Moce elektryczne i chłodnicze aktualnie funkcjonującego układu i oraz proponowanego układu

Table 1

Electrical power and cooling power of currently systems and proposed system

	Aktualny układ chłodzenia sprężarkami [kW]	Proponowany układ pompy absorpcyjnej [kW]
Moc elektryczna	120	10,59
Moc chłodnicza	360	175,8

Tabela 2

Planowane zużycie energii przy zastąpieniu w pełni schładzarek pompą absorpcyjną

Table 2

Planned power consumption when replacing current system and cooling pump absorption

	Ilość energii [MWh]
Sprężarki (aktualne)	360
Pompa absorpcyjna (planowane)	1,77
Chłodnia wentylatorowa (planowane)	9
Pompa cyrkulacyjna i próżniowa (planowane)	21

Przeprowadzona analiza wykorzystania ciepła odpadowego z układu chłodzenia sprężarek do wytworzenia chłodu w pompie absorpcyjnej wykazała prosty czas zwrotu inwestycji (SPBT) wynoszący 4 lata, co skutkuje pozytywną ocenę planowanej inwestycji.

W ramach oceny przeprowadzono analizę poprawy skuteczności układu chłodzenia przez zastosowanie dodatkowego systemu zraszania wymienników ciepła. W wyniku przeprowadzonej oceny wskazuje się na możliwość wykonania instalacji zraszającej wymienniki wodą w ilości maksymalnej do 400 kg/h, zapewni to wzrost mocy chłodzącej do 360 kW. Planowane roczne zużycie wody na wsparcie chłodzenia układu sprężarkowego wyniesie ok 700 m³. Analizę przeprowadzono dla dwóch miesięcy o najwyższej temperaturze zewnętrznej, dla których przyjęto średniogodzinowe zużycie wody w ilości 200 kg/h (przy maksymalnym chwilowym zużyciu wody do 400 kg/h). Przeprowadzone obliczenia wykazują, przy średnim zużyciu wody 200 kg/h, czas zwrotu inwestycji w ciągu 1 roku.

Czas zwrotu inwestycji liczony jest dla okresu letniego przy zachowaniu aktualnej ilości ciepła odprowadzonego z procesu i może być mniejszy w zależności od temperatury zewnętrznej (im mniejsza temperatura zewnętrzna, tym mniejszy efekt).

Literatura

- [1] Norma PN-EN ISO 50001:2012. System zarządzania energią - Wymagania i zalecenia użytkownika. http://dqs.pl/wp-content/uploads/PN-EN-ISO-50001_2012P.pdf.
- [2] Dz.U.2016.831. Ustawa z dnia 20 maja 2016 r. o efektywności energetycznej (DzU z dnia 11 czerwca 2016 r.). <http://www.lex.pl/du-akt/-/akt/dz-u-2016-831?refererPlid=25531>.
- [3] Norma PN-EN 16247-1:2012 Audyty energetyczne - Część 1: Wymagania ogólne. <http://sklep.pkn.pl/pn-en-16247-1-2012p.html>.
- [4] Norma PN-EN 16247-2:2014-06 Audyty energetyczne - Część 2: Budynek. <http://sklep.pkn.pl/pn-en-16247-2-2014-06p.html>.
- [5] Norma PN-EN 16247-3:2014-06 Audyty energetyczne - Część 3: Procesy. <http://sklep.pkn.pl/pn-en-16247-3-2014-06p.html>.
- [6] Norma PN-EN 16247-4:2014-06 Audyty energetyczne - Część 4: Transport. <http://sklep.pkn.pl/pn-en-16247-4-2014-06p.html>.
- [7] Mederski T, Woźniak P. Praktyczne sposoby wdrażania systemu zarządzania energią - część pierwsza. In: Wybrane zagadnienia szeroko pojętej inżynierii procesowej. T. 2. Gawdzik A, redaktor. Opole: Wyd i Druk Świętego Krzyża; 2015:51-62.
- [8] Oung K. Zarządzanie energią w przedsiębiorstwie. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2014.
- [9] Penar J, Słupik T. Audyt energetyczny jako element wspierający efektywne wytwarzanie i wykorzystanie energii. *Energetyka Ciepła i Zawodowa*. 2010;4:58-61. http://www.energopomiar.com.pl/publikacje/Słupik_Penar_ECiZ_2010.pdf.
- [10] Lee S-K, Teng M-C, Fan K-S, Yang K-H, Horng R S. Application of an energy management system in combination with FMCS to high energy consuming IT industries of Taiwan. *Energy Conv Manage*. 2011;52(8-9):3060-3070. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2010.12.031>.

PRACTICAL ENERGY MANAGEMENT IN COMPANY

¹Independent Department of Process Engineering, University of Opole

²Chair of Biotechnology and Molecular Biology, University of Opole

Abstract: Energy management in the enterprise can be an effective tool for primary and final energy demand decrease, thus improving the competitiveness of the enterprise. This paper presents examples of energy management implemented in the enterprises and the effects of energy audits that indicated energy efficiency improvement. The study summarizes some of the PN-EN ISO 50001: 2011 standard requirements regarding energy review and monitoring of energy consumption, the Act on the energy efficiency of 20 May, 2016 which demands companies to carry out an energy audit as well as practical solutions used in the enterprises in the range of energy consumption monitoring and the effects achieved from data and the energy balances analysis.

Keywords: ISO 50001, energy management, energetic efficiency, reduction of energy consumption in the company

Kamila NAGRODZKA¹, Ewa MOLISZEWSKA¹, Katarzyna GRATA¹
i Małgorzata NABRDALIK¹

BIOLOGICZNA KONTROLA *Rhizoctonia solani* AG 2-2IIIB PRZEZ METABOLITY *Bacillus subtilis*

BIOLOGICAL CONTROL OF *Rhizoctonia solani* AG 2-2IIIB BY *Bacillus subtilis* METABOLITES

Abstrakt: Celem doświadczenia było określenie aktywności metabolitów produkowanych przez bakteryjny szczep *Bacillus subtilis* wobec izolatu *Rhizoctonia solani* należącego do grupy AG 2-2IIIB. Antagonistyczne właściwości metabolitów *B. subtilis* były oceniane w kulturach płytkowych na podłożu Czapka po 6, 24 i 48 godzinach hodowli w temperaturze 30 i 37°C. Wpływ metabolitów wytwarzanych przez *B. subtilis* na wzrost *R. solani* AG 2-2IIIB przedstawiono w postaci współczynnika tempa wzrostu liniowego grzyba. Uzyskane wyniki wykazały, że na fungistatyczną aktywność metabolitów *B. subtilis* wobec *R. solani* AG 2-2IIIB wpływa zarówno czas, jak i temperatura inkubacji bakterii. Wzrost grzybni był najmocniej hamowany przez metabolity uzyskane po 6-godzinnej hodowli w temp. 37°C.

Słowa kluczowe: *Bacillus subtilis*, *Rhizoctonia solani*, aktywność fungistatyczna, kontrola biologiczna

Wprowadzenie

Rhizoctonia solani (teleomorfa: *Thanatephorus cucumeris*) jest podstawczakiem rozpowszechnionym na całym świecie. Patogen ten posiada szeroki zakres żywicieli, powoduje choroby ponad 200 gatunków roślin [1-3]. Grzyb ten poraża korzenie, siewki, łodygi, owoce oraz liście [4]. W środowisku naturalnym występuje w postaci strzępek grzybni. W glebie bądź w szczątkach roślinnych może pozostać w postaci sklerocjów nawet przez kilka lat [5].

R. solani jest gatunkiem genetycznie niejednorodnym, w którym na podstawie zdolności łączenia się ze sobą strzępek wyróżniono przynajmniej trzynaście grup anastomozowych (AG). Wiele z tych grup dodatkowo podzielono na podgrupy [6]. Podgrupa *R. solani* AG 2 powoduje zgorzele wielu roślin okopowych [1]. Podgrupa AG 2-2IIIB jest ściśle związana z uprawą buraka cukrowego oraz kukurydzy, w których powoduje poważne straty [7, 8]. Ponadto, co istotne, w Europie nie zatwierdzono dotąd żadnych fungicydów, które byłyby skuteczne przeciwko temu patogenowi [9].

Aby utrzymać odpowiednią jakość i obfitość plonów roślin uprawnych, niezbędne jest zapobieganie ich infekcjom, a także kontrolowanie chorób. W tym celu wskazane jest stosowanie dobrych praktyk agrotechnicznych i ogrodniczych. Jednak w ciągu ostatnich 100 lat rolnicy zdecydowanie częściej sięgali po nawozy sztuczne i pestycydy, które w znaczący sposób poprawiają wydajność i jakość plonów. Nadmierne stosowanie środków chemicznych przyczyniło się do zanieczyszczenia środowiska [10].

Ze względu na niekorzystne, a nawet niebezpieczne działanie chemicznych środków ochrony roślin na środowisko naturalne istnieje coraz większe zainteresowanie

¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, tel. 77 401 60 42, e-mail: nagrodzka.kamila@gmail.com

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 16, Zakopane, 5-8.10.2016

biologicznymi metodami ochrony roślin. Metody biologiczne wykorzystują mikroorganizmy ograniczające wzrost mikroorganizmów patogennych w celu poprawy zdrowotności roślin. Biologiczna kontrola może być wynikiem wielu różnych rodzajów interakcji pomiędzy organizmami, jednak we wszystkich przypadkach patogeny są antagonizowane przez obecność i sposób działania innych organizmów [10]. W prezentowanym przez nas doświadczeniu postanowiono skupić uwagę na aktywności metabolitów produkowanych przez bakterie. Do metabolitów produkowanych przez bakterie należą m.in. antybiotyki, takie jak bacillomycyna D i gliotoksyna (tab. 1).

Do najefektywniejszych bakterii hamujących wzrost fitopatogennych grzybów w glebie należą gatunki bakterii rodzaju *Bacillus* i *Pseudomonas*, a w szczególności *B. subtilis* i *P. fluorescens* [11]. Virgen-Calleros i in. [12] wykazali hamujące działanie bakterii rodzaju *Bacillus* na *Rhizoctonia solani*. Część z wyizolowanych przez nich bakterii wykazywała antagonistyczne działanie wobec grzybni *R. solani*, należących do różnych grup anastomozowych, a część tylko wobec niektórych grup [12].

Celem doświadczenia było określenie aktywności metabolitów produkowanych przez *Bacillus subtilis* Kg wobec izolatu *Rhizoctonia solani* ID105, należącego do grupy AG 2-2IIIB.

Wybrane antybiotyki produkowane przez mikroorganizmy

Tabela 1

Chosen antibiotics produced by microorganisms

Table 1

	Antybiotyk	Mikroorganizm	Patogen docelowy	Źródło
1	Bacillomycyna D	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Aspergillus flavus</i>	[13]
2	Bacillomycyna, Fengicyna	<i>Bacillus amyloliquefaciens</i> FZB42	<i>Fusarium oxysporum</i>	[14]
3	Gliotoksyna	<i>Trichoderma virens</i>	<i>Rhizoctonia solani</i>	[15]
4	Iturin A	<i>Bacillus subtilis</i> QST713	<i>Botrytis cinerea</i> , <i>R. solani</i>	[16, 17]
5	Pyrrrolnityryna	<i>Burkholderia cepacia</i>	<i>R. solani</i> , <i>Pyricularia oryzae</i>	[18]

Materiały i metody

Materiał badawczy w doświadczeniu stanowił szczep bakterii *B. subtilis* Kg oraz izolat ID105 grzyba *R. solani* (AG 2-2IIIB).

Hodowlę *B. subtilis* Kg o ekstynkcji 1,0 prowadzono w bulionie odżywczym w dwóch różnych temperaturach - w 30 i 37°C. Hodowle w każdej z temperatur prowadzono przez 6, 24 i 48 godzin. Po upływie każdego z czasów hodowle wyjmowano z ciepłarek, mieszano i odwirowywano (8000 rpm przez 15 min). Następnie z nad osadu pobierano supernatanty zawierające metabolity bakteryjne.

W dalszej kolejności porcje (0,25 cm³) supernatantu wylewano na płytki Petriego o średnicy 90 mm z podłożem Czapka (źródło węgla - sacharoza), po czym równomiernie rozprawczano za pomocą sterylnych głaszczek. Następnie w centralnej części płytek umieszczano po krążku 1-tygodniowej grzybni *R. solani* o średnicy 10 mm. Próbe kontrolną stanowiła płytka Petriego z podłożem Czapka, zaszczepionym grzybnią *R. solani* tak jak próby badawcze oraz potraktowana porcją bulionu odżywczego w miejsce supernatantu z hodowli bakterii.

Określenie aktywności metabolitów *B. subtilis* Kg wobec izolatu *R. solani* ID105 polegało na pomiarach wzrostu grzybni (wzdłuż dwóch prostopadłych linii) dla każdej

próby po 24, 48 i 72 godzinach od założenia doświadczenia. Doświadczenie zakończono w momencie całkowitego zarośnięcia płytki kontrolnej przez grzybnię.

Doświadczenie założono w trzech powtórzeniach, za powtórzenie przyjmując pojedynczą płytkę Petriego z podłożem Czapka. Doświadczenie prowadzono w termostacie, w ciemności, w temperaturze $21 \pm 1^\circ\text{C}$.

Wpływ metabolitów wytwarzanych przez *B. subtilis* Kg na wzrost *R. solani* ID105 przedstawiono jako różnicę pomiędzy średnicą kolonii grzybni na płytkach kontrolnych a średnicą kolonii grzybni na płytkach testowych. Uzyskane wyniki przedstawiono w postaci współczynnika tempa wzrostu liniowego grzyba, stosując następujący wzór [19]:

$$T = \frac{A}{D} + \frac{b_1}{d_1} + \frac{b_2}{d_2} + \dots + \frac{b_x}{d_x}$$

gdzie: T - współczynnik tempa wzrostu liniowego grzyba, A - średnia z pomiarów średnicy grzybni [cm], D - czas trwania doświadczenia [ilość dni], b_1, b_2, b_x - przyrost średnicy grzybni od ostatniego pomiaru [cm], d_1, d_2, d_x - ilość dni od ostatniego pomiaru.

Ponadto za pomocą wzoru Abbotta obliczono współczynnik zahamowania wzrostu liniowego grzyba ΔH [20]:

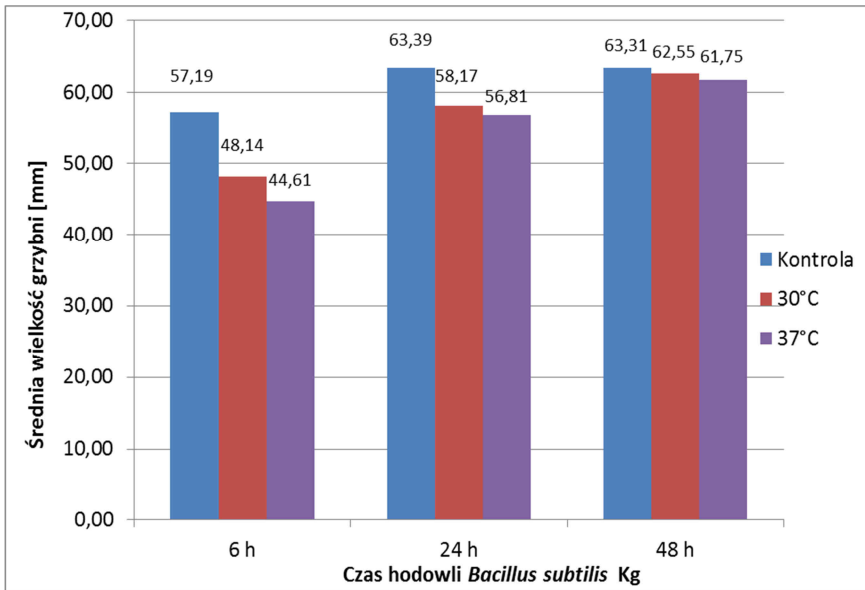
$$\Delta H = \frac{K_0 - F}{K_0} \cdot 100\%$$

gdzie: ΔH - współczynnik zahamowania rozrostu liniowego grzyba [%], K_0 - średnica kolonii na szalce kontrolnej [mm], F - średnica kolonii na szalce z supernatantem z hodowli *B. subtilis* Kg.

Wyniki

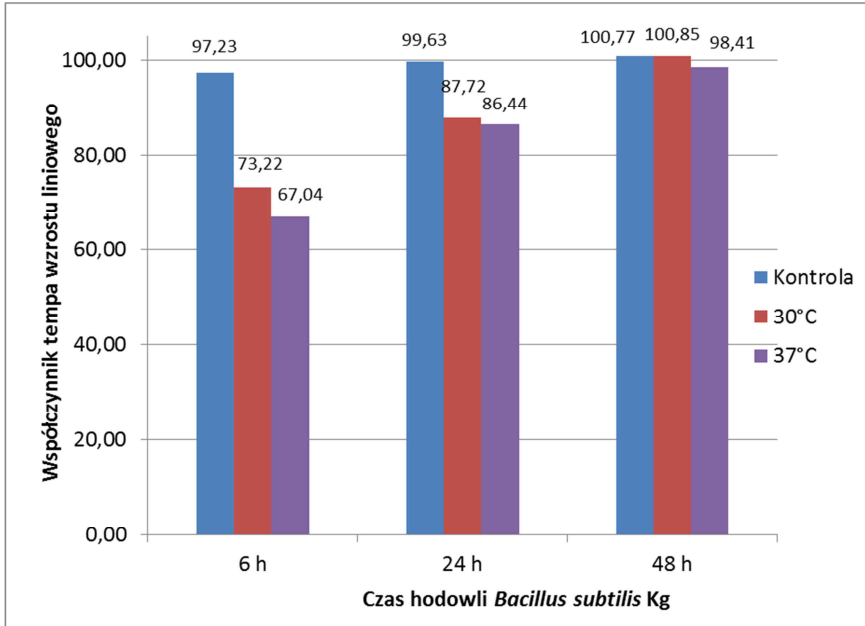
Podczas trwania doświadczenia określano zdolność szczepu *B. subtilis* Kg do produkcji metabolitów mogących wykazywać właściwości fungistatyczne wobec izolatu *R. solani* ID105 należącego do grupy anastomozowej AG 2-IIIB. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, iż aktywność fungistatyczna badanego szczepu *B. subtilis* Kg jest niewielka i zależy od wieku kultury bakteryjnej oraz temperatury, w jakiej prowadzona jest hodowla bakteryjna.

Z uzyskanych pomiarów wynika, że metabolity *B. subtilis* Kg wykazują tylko niewielki hamujący wpływ na średnią wielkość grzybni w porównaniu z próbą kontrolną. Największą różnicę średnicy grzybni *R. solani* w stosunku do kombinacji kontrolnej zanotowano w przypadku zastosowania supernatantu uzyskanego po 6-godzinnej hodowli *B. subtilis* Kg - w temperaturze 37°C , wynosiła ona 12,58 mm, po zastosowaniu kultury bakteryjnej wyhodowanej w temperaturze 30°C była ona nieco mniejsza i wynosiła 9,05 mm. Najmniejszą różnicę zanotowano w przypadku zastosowania supernatantu bakteryjnego uzyskanego po 48-godzinnej hodowli, w przypadku niższej z badanych temperatur wynosiła ona zaledwie 0,76 mm, a w odniesieniu do wyższej temperatury różnica ta była nieco większa i wynosiła tylko 1,56 mm. W hodowlach grzybni *R. solani* prowadzonych z zastosowaniem supernatantów otrzymanych po 24-godzinnej hodowli *B. subtilis* Kg w temperaturze 30°C średnia wielkość grzybni była mniejsza o 5,22 mm w porównaniu do próby kontrolnej, a w temperaturze 37°C o 6,58 mm (rys. 1).



Rys. 1. Wpływ *B. subtilis* Kg inkubowanych w różnych temperaturach na rozrost grzybni *R. solani* ID105

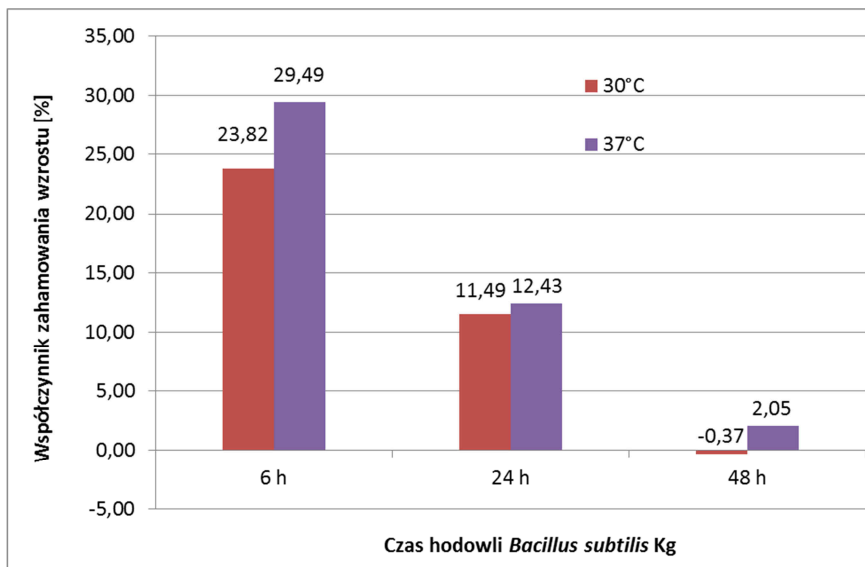
Fig. 1. The influence of *B. subtilis* incubated in different temperatures on the growth of *R. solani* ID105



Rys. 2. Współczynnik tempa wzrostu (T) *R. solani* ID105 w próbie kontrolnej i w próbie badawczej

Fig. 2. The impacts of linear growth (T) of *R. solani* ID105 obtained in the experiment

Na podstawie uzyskanych wyników obliczono współczynniki tempa wzrostu liniowego *R. solani* ID105 i dokonano porównania tego tempa w każdej z badanych temperatur. Najwyższy współczynnik tempa wzrostu dla każdej z prób odnotowano w próbie z supernatantem uzyskanym po 48-godzinnej hodowli bakterii, wynosił on odpowiednio 100,85 w temperaturze 30°C i 98,41 w temperaturze 37°C, nie różniąc się istotnie od próby kontrolnej (wartość współczynnika $T = 100,77$). Najniższy współczynnik tempa wzrostu grzybni uzyskano w wyniku potraktowania hodowli *R. solani* 6-godzinną kulturą bakterii. Współczynnik T wynosił 67,04 dla wyższej z badanych temperatur, natomiast w niższej z temperatur osiągnął wartość 73,22. W przypadku zastosowania 6-godzinnej hodowli *B. subtilis* uzyskano również największe różnice współczynnika tempa wzrostu w porównaniu z próbą kontrolną - odpowiednio o 24,01 i 30,19. Współczynniki tempa wzrostu grzybni *R. solani* po potraktowaniu jej 24-godzinną hodowlą bakterii osiągały wartości pośrednie pomiędzy wartościami współczynników tempa wzrostu uzyskanymi w przypadku zastosowania 6- i 48-godzinnych hodowli bakterii (rys. 2).



Rys. 3. Wpływ metabolitów bakteryjnych *B. subtilis* Kg na wartość współczynnika zahamowania wzrostu liniowego ΔH izolatu *R. solani* ID105 (wartość ujemna oznacza stymulację wzrostu grzybni)

Fig. 3. The influence of *B. subtilis* Kg metabolites on the growth of the *R. solani* ID105 mycelium showed as impacts of the growth inhibition (ΔH) (the result with “-“ means a stimulation of the growth)

Obliczono także współczynniki zahamowania rozrostu liniowego (ΔH) *R. solani* ID105 potraktowanego badanymi supernatantami *B. subtilis* Kg. Największe zahamowanie rozrostu grzybni uzyskano w przypadku 6-godzinnej hodowli bakterii w temperaturze 37°C, współczynnik zahamowania rozrostu grzybni wyniósł wtedy 29,49%. Po tym samym czasie hodowli bakterii w niższej z badanych temperatur współczynnik zahamowania rozrostu grzybni osiągnął nieco niższą wartość - 23,82%. Znacznie słabsze zahamowanie wzrostu

grzybni powodowały metabolity z 24-godzinnej hodowli *B. subtilis* Kg, współczynniki te wynosiły odpowiednio 11,49% dla próby z 30°C i 12,45% dla próby z 37°C. Metabolity bakterii z 48-godzinnej hodowli w zasadzie nie wykazywały zdolności do zahamowania wzrostu grzybni, ΔH wynosił tylko 2,05% po zastosowaniu supernatantów uzyskanych w temperaturze 37°C i -0,37% dla supernatantów uzyskanych w temperaturze 30°C, co oznacza niewielką stymulację wzrostu grzybni *R. solani* (rys. 3).

Dyskusja

Przeprowadzone doświadczenie pokazało znaczne różnice w aktywności fungistatycznej metabolitów wytwarzanych przez badany szczep bakterii *B. subtilis* Kg. Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że na fungistatyczną aktywność metabolitów *B. subtilis* Kg wobec *R. solani* ID105 należącego do AG 2-2IIIB wpływa zarówno czas, jak i temperatura, w której hodowane są bakterie. Wzrost grzybni *R. solani* AG 2-2IIIB najmocniej był hamowany przez metabolity *B. subtilis* Kg uzyskane w wyniku 6-godzinnej hodowli w temperaturze 37°C. Najslabszymi właściwościami fungistatycznymi cechowały się metabolity otrzymane w wyniku 48-godzinnej hodowli bakterii, co oznacza spadek zdolności do wytwarzania takich związków wraz z wiekiem hodowli oraz sugeruje ich nietrwałość w supernatancie. Różne szczepy *B. subtilis* cechują się zróżnicowanymi właściwościami antagonistycznymi wobec innych mikroorganizmów, w tym grzybów fitopatogenicznych. Właściwości te zależą zarówno od cech indywidualnych szczepu bakteryjnego, jaki i gatunku patogenu grzybowego, co wyraźnie wykazała Moliszewska [21]. Stępniewska i Mańka [22] wskazują na wpływ glebowej mikroflory na grzyby glebowe, co potwierdza celowość prowadzonych badań mających na celu poszukiwanie takich izolatów mikroorganizmów, które będą zdolne do ograniczania rozwoju glebowych fitopatogenów. W rezultatach badań interesujący wydaje się fakt stopniowego zanikania składników aktywnych działających fungistatycznie na grzybnię *R. solani*, co może być uwzględnione jako zdolność do usuwania potencjalnego biopestycydu ze środowiska. Wciąż jednak należy poszukiwać szczepów o wyższej aktywności fungistatycznej lub fungicydalnej. Takie możliwości wykazały Nabrdalik i Grata [23], wskazując, że *Pseudomonas* sp. BK1 może powodować nawet 77% zahamowanie wzrostu *Fusarium* sp.

Podsumowanie i wnioski

Szczep *B. subtilis* Kg może znaleźć zastosowanie w biologicznej ochronie roślin przed chorobami powodowanymi przez *R. solani* AG 2-2IIIB. Wskazane byłoby jednak przeprowadzenie dalszych badań, np. z zastosowaniem ochrony z wykorzystaniem tej bakterii wspomaganej klasycznymi fungicydami lub dalsze poszukiwanie warunków hodowlanych sprzyjających wytwarzaniu aktywnych fungistatycznie metabolitów bakteryjnych. Stosując badany szczep *B. subtilis*, należy brać pod uwagę istotne znaczenie wieku hodowli bakterii.

Literatura

- [1] Anderson NA. The genetics and pathology of *Rhizoctonia solani*. *Annu Rev Phytopathol.* 1982;20:329-47.
- [2] Salazar O, Julian MC, Hyakumachi M, Rubio V. Phylogenetic grouping of cultural types of *Rhizoctonia solani* AG 2-2 based on ribosomal ITS sequences. *Mycologia.* 2000;92(3):505-9. DOI: 10.2307/3761509.

- [3] Stepniewska-Jarosz S, Mańka M, Asiegbu FO. Studies on anastomosis groups of *Rhizoctonia solani* isolates causing disease in two forest nurseries in Poland. *Forest Pathology*. 2006;36:97-109. DOI: 10.1111/j.1439-0329.2006.00439.x.
- [4] Mordue JEM, Banniza S, Bridge PD, Rutherford MA, Holderness M. Integrated biochemical, cultural and numerical methods. W: Sneh B, Jabaji-Hare S, Neate S, Dijst G, redaktor. *Rhizoctonia Species: Taxonomy, Molecular Biology, Ecology, Pathology and Disease Control*. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers; 1996.
- [5] Wibberg D, Andersson L, Tzelepis G, Rupp O, Blom J, Jelonek L, Pühler A, et al. Genome analysis of the sugar beet pathogen *Rhizoctonia solani* AG2-IIIB revealed high numbers in secreted protein and cell wall degrading enzymes. *BMC Genomics*. 2016;17:245. DOI 10.1186/s12864-016-2561-1.
- [6] Ogoshi A. Ecology and pathogenicity of anastomosis and intraspecific groups of *Rhizoctonia solani*. *Annu Rev Phytopathol*. 1987;25:125-43. DOI: 10.1146/annurev.py.25.090187.001013.
- [7] Panella LW. Pathogenicity of different anastomosis groups and sub groups of *Rhizoctonia solani* on sugar beet. 33rd Biennial Meeting of American Society of Sugarbeet Technologist. Blackwell 2005.
- [8] Strausbaugh C., Eujayl IA, Panella LW, Hanson LE. Virulence, distribution and diversity of *Rhizoctonia solani* from sugar beet in Idaho and Oregon. *Canadian J Plant Pathology*. 2011;33(2):210-26. DOI: 10.1080/07060661.2011.558523.
- [9] Buddemeyer J, Pfahler B, Petersen J, Marlander B. Genetic variation in susceptibility of maize to *Rhizoctonia solani* (AG 2-IIIB) symptoms and damage under field conditions in Germany. *Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz*. 2004;111(6):521-533. <http://www.jstor.org/stable/43215609>.
- [10] Pal KK, McSpadden Gardener B. Biological control of plant pathogens. *The Plant Health Instructor*. 2006. DOI: 10.1094/PHI-A-2006-1117-02.
- [11] Weller D. Biological control of soilborne plant pathogens in the rhizosphere with bacteria. *Ann Rev Phytopathol*. 1988;26:379-407. DOI: 10.1146/annurev.py.26.090188.002115.
- [12] Virgen-Calleros G, Olalde-Portugal V, Carling DE. Anastomosis Groups of *Rhizoctonia solani* on potato in central Mexico and potential for biological and chemical control. *Amer J Potato Res*. 2000;77:219-224. DOI: 10.1007/BF02855789.
- [13] Moyne AL, Shelby R, Cleveland TE, Tuzun S. Bacillomycin D: An iturin with antifungal activity against *Aspergillus flavus*. *J Appl Microbiol*. 2001;90:622-629. DOI: 10.1046/j.1365-2672.2001.01290.x.
- [14] Koumoutsi A, Chen XH, Henne A, Liesegang H, Gabriele H, Franke P, et al. Structural and functional characterization of gene clusters directing nonribosomal synthesis of bioactive lipopeptides in *Bacillus amyloliquefaciens* strain FZB42. *J Bact*. 2004;186:1084-1096. DOI: 10.1128/JB.186.4.1084-1096.2004.
- [15] Wilhite SE, Lunsden RD, Strancy DC. Peptide synthetase gene in *Trichoderma virens*. *Appl Environ Microbiol*. 2001;67:5055-5062. DOI: 10.1128/AEM.67.11.5055-5062.2001.
- [16] Paulitz TC, Belanger RR. Biological control in greenhouse systems. *Annu Rev Phytopathol*. 2001;39:103-133. DOI: 10.1146/annurev.phyto.39.1.103.
- [17] Kloepper JW, Ryu CM, Zhang S. Induce systemic resistance and promotion of plant growth by *Bacillus* spp. *Phytopathology*. 2004;94:1259-1266. DOI: 10.1094/PHYTO.2004.94.11.1259.
- [18] Homma Y, Kato Z, Hirayama F, Konno K, Shiraham H, Suzui T. Production of antibiotics by *Pseudomonas cepacia* as an agent for biological control of soilborne plant pathogens. *Soil Biol Biochem*. 1989;21:723-728. DOI: 10.1016/0038-0717(89)90070-9.
- [19] Burgiel ZJ. Wpływ niektórych herbicydów na występowanie i rozwój patogenów powodujących choroby podszuszkowe pszenicy ozimej. Cz. II, Rozwój patogenów. *Acta Agrobotanica et Silvestria, Seria Agr*. 1984;23:187-196.
- [20] Kowalik R, Krechniak E. Szczegółowa metodyka biologicznych i laboratoryjnych badań środków grzybobójczych. Materiały do metodyki badań biologicznej oceny środków ochrony roślin. Poznań: IOR; 1961.
- [21] Moliszewska EB. Aspects of decrease of some soil pathogens of sugar beet by *Bacillus subtilis* and *Streptomyces*. *Proc ECOpole*. 2011;5(2):401-406. http://tchie.uni.opole.pl/PECO11_2/PECO_2011_2p1.pdf.
- [22] Stepniewska S, Mańka M. Biotic relations between *Rhizoctonia solani* (damping-off pathogen) and soil fungal communities from forest nursery. *Plant Protect Sci*. 2002;38(Special Issue 1):235-238.
- [23] Nabrdalik M, Grata K. Antifungal activity of bacterial species *Pseudomonas*. *Proc ECOpole*. 2011;5(2):407-412. DOI: 10.2429/proc.2012.6(2)073.

BIOLOGICAL CONTROL OF *Rhizoctonia solani* AG 2-2IIIIB BY *Bacillus subtilis* METABOLITES

Independent Chair of Biotechnology and Molecular Biology, University of Opole

Abstract: The aim of the experiment was to determine the activity of metabolites produced by bacteria *Bacillus subtilis* Kg against fungus isolate of *Rhizoctonia solani* ID 105 belonging to the anastomosis group AG 2-2IIIIB. The antagonist properties of *B. subtilis* Kg metabolites were evaluated with a culture-plate method on Czapek growth media for *B. subtilis* Kg cultures after 6, 24 and 48 hours of culture at temp. 30 and 37°C. The impact of *B. subtilis* Kg metabolites on the growth of *R. solani* AG 2-2IIIIB was shown as a growth rate index of the fungus. The results showed that on the fungistatic activity of the metabolites of *B. subtilis* against *R. solani* AG 2-2IIIIB affects both the time and temperature of the bacterial culture. Mycelial growth was most strongly inhibited by the metabolites obtained after 6 hours cultivation at 37°C.

Keywords: *Bacillus subtilis*, *Rhizoctonia solani*, fungistatic activity, biological control

Grzegorz OŁOŚ¹ i Olga ZHUK¹

OPRACOWANIE METODY ORAZ OPTYMALIZACJA WARUNKÓW IMMOBILIZACJI INWERTAZY DROŹDŹOWEJ W ŻELU ALGINIANOWYM

OPTIMIZATION OF IMMOBILIZATION OF YEAST INVERTASE IN THE ALGINATE GEL

Abstrakt: Zbadano wpływ różnych stężeń chlorku wapnia oraz czasu kondycjonowania inwertazy drożdżowej (EC 3.2.1.26) izolowanej z drożdży piekarniczych *Saccharomyces cerevisiae* immobilizowanej w żelu alginianowym. Z wykorzystanych w badaniach różnych stężeń chlorku wapnia (2, 5, 10 i 30%) najwyższą aktywność enzymatyczną uzyskano dla najwyższego wykorzystanego stężenia. Wykazano, że czas 15 minut kondycjonowania żelu alginianowego w chlorku wapnia prowadzi do najefektywniejszego immobilizowania inwertazy. Dodatkowo oceniono wpływ immobilizacji inwertazy drożdżowej na jej aktywność w odniesieniu do wolnej formy tego enzymu w szerokim zakresie pH (3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5) oraz temperatury (21, 36, 44, 49, 54, 59, 64 oraz 70°C). Aktywność enzymatyczną badano spektrofotometrycznie poprzez mierzenie przyrostu zredukowanej formy kwasu pikrynowego powstałej w obecności cukrów redukujących otrzymanych ze zhydrolizowanej przez inwertazę sacharozy. Spośród wykorzystanych różnych wartości temperatury i pH najwyższą wydajność immobilizowanej inwertazy wykazano dla 59°C i pH 4,5-5,0. Wykazano, że immobilizowana inwertaza zachowuje aktywność w szerszym zakresie pH i temperatury od formy wolnej (nieimmobilizowanej).

Słowa kluczowe: immobilizacja enzymu, żel alginianowy, inwertaza drożdżowa

Wprowadzenie

W komórkach *Saccharomyces cerevisiae* obecne są dwie formy inwertazy (sacharazy, β -fruktofuranozydazy, EC 3.2.1.26): wewnętrzna, zlokalizowana w cytozolu, oraz zewnętrzna będąca w przestrzeni periplazmatycznej. Pomimo tego, że obie są kodowane z udziałem tego samego genu (*SUC2*), to różnią się budową. Występująca w postaci dimeru (lub rzadziej oligomeru) zewnętrzna inwertaza ma dodatkową resztę seryny na aminowym końcu. Forma wewnętrzna tego enzymu w zależności od pH może stać się monomerem, dimerem lub oktamerem [1]. Inwertaza drożdżowa wykorzystywana jest w przemyśle na szeroką skalę m.in. w produkcji cukru inwertowanego, dodatków do dżemów, niekryształizujących kremów i sztucznego miodu [2-4] dzięki reakcji hydrolizy sacharozy do fruktozy i glukozy. Obie formy mogą dodatkowo, choć w mniejszym stopniu, hydrolizować inne wielocukry, jak inulinę i rafinozę. Najprawdopodobniej w katalitycznej aktywności tego enzymu bierze udział podwójny mechanizm angażujący nukleofil i donor protonu w reakcji dwustopniowej [5].

W poszukiwaniu tańszych i bardziej wydajnych metod wykorzystania tego enzymu przeprowadza się jego immobilizację na powierzchni oraz wewnątrz różnych nośników. Immobilizacja enzymu ma wiele zalet, szczególnie z punktu widzenia produkcyjnego: swobodę w izolowaniu enzymu z mieszaniny poreakcyjnej, większą stabilność

¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, tel. 77 401 60 63, email: golos@uni.opole.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 16, Zakopane, 5-8.10.2016

enzymatyczną, zachowanie ciągłości procesu produkcyjnego itp., co przekłada się na optymalizację całej produkcji [6].

Inwertazę drożdżową oraz pochodzącą z innych źródeł (grzyby, rośliny) można immobilizować:

- na powierzchni nośników, np. porowatych kulkach celulozowych [7, 8],
- wewnątrz nośnika, np. żelu alginianowego [9],
- poprzez sieciowanie i wiązanie kowalencyjne [2].

Od połowy ubiegłego wieku zaczęto wykorzystywać żel alginianowy na skalę przemysłową w branży spożywczej i farmaceutycznej w roli substancji wypełniającej, spulchniającej lub tworzącej zwięzły mikrofilm powierzchniowy [10]. Alginian, będący polisacharydem pochodzenia naturalnego, uzyskuje się głównie z brunatnic morskich [8]. Alginian to cukrowy kopolimer zbudowany z reszt kwasów D-mannurowego i L-guluronowego, których ilość i ułożenie zależne są w głównej mierze od gatunku glonu, z jakiego zostały wyizolowane [11]. Uchodzi za nietoksyczny, wszechstronny, szybki, tani i łatwy nośnik wykorzystywany do immobilizowania całych komórek, jak również enzymów [12]. Roztwór wodny soli sodowej alginianu w obecności jonów wapniowych (Ca^{2+}) tworzy mniej lub bardziej zwięzłe żele w wyniku wymiany jonów sodowych na wapniowe. W końcowym rezultacie wkraplania alginianu sodowego zawierającego izolowany enzym do roztworu chlorku wapnia uzyskuje się kulki, których barwa, gęstość i ściśliwość zależą głównie od proporcji między samym alginianem a stężeniem jonów wapnia i czasem formowania się kulek. Niestety, zarówno w przypadku immobilizowania całych komórek, jak i samych enzymów istnieją dwa zasadnicze problemy: całe komórki istotnie tracą swoje zdolności katalityczne w wyniku utrudnionej dyfuzji substratu [13], zaś enzymy, szczególnie o małej masie cząsteczkowej (poniżej 300 kDa), uciekają z kulek żelu wraz z upływem czasu [14].

Celem badań była ocena wpływu stężenia chlorku wapnia oraz czasu kondycjonowania powstałych kulek z żelu alginianowego zawierającego wyizolowaną inwertazę drożdżową z komórek *Saccharomyces cerevisiae* oraz porównanie efektywności enzymu immobilizowanego do jego wolnej formy.

Materiały i metody badań

*Immobilizacja enzymu inwertazy drożdżowej z *Saccharomyces cerevisiae**

Inwertazę drożdżową uzyskano poprzez homogenizację komórek drożdży piekarskich *Saccharomyces cerevisiae* (Lesaffre Polska S.A.) w obecności buforu cytrynianowego (pH 4,5), a następnie poprzez wirowanie homogenatu przez 5 minut przy prędkości 10 tysięcy obrotów na minutę z chłodzeniem do 4°C. Uzyskany supernatant zawierał poszukiwany enzym, który następnie po rozcieńczeniu 1:10 wodą demineralizowaną połączono z alginianem sodowym (Carl Roth) w ilości 1 g alginianu sodowego na 50 cm³ supernatantu. Całość mieszano na mieszadle magnetycznym do momentu otrzymania jednorodnego, gęstego i kleistego żelu. Każdorazowo pobierano 2 cm³ żelu za pomocą strzykawki i ostrożnie, kropla po kropli, wstrzykiwano do przygotowanych roztworów chlorku wapnia (50 cm³) o różnych (2, 5, 10, 30%) stężeniach, kondycjonując przez 15 minut w celu usieciowania enzymu w żelu. Następnie kulki wyjmowano, przemywano wodą demineralizowaną na lejku Büchnera. Tak przygotowany preparat był

wykorzystywany do badań. W określeniu istotności czasu kondycjonowania kulek wykorzystano tę samą metodę i 2% chlorek wapnia, z czasami kondycjonowania kulek 5, 10, 15, 30, 60 i 120 minut. Dla każdego czasu kondycjonowania, jak również dla każdego stężenia chlorku wapnia wykonano pięć powtórzeń.

Badanie aktywności inwertazy drożdżowej w formie wolnej i immobilizowanej w żelu alginianowym

Aktywność wolnej formy enzymu badano poprzez dodanie 2 cm³ supernatantu zawierającego odwirowany enzym uzyskany na drodze homogenizacji komórek drożdżowych do mieszaniny reakcyjnej zawierającej 2 cm³ buforu cytrynianowego o pożądanej wartości pH (zależnej od próby) oraz 1 cm³ 0,1M sacharozy na czas 10 minut w temperaturze 21°C. Kulki zawierające enzym, powstałe przez sieciowanie żelu alginianowego w roztworach chlorku wapnia (w liczbie odpowiadającej 2 cm³ supernatantu połączonego z alginianem sodowym), dodawano do mieszaniny reakcyjnej zawierającej: 2 cm³ buforu cytrynianowego o określonej wobec charakteru badania wartości pH, 1 cm³ 0,1M sacharozy oraz 2 cm³ wody demineralizowanej. Po upływie czasu inkubacji reakcję zatrzymywano poprzez dodanie 2 cm³ 10% NaOH. Następnie dodawano do próby 1 cm³ 1% kwasu pikrynowego i całość (wyjąwszy wcześniej kulki z immobilizowanym enzymem) umieszczano w łaźni wodnej na czas 5 minut. Zredukowana forma kwasu pikrynowego, przez powstałe w wyniku hydrolizującego działania inwertazy cukry, przechodzi w formę barwną (czerwony pikraminian sodu). Ilość powstałego, barwnego związku określano spektrofotometrycznie przy długości fali świetlnej $\lambda = 530$ nm. Uzyskane pomiary odnoszono do wcześniej wyznaczonej krzywej kalibracyjnej. Do pomiarów spektrofotometrycznych wykorzystano spektrofotometr UV/VIS UV-2601 (RayLeigh).

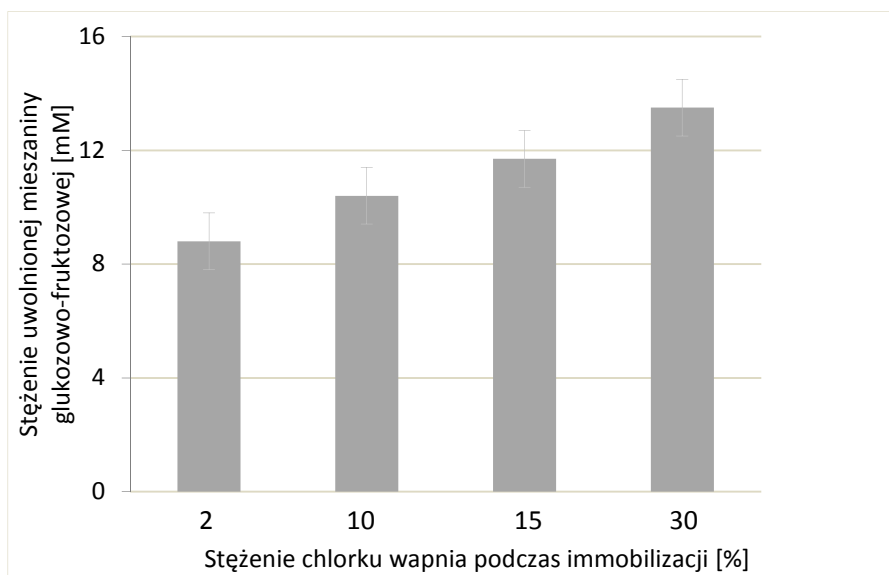
Analiza statystyczna

Otrzymane wyniki analizowano statystycznie, wykorzystując test *t*-Studenta przyjmując istotność różnic na poziomie $p < 0,05$.

Wyniki

*Wpływ stężenia chlorku wapnia na wydajność immobilizowanej inwertazy drożdżowej z komórek *Saccharomyces cerevisiae**

W pierwszej kolejności oceniono, jak stężenie chlorku wapnia w zakresie od 2 do 30% wpłynie na zdolność immobilizacji badanego enzymu w sieciowanym żelu alginianowym przy zachowaniu stałego czasu kondycjonowania kulek w roztworach, wynoszącym 15 minut, przy pH = 4,5. Aktywność powstałych kulek z immobilizowanym enzymem wyrażono jako ilość zhydrolizowanej sacharozy (utworzonej mieszaniny glukozowo-fruktozowej) w oparciu o krzywą kalibracyjną z wykorzystaniem kwasu pikrynowego. Kwas pikrynowy w zasadowym środowisku po zagotowaniu w obecności cukrów redukujących pozwalał ocenić wydajność badanego enzymu. W miarę wzrostu stężenia chlorku wapnia kulki z immobilizowanym enzymem wykazywały większą wydajność, osiągając jej maksimum dla 30% stężenia roztworu chlorku wapnia (rys. 1).

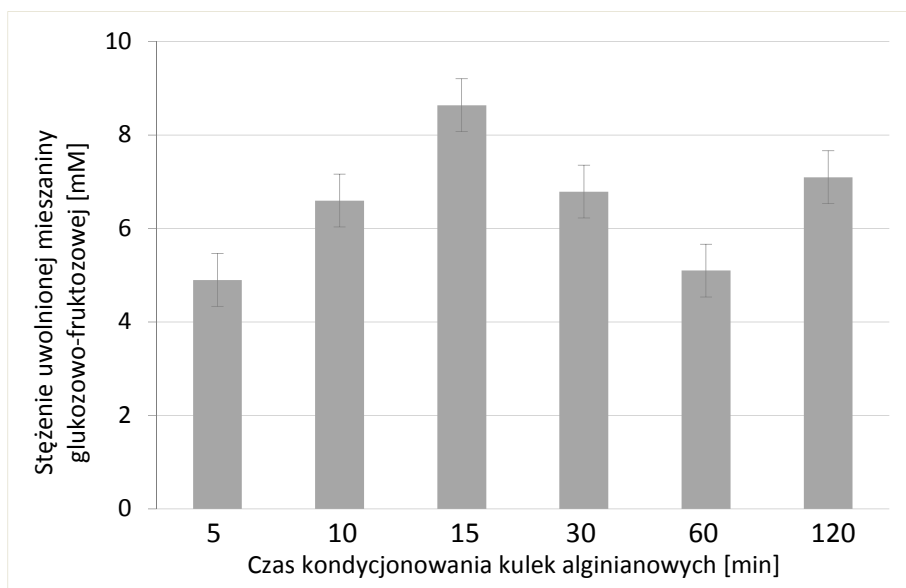


Rys. 1. Ilość utworzonej mieszaniny glukozy-fruktozowej w czasie reakcji 10 minut przez immobilizowaną invertazę drożdżową *Saccharomyces cerevisiae* w żelu alginianowym w zależności od stężenia chlorku wapnia wykorzystanego do sieciowania formowanych kulek, przy pH = 4,5 w 21°C i 30 minutach kondycjonowania kulek. Istotność statystyczna różnic na poziomie $p < 0,05$ (test t Studenta)

Fig. 1. The amount of released glucose-fructose mixture from sucrose after 10 minutes of exposure to immobilized yeast invertase from *Saccharomyces cerevisiae* in alginate gel according to different concentration of calcium chloride used to crosslink of formed beads, at pH = 4.5, in 21°C, after 30 minutes of beads hardening. Statistically significant differences at the level of $p < 0.05$ (t Student test)

Wpływ czasu kondycjonowania kulek żelu alginianowego zawierających invertazę drożdżową w roztworze chlorku wapnia o stałym stężeniu

Utworzenie się zwartych kulek, czyli usieciowanie alginianu sodowego, zależy od wymiany jonów sodu na jony wapnia pochodzących z roztworu chlorku wapnia. Im większy stopień usieciowania utworzonych kulek, tym bardziej powinno przekładać się to na ilość pułapkowanego enzymu lub przynajmniej ograniczać jego ucieczkę z wnętrza kulek. W pierwszej części badań wykazano, że im większe stężenie chlorku wapnia, tym wydajniejszy był utworzony preparat zawierający immobilizowany enzym. Zgodnie z tą samą procedurą jak w poprzedniej części, utworzono kulki alginianowe zawierające enzym i kondycjonowano je w 2% chlorku wapnia, ale w różnych czasach: 5, 10, 15, 30, 60 i 120 minutach. Uzyskane wyniki okazały się niejednoznaczne. Maksymalną wydajność odnotowano dla kulek twardniejących w roztworze chlorku wapnia w przedziale czasowym 15-30 minut. Poniżej oraz powyżej tego zakresu wydajność kulek była niższa. Odnotowano brak istotnych statystycznie różnic między czasami 5, 10 i 60 minut. Wydajność kulek dla czasów 15 i 30 minut była istotnie wyższa od 10 i 60 minut (rys. 2). Zaskakujący jest ponowny wzrost wydajności kulek dla najdłuższego czasu ich kondycjonowania, czyli 120 minut.



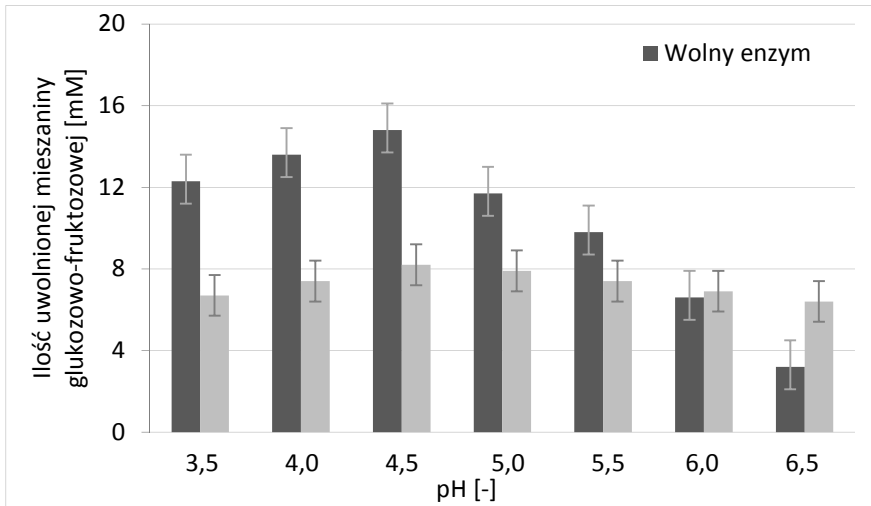
Rys. 2. Ilość utworzonej mieszaniny glukozowo-fruktozowej uwolnionej ze zhydrolizowanej sacharozy przez immobilizowaną inwertazę drożdżową *Saccharomyces cerevisiae* w żelu alginianowym w zależności od różnych czasów kondycjonowania kulek w 2% roztworze chlorku wapnia przy pH = 4,5, w 21°C i 30 minutach kondycjonowania

Fig. 2. The amount of released glucose-fructose mixture from hydrolyzed by immobilized yeast invertase from *Saccharomyces cerevisiae* in alginate gel according to different time of hardening in 2% concentration of calcium chloride at pH = 4.5, in 21°C and 30 minutes of hardening

Porównanie wydajności preparatu z immobilizowaną inwertazą drożdżową do jej wolnej formy w różnych zakresach pH i temperatury

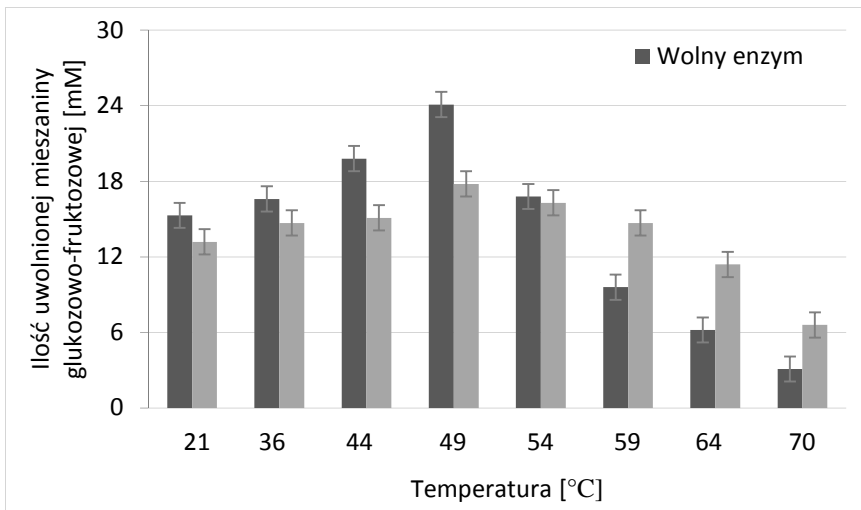
Przy zachowaniu tych samych parametrów mieszaniny inkubacyjnej i tym samym, wyjściowym stężeniu sacharozy zbadano wydajność utworzonych preparatów (kulek) z immobilizowanym enzymem wobec kontroli stanowiącej przez wolną formę enzymu. To badanie było przeprowadzone w ten sam sposób jak dwa poprzednie. Końcowy wynik określano z krzywej wzorcowej na podstawie ilości zredukowanego kwasu pikrynowego w obecności cukrów redukujących powstałych po hydrolizie sacharozy przez inwertazę drożdżową w zakresie pH od 3,5 do 6,5. W przypadku wolnej inwertazy drożdżowej maksimum aktywności dla tego enzymu mieści się w granicach pH = 4,5-5,0 z wyraźnym spadkiem aktywności w miarę zmiany pH w stronę zasadowego.

W przypadku inwertazy immobilizowanej, choć wydajność preparatu z tą samą ilością enzymu wykorzystanego w procesie pułapkowania w alginianie sodowym jest mniejsza, to rośnie tolerancja na zmiany pH do tego stopnia, że w badanym zakresie nie odnotowano statystycznie istotnych różnic bez względu na to, czy zmieniono pH środowiska reakcji ku bardziej kwaśnemu czy zasadowemu (rys. 3). Zbadano również różnice w zakresie temperatury między 21 a 70°C dla inwertazy drożdżowej w formie wolnej i immobilizowanej w żelu alginianowym.



Rys. 3. Ilość utworzonej mieszanki glukozy-fruktozy uwolnionej ze zhydrolizowanej sacharozy przez wolną i immobilizowaną invertazę drożdżową *Saccharomyces cerevisiae* w żelu alginianowym w zależności od różnych wartości pH, w 21°C po 30 minutach kondycjonowania

Fig. 3. The amount of released glucose-fructose mixture from hydrolyzed by free and immobilized yeast invertase from *Saccharomyces cerevisiae* in alginate gel according to different pH values, in 21°C after 30 minutes of beads hardening



Rys. 4. Ilość utworzonej mieszanki glukozy-fruktozy uwolnionej ze zhydrolizowanej sacharozy przez wolną i immobilizowaną invertazę drożdżową *Saccharomyces cerevisiae* w żelu alginianowym w zależności od różnych wartości temperatury, przy pH = 4,5, po 15 minutach kondycjonowania

Fig. 4. The amount of released glucose-fructose mixture from hydrolyzed by free and immobilized yeast invertase from *Saccharomyces cerevisiae* in alginate gel according to different temperature, at pH = 4.5, after 15 minutes of beads hardening

Forma immobilizowana wykazuje znacząco wyższą termostabilność powyżej 50°C, choć w całym zakresie temperatur wydajność immobilizowanego enzymu jest niższa (rys. 4). Maksimum wydajności kulek z immobilizowaną inwertazą jest przesunięte o ok. 5°C w górę w porównaniu do wolnego enzymu i wynosi 60°C wobec 55°C.

Podsumowanie i wnioski

Podczas badań oceniono wpływ różnych stężeń chlorku wapnia oraz czasów kondycjonowania (formowania się) kulek żelu alginianowego z immobilizowaną inwertazą drożdżową izolowaną z komórek *Saccharomyces cerevisiae* na ich wydajność w odniesieniu do wolnej formy tego enzymu.

Uzyskane wyniki wskazują, że wzrost stężenia chlorku wapnia wykorzystanego do sieciowania kulek alginianowych przekłada się pozytywnie na ich wydajność enzymatyczną. Najwyższą wydajność odnotowano dla kulek formowanych w 30% roztworze chlorku wapnia. Można przypuszczać, że wysokie stężenie jonów wapnia od samego początku kondycjonowania kulek intensywnie sieciowało enzym w ich wnętrzu, zmniejszając zakres jego ucieczki wynikającej z małej masy cząsteczkowej [3, 15].

Przy zachowaniu tego samego stężenia chlorku wapnia (2%) zbadano efekt czasu kondycjonowania kulek w zakresie od 5 do 120 minut. Najkorzystniejszym czasem kondycjonowania było 15 minut. Krótsze i dłuższe czasy kondycjonowania prowadziły do formowania się kulek o mniejszej wydajności. Niewykluczone, że przy krótkim czasie nie zaszła wymiana wszystkich jonów sodowych na wapnia i tym samym stopień usieciowania takich kulek był niewystarczający. Dłuższe czasy mogły natomiast prowadzić albo do zbyt ciasnego usieciowania enzymu wewnątrz kulek, albo najzwyczajniej, w miarę upływu czasu, część cząsteczek enzymu zdążyła uciec na drodze dyfuzji do roztworu chlorku wapnia.

Bez względu na warunki powstawania kulek, a także przy zachowaniu optymalnych warunków dla inwertazy drożdżowej wydajność preparatu zawierającego immobilizowany enzym była niższa od jego wolnej formy. Może to wynikać z kilku powodów: część enzymu mogła uciec na drodze dyfuzji z wnętrza kulek przed ich dodaniem do mieszaniny reakcyjnej, immobilizowane cząsteczki enzymu mogą mieć niższe powinowactwo do substratu lub dostęp do substratu mógł być utrudniony poprzez słabszą dyfuzję do wnętrza kulek (tak samo jak odpływ produktu na zewnątrz). Pomimo tej negatywnej cechy immobilizowany enzym charakteryzuje się wyższą tolerancją na różne od optymalnego wartości pH (brak istotnych statystycznie różnic w zakresie pH od 3,5 do 6) oraz wyższą termostabilnością, szczególnie w zakresie temperatur 49-70°C, gdzie dla ostatniej wartości temperatury immobilizowany enzym był wydajniejszy o 65%.

Literatura

- [1] Chu FK, Takase K, Guarino D, Maley F. *Biochemistry*. 1985;24: 6125-6132. DOI: 10.1021/bi00343a014.
- [2] Emregul E, Sungur S, Akbulut U. *Food Chem*. 2006;4:591-597. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.05.017.
- [3] Tanriseven A, Dogan S. *Process Biochem*. 2001;36:1081-1083. DOI: 10.1016/S0032-9592(01)00146-7.
- [4] Vitolo M, Duranti MA, Pellegrin MB. *J Ind Microbiol*. 1995;15:75-79. DOI: 10.1007/BF01569803.
- [5] Koshland DE, Stein SS. Correlation of bond breaking with enzyme specificity. Cleavage point of invertase. *J Biol Chem*. 1954;208:139-48.
- [6] D' Souza SF. Trends in immobilized enzyme and cell technology. *Indian J Biotechnol*. 2002;1:321-338.

- [7] Amaya-Delgado L, Hidalgo-Lara ME, Montes-Horcasitas MC. Food Chem. 2006;99:299-304. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.07.048.
- [8] Dickensheets PA, Chen LF, Tsao GT. Biotechnol Bioeng. 1977;3:365-75. DOI: 10.1002/bit.260190307.
- [9] Kiersten M, Bucke C. Biotechnol Bioeng. 1977;19:387-397. DOI: 10.1002/bit.260190309.
- [10] De Gooijer CD, Hens HJH, Tramper J. Bioprocess Biosyst Eng. 1989;4:153-158. DOI: 10.1007/BF00369393.
- [11] Grassi M, Sandolo C, Perin D, Coviello T, Lapasin R, Grassi G. Molecules. 2009;14:3003-3017. DOI: 10.3390/molecules14083003.
- [12] Fraser JE, Bickerstaff GF. Entrapment of Enzymes and Cells in Calcium Alginate. Immobilisation of Enzymes and Cells. Totowa NJ: Humana Press; 1997.
- [13] Hasal P, Čejkova A, Vojtisek V. Enzyme Microb Technol. 1992;12:1007-1012. DOI: 10.1016/0141-0229(92)90086-4.
- [14] Martinsen A, Storrø I, Skjåk-Braek G. Biotechnol Bioeng. 1992;39:186-194. DOI: 10.1002/bit.260390210.
- [15] Ro HS, Kim HS. Enzyme Microb Technol. 1991;13:920-924. DOI: 10.1016/0141-0229(91)90109-N.

OPTIMIZATION OF IMMOBILIZATION OF YEAST INVERTASE IN THE ALGINATE GEL

Chair of Biotechnology and Molecular Biology, University of Opole

Abstract: The aim of this study was to evaluate the effect of the selected physical and chemical parameters of immobilization process of yeast invertase in alginate gel and to compare the enzymatic effectiveness of free and immobilized enzyme. Yeast invertase enzyme was obtained from homogenated *Saccharomyces cerevisiae* cells and then centrifuged. It was later added into alginate gel solution and then the mixture was dripped into calcium chloride solution. The aim of my study was to find most optimal conditions for immobilization of studied enzyme, thus different concentrations of calcium chloride were used (2, 5, 10, 30%) and different conditioning time of alginate gel beads (5, 10, 15, 30, 60, 120 min). Additionally I compared effectiveness of already formed beads containing yeast invertase to its unimmobilized form in wide spectrum of temperature (21, 36, 44, 49, 54, 59, 64 and 70°C) as well as in different pH values (3.5; 4.0; 4.5; 5.0; 5.5; 6.0; 6.5). Activity of immobilized enzyme was measured spectrophotometrically by noticing changes in amount of reduced form of picric acid created in presence of reducing sugars gained from hydrolyzed sucrose by yeast invertase. Based on achieved results it has been shown that concentration of calcium chloride solution is more important than conditioning time of alginate gel beads containing immobilized enzyme. The highest effectiveness of immobilized enzyme was noticed for 60°C and between 4.5-5.0 pH. The immobilized form of yeast invertase was more stable in wider spectrum of temperature and pH values comparing to its unimmobilized form.

Keywords: enzyme immobilization, alginate gel, yeast invertase

Kamil POCHWAT¹ i Daniel SŁYŚ¹

WYKORZYSTANIE SZTUCZNYCH SIECI NEURONOWYCH W WYMIAROWANIU ZBIORNIKÓW RETENCYJNYCH

USING ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS FOR DIMENSIONING OF STORAGE RESERVOIRS

Abstrakt: Kanalizacyjne zbiorniki retencyjne są obiektami służącymi między innymi do redukcji przepływu strumienia objętości ścieków w systemach kanalizacyjnych. Ich główną zaletą jest możliwość zwiększenia retencji w systemie, co w efekcie wpływa na poprawę bezpieczeństwa hydraulicznego zlewni poprzez ograniczenie możliwości wylania się ścieków i powstania zjawiska „powodzi miejskich”. Coraz powszechniejsze użycie obiektów retencyjnych, obserwowane zmiany klimatu oraz rozwój dostępnych narzędzi softwarowych powodują konieczność aktualizowania metod ich wymiarowania. Dotychczas najczęściej wykorzystywane w tym celu są formuły analityczne oraz narzędzia do modelowania hydrodynamicznego. W obu przypadkach podstawą do właściwego zaprojektowania obiektu retencyjnego jest wybór miarodajnego opadu deszczu o określonym prawdopodobieństwie wystąpienia i odpowiedniej długości czasu trwania, który powoduje krytyczny przepływ ścieków w systemie kanalizacyjnym i wymaga zastosowania największej niezbędnej pojemności retencyjnej zbiornika. Celem artykułu jest wykonanie analizy możliwości wykorzystania sztucznych sieci neuronowych we wstępnym szacowaniu miarodajnej długości czasu deszczu. Jej wartość jest niezbędna w procesie modelowania hydrodynamicznego funkcjonowania systemu i wyznaczenia niezbędnej pojemności retencyjnej zbiornika. W badaniach do budowy modelu sztucznej sieci neuronowej wykorzystano teorię planowania doświadczeń oraz pakiet Statistica.

Słowa kluczowe: zbiorniki retencyjne, opad miarodajny, rozkład opadu deszczu, wymiarowanie zbiorników retencyjnych

Wprowadzenie

Wymiarowanie obiektów retencyjnych bazuje na analizie kształtowania się hydrogramów dopływu i odpływu ścieków ze zbiornika [1-6]. Podstawą do ich uzyskania w programach do symulacji hydrodynamicznych [7] jest przyjęcie właściwego, miarodajnego opadu deszczu o określonym prawdopodobieństwie wystąpienia i krytycznej długości czasu trwania.

Najczęściej stosowane dotychczas w Polsce procedury wymiarowania obiektów retencyjnych bazują na metodach, opierających się na wykorzystaniu stałych w czasie charakterystyk deszczu, np. modelowy opad Błaszczyka [4, 8]. Stanowi to znaczne uproszczenie zjawiska opadowego i prowadzi do zniekształcenia procesów hydrologicznych zachodzących w układzie opad - system kanalizacyjny - zbiornik retencyjny [9]. W efekcie skutkuje to często niedoszacowaniem wymaganej kubatury obiektu retencyjnego, a tym samym zwiększeniem możliwości wylewania się ścieków z systemu i powstaniem lokalnych podtopień [10].

¹ Zakład Infrastruktury i Ekorozwoju, Wydział Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury, Politechnika Rzeszowska, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, tel. 17 743 24 09, 17 865 17 84, email: kp@prz.edu.pl, daniels@prz.edu.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

Przeprowadzone dotychczas badania w zakresie retencjonowania ścieków deszczowych [1, 11] umożliwiły opracowanie analitycznych metod pozwalających na zdeterminowanie parametrów projektowych opadów miarodajnych.

Efektom tych badań było m.in. opracowanie zależności (1) pozwalającej na wyznaczenie wartości miarodajnego czasu trwania deszczu TDM do wymiarowania wielokomorowych zbiorników retencyjnych [1]:

$$TDM = \left(\frac{0,667 \cdot Kd}{\left[\left(0,67 \cdot QO^2 \cdot Td \cdot Kd^{-1} \right)^2 + 1,33 \cdot Kd \cdot QO \right]^{0,5} - 0,67 \cdot QO^2 \cdot Td \cdot Kd^{-1}} \right)^3 \quad (1)$$

gdzie: Kd - parametr charakteryzujący lokalizację geograficzną, rozmiar zlewni oraz niezawodność funkcjonowania sieci kanalizacyjnej, wyznaczany z zależności (2) [$m^3 \cdot s^{0,333}$], Td - czas trwania deszczu dla sieci [min].

$$Kd = 6,63 \cdot H^{0,67} \cdot c^{0,33} \cdot F_x \quad (2)$$

Jednakże przedstawione zależności pozwalają na wyznaczenie krytycznej długości czasu trwania opadu o stałej w czasie charakterystyce, a jak wykazują wstępne symulacje, wykorzystujące różne rozkłady deszczu w czasie, zauważa się, że w zależności od kształtu ich rozkładu zmienia się niezbędna pojemność retencyjna zbiornika V_u [12]. Co więcej, opady o zmiennym w czasie rozkładzie wymagają zapewnienia większych niezbędnych pojemności retencyjnych przy tych samych wartościach prawdopodobieństwa wystąpienia opadu. Wskazuje to na uzasadnioną konieczność ich stosowania w celu zwiększenia bezpieczeństwa hydraulicznego w zlewni.

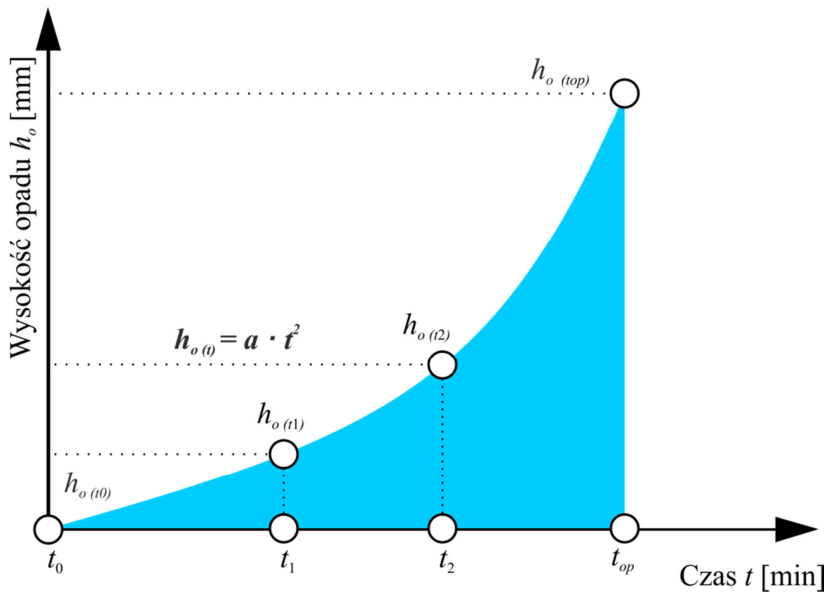
Cel i zakres badań

Celem badań jest analiza możliwości wykorzystania sztucznych sieci neuronowych jako narzędzia służącego do wyznaczenia krytycznej długości czasu trwania opadu o zmiennej w czasie charakterystyce w procesie wymiarowania niezbędnej pojemności retencyjnej obiektu.

Jako podstawę badań przyjęto opad syntetyczny, którego rozkład czasowy opisuje równanie:

$$h_{o(t)} = a \cdot t^2 \quad (3)$$

Charakterystykę tego rozkładu opadu opisuje funkcja kwadratowa (3) z jednym miejscem zerowym we współrzędnych (0,0). Zgodnie z przyjętym założeniem, opad rozpoczyna się od wartości wysokości opadu h_o równej 0 i w miarę upływu czasu t wzrasta w funkcji kwadratowej w całym zakresie czasu trwania opadu t_{op} (rys. 1).



Rys. 1. Charakterystyka opadu o rozkładzie C4, ($t_{0,1,2}$ - czas opadu, $h_{o(t_{0,1,2})}$ - wysokość opadu w czasie $t_{0,1,2}$)

Fig. 1. Characteristics of precipitation for the distribution of C4, ($t_{0,1,2}$ - time of rainfall, $h_{o(t_{0,1,2})}$ - the amount of rainfall in time $t_{0,1,2}$)

Metodyka i przypadek studyjny

Zaplanowane w badaniach analizy oparto na symulacjach hydrodynamicznych funkcjonowania systemów kanalizacyjnych o odmiennych parametrach hydraulicznych zlewni i systemu kanalizacyjnego.

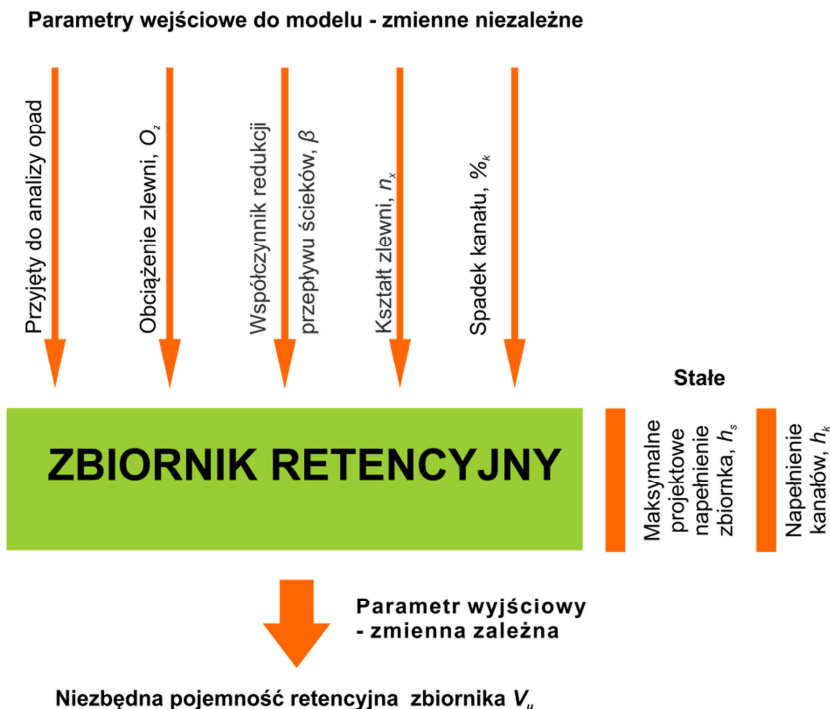
W celu budowy reprezentacyjnych systemów kanalizacyjnych opracowano model niezbędnej pojemności retencyjnej zbiornika, który pozwolił na określenie parametrów projektowych systemu kanalizacyjnego, mających wpływ na wynik końcowy. W opracowanym modelu zestawiono parametry wejściowe, wyjściowe i stałe, co przedstawiono na rysunku 2.

Liczbę niezbędnych do wykonania analiz, modeli systemów kanalizacyjnych oraz wartości ich parametrów hydraulicznych ustalono na podstawie teorii planowania doświadczeń (ang. *design of experiment*). Uzyskane wyniki w dalszej części badań wykorzystano do budowy sztucznej sieci neuronowej, która w przyszłości może być wykorzystana jako narzędzie służące do predykcji krytycznej długości czasu deszczu o zmiennej w czasie charakterystyce.

Wartości obciążenia zlewni O_z , kształtu zlewni n_x oraz spadku kanałów $\%_k$ zostały wyznaczone bezpośrednio za pomocą teorii planowania doświadczeń. Natomiast wartości długości kanału l_k i szerokości pasa spływu sps wyznaczono pośrednio poprzez obliczenie ich za pomocą równań (4) i (5):

$$O_z = \frac{F_{zr}}{l_k} \quad (4)$$

$$sps = 2 \cdot l_k \quad (5)$$



Rys. 2. Model obiektu badań

Fig. 2. Research of object model

Biorąc za podstawę wytyczne budowy planu zawarte w pracy Polańskiego [14] oraz podstawową wiedzę z zakresu systemów kanalizacyjnych, wybrano wartości graniczne przyjętych do analizy parametrów, które przedstawiono w tabeli 1.

Minimalne i maksymalne wartości parametrów wejściowych do modelu

Tabela 1

The minimum and maximum values of the input parameters to the model

Table 1

Parametr	Minimalna wartość parametru przyjęta do analizy	Maksymalna wartość parametru przyjęta do analizy
Kształt zlewni n_x [-]	1	7
Spadek kanału $\%_k$ [‰]	2	8
Obciążenie zlewni O_z [ha/km]	5	30

Przyjęte wartości umożliwiły spełnienie kryterium wykonalności obliczeń i jednocześnie kryterium efektywności, które w dużym stopniu pozwalają na zmniejszenie liczby niezbędnych symulacji.

Układy badanych zlewni i sieci kanalizacyjnych oraz ich liczba zostały określone z wykorzystaniem programu Statistica. W badaniach przyjęto trzyczynnikowy plan centralny kompozycyjny z podwójnym powtórzeniem w punkcie centralnym [14].

Zastosowana metodyka pozwoliła na określenie wielkości badanych parametrów w postaci wartości kodowych przy użyciu formuły (6) [13, 14]:

$$\hat{x}_i = \frac{2 \cdot \alpha \cdot (x_i - \bar{x}_i)}{x_{i,min} - x_{i,max}} \quad (6)$$

gdzie: \hat{x}_i - wartość kodowa [-], α - ramię gwiazdne planu; w przyjętym planie α wynosi 1,68179 [-], x_i - wartość rzeczywista kolejnej zmiennej [-], $x_{i,min}$ - wartość minimalna wyznaczanej zmiennej rzeczywistej [-], $x_{i,max}$ - wartość maksymalna wyznaczanej zmiennej rzeczywistej [-], \bar{x}_i - wartość średnia wyznaczanej zmiennej rzeczywistej [-].

Przeliczenia wartości kodowych na rzeczywiste dokonano za pomocą równania (7), a wyniki zestawiono w tabeli 2 jako rzeczywisty plan badań:

$$x_i = \bar{x}_i + \frac{\hat{x}_i}{\alpha} \cdot (x_{i,max} - \bar{x}_i), i = 1, 2, \dots \quad (7)$$

Tabela 2

Plan badań zawierający rzeczywiste wartości parametrów hydraulicznych zlewni i systemu kanalizacyjnego

Table 2

The study plan containing the actual values of hydraulic parameters of the catchment and drainage system

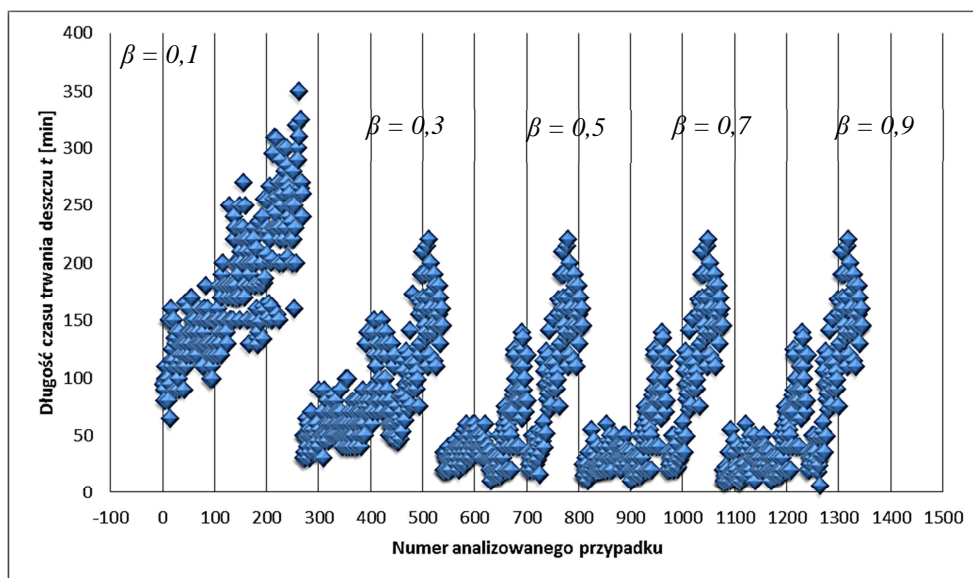
Numer układu	Kształt zlewni n_x	Spadek kanału ‰	Obciążenie zlewni O_z	Długość sieci L_k dla zlewni o powierzchni 5 ha	Długość sieci L_k dla zlewni o powierzchni 10 ha	Długość sieci L_k dla zlewni o powierzchni 20 ha	Długość sieci L_k dla zlewni o powierzchni 35 ha	Długość sieci L_k dla zlewni o powierzchni 50 ha
		[‰]	[ha/km]	[m]	[m]	[m]	[m]	[m]
1	2	3	25	201	401	802	1404	2005
2	1	5	18	286	571	1143	2000	2857
3	4	5	5	1000	2000	4000	7000	10000
4	2	3	10	497	993	1987	3477	4967
5	7	5	18	286	571	1143	2000	2857
6	4	5	30	167	333	667	1167	1667
7c	4	5	18	286	571	1143	2000	2857
8	4	2	18	286	571	1143	2000	2857
9	6	7	25	201	401	802	1404	2005
10	6	7	10	497	993	1987	3477	4967
11c	4	5	18	286	571	1143	2000	2857
12	6	3	10	497	993	1987	3477	4967
13	6	3	25	201	401	802	1404	2005
14	2	7	25	201	401	802	1404	2005
15	2	7	10	497	993	1987	3477	4967
16	4	8	18	286	571	1143	2000	2857

Opracowany plan tworzy szesnaście układów zlewni, definiowanych jako zestaw parametrów hydraulicznych opisujących konfigurację analizowanego systemu kanalizacyjnego.

Ostatni etap badań dotyczący estymowania krytycznej długości czasu trwania deszczu dla zlewni o określonych wartościach parametrów hydraulicznych wykonano przy użyciu kreatora sztucznych sieci neuronowych w oprogramowaniu Statistica.

Wyniki badań i ich dyskusja

Badania służące opracowaniu metody wyznaczania miarodajnego czasu trwania deszczu o zmiennym w czasie rozkładzie przeprowadzono na szesnastu układach zlewni i różnych wartościach współczynnika redukcji przepływu ścieków. Otrzymane wyniki utworzyły zestaw danych zawierający 1350 przypadków. Zostały one uzyskane z przeprowadzonych symulacji miarodajnego czasu trwania opadu do wymiarowania zbiorników retencyjnych zlokalizowanych w systemie kanalizacji deszczowej. Symulacje wykonano w programie do modelowania hydrodynamicznego SWMM 5.0, a ich wyniki przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Uzyskane wyniki badań symulacyjnych długości czasu trwania deszczu t_{op} do wymiarowania zbiornika retencyjnego

Fig. 3. The results of studies the length of the rain t_{op} for dimensioning of the reservoirs

Wyniki badań sklasyfikowano w pięć grup różniących się między sobą wartością współczynnika redukcji przepływu ścieków β .

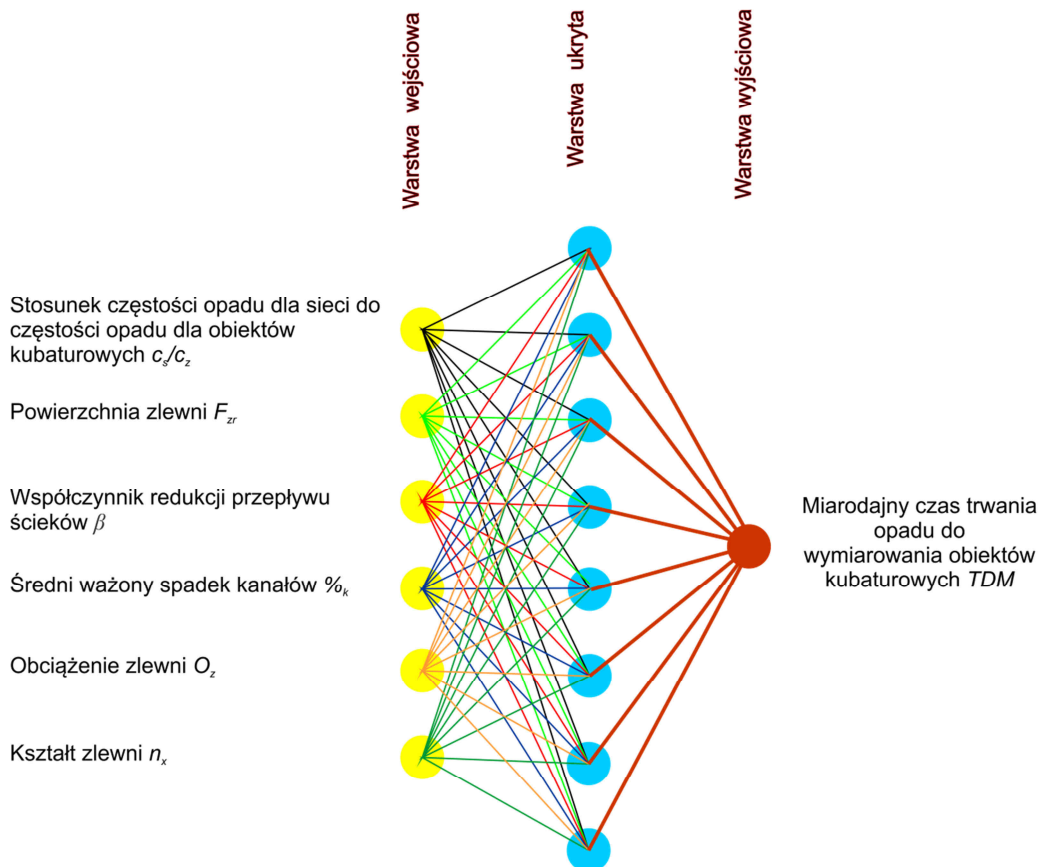
Dalsze badania przeprowadzono z wykorzystaniem sztucznych sieci neuronowych [15, 16]. Niezbędne w tym przypadku było posiadanie odpowiednio bogatego zbioru

danych reprezentatywnych, dzięki którym wyznaczono oczekiwaną wartość zmiennej zależnej.

W generowaniu sztucznej sieci neuronowej wykorzystano pakiet oprogramowania Statistica. Uzyskane dane zostały wprowadzone do środowiska programu, a następnie w kreatorze sztucznych sieci neuronowych zdefiniowano ustawienia dotyczące podziału zebranych danych na:

- dane testowe - 70% całości danych,
- dane uczące - 15% całości danych,
- dane walidacyjne - 15% całości danych.

Kreator tworzenia sieci neuronowych wytypował 25 najlepiej dopasowanych sieci neuronowych, które zostały poddane dalszej selekcji, podczas której wybrano jedną, charakteryzującą się najmniejszą wartością błędu oraz najwyższą wartością dopasowania.



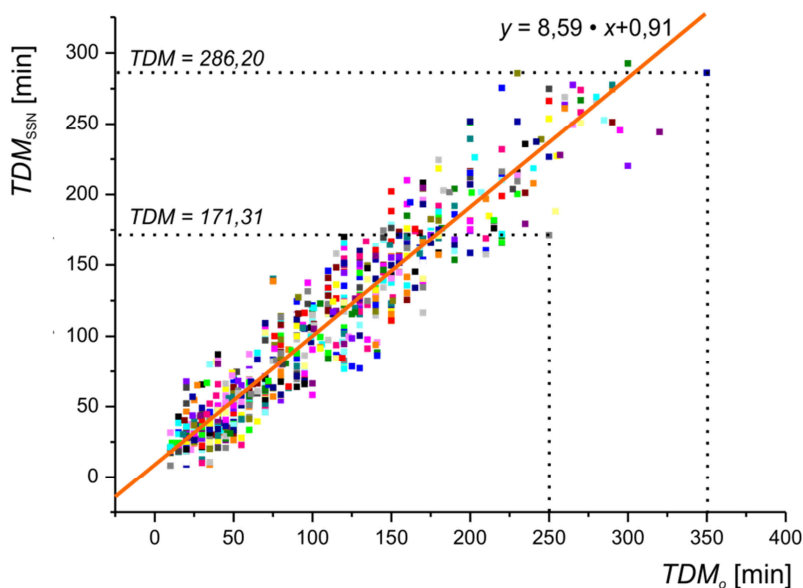
Rys. 4. Schemat sztucznej sieci neuronowej do wyznaczenia miarodajnej długości czasu trwania opadu TDM

Fig. 4. Diagram of artificial neural network to determine a reliable long duration rainfall TDM

Proponowanym do predykcji szukanych wyników okazał się model sieci neuronowej typu MLP (ang. *Multi-Layered Perceptron*) o architekturze 6 - 8 - 1. Wybrana sieć charakteryzowała się najniższymi wartościami błędów uczenia, testowania i walidacji spośród pozostałych zaproponowanych przez program sieci.

Zaproponowana sieć, której architektura została przedstawiona na rysunku 4, charakteryzuje się sześcioma neuronami w warstwie wejściowej, ośmioma w warstwie ukrytej i jednym w wyjściowej. Idea działania opracowanej sieci neuronowej polega na obliczeniu przez każdy neuron ważonej średniej z doprowadzanych do niego wartości wejściowych. Następnie otrzymany wynik jest przeliczany za pomocą funkcji przejścia i doprowadzany na wyjście. Jako funkcje aktywacji w warstwie ukrytej oraz wyjściowej przyjęto tangens hiperboliczny (\tanh), a funkcję błędu wyznaczono za pomocą metody najmniejszych kwadratów SOS (ang. *sum of squares*).

Na podstawie uzyskanych wyników badań symulacyjnych i obliczonych z wykorzystaniem sieci neuronowych można stwierdzić, że przedstawiony model charakteryzuje się dużą dokładnością. Zobrazowano to na rysunku 5, na którym zestawiono wartości oczekiwane jako wyniki długości czasu trwania deszczu TDM_o , otrzymane z symulacji komputerowych oraz wartości uzyskane za pomocą opracowanego modelu sztucznej sieci neuronowej TDM_{SSN} .



Rys. 5. Analiza regresji liniowej uzyskanej pomiędzy danymi doświadczalnymi a obliczonymi w modelu SSN (TDM_{SSN} - wartość długości czasu trwania deszczu TDM do wymiarowania zbiornika uzyskana za pomocą SSN, TDM_o - oczekiwana wartość długości czasu trwania deszczu TDM do wymiarowania zbiornika)

Fig. 5. Linear regression analysis obtained between the experimental data and calculated in the model SNN (TDM_{SSN} - length of the rainfall for dimensioning of the storage reservoir obtained using ANN, TDM_o - expected length of the rainfall time for dimensioning of storage reservoir)

Wartość współczynnika korelacji r Pearsona obliczona dla uzyskanych wyników wynosi 0,955. Z kolei współczynnik determinacji R^2 osiągnął wartość 0,913, co według skali Stanisza [17] wskazuje na bardzo dobrą zależność liniową występującą pomiędzy wartościami oczekiwanymi a uzyskanymi z modelu.

Podsumowanie i wnioski

Dostępność aparatów matematycznych umożliwiających rozwój i rozpowszechnianie oprogramowania softwarowego do modelowania hydrodynamicznego pozwala na stosowanie wiarygodniejszych danych opadowych w procesie wymiarowania niezbędnej pojemności zbiorników.

W przeprowadzonych badaniach potwierdzono, że sztuczne sieci neuronowe stanowią odpowiednie narzędzie służące do określenia krytycznej długości czasu trwania deszczu. Uzyskane za ich pomocą wyniki mogą być wykorzystane w metodzie uproszczonej do bezpośredniego szacowania miarodajnej długości czasu trwania opadu lub w metodzie dokładnej do zmniejszenia niezbędnych do wykonania iteracji służącej wyznaczeniu dokładnego wyniku.

Wykonane badania w powiązaniu z głęboką analizą uzyskanych wyników w zakresie podjętej problematyki badawczej pozwoliły na stwierdzenie, że miarodajny czas trwania deszczu dla zbiornika retencyjnego *TDM* zaleca się określać iteracyjnie z wykorzystaniem opracowanego algorytmu bazującego na sztucznej sieci neuronowej o architekturze MLP 6-8-1.

Literatura

- [1] Dziopak J. Analiza teoretyczna i modelowanie wielokomorowych zbiorników kanalizacyjnych. Kraków: Wyd Politechniki Krakowskiej; 1992.
- [2] Słyś D, Dziopak J. Pol J Environ Stud. 2011;20:743-753. <http://www.pjoes.com/pdf/20.3/Pol.J.Envirion.Stud.Vol.20.No.3.743-753.pdf>.
- [3] Suleiman YM, Ifabiyi IP. Afirrev Stech. 2014;3:18-30 DOI: 10.4314/stech.v3i2.2.
- [4] Mrowiec M. Efektywne wymiarowanie i dynamiczna regulacja kanalizacyjnych zbiorników retencyjnych. Częstochowa: Wyd Politechniki Częstochowskiej; 2009.
- [5] Yao-Ming Hong. J Hydro-Environ Res. 2008;2:109-117. DOI: 10.1016/j.jher.2008.06.-003.
- [6] Dordević B. Spatium. 2011;24:9-15. DOI: 10.2298/SPAT1124009D.
- [7] Dziopak J, Starzec M. Czasop Inż Lądowej, Środ Architekt. 2014;61(3/I): 63-83. DOI: 10.7862/rb.2014.47.
- [8] Bolt A, Burszta-Adamiak E, Gudelis-Taraszkiewicz K, Suligowski Z, Tuszyńska A. Kanalizacja - projektowanie, wykonanie, eksploatacja. Józefosław: Wyd Seidel - Przywecki; 2012.
- [9] Stec A, Słyś D. Ecol Chem Eng S. 2014;21(2):215-228. DOI: 10.2478/eces-2014-0017.
- [10] Zeleňáková M, Markovič G, Kaposztásová D, Vranayová Z. 16th Water Distribution System Analysis Conference, WDSA2014 - Urban Water Hydroinformatics and Strategic Planning. 2014;89:1515-1521. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.11.442.
- [11] Paik K. J Hydrol. 2008;352:191-201. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2008.01.015.
- [12] Słyś D. Retencja zbiornikowa i sterowanie dopływem ścieków do oczyszczalni. Lublin: Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk; 2009.
- [13] Pietraszek J. Dobór planu doświadczenia i analiza wyników w badaniach technicznych. Dostęp: 02.02.2015. http://www.statsoft.pl/portals/0/Downloads/Dobor_planu_doswiadczenia.pdf.
- [14] Kąkol J. Wprowadzenie do praktycznego planowania eksperymentu. Rzeszów: Politechniki Rzeszowska; 2008, dostęp 02.02.2015. http://www.statsoft.pl/portals/0/Downloads/Wprowadzenie_do_praktycznego.pdf.
- [15] Ochmański M, Bzówka J. Wybrane przykłady zastosowań sztucznych sieci neuronowych w geotechnice. http://www.biswbis.pb.edu.pl/2013_04/005.pdf. Dostęp: 02.02.2015.

- [16] Miller B. Neurocomputing in selected problems of structural identification and damage detection. Rzeszów: Ofic Wyd Politechniki Rzeszowskiej; 2013.
- [17] Stanisław A. Przystępny kurs statystyki w oparciu o program STATISTICA PL na przykładach z medycyny. Kraków: Wyd StatSoft Polska; 1998.

USING ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS FOR DIMENSIONING OF STORAGE RESERVOIRS

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

Abstract: Storage reservoirs are objects which serving inter alia, to reducing the volume of wastewater flow in sewer systems. Their main advantage is the possibility to increase retention in the system, which in turn improves hydraulic safety by reducing the possibility of the node flooding and the emergence of the phenomenon of "urban flooding". An increasingly common use of storage reservoirs, observed climate change and the development of available software tools makes it necessary to update the methods of its dimensioning. So far, the most well-known calculation procedures in this regard is the use of analytical formulas and tools for hydrodynamic modeling the functioning sewage systems. In both cases, the basis for the designing of the retention facility is choosing a appropriate rainfalls which a certain probability of occurrence, and appropriate duration, which causes the critical flow of rainwaters in the sewer system and requires the use of the most necessary storage capacity of the reservoir. The purpose of this article is the analyze of the possibility of using artificial neural networks in the preliminary estimation of the length of duration the critical rainfall. Its value is essential in the process of hydrodynamic modeling of the system and determine the necessary storage capacity of the reservoir. In a study for the construction of an artificial neural network model used in the theory of planning experience and Statistica package.

Keywords: storage reservoir, critical rainfall, rainfall distribution, dimensioning of the storage reservoir

Elżbieta SŁODCZYK¹ i Dariusz SUSZANOWICZ¹

BADANIA PARAMETRÓW JAKOŚCI POWIETRZA W SALACH DYDAKTYCZNYCH

RESEARCH ON AIR QUALITY PARAMETERS IN THE EDUCATIONAL FACILITIES

Abstrakt: Zamieszczono wyniki badań parametrów jakości powietrza w pomieszczeniach dydaktycznych różnej wielkości. W pomieszczeniach, w których realizowany jest proces dydaktyczny z udziałem dużych grup studentów, powinien być zapewniony odpowiedni komfort klimatyczny, na który mają wpływ przede wszystkim: temperatura oraz wilgotność powietrza, jakość fizyczna i biologiczna powietrza, koncentracja CO₂. W wyniku przeprowadzonych analiz wykazano, iż w pomieszczeniach dydaktycznych nie powinno się stosować wentylacji grawitacyjnej. Na podstawie przeprowadzonych badań wyznaczono współczynniki emisji CO₂ przez studentów umożliwiające określenie parametrów pracy systemu wentylacji gwarantujące zapewnienie jakości powietrza w salach dydaktycznych.

Słowa kluczowe: stężenie CO₂, sale dydaktyczne, regulacja, system wentylacji

Wprowadzenie

W Polsce jakość środowiska wewnętrznego w budynkach dydaktycznych sprecyzowano wymaganiami zapisanymi w Polskiej Normie PN-EN 13779, 2008: Wentylacja budynków niemieszkalnych. Wymagania dotyczące właściwości instalacji wentylacji i klimatyzacji [1]. Zgodnie z ww. normą na odpowiedni komfort klimatyczny wpływają przede wszystkim: temperatura powietrza, wilgotność powietrza, jakość fizyczna i biologiczna powietrza oraz koncentracja CO₂.

Budynki dydaktyczne charakteryzują się znacznym zagęszczeniem osób przebywających w pojedynczym pomieszczeniu. Sytuacja taka powoduje, iż szczególnie ważne staje się zapewnienie osobom uczącym się odpowiednich warunków do wielogodzinnego przebywania w tego typu pomieszczeniach [2-4].

Administratorzy budynków dydaktycznych przywiązują wagę jedynie do zgodnej z normami temperatury i kosztów ogrzewania pomieszczeń dydaktycznych, nie skupiając się na pozostałych parametrach jakości powietrza określonych przez Polską Normę PN-EN 13779 [5]. Dlatego większość prac termomodernizacyjnych, mających na celu ograniczenie kosztów eksploatacji budynków dydaktycznych, sprowadza się jedynie do poprawy izolacyjności przegród zewnętrznych, tj. wymiany okien na energooszczędne oraz zwiększeniu warstwy izolacji ścian zewnętrznych. Zwiększenie szczelności pomieszczeń pogarsza działanie systemu wentylacji, co zmniejsza straty ciepła przez wentylację i zmniejsza koszty ogrzewania budynku, jednak powoduje zbyt małą wymianę powietrza i skutkuje istotnym pogorszeniem jakości powietrza w salach dydaktycznych [6-8].

Należy również podkreślić, iż w przypadku budynków mieszkalnych długotrwałe utrzymywanie się nadmiernej wilgotności powietrza w pomieszczeniach, spowodowane

¹ Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, Uniwersytet Opolski, ul. R. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole, tel. 77 401 66 90, email: d.suzanowicz@uni.opole.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 16, Zakopane, 5-8.10.2016

niewłaściwą wentylacją, może doprowadzić do pojawiania się pleśni na wewnętrznych powierzchniach ścian, co może być wynikiem słabej izolacji cieplnej lub jej braku, ale też złej wentylacji oraz niedostatecznego ogrzewania, co w praktyce oznacza niewłaściwy sposób eksploatacji i konserwacji obiektu [9]. Natomiast w budynkach dydaktycznych często spotyka się sytuację, w której wilgotność powietrza jest zbyt niska, co obniża komfort przebywania przez dłuższy czas w takim pomieszczeniu.

Analizując wentylację obiektów dydaktycznych, zwrócono uwagę na utrzymanie zgodnych z wymogami parametrów powietrza w pomieszczeniach służących do przebywania dużych grup ludzi, zgodnie z Polską Normą PN-EN 13779, 2008, a w szczególności na trzy podstawowe parametry powietrza w pomieszczeniach, tj.:

- stężenie ditlenku węgla. W trakcie badań przyjęto jako dopuszczalne stężenie ditlenku węgla w pomieszczeniach do przebywania ludzi, podane w 1858 roku przez niemieckiego fizjologa Pettenkofera, a jednocześnie zalecaną przez europejski oddział Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) - wynoszące 1000 ppm [10, 11],
- temperaturę powietrza, która zgodnie z normą w sezonie zimowym wynosi 20-22°C, a latem 24-26°C,
- wilgotność powietrza wewnątrz pomieszczeń, w lecie zalecane wartości wilgotności względnej wynoszą 30-50%, a zimą 45-60%.

Uwzględniając powyższe zalecenia, przeprowadzono badania mające na celu określenie parametrów wentylacji pomieszczeń dydaktycznych, gwarantujących zapewnienie komfortu klimatycznego w pomieszczeniach, w których realizowane są zajęcia ze studentami.

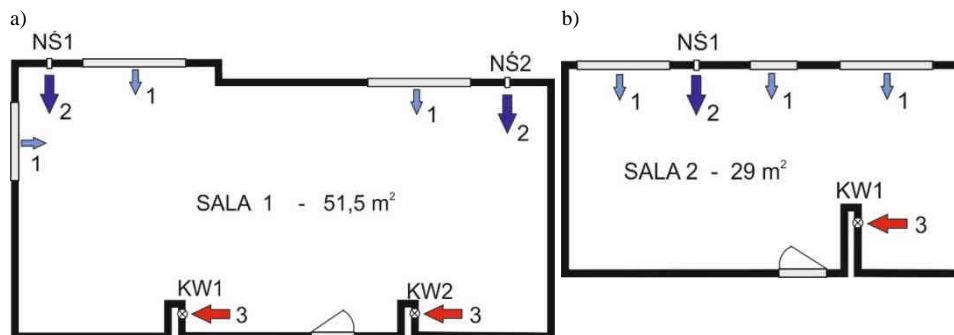
Metodyka badań

Znaczna część budynków dydaktycznych w polskich szkołach i uczelniach wyposażona jest w systemy wentylacji naturalnej. Z tego powodu zdecydowano o wyborze do realizacji badań dwóch sal dydaktycznych o różnej wielkości, jednak obydwu znajdujących się w budynku wyposażonym w systemy wentylacji grawitacyjnej. W budynku tym nie były prowadzone żadne prace termomodernizacyjne.

Pierwszy obiekt to sala wykładowa o powierzchni 51,5 m² (przedstawiona na rysunku 1a), w której znajdują się dwa kanały wentylacyjne KW1 oraz KW2. Drugi obiekt to sala seminaryjna o powierzchni 29 m² (przedstawiona na rysunku 1b), w której znajduje się jeden kanał wentylacyjny KW1. W obydwu salach świeże powietrze wprowadzane jest poprzez nieszczelności w stolarnie okiennej (na rysunku strumień powietrza świeżego zaznaczono symbolem 1), a powietrze zużyte odprowadzane jest poprzez kanały wentylacyjne (na rysunku strumień powietrza zużytego zaznaczono symbolem 3) grawitacyjnie.

Pomiary parametrów powietrza wewnątrz obiektów badawczych mierzono podczas zajęć dydaktycznych, przy różnej liczbie studentów oraz różnej ich aktywności. W początkowych seriach badań w pomieszczenia działała jedynie wentylacja naturalna. Podczas badań rejestrowano: stężenia ditlenku węgla, temperaturę i wilgotność powietrza wewnątrz sal, temperaturę powietrza na zewnątrz budynku oraz prędkość przepływu powietrza w kanałach wentylacyjnych. Wszystkie badania jakości powietrza wewnętrznego były wykonywane na różnych wysokościach i w różnych miejscach na całej powierzchni

pomieszczenia, a następnie wyznaczano wartość średnią. Pomiary prowadzone były przez cały dzień, rejestrując parametry powietrza co 15 minut, również w okresie przerw między zajęciami. Pomiary w pomieszczeniach wentylowanych jedynie za pomocą wentylacji grawitacyjnej prowadzono w okresie od października do kwietnia, czyli zarówno w trakcie sezonu grzewczego, jak i w okresie, kiedy sale nie były ogrzewane.



Rys. 1. Obiekty dydaktyczne poddane badaniom: a) sala wykładowa, b) sala seminaryjna; 1 - strumień powietrza świeżego wprowadzanego przez nieszczelne okna, 2 - strumień powietrza świeżego wprowadzanego przez nawietrzaki ścienne (NS), 3 - strumień powietrza zużytego odprowadzanego przez kanały wentylacyjne (KW)

Fig. 1. Research facilities: a) lecture hall, b) seminar room; 1 - fresh air flow introduced by window leaks, 2 - fresh air flow introduced by wall ventilators, 3 - stale warm air flow exhausted by the ventilation ducts

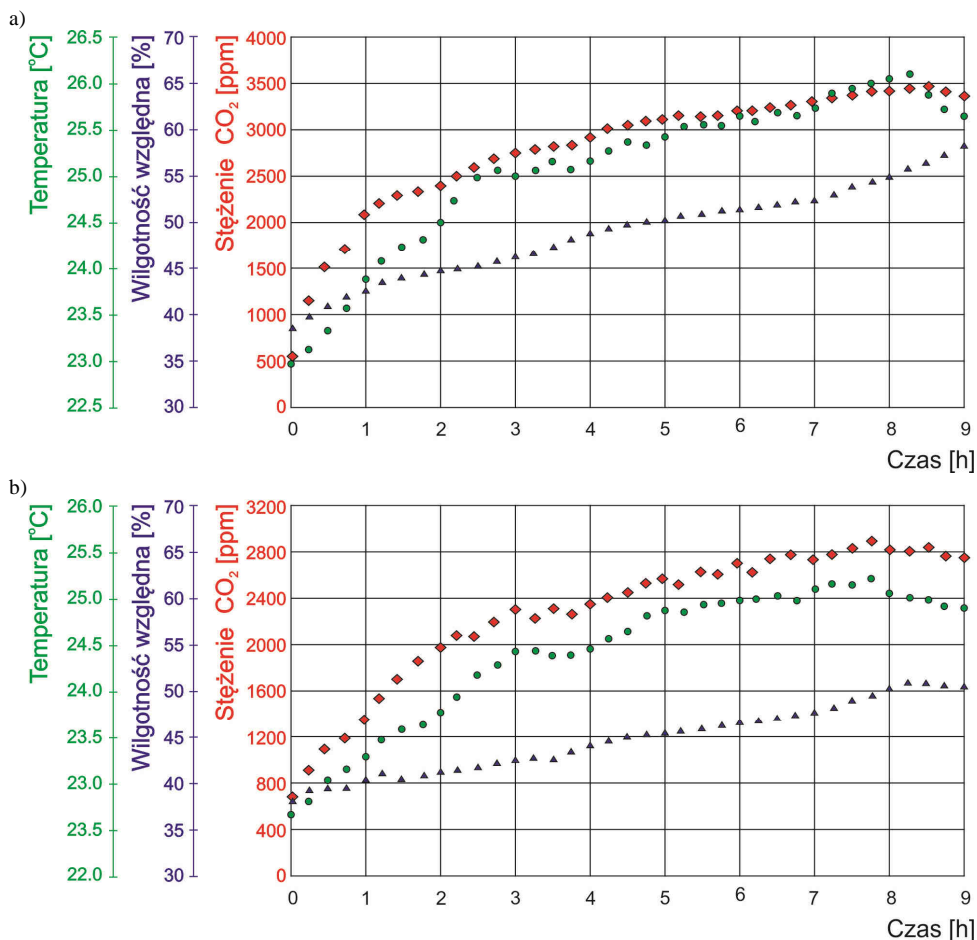
Przy działaniu wentylacji naturalnej w przerwach między zajęciami niezbędne było wietrzenie pomieszczeń poprzez otwieranie okna. W przypadku niskich temperatur zewnętrznych strumień powietrza zewnętrznego podczas przewietrzania sal powodował znaczne obniżenia temperatury wewnętrznej. Sytuacja taka była niezgodna z zalecaną minimalną temperaturą dla sal dydaktycznych wynoszącą 20°C. Z tego powodu podjęto decyzję o przeprowadzeniu prac modernizacyjnych, które obejmowały: zamontowanie w kanałach wentylacyjnych wentylatorów wyciągowych (oznaczonych na rys. 1 symbolami KW) oraz zainstalowanie nawietrzaków ściennych (oznaczonych na rys. 1 symbolami NS). Ponieważ w czasie dnia w salach odbywają się zajęcia, w których uczestniczą grupy o różnej liczbie studentów, zastosowanie wentylacji mechanicznej pozwala na regulację strumienia powietrza odprowadzanego z pomieszczeń. Po modernizacji przeprowadzonej w obu obiektach prowadzono kolejną serię pomiarów, realizowanych w okresie: maj-czerwiec oraz wrzesień-grudzień. Okres realizacji drugiej serii badań dobrano tak, aby obejmował zarówno czas sezonu grzewczego, jak i okres bez ogrzewania, co pozwala na porównywanie wyników uzyskanych w serii badań przed modernizacją z wynikami uzyskanymi po zmianie wentylacji sal z naturalnej na wymuszoną.

Dyskusja wyników

Przeprowadzone badania parametrów powietrza wewnętrznego w obu obiektach badawczych przy wentylacji naturalnej wykazały, iż po kilkudziesięciu minutach przebywania studentów w salach dydaktycznych stężenie ditlenku węgla i temperatura

powietrza przekraczały wartości zalecane w Polskiej Normie PN-EN 13779. Natomiast wartość wilgotności względnej powietrza, mimo że w trakcie zajęć wzrastała, nie osiągała wartości zalecanej.

W budynku, w którym prowadzono badania, rejestrowano również parametry powietrza zewnętrznego. Uzyskane wyniki pozwalają przyjąć, iż tło CO_2 w powietrzu zewnętrznym osiąga średnią wartość na poziomie 480 ppm. Natomiast wyznaczone w trakcie badań średnie temperatury miesięczne odpowiadają wartościom podawanym w bazie danych klimatycznych dla Polski, opracowanej przez Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej na podstawie badań z 30-letniego okresu dla stacji meteorologicznej Opole [12].



Rys. 2. Przebiegi zmienności stężenia ditlenku węgla, temperatury i wilgotności względnej powietrza: a) w sali wykładowej, b) w sali seminaryjnej

Fig. 2. CO₂ concentration, temperature and relative humidity variation: a) in the lecture hall, b) in the seminar room

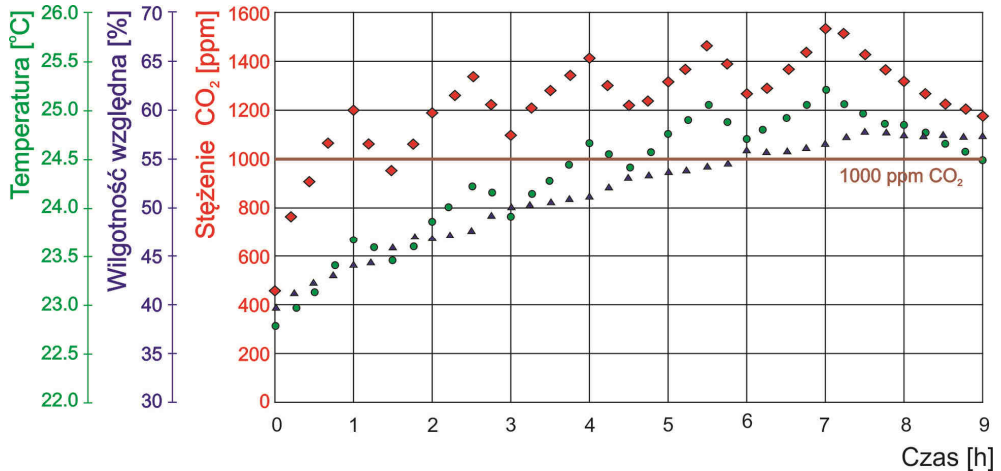
Jak wiadomo, każda osoba przebywająca w pomieszczeniu zamkniętym jest źródłem emisji ditlenku węgla. W zależności od aktywności podczas różnych form zajęć dydaktycznych oraz metabolizmu poszczególnych studentów jednostkowe emisje ditlenku węgla przez pojedynczego studenta mogą przyjmować różne wartości. Analizując uzyskane wyniki badań, przyjęto, iż średnio każda osoba przebywająca w sali dydaktycznej podczas zajęć wykładowych lub seminaryjnych jest źródłem emisji 12 dm^3 ditlenku węgla na godzinę. Wartość ta jest oczywiście w dużym stopniu uzależniona od rodzaju aktywności fizycznej studentów podczas zajęć.

Przykładowe przebiegi zmienności stężenia ditlenku węgla, temperatury i wilgotności względnej powietrza w badanych salach: a) wykładowej o powierzchni $51,5 \text{ m}^2$, b) seminaryjnej o powierzchni 29 m^2 przedstawiono na rysunku 2.

Jak wykazały wyniki prowadzonych badań, stężenie ditlenku węgla w obiektach badawczych pod koniec dnia zajęć osiągało wartości przekraczające nawet 3500 ppm. Sytuację taką można również zaobserwować na wykresie przedstawionym na rysunku 2a. Przeprowadzono również próby, podczas których w celu obniżenia stężenia ditlenku węgla w sali zwiększano dopływ powietrza świeżego do pomieszczeń, rozszczelniając pomieszczenie poprzez otwieranie okna oraz drzwi. Działanie takie było jednak dość uciążliwe dla prowadzenia procesu dydaktycznego ze względu na hałas dochodzący z zewnątrz budynku. Przewietrzanie sal poprzez okresowe otwieranie okien powoduje również spadki temperatury powietrza wewnętrznego poniżej wartości zalecanej w Polskiej Normie PN-EN 13779. Jednak, jak wykazały przeprowadzone eksperymenty, nawet wietrząc salę wykładową kilka razy w ciągu dnia, nie można utrzymać stężenia ditlenku węgla poniżej 1000 ppm w sali wentylowanej jedynie grawitacyjnie. Należy więc jednoznacznie stwierdzić, iż wentylacja naturalna, która nie stwarza możliwości regulacji przepływu powietrza wentylacyjnego w pomieszczeniu, nie powinna być stosowana w pomieszczeniach, w których prowadzone są zajęcia dydaktyczne ze studentami. Właściwą regulację strumienia powietrza wentylacyjnego zapewnia jedynie wentylacja mechaniczna, dlatego dalsze badania prowadzone były po wykonaniu w obydwu obiektach badawczych prac modernizacyjnych obejmujących: zamontowanie w kanałach wentylacyjnych wentylatorów wyciągowych oraz zainstalowanie nawietrzaków ściennych. W celu precyzyjnej regulacji parametrów pracy wentylatorów zainstalowano programatory umożliwiające ustalanie liczby cykli pracy w ciągu godziny i czasu ich trwania. Tak zmodernizowany system wentylacji mechanicznej pozwala na regulację strumienia powietrza odprowadzanego z badanych sal, niezbędnego do uzyskania krotności wymiany powietrza w sali dydaktycznej zakładanego dla danej serii pomiarowej.

W obydwu salach po modernizacji systemów wentylacji prowadzono badania, rejestrując parametry powietrza wewnątrz sal, a także parametry powietrza na zewnątrz budynku. Badania prowadzone zarówno w mniejszej sali seminaryjnej, jak i większej sali wykładowej wykazały podobne trendy zmian parametrów powietrza w przeliczeniu na jednego studenta. Przykładowy przebieg zmian parametrów powietrza w sali wykładowej przy uruchamianych okresowo wentylatorach wyciągowych przedstawiono na rysunku 3.

Jak widać, zastosowanie wentylatorów wyciągowych pozwala na obniżenie poziomu stężenia ditlenku węgla w trakcie trwania zajęć dydaktycznych, jednak bez precyzyjnej regulacji systemu wentylacji, połączonego z ciągłym monitoringiem parametrów powietrza, utrzymania stężenia ditlenku węgla na poziomie poniżej 1000 ppm nie udało się osiągnąć.



Rys. 3. Przykładowy przebieg zmian parametrów powietrza w sali wykładowej

Fig. 3. Selected air parameters variation in the lecture hall

Wykorzystując wyznaczony w trakcie badań współczynnik emisji ditlenku węgla oraz optymalny zakres krotności wymiany powietrza w pomieszczeniach - wynoszący $0,6 \text{ h}^{-1}$, a także bazując na zalecanych parametrach jakości powietrza zapisanych w normach, wyznaczono zależności modelowe pozwalające określać optymalny strumień powietrza zużytego odprowadzanego przez kanały wentylacyjne. Zależności te uwzględniają kubaturę pomieszczenia, liczbę studentów oraz parametry powietrza zewnętrznego (stężenie ditlenku węgla, temperaturę oraz wilgotność względną).

Za pomocą przygotowanych równań modelowych, znając wydajność wentylatorów wyciągowych oraz kubaturę pomieszczenia, można tak dobrać okresy pracy wentylatorów oraz przekroje poprzeczne nawietrzaków ściennych, aby zapewnić optymalną wartość krotność wymiany gwarantującą jakość powietrza w sali wykładowej zgodną w Polską Normą PN-EN 13779. Dobór optymalnych parametrów pracy systemu wentylacji mechanicznej za pomocą opracowanego równania modelowego pozwala jednocześnie na zmniejszenie strat ciepła z ogrzewanego pomieszczenia, wynikających z bardzo intensywnego procesu wentylacji. Pozwoli to w znaczący sposób obniżyć koszty eksploatacji budynku dydaktycznego.

Wnioski

W przebadanych pomieszczeniach dydaktycznych wyposażonych w wentylację naturalną wskazano przekroczenia norm dotyczących stężenia ditlenku węgla i temperatury powietrza wewnątrz pomieszczeń, natomiast wilgotność względna powietrza przez znaczącą część czasu wykonywania pomiarów osiągała wartości mniejsze od zalecanych. Uzyskane wyniki praktycznie wykluczają możliwość stosowania wentylacji grawitacyjnej w pomieszczeniach dydaktycznych.

Zaproponowana w trakcie badań modernizacja systemu wentylacji analizowanych sal dydaktycznych, realizowana poprzez zainstalowanie wentylatorów wyciągowych

w kanałach wentylacyjnych oraz nawietrzaków ściennych, pozwala osiągnąć jakość powietrza zbliżoną do zalecanej w Polskiej Normie PN-EN 13779 dla budynków dydaktycznych, w których nie ma możliwości technicznych zainstalowania systemu wentylacji nawiewno-wywiewnej z odzyskiem ciepła.

Z wyników przeprowadzonych badań wyznaczono współczynnik emisji CO₂ przez studentów, uzależniony od kubatury pomieszczeń i liczby osób. Uśrednioną wartość emisji ditlenku węgla przez jednego studenta w ciągu godziny, stosowaną do wyznaczania parametrów pracy systemu wentylacji, przyjęto równą 12 dm³/h.

Sformułowano równania modelowe wyznaczania parametrów pracy systemu wentylacji pozwalające określać optymalne warunki wymiany powietrza w salach dydaktycznych za pomocą systemu wentylacji mechanicznej.

Literatura

- [1] Polska Norma PN-EN 13779 - Wentylacja budynków niemieszkalnych. Wymagania dotyczące właściwości instalacji wentylacji i klimatyzacji. 2008.
- [2] Bluysse PM, De Oliveira Fernandes E, Groes L, Clausen G, Fanger PO, Valbjørn O, et al. European indoor air quality audit project in 56 office buildings. *Indoor Air* 6. 1996;(4):221-238. DOI: 10.1111/j.1600-0668.1996.00002.x.
- [3] Al horr Y, Arif M, Katafygiotou M, Mazroei A, Kaushik A, Elsarrag E. Impact of indoor environmental quality on occupant well-being and comfort: A review of the literature. *Inter J Sustainable Built Environ*. 2016;V(5):1-11. DOI: 10.1016/j.ijbsbe.2016.03.006.
- [4] Frontczak M, Wargocki P. Literature survey on how different factors influence human comfort in indoor environments. *Build Environ*. 2011;46(4):922-937. DOI: 10.1016/j.buildenv.2010.10.021.
- [5] Müller J, Skrzyniowska D. Jakość powietrza a wentylacja pomieszczeń. *Technical Transactions Environ Eng*. 2012;28(109):37-49.
- [6] Kapalo P, Voznyak O. Experimental measurements of a carbon dioxide concentration for determining of a ventilation intensity in a room at pulsing mode. *J Civil Eng Environ Architect*. 2015;62(4/15):201-210. DOI: 10.7862/rb.2015.189.
- [7] Cichowicz R, Sabiniak H, Wielgosiński G. The influence of a ventilation on the level of carbon dioxide in a classroom at a higher university. *Ecol Chem Eng S*. 2015;22(1):61-71. DOI: 10.1515/eces-2015-0003.
- [8] Semprini G, Marinosci C, Ferrante A, Predari G, Mochi G, Garai M, Gulli R. Energy management in public institutional and educational buildings: The case of the school of engineering and architecture in Bologna. *Energy Build*. 2016;126:365-374. DOI: 10.1016/j.enbuild.2016.05.009.
- [9] Szmolke N. Audytorskie spojrzenie na wentylację szkół. *J Civil Eng Environ and Architect*. 2015;XXXII(62):459-467. DOI: 10.7862/rb.2015/75.
- [10] Mitteilungen der Ad-hoc-Arbeitsgruppe Innenraumrichtwerte der Innenraumluftthygiene-Kommission des Umweltbundesamtes und der Obersten Landesgesundheitsbehörden „Gesundheitliche Bewertung von Kohlendioxid in der Innenraumluft“ Bundesgesundheitsblatt Gesundheitsforschung Gesundheitsschutz. 2008;51(11):1358-1369. DOI: 10.1007/s00103-008-0707-2.
- [11] Krawczyk D, Rodero A, Gładyszewska-Fiedoruk K, Gajewski A. CO₂ concentration in naturally ventilated classrooms located in different climates - measurements and simulations. *Energy Build*. 2016;129:491-498. DOI: 10.1016/j.enbuild.2016.08.003.
- [12] Polska Norma PN-B-02025:2001 - Obliczanie sezonowego zapotrzebowania na ciepło do ogrzewania budynków mieszkalnych i zamieszkania zbiorowego.

RESEARCH ON AIR QUALITY PARAMETERS IN THE EDUCATIONAL FACILITIES

Chair of Process Engineering, University of Opole

Abstract: Poor ventilation of didactic rooms can interfere with students' ability to concentrate and even cause them to suffer headaches. This is a significant issue as the ventilation systems of most lecture buildings in Poland do not provide proper air exchange. This paper presents findings of research on air parameters research in the didactic rooms of various sizes. Rooms for classes should ensure climatic comfort *i.e.* proper humidity and air temperature, physical and biological air quality, and low concentration of carbon dioxide. The research suggested that natural ventilation should not be used, and further research was done after the upgrading of ventilation systems and installation of exhaust fans. The coefficients of carbon dioxide emissions by one student depend on the number of people and size of the room were calculated. Designated coefficients will be used in the algorithm for determining the parameters of the fans in the ventilation system of the classrooms and lecture halls.

Keywords: carbon dioxide concentration, didactic rooms, regulation, ventilation system

Paweł WOLSKI¹

WPŁYW WSTĘPNEJ DEZINTEGRACJI NA PARAMETRY REOLOGICZNE OSADÓW ŚCIEKOWYCH PODDANYCH FERMENTACJI

THE IMPACT OF THE INITIAL DISINTEGRATION ON THE RHEOLOGICAL PARAMETERS OF THE FERMENTED SEWAGE SLUDGE

Abstrakt: Celem prowadzonych badań było wyznaczenie zależności naprężeń stycznych od gradientu prędkości (krzywych płynięcia) osadów ściekowych wstępnie kondycjonowanych polem ultradźwiękowym, a następnie poddanych fermentacji. W procesie sonifikacji zastosowano cztery natężenia fali ultradźwiękowej: 2,2; 2,7; 3,2; 3,8 W/cm², natomiast czas sonifikacji przyjęto 600 s. Proces fermentacji prowadzono w 10 kolbach szklanych o pojemności 0,5 dm³ stanowiących modele komór fermentacyjnych. Do opisu krzywych płynięcia zastosowano najprostszy matematyczny model reologiczny, tzw. model Ostwalda. Przedstawiono również sumaryczny ubytek suchej masy osadów poddanych stabilizacji. W wyniku przeprowadzonych badań odnotowano zwiększenie naprężeń stycznych wraz z zastosowaniem wyższych natężeń fali pola ultradźwiękowego. Zmniejszenie wartości naprężeń zaobserwowano dla osadów poddanych fermentacji z każdym dniem prowadzenia procesu.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, parametry reologiczne, pole ultradźwiękowe, fermentacja

Wprowadzenie

Granica płynięcia, lepkość, naprężenia styczne są parametrami technologicznymi przydatnymi w praktyce do kontroli pompowania osadów, płynięcia oraz innych procesów technologicznych związanych z ich przeróbką [1]. Zwiększenie efektywności odwadniania osadów powoduje spadek zdolności ich płynięcia poprzez wzrost granic płynięcia, a tym samym wartości naprężeń stycznych. Zmienność naprężeń i lepkości jest wynikiem zmiany struktury zachodzącej w osadach w trakcie płynięcia. Każda zmiana struktury osadów poprzez kondycjonowanie wpływała tym samym na ich parametry reologiczne [2].

Reologia osadów ściekowych jest istotnym zagadnieniem wykorzystywanym w pracach nad metodami ich zagospodarowania, jak również kontroli w procesach odwadniania i stabilizacji [3]. Właściwości reologiczne osadów ściekowych zależą od ich składu, stężenia, temperatury i pH [4, 5], a ich znajomość przydatna jest m.in. w procesach przepływu, mieszania i przenoszenia ciepła w osadach [6]. Przeprowadzone badania wykazują korelacje parametrów reologicznych z ich właściwościami [7]. Zastosowanie modyfikacji termicznej, chemicznej, mechanicznej oraz ich kombinacji przyczynia się do zmiany właściwości i charakterystyki osadów [8]. Kondycjonowanie powoduje uwolnienie wewnątrzkomórkowej materii, a tym samym poprawę biodegradowalności osadów (zwiększona produkcja biogazu) [9-11].

¹ Instytut Inżynierii Środowiska, Wydział Infrastruktury i Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, email: pwolski@is.pcz.czest.pl
Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'16, Zakopane, 5-8.10.2016

Metodyka badań

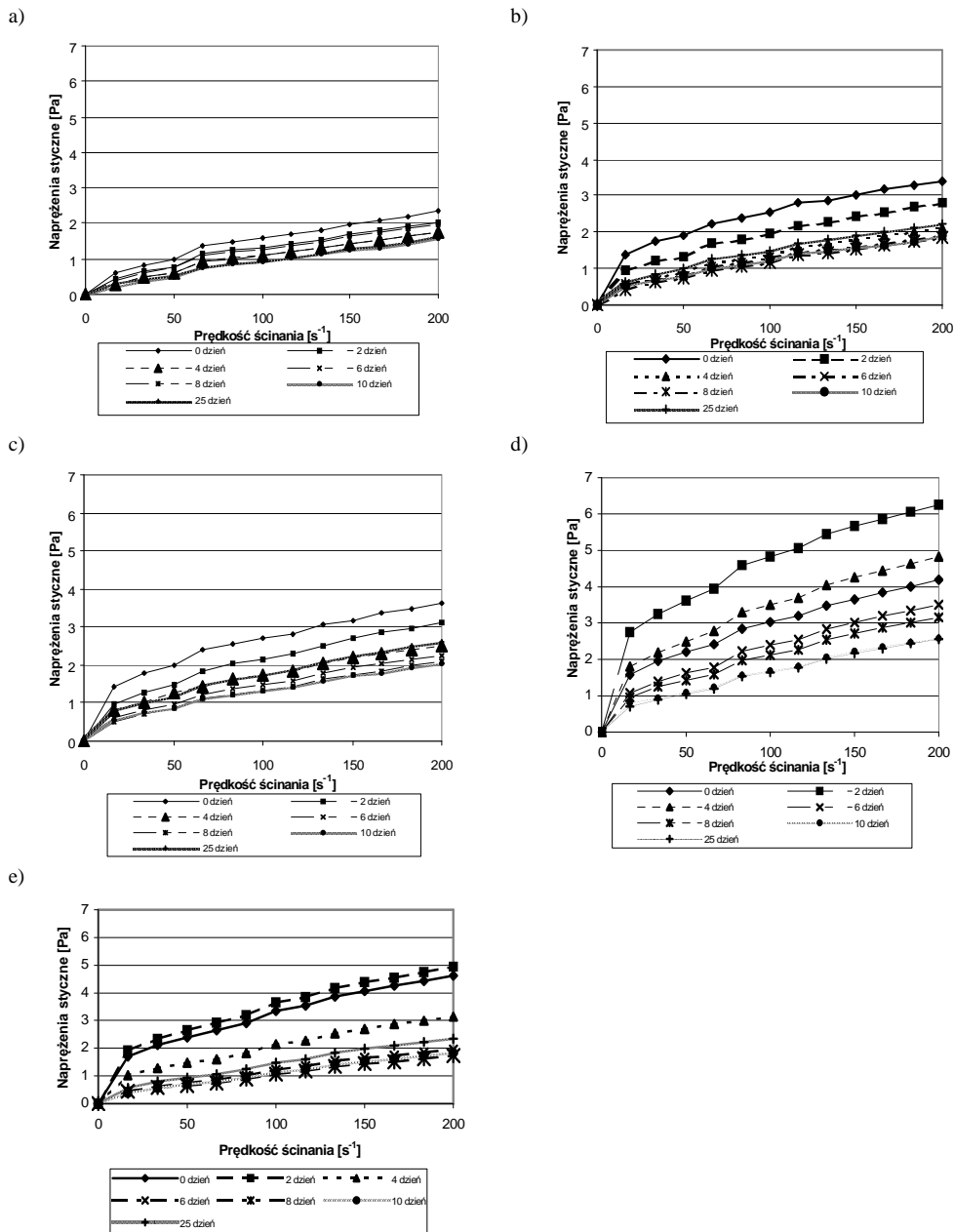
Substratem badań były osady ściekowe pochodzące z oczyszczania ścieków celulozowo-papierniczych. Uwodnienie początkowe wynoszące 98,32% oraz suchą masę równą $16,82 \text{ g/dm}^3$ obliczono na podstawie normy PN-EN-12880 [12]. Wstępne kondycjonowanie osadów przeprowadzono, wykorzystując energię pola ultradźwiękowego o natężeniu: 2,2 (40%), 2,7 (60%); 3,2 (80%); 3,8 (100%) W/cm^2 . Proces nadźwiękawiania prowadzono w warunkach statycznych przez 600 s. Moc wyjściowa zastosowanego procesora ultradźwiękowego wynosiła 1500 W, częstotliwość drgań 20 kHz, a maksymalna długość fali, przy maksymalnym natężeniu 3,8 W/cm^2 , wynosiła $39,42 \text{ }\mu\text{m}$ (100%). Procesowi nadźwiękawiania poddano próby osadów o objętości 500 cm^3 .

Proces fermentacji osadów ściekowych prowadzono w kolbach szklanych stanowiących modele komór fermentacyjnych oraz bioreaktorze. Kolby laboratoryjne stanowiące modele komór fermentacyjnych umieszczano w celu utrzymania warunków mezofilowych w ciepłarni laboratoryjnej. W każdym dniu procesu fermentacji po wyciągnięciu jednej z kolb z ciepłarki wyznaczano parametry oraz wartości modeli reologicznych. Objętość kolb wynosiła $V = 0,5 \text{ dm}^3$. Proces 25-dniowej stabilizacji prowadzono w bioreaktorze o pojemności 5 dm^3 . W celu wyznaczenia parametrów reologicznych zastosowano reometr RC20, przy prędkości ścinania $0\text{-}200 \text{ s}^{-1}$, przez okres 120 s.

Wyniki badań

Najwyższymi wartościami naprężeń dla osadów wstępnie niekondycjonowanych polem ultradźwiękowym charakteryzowały się osady nieustabilizowane (rys. 1a). Wraz ze wzrostem prędkości ścinania odnotowano zwiększenie naprężeń stycznych, uzyskując wartość najwyższą $2,328 \text{ Pa}$ przy prędkości ścinania 200 s^{-1} . Poddanie osadów niekondycjonowanych fermentacji spowodowało obniżenie naprężeń. W kolejnych dniach fermentacji były one niższe w odniesieniu do osadów nieprzefermentowanych. Najniższymi wartościami naprężeń stycznych wykazywały się osady po 10 dniu fermentacji, dla których wartości naprężeń przy prędkości ścinania 200 s^{-1} wynosiły $1,565 \text{ Pa}$. Zbliżone wartości naprężeń posiadały osady po 25 dniach fermentacji w bioreaktorze.

Zastosowanie wstępnego kondycjonowania energią pola ultradźwiękowego spowodowało wzrost naprężeń stycznych osadów ściekowych w każdym dniu prowadzenia procesu fermentacji (rys. 1b). Dla osadów nieprzefermentowanych poddanych wstępnej modyfikacji polem UD o natężeniu $2,2 \text{ W/cm}^2$ wartości naprężeń wyniosły $3,419 \text{ Pa}$. W przypadku osadów poddanych fermentacji wartości były niższe, odnotowując wartość najniższą dla osadów w 10 dniu stabilizacji ($1,888 \text{ Pa}$ przy prędkości ścinania 200 s^{-1}). Wydłużając natężenie zastosowanego pola ultradźwiękowego, stwierdzono kolejny wzrost wartości naprężeń stycznych (rys. 1c). Analogicznie jak w przypadku zastosowania pola UD o natężeniu $2,2 \text{ W/cm}^2$, odnotowano zwiększenie naprężeń do wartości $3,604 \text{ Pa}$ (osady nieprzefermentowane) oraz $2,031 \text{ Pa}$ (osady w 10 dniu fermentacji i prędkości ścinania 200 s^{-1}).



Rys. 1. Krzywe płynięcia kondycjonowanych osadów ściekowych poddanych fermentacji: a) osady niekondycjonowane, b) osady+UD 40%, c) osady+UD 60%, d) osady+UD 80%, e) osady+UD 100%

Fig. 1. The flow curves of conditioned sewage sludge fermented: a) not conditioning sludges, b) sludges+UD 40%, c) sludges+UD 60%, d) sludges+UD 80%, e) sludges+UD 100%

Kondycjonując osady ściekowe polem ultradźwiękowym o natężeniu 3,2 oraz 3,8 W/cm², zaobserwowano pewne zmiany w wartościach naprężeń (rys. 1d,e). Najwyższe wartości naprężeń odnotowano dla osadów ściekowych w 2 dniu fermentacji, dla których wartość przy prędkości ścinania 200 s⁻¹ wyniosła 6,252 Pa. Analogiczną zależność zaobserwowano przy najwyższym zastosowanym polu UD (3,8 W/cm²), gdzie naprężenia przy prędkości ścinania 200 s⁻¹ były na poziomie 4,937 Pa.

Aproksymację krzywych płynięcia umożliwiają modele reologiczne. Wyznaczenie modeli reologicznych osadów ściekowych przyczynia się do dokładniejszego ich opisu oraz poznania wpływu metod i sposobów kondycjonowania na końcowe parametry. Najprostszym matematycznym modelem reologicznym stosowanym do opisu krzywej płynięcia tych cieczy jest tzw. model potęgowy Ostwalda-de Waele'a [13]:

$$\tau = k \cdot (\dot{\gamma})^n$$

gdzie: k - stała zwana współczynnikiem konsystencji [Pa·s], n - wykładnik potęgi, zwany wykładnikiem płynięcia.

Tabela 1

Wartości parametrów reologicznych dla modelu Ostwalda-de Waele'a osadów ściekowych poddanych kondycjonowaniu i fermentacji; k - współczynnik konsystencji, n - wykładnik potęgi, B - współczynnik korelacji, S - odchylenie standardowe

Table 1

Values of rheological parameters for the model Ostwald-de Waele sludge subjected to conditioning and fermentation; k - factor of consistency, n - exponent, B - correlation coefficient, S - standard deviation

		Dzień fermentacji [d]						
		0	2	4	6	8	10	25
Osady niekondycjonowane	k	0,143	0,094	0,047	0,087	0,049	0,028	0,053
	n	0,521	0,575	0,683	0,584	0,671	0,754	0,629
	B	0,996	0,995	0,994	0,996	0,995	0,992	0,988
	S	0,0331	0,032	0,0352	0,0305	0,0315	0,0366	0,0449
Osady+UD 40%	k	0,53	0,293	0,143	0,162	0,1	0,124	0,172
	n	0,344	0,416	0,498	0,452	0,539	0,501	0,474
	B	0,990	0,983	0,988	0,978	0,990	0,984	0,986
	S	0,0631	0,0758	0,0543	0,0627	0,043	0,0557	0,06
Osady+UD 60%	k	0,541	0,293	0,248	0,15	0,128	0,146	0,238
	n	0,351	0,437	0,428	0,503	0,514	0,484	0,44
	B	0,991	0,990	0,989	0,987	0,985	0,981	0,981
	S	0,0648	0,0646	0,0548	0,059	0,0605	0,0643	0,0788
Osady+UD 80%	k	0,561	1,118	0,616	0,303	0,266	0,198	0,165
	n	0,37	0,32	0,381	0,453	0,457	0,473	0,507
	B	0,988	0,992	0,990	0,959	0,986	0,977	0,985
	S	0,0902	0,0959	0,0941	0,0792	0,083	0,0902	0,0734
Osady+UD 100%	k	0,585	0,693	0,3	0,089	0,098	0,076	0,128
	n	0,382	0,364	0,432	0,574	0,528	0,59	0,539
	B	0,991	0,992	0,983	0,994	0,979	0,993	0,988
	S	0,0882	0,0837	0,0885	0,0378	0,0607	0,0359	0,0609

Stała k , zwana współczynnikiem konsystencji, i n , zwana wykładnikiem płynięcia, są parametrami reologicznymi wyznaczonymi doświadczalnie w określonej temperaturze. Współczynnik k jest miarą opisującą, lepkość badanego substratu. Współczynnik płynięcia n przyjmuje różne wartości. W przypadku $n < 1$ mamy do czynienia z procesem

rozrzedzania ścinaniem, gdy $n > 1$, zagęszczania ścinaniem, natomiast dla $n = 1$ mamy do czynienia z płynami newtonowskimi. W przypadku prowadzonych badań odnotowano dla wszystkich zastosowanych metod kondycjonowania oraz czasów fermentacji wartości współczynnika n poniżej jedności, co oznacza, że badane osady były rozrzedzane ścinaniem. Zaobserwowano również niższe wartości współczynnika n dla osadów modyfikowanych polem ultradźwiękowym w odniesieniu do osadów niekondycjonowanych. Poddanie osadów ekspozycji polem UD spowodowało zwiększenie wartości współczynnika konsystencji k , co świadczy o zwiększeniu ich lepkości. W przypadku osadów modyfikowanych polem o najwyższym zastosowanym natężeniu ($3,8 \text{ W/cm}^2$) wartość współczynnika k była 4-krotnie wyższa w porównaniu do osadów niemodyfikowanych. Poddanie osadów fermentacji niezależnie od sposobu kondycjonowania wpłynęło na obniżenie lepkości osadów w każdym dniu prowadzenia procesu.

Zmiana lepkości, jak również naprężeń wywołana procesem fermentacji wiąże się z ubytkiem suchej masy w osadach. W wyniku zastosowania czynnika kondycjonującego przed stabilizacją osadów stwierdzono zwiększenie suchej masy w każdym dniu procesu. Sumaryczny ubytek suchej masy był najwyższy w przypadku osadów poddanych działaniu polem ultradźwiękowym o natężeniu $3,8 \text{ W/cm}^2$ ($7,68 \text{ g/dm}^3$). Dyspersja kłaczków osadowych wywołana polem ultradźwiękowym powoduje uwolnienie związków organicznych, a w wyniku stabilizacji ich mineralizację, co przekłada się na zwiększoną ilość suchej masy.

Tabela 2
Sumaryczny ubytek suchej masy osadów ściekowych poddanych kondycjonowaniu i fermentacji

Table 2
Total loss of dry mass of sludge undergoing conditioning and fermentation

	Dzień fermentacji [d]						
	0	2	4	6	8	10	25
Osady niekondycjonowane	0	0,48	0,81	0,89	0,94	1,12	1,62
Osady+UD 40%	0	0,35	1,14	1,31	1,51	2,03	2,58
Osady+UD 60%	0	0,76	0,96	1,59	1,89	2,06	2,28
Osady+UD 80%	0	0,19	0,50	1,04	1,68	2,05	4,31
Osady+UD 100%	0	1,41	1,73	2,50	2,75	2,98	7,68

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie otrzymanych wyników przeprowadzonych badań postawiono następujące wnioski końcowe:

- zastosowanie energii ultradźwiękowej w preparowaniu osadów ściekowych powoduje zwiększenie wartości naprężeń stycznych wraz ze wzrostem natężenia pola UD;
- stabilizacja wstępnie kondycjonowanych osadów ściekowych powoduje obniżenie wartości naprężeń stycznych. Najniższe wartości odnotowano w 10 (kolby) oraz 25 (bioreaktor) dobie prowadzenia fermentacji;
- analiza modelu Ostwalda wykazała zwiększenie lepkości (wyrażona współczynnikiem konsystencji) w wyniku zastosowania procesu sonifikacji. Stabilizacja wywołała obniżenie wartości omawianego parametru;

- największy sumaryczny ubytek suchej masy osadów ściekowych poddanych kondycjonowaniu i fermentacji odnotowano przy największym zastosowanym natężeniu pola UD ($3,8 \text{ W/cm}^2$) oraz stabilizacji prowadzonej w bioreaktorze.

Podziękowania

Badania zostały sfinansowane z BS-PB-401/303/12.

Literatura

- [1] Sozański MM, Kempa ES, Grocholski K, Bień J. The rheological experiment in sludge properties research. *Water Sci Technol.* 1997;36:69-78. DOI: 10.1016/S0273-1223(97)00671-9.
- [2] Wolny L, Wolski P, Zawieja I. Rheological parameters of dewatered sewage sludge after conditioning. *Desalination.* 2008;382-387. DOI: 10.1016/j.desal.2007.01.175.
- [3] Fryźlewicz-Kozak B, Długosz O. Właściwości tiksotropowe wybranych osadów biologicznych. *Inż Ap Chem.* 2015;54:31-32. www. http://inzynieria-aparatura-chemiczna.pl/pdf/2015/2015-2/InzApChem_2015_2_031-032.pdf.
- [4] Ruiz-Hernando M, Labanda J, Lorens J. Effect of ultrasonic waves on the rheological features of secondary sludge. *Biochem Eng J.* 2010;52:131-136. DOI: 10.1016/j.bej.2010.07.012.
- [5] Ruiz-Hernando M, Martinez-Elorza G, Labanda J, Lorens J. Dewaterability of sewage sludge by ultrasonic, thermal and chemical treatments. *Chem Eng J.* 2013;230:102-110. DOI:10.1016/j.cej.2013.06.046.
- [6] Seyssieq I, Ferasse JH, Roche N. State-of-the-art: rheological characterization of wastewater treatment sludge. *Biochem Eng J.* 2003;16:41-56. DOI: 10.1016/S1369-703 X(03)00021-4.
- [7] Markis F, Baudez J, Parthasarathy R, Slatter P, Eshtiagi N. Rheological characterisation of primary and secondary sludge: Impact of solids concentration. *Chem Eng J.* 2014;253: 526-537. DOI: 10.1016/j.cej.2014.05.085.
- [8] Wolski P, Zawieja I. Effect of ultrasound field on dewatering of sewage sludge. *Arch Environ Protect.* 2012;38:25-31. DOI: 10.2478/v10265-012-0015-7.
- [9] Ruiz-Hernando M, Labanda J, Lorens J. Effect of ultrasonic waves on the rheological features of secondary sludge. *Biochem Eng J.* 2010;52:131-136. DOI: 10.1016/j.bej.2010.07.012.
- [10] Zawieja I, Wolny L. Effect of sonicator power on the biodegradability of sewage sludge. *Annual Set Environ Protect.* 2011;13:1719-1730. www. http://ros.edu.pl/images/roczniki/archive/pp_2011_110.pdf.
- [11] Zawieja I, Wolny L, Wolski P. Wpływ procesu hydrolizy ultradźwiękowej na generowanie lotnych kwasów tłuszczowych w procesie kwaśnej fermentacji osadów nadmiernych, *Inż Ochr Środow.* 2009;3:207-217. www. <https://is.pcz.pl/static/pdf/2009/zeszyt%20nr%203/T%2012%20nr%203%20Zawieja.pdf>.
- [12] Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie suchej pozostałości i zawartości wody. PN-EN 12880.
- [13] Ferguson J, Kembłowski Z. Reologia stosowana płynów. Łódź: MARCUS; 1995.

THE IMPACT OF THE INITIAL DISINTEGRATION ON THE RHEOLOGICAL PARAMETERS OF THE FERMENTED SEWAGE SLUDGE

Institute of Environmental Engineering, Faculty of Infrastructure and Environment
Czestochowa University of Technology

Abstract: Yield point, viscosity, shear stress are technological parameters useful in practice to control the pumping of sludge, flow and other processes related to their processing. Increasing the efficiency of dewatering causes a decrease in their ability to flow through an increase in the limits of flow and thus the shear stress values. The variability of the stress and the viscosity is the result of changes in the structure occurring in the sludge during the flow. Any change in the structure of sludge by conditioning affected the same for their rheological parameters. The aim of the study was to determine the dependence of shear velocity gradient (flow curves) pre-conditioned ultrasonic field sludge, and then fermented. In the process of sonication, four of the ultrasonic wave intensity *i.e.*: 2.2; 2.7; 3.2; 3.8 W/cm^2 were applied, and the time of sonication equals 600 s. The fermentation process was carried out in 10 glass flask with a capacity of 0.5 dm^3 which were models the digester. To describe the flow

curves used the simplest mathematical rheological model so. power model Ostwald. It also presents the total loss of dry mass of sludge undergoing stabilization. The studies reported an increase in shear stress with the application of higher intensity ultrasonic wave field. Reducing stress values were observed for fermented sludge with each day of anaerobic stabilization process.

Keywords: sewage sludge, rheological parameters, ultrasonic field, fermentation

Iwona ZAWIEJA¹

WPLYW DEZINTEGRACJI OSADÓW NADMIERNYCH NA ZMIANY WARTOŚCI CAŁKOWITEGO WĘGLA ORGANICZNEGO (OWO)

THE IMPACT OF EXCESS SLUDGE DISINTEGRATION ON THE CHANGES OF TOTAL ORGANIC CARBON (TOC) VALUE

Abstrakt: Efektywność przemiany substancji organicznych zawartych w osadach nadmiernych do formy rozpuszczonej jest traktowana jako ważny czynnik limitujący przebieg procesu stabilizacji beztlenowej. Bezpośrednim efektem, zachodzącego w dezintegrowanych osadach, procesu lizy jest wzrost wartości ogólnego węgla organicznego (OWO) oraz korelujący z nim wzrost wartości chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) oraz stężenia lotnych kwasów tłuszczowych (LKT). Ogólny węgiel organiczny jest wskaźnikiem zawartości w cieczy nadosadowej całkowitego węgla organicznego w formie rozpuszczonej (RWO) i zawieszanej (ZWO). Wraz z zachodzącym, w wyniku procesów biochemicznych, wzrostem stopniem rozkładu substancji organicznych zawartych w osadach maleje wartość ilorazu ChZT do OWO. Celem badań było określenie wpływu procesu dezintegracji osadów nadmiernych na zmiany wartości całkowitej węgla organicznego. Proces chemicznej dezintegracji osadów nadmiernych prowadzono, stosując wybrane reagenty kwaśne (HCl), zasadowe (KOH) i utleniające (H₂O₂). Modyfikację przeprowadzono w temperaturze pokojowej w ciągu 6 i 24 godzin. Podczas procesu dezintegracji osadów nadmiernych odnotowano wzrost wartości ogólnego węgla organicznego, chemicznego zapotrzebowania na tlen, a także stężenia lotnych kwasów tłuszczowych, co potwierdziło podatność preparowanych osadów na biodegradację. Stwierdzono, że w przypadku uzyskanego wzrostu wartości badanych wskaźników zastosowany czas preparowania 24 h nie wpłynął znacząco na efektywność dezintegracji prowadzonej wodorotlenkiem potasu. Najwyższą wartość ChZT (8354 mg O₂/dm³) uzyskano w przypadku chemicznej dezintegracji wodorotlenkiem potasu w dawce 6 g/dm³ i czasu preparowania 6 h. Dla podanych powyżej warunków preparowania uzyskano wartość ogólnego węgla organicznego 1450 mg C/dm³.

Słowa kluczowe: osady nadmierne, ogólny węgiel organiczny (OWO), chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT), lotne kwasy tłuszczowe (LKT)

Wprowadzenie

Osady ściekowe powstające w efekcie oczyszczania ścieków przemysłowych oraz komunalnych, ze względu na zawartość substancji niebezpiecznych o różnym charakterze pochodzenia, wykazują szkodliwy wpływ na środowisko naturalne. W celu zwiększenia skuteczności konwencjonalnych metod unieszkodliwiania poszukuje się nowych rozwiązań technologicznych, których wdrożenie pozwoliłoby na uzyskanie korzyści zarówno środowiskowych, jak i ekonomicznych.

Podczas chemicznej modyfikacji wykorzystuje się energię, która pochodzi z przebiegu reakcji chemicznej, w połączeniu ze specyficznymi warunkami tej reakcji. Wprowadzone do osadów reagenty chemiczne wchodzi w reakcje chemiczne z zawartymi w nich związkami organicznymi, prowadząc do zmiany parametrów fizyczno-chemicznych modyfikowanych osadów. W trakcie chemicznej modyfikacji następuje liza komórek oraz niszczenie ścian komórkowych żyjących w preparowanych osadach mikroorganizmów i uwolnienie się substancji wewnątrzkomórkowych do cieczy nadosadowej [1, 2].

¹ Instytut Inżynierii Środowiska, Wydział Infrastruktury i Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, tel. 34 325 09 17, email: izawieja@is.pcz.czest.pl
Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 16, Zakopane, 5-8.10.2016

Dezintegracja wpływa na zniszczenie struktury osadów oraz rozerwanie błon komórkowych mikroorganizmów, prowadząc do lizy komórek mikroorganizmów. Procesy te powodują zwiększenie dostępności składników organicznych komórki jako substratu dla biomasy heterotroficznej. Natomiast woda wcześniej związana wewnątrzkomórkowo zostaje uwolniona. Proces dezintegracji ma również na celu zmniejszenie siły między cząsteczkami wody a fazą stałą osadów, ułatwiając w ten sposób ich zagęszczanie oraz odwadnianie, co może prowadzić tym samym do zerwania wiązań chemicznych, utrudniających degradację osadów. Efektem tych procesów jest zwiększenie skuteczności hydrolizy, której przebieg ma w swej istocie charakter samorzutny [2, 3].

Mikroorganizmy heterotroficzne w różnych szlakach metabolicznych preferencyjnie korzystają z węgla organicznego w postaci lotnych kwasów tłuszczowych. Ich zawartość w substracie może dobrze charakteryzować jego podatność na rozkład biochemiczny [4].

Metody chemiczne wykorzystują energię pochodzącą z reakcji chemicznej często w połączeniu ze ściśle określonymi warunkami reakcji, tj. ciśnienie, temperatura itp. Do najpopularniejszych chemicznych środków dezintegrujących zalicza się [5, 6]: tlen O_2 , ozon O_3 , nadtlenek wodoru H_2O_2 , kwas solny HCl , kwas siarkowy H_2SO_4 , wodorotlenek sodu $NaOH$, wodorotlenek potasu KOH , wodorotlenek wapnia $Ca(OH)_2$, wodorotlenek magnezu $Mg(OH)_2$.

W strukturze osadów nadmiernych wyodrębnić można widoczne przestrzenie fazy ciekłej, jak również gruboziarniste skupiska fazy stałej. Struktura osadów po procesie dezintegracji chemicznej charakteryzuje się znacznym rozdrobnieniem fazy stałej i zwiększeniem upłynnienia cząsteczek osadów. Zmiany, jakie można zaobserwować w osadach przed procesem dezintegracji i po procesie modyfikacji, świadczą o poprawie ich podatności na biochemiczny rozkład [5, 6].

Jak podaje Myszograj [4], szybkość i skuteczność biodegradacji substancji organicznych zależy od wielu czynników, takich jak: stężenie substratów i biomasy, zawartość biodegradowalnego węgla organicznego, stopień zaadaptowania mikroorganizmów, charakter i stężenie końcowego akceptora elektronów, obecność substancji biogennych, inhibitorów i katalizatorów, odpowiednie warunki środowiskowe.

W wysokich temperaturach obróbki wysoki stopień dezintegracji osadów i wzrost stężenia rozpuszczonego węgla organicznego nie jest równoznaczny z poprawą podatności osadów na biodegradację z powodu powstawania m.in. związków refrakcyjnych [4].

Na wartości BZT i ChZT wpływ mogą mieć związki organiczne azotu oraz związki nieorganiczne o charakterze redukcyjnym, które mogą przyczyniać się do wzrostu zapotrzebowania na tlen. Ogólny węgiel organiczny (OWO) jest obecnie jedynym, ściśle zdefiniowanym, parametrem określającym zawartość substancji organicznych w ściekach i osadach [7].

W związku z tym celem badań było określenie wpływu chemicznej dezintegracji osadów nadmiernych na zmiany wartości całkowitej węgla organicznego.

Część doświadczalna

Charakterystyka substratu badań

Substratem badań były osady nadmierne, które pobrano z Centralnej Oczyszczalni Ścieków P.S.W. „Warta” w Częstochowie. Oczyszczalnia ta była klasyczną oczyszczalnią

mechaniczno-biologiczną, natomiast uległa modernizacji w zakresie usuwania azotu i fosforu oraz gospodarki osadowej wraz z suszeniem termicznym. Obecnie dostosowano oczyszczalnię do zwiększonych wymagań prawnych.

Tabela 1

Ogólna charakterystyka osadów nadmiernych użytych do badań

Table 1

General characteristics of excess sludge used for research

Sucha masa org.	LKT	ChZT	Azot Kjeldahla	Azot amonowy	pH	OWO
[g/dm ³]	[mg CH ₃ COOH/dm ³]	[mg O ₂ /dm ³]	[mg N-NH ₄ ⁺ /dm ³]	[mg N-NH ₄ ⁺ /dm ³]	[-]	[mg C/dm ³]
8,76	97	152	53	32	7,02	85

Metodyka badań

Osady ściekowe poddano analizie fizyczno-chemicznej oparciu o takie parametry fizyczne, jak: zawartość substancji organicznych oraz mineralnych, struktura osadów, oraz parametry chemiczne: azot amonowy, azot Kjeldahla, odczyn pH, lotne kwasy tłuszczowe, chemiczne zapotrzebowanie na tlen, ogólny węgiel organiczny. Ponadto dokonano oceny pomiaru stopnia dezintegracji, przyjmując jako wartość referencyjną ChZT osadów poddanych hydrolizie alkalicznej [8].

Wyniki badań

Podczas przeprowadzonych badań określono stopień dezintegracji osadów nadmiernych poddanych dezintegracji chemicznej wodorotlenkiem potasu. W tabeli 2 przedstawiono stopień dezintegracji osadów nadmiernych poddanych modyfikacji chemicznej przez 6 i 24 h.

Tabela 2

Stopień dezintegracji osadów nadmiernych poddanych dezintegracji chemicznej z wykorzystaniem wodorotlenku potasu, czas kontaktu z reagentem 6 i 24 h

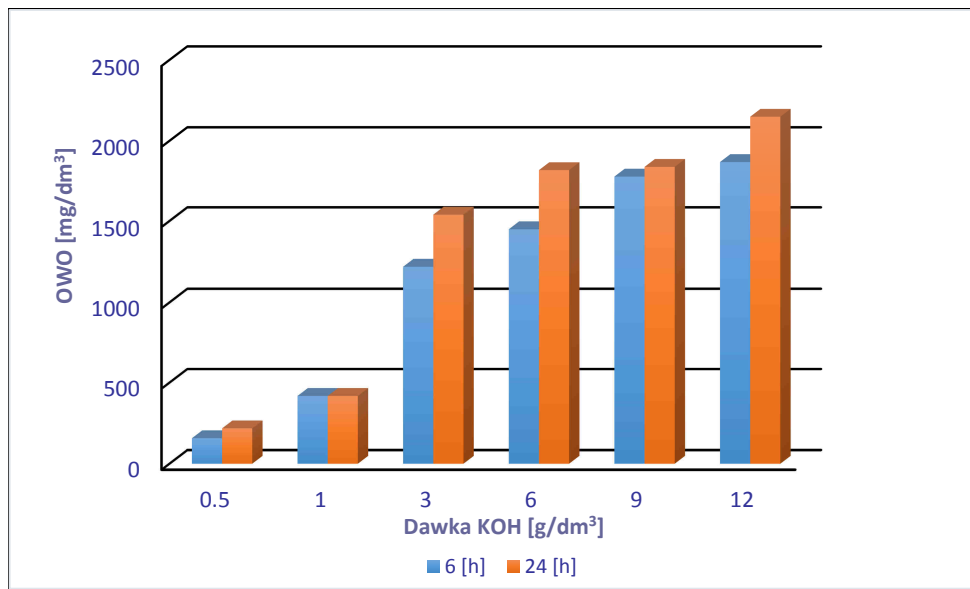
Table 2

The degree of disintegration of excess sludge subjected to the chemical disintegration by potassium hydroxide, the contact time with the reagent 6 and 24 h

Dawka reagenta [g KOH/dm ³ osadów]	Stopień dezintegracji [%]	
	Czas dezintegracji	Czas dezintegracji
	6 [h]	24 [h]
I: 0,5	45	43
II: 1,0	59	51
III: 3,0	72	67
IV: 6,0	79	78
V: 9,0	76	78
VI: 12,0	76	75

Najwyższą wartość 79 i 78% stopnia dezintegracji osadów nadmiernych kondycjonowanych wodorotlenkiem potasu odnotowano dla dawki 6,0 g KOH/dm³

osadów, czas kontaktu z reagentem odpowiednio 6 i 24 h. Na rysunku 1 przedstawiono zmiany wartości OWO cieczy nadosadowej chemicznie modyfikowanych osadów.



Rys. 1. Zmiany wartości ogólnego węgla organicznego osadów nadmiernych modyfikowanych wodorotlenkiem potasu

Fig. 1. Changes of the total organic carbon value of excess sludge modified by potassium hydroxide

Najwyższą wartość OWO zaobserwowano dla dawki 12,0 g KOH/dm³ i czasu 6 oraz 24 h, odpowiednio 1870 i 2150 mg C/dm³, natomiast najniższe wartości odpowiednio 158 i 218 mg C/dm³ dla 0,5 g KOH/dm³. W tabeli 3 przedstawiono zmiany stopnia dezintegracji osadów nadmiernych modyfikowanych kwasem solnym.

Tabela 3

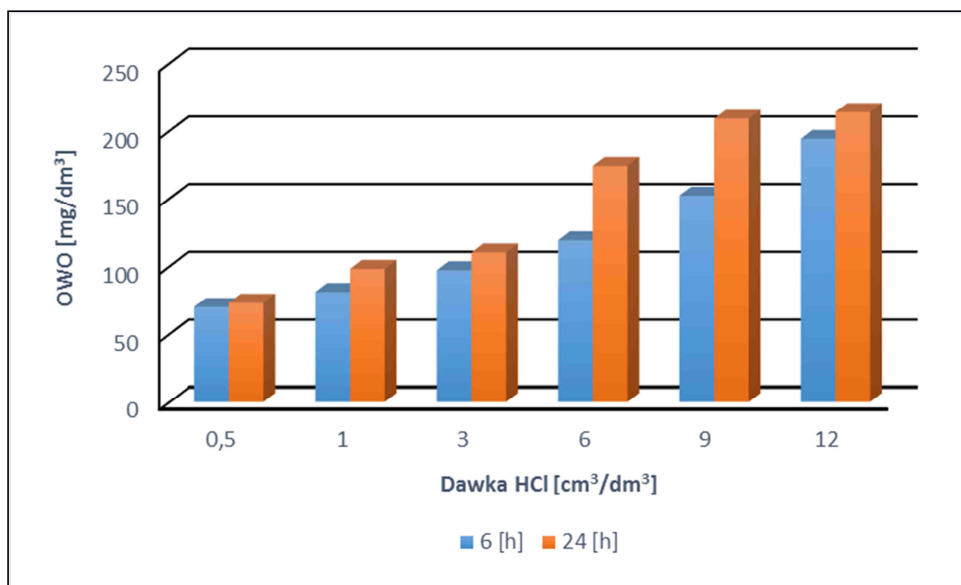
Stopień dezintegracji osadów nadmiernych poddanych dezintegracji chemicznej z wykorzystaniem kwasu solnego, czas kontaktu z reagentem 6 i 24 h

Table 3

The degree of disintegration of excess sludge subjected to the chemical disintegration by hydrochloric acid, the contact time with the reagent 6 and 24 h

Dawka reagenta [cm ³ HCl/dm ³ osadów]	Stopień dezintegracji [%]	
	Czas dezintegracji	Czas dezintegracji
	6 h	24 h
I: 0,5	24	38
II: 1,0	26	41
III: 3,0	29	44
IV: 6,0	34	49
V: 9,0	37	52
VI: 12,0	42	56

Najwyższe wartości stopnia dezintegracji osadów nadmiernych 42 i 56% poddanych kondycjonowaniu kwasem solnym odnotowano dla dawki 12,0 cm³ HCl/dm³ osadów i odpowiednio 6 i 24 h. Na rysunku 2 przedstawiono zmiany wartości OWO osadów nadmiernych modyfikowanych kwasem solnym osadów nadmiernych.



Rys. 2. Zmiany wartości ogólnego węgla organicznego osadów nadmiernych modyfikowanych kwasem solnym
 Fig. 2. Changes of the total organic carbon value of excess sludge modified by hydrochloric acid

Stopień dezintegracji osadów nadmiernych poddanych dezintegracji chemicznej z wykorzystaniem nadtlenu wodoru, czas kontaktu z reagentem 6 i 24 h

Tabela 4

The degree of disintegration of excess sludge subjected to the chemical disintegration by hydrogen peroxide, the contact time with the reagent 6 and 24 h

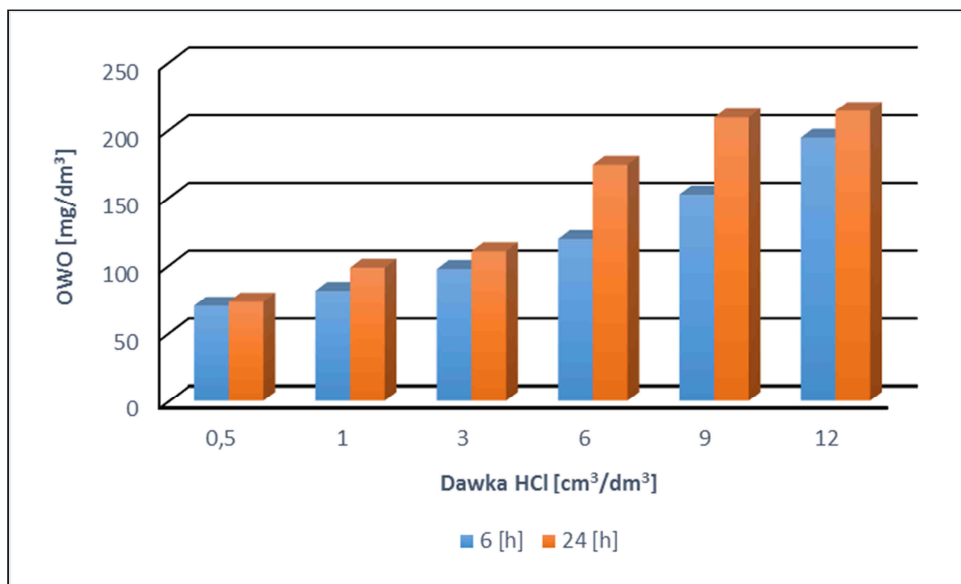
Table 4

Dawka reagenta [cm ³ H ₂ O ₂ /dm ³ osadów]	Stopień dezintegracji %	
	Czas dezintegracji 6 [h]	Czas dezintegracji 24 [h]
I: 0,5	9	14
II: 1,0	11	19
III: 3,0	16	32
IV: 6,0	18	22
V: 9,0	20	24
VI: 12,0	22	26

Z rysunku 2 można zaobserwować, że wartość OWO wzrastała wraz ze wzrostem dawki reagenta. Najniższą wartość odnotowano dla dawki 0,5 cm³ HCl/dm³ tj. dla czasu 6 h - 71 mg C/dm³, dla 24 h - 74 mg C/dm³. Wartość najwyższą uzyskano dla dawki 12,0 cm³ HCl/dm³, tj. dla czasu 6 h - 195 mg C/dm³, dla 24 h - 215 mg C/dm³.

Zmiany stopnia dezintegracji osadów nadmiernych poddanych dezintegracji chemicznej z wykorzystaniem nadtlenu wodoru zawarto w tabeli 4.

Najwyższą wartość stopnia dezintegracji osadów nadmiernych modyfikowanych chemicznie nadtlaniem wodoru 22% odnotowano dla dawki $12,0 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ osadów i 6 h, natomiast dla 24 h najwyższą wartość (32%) odnotowano dla dawki $3,0 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ osadów. Na rysunku 3 przedstawiono zmiany wartości OWO cieczy nadosadowej osadów dezintegrowanych nadtlaniem wodoru.



Rys. 3. Zmiany wartości ogólnego węgla organicznego osadów nadmiernych modyfikowanych nadtlaniem wodoru

Fig. 3. Changes of the total organic carbon value of excess sludge modified by hydrogen peroxide

Zaobserwowano wzrost wartości OWO wraz ze wzrostem dawki reagenta. Dla czasu dezintegracji 6 h i dawki $0,5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ odnotowano najniższą wartość $32 \text{ mg C}/\text{dm}^3$, natomiast dla 24 h wartość $40 \text{ mg C}/\text{dm}^3$. Najwyższą wartość OWO 54 i $72 \text{ mg C}/\text{dm}^3$ odpowiednio dla czasu 6 i 24 h otrzymano w przypadku $12,0 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$.

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników przeprowadzonych badań, dotyczących określenia wpływu dezintegracji osadów nadmiernych metodą chemiczną na przebieg wzrost podatności osadów nadmiernych na biodegradację, sformułowano następujące wnioski:

- ✓ W wyniku poddania osadów nadmiernych chemicznej dezintegracji odnotowano wraz ze wzrostem dawki reagenta wzrost wartości stopnia dezintegracji oraz przyrost wartości OWO.

- ✓ Najwyższą wartość OWO cieczy nadosadowej modyfikowanych chemicznie osadów nadmiernych 2150 mg C/dm³ odnotowano dla dawki 12,0 g KOH/dm³ i czasu preparowania 12 h.
- ✓ Najwyższą wartość stopnia dezintegracji osadów nadmiernych dezintegrowanych chemicznie otrzymano dla dawki 6,0 g KOH/dm³ i czasu preparowania 6 h.

Podziękowania

Badania przeprowadzono w ramach BS/PB-401/303/12.

Literatura

- [1] Wonglertarak W, Wichitsathian B. Alkaline Pretreatment of waste activated sludge in anaerobic digestion. *J Clean Ener Technol.* 2014;2(2):118-121. DOI: 10.7763/JOCET.2014.V2.10.
- [2] Barański M, Małkowski M, Wolny L. Wpływ dezintegracji fizycznej osadów nadmiernych na przebieg procesu stabilizacji beztlenowej. *Inż Ochr Środow.* 2014;17(2):315-324. http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-a1136ab2-2411-4dc9-b1ab-4df3fa2ebc9c/Baranski_Malkowski_Wolny_Wplyw_2_2014.pdf.
- [3] Zawieja I, Wolski P. Effect of hybrid method of excess sludge disintegration on the increase of their biodegradability. *Environ Protect Eng.* 2013;39(2):153-165. DOI: 10.5277/EPE130215.
- [4] Myszograj S. Biodegradowalność hydrolizatów z dezintegracji termicznej odpadów komunalnych. *Inż Ochr Środow.* 2011;14(3):281-290. http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-article-LOD7-0032-0031/c/Myszograj_Biodegradowalnosc_3_2011.pdf.
- [5] Kim J, Park C, Kim TH, Lee M, Kim S, Kim SW, et al. Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. *J Biosci Bioeng.* 200;95:271-275. DOI: 10.1016/S1389-1723(03)80028-2.
- [6] Vlyssides A, Karlis P. Thermal-alkaline solubilization of WAS as a pretreatment for anaerobic digestion. *Bioresour Technol.* 2004;91:201-206. DOI: 10.1016/S0960-8524(03)00176-7.
- [7] Określanie zawartości naturalnej materii organicznej w wodach na podstawie oznaczeń ogólnego węgla organicznego i absorpcji UV. <http://www.staff.amu.edu.pl/~ZTUW/ftp/D5%20Kreslenie%20NOM%20na%20podstawie%20OWO%20i%20absorbancji.pdf>.
- [8] Tiehm A, Nickel K, Zellhorn M, Neis U. Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization. *Water Res.* 2001;35(8):2003-2009. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00468-1.

THE IMPACT OF EXCESS SLUDGE DISINTEGRATION ON THE CHANGES OF TOTAL ORGANIC CARBON (TOC) VALUES

Institute of Environmental Engineering, Faculty of Infrastructure and Environment
Czestochowa University of Technology

Abstract: The efficiency of conversion of organic substances contained in the excess sludge to the dissolved form is considered as an important factor limiting the process of anaerobic stabilization. Direct effect, occurring in the disintegrated sludge, lysis process is to increase the value of the total organic carbon (TOC), correlates with the increase of the chemical oxygen demand (COD) and the concentration of volatile fatty acids (VFAs). The total organic carbon content is indicative of the supernatant liquid of total organic carbon in dissolved form (DOC) and suspended (SOC). Together with occurring, as a result of biochemical processes, increase the degree of decomposition of organic substances contained in the sludge decreases the value of the ratio of COD to TOC. The aim of the study was to determine the impact of the process of excess sludge disintegration on the changes of the total organic carbon values. The process of chemical disintegration of excess sludge was treated using the selected acidic *i.e.* HCl, alkaline *i.e.* KOH, Ca(OH)₂ and oxidizing reagents *i.e.* H₂O₂. The modification was carried out at ambient temperature for 6 and 12 h. During sludge disintegration it was noticed the growth of total organic carbon values, chemical oxygen demand as well as concentration of volatile fatty acids that confirmed the susceptibility of prepared sludge to biodegradation. It has been found that in the case of the tested indicators, the time of

preparation 24 h did not affect significant the effectiveness of disintegration by KOH. The highest COD value of 8354 mg O₂/dm³ obtained in case of chemical disintegration of sodium hydroxide at a dose of 6 g/dm³ and preparation time 6 h. For given conditions of preparing a value of total organic carbon was 1450 mg C/dm³.

Keywords: excess sludge, chemical disintegration, total organic carbon (TOC), chemical oxygen demand, volatile fatty acids (VFAs)

Varia



**HONORARY COMMITTEE, SCIENTIFIC BOARD
AND SPONSORS
of the ECOpole'16 Conference**

HONORARY COMMITTEE

Jarosław GOWIN

Ministry of Science and Higher Education

Andrzej BUŁA

Marshall of the Opole Voivodeship

Krzysztof GAWORSKI

Opole Voivodship Inspector of Environment Protection

Prof. dr hab. Marek MASNYK

Rector of the University of Opole

SCIENTIFIC BOARD

Witold WACŁAWEK - University of Opole, Opole - Chairman

Jerzy BARTNICKI - Meteorological Institute - DNMI, Oslo-Blindern, NO

Mykhaylo BRATYCHAK - National University of Technology, Lviv, UA

Bogusław BUSZEWSKI - Nicolaus Copernicus University, Toruń

Miroslav ČERNÍK - Technical University of Liberec, Liberec, CZ

Milan KRAITR - University of West Bohemia, Plzeň, CZ

Andrzej KULIG - Warsaw University of Technology, Warszawa

Bernd MARKERT - International Graduate School [IHI], Zittau, DE

Jacek NAMIEŚNIK - Gdansk University of Technology, Gdańsk

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

SPONSOR

Ministry of Science and Higher Education, Warszawa

KEYNOTE SPEAKERS



Ágnes BÁLINT

Heavy metal pollution caused by heavy industry in Hungary



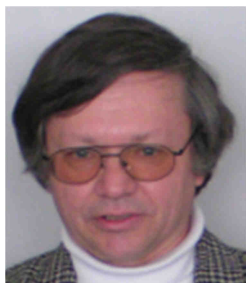
Miroslav CERNIK

Nanofibers Based on Natural Products and Their Application for Removal of Contaminants



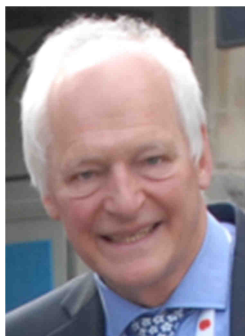
Andrzej G. CHMIELEWSKI

„ENERGIEWENDE” - an Example for the Other Countries or Wagner’s Legend of 21st Century?



Manfred SAGER

Platinum, Palladium and Other Metals in Urban Dust Samples



Zbigniew A. SZYDŁO

Faraday (1791-1867) the Educator



Rajender S. VARMA

Greener Routes to Organics and Nanomaterials: Sustainable Applications of Magnetic Nanocatalysts and Modified Graphitic Carbon Nitrides in Catalysis and Environmental Remediation

Short Conference Report

The Conference ECOpole'16 was held in 5-8 X 2016 in Hotel Antałówka in Zakopane, PL. It was the jubilee twenty fifth ecological conference of the series of meetings organised by the Society of Ecological Chemistry and Engineering, Opole, PL.

123 participants, including delegates representing following countries: Austria, Czech Republic, Estonia, Great Britain, Hungary, Poland, and United States of America took part in the event and presented 24 oral contributions and 117 posters.

The Abstracts of the Conference contributions were and are available on the Conference website:

ecopole.uni.opole.pl

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.

The issues of *Ecological Chemistry and Engineering S* and *Proceedings of ECOpole*, were distributed at the Conference Reception desk together with a pendrive (containing short info on Keynote Speakers, Abstracts of the Conference presentations as well as ECOpole'16 Conference Programme).

On Wednesday (5th October, 2016) 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 Tadeusz Pabisiak Guitar recital. The Programme contained works by J.S. Bach, I. Albeniz, F. Chopin, V. Gomez, A. Lauro, E. Lecuona, N. Paganini, B. Powell, S. Rak, F. Tarrega, H. Villa-Lobos and also J. Vinas. The audience applauded enthusiastically the player.

On Thursday, 6th October 2016 at 9.00 a.m. prof. **Miroslav ČERNÍK** (*Technical University of Liberec, Liberec, CZ*) initiated the First Plenary Session with the invited lecture: "Nanofibers based on natural products and their application for removal of contaminants".

During the conference the plenary lectures were also delivered by other invited lecturers: **Ágnes BÁLINT** (*Institute of Environmental Engineering, Óbuda University, Budapest, HU*): "Heavy metal pollution caused by heavy industry in Hungary", **Andrzej G. CHMIELEWSKI** (*Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warszawa, PL*): „ENERGIEWENDE” - an example for the other countries or Wagner's legend of 21st century"?, **Manfred SAGER** (*Austrian Agency for Health and Food Safety, Vienna, AT*): "Platinum, palladium and other metals in urban dust samples", **Zbigniew A. SZYDŁO** (*Highgate School, London, UK*): "Faraday (1791-1867) - the educator", **Rajender S. VARMA**^{1,2} (*1) Cincinnati, Ohio, USA and 2) Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Palacky University, Olomouc, CZ*): "Greener routes to organics and nanomaterials: sustainable applications of magnetic nanocatalysts and modified graphitic carbon nitrides in catalysis and environmental remediation".

There were also presented interesting lectures, e.g. by: **K. Kamiński** (*Lodz University of Technology, Łódź, PL*): "Application of artificial neural networks to the assessment of

technical condition of water supply systems”, **M. Kutylowska** (*Wroclaw University of Science and Technology, Wroclaw, PL*): “Prediction of water conduits failure rate - Comparison of RBF-SVM and RBF-ANN methods”, **T. Olszowski** (*Opole University of Technology, Opole, PL*): “An alternative conception of PM₁₀ below-cloud scavenging parameterization”, **T. Tõnutare** (*Estonian University of Life Sciences, Tartu, EE*): “About testing and regulation of arable soils' phosphorus status” and **A. Zaremba** (*Czestochowa University of Technology, Czestochowa, PL*): “Photovoltaics: solar energy resources and the possibility of their use”.

Thursday, it was Conference day of hard work. It also included the second Poster Session with 27 presentations. Many of the discussions started at the posters, lasted until the evening hours. The last point of scientific program for Thursday was an excursion (it started at 6.00 p.m.) - to visit working Geothermal heating system in Aquapark Zakopane.

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: **prof. Grzegorz Wielgoński** (*Lodz University of Technology, Łódź, PL*), **prof. Krystyna Cybulska** (*Western Pomeranian University of Technology in Szczecin, Szczecin, PL*), **prof. Marek Józwiak** (*The Jan Kochanowski University in Kielce, Kielce, PL*) and **prof. Manfred Sager** (*Austrian Agency for Health and Food Safety, Vienna, AT*) granted awards (sponsored by the Society of Ecological Chemistry and Engineering) for the best presentations. The awards for oral presentations were given to: **Daria MADEJ**, M. Sc. (*Medical University of Silesia in Katowice, Katowice, PL*) for lecture: **D. Madej, W. Baran, E. Adamek, I. Lipska**: „Ecotoxicity studies of e-liquids for e-cigarettes“; **Dariusz POPLAWSKI**, M. Sc., Eng. (*Wroclaw University of Technology, Wroclaw, PL*) for the presentation: **D. Popławski, M. Huculak-Mączka, K. Hoffmann, J. Hoffmann**: “Analysis of the kinetics of complex reactions on the example of the decomposition of ammonium nitrate” and **Maria ZIELIŃSKA**, M. Sc. (*University of Opole, Opole, PL*) for the lecture: **M. Zielińska, A. Kłos, Z. Bochenek, J. W. Bjerke, H. Tømmervik, B. Zagajewski, D. Ziółkowski, M. Rajfur, A. Dołhańczuk-Śródka, Z. Ziembik**: “Contamination of the forest areas of southern and north eastern Poland with heavy metals”.

The awards for poster presentations were given to: **Jan LOSKOT**, M. Sc. (*University of Hradec Králové, Hradec Králové, CZ*) for the poster: **J. Loskot, M. Smolík, V. Štěpánek, L. Hyšplerová, L. Trnková, Jan Kříž**: “Modeling and biomonitoring of mercury emissions from large solid fuel combustion in the Czech-Polish border region”; **Mirosław SZWED**, M. Sc. (*The Jan Kochanowski University in Kielce, Kielce, PL*) for the presentation: **R. Kozłowski, M. Szwed, J. Przybylska**: “Physicochemical properties of snow in the conditions of anthropogenic impact in the city of Kielce in January 2016” and **Aleksandra ZIELIŃSKA**, M. Sc., Eng. (*Lodz University of Technology, Łódź, PL*) for the poster: **E. Tomczak, A. Zielińska**: “The sewage system rehabilitation using trenchless technologies on the chosen example”.

On Saturday morning an excursion was organised to Chochołów. It was a visit to the hut near the village of Witów with tasting of cheeses and liqueur.

Closing the Conference, Maria and Witold Waclawek made short recapitulation. In general, ECOpole'16 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* or *Proceedings of the ECOpole* and they will be distributed to all participants.

At the end they invited all Colleagues to attend the ECOpole'17 Conference, which will be held in 4-7 X 2017 (Wednesday-Saturday) in Hotel Polanica in Polanica Zdroj.

Maria Wactawek

SPRAWOZDANIE z Środkowoeuropejskiej Konferencji ECOpole'16

W dniach 5-8 października 2016 r. w Zakopanem w hotelu Antałówka odbywała się jubileuszowa XXV Środkowoeuropejska Konferencja ECOpole'16, zorganizowana przez Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej (TChIE).

W konferencji uczestniczyły 123 osoby (reprezentujące następujące kraje: Anglię, Austrię, Czechy, Estonię, Polskę, Stany Zjednoczone Ameryki i Węgry), które przedstawiły 24 referaty oraz 117 posterów podczas 4 sesji posterowych.

Każdy z uczestników otrzymał w teczce konferencyjnej zeszyty kwartalnika *Ecological Chemistry and Engineering S* oraz *Proceedings of ECOpole*, a także pendrive z krótkimi informacjami o zaproszonych wykładowcach, abstraktami wystąpień oraz programem konferencji. Abstrakty wystąpień były i są dostępne na stronie internetowej konferencji

ecopole.uni.opole.pl

Podobnie jak w latach poprzednich, konferencja ECOpole'16 była poświęcona różnym aspektom ochrony środowiska przyrodniczego. Jej obrady były zgrupowane w czterech Sekcjach:

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

W środę (5.10.2016) o godz. 19.00 konferencję otworzyli prof. Maria Waclawek (*Uniwersytet Opolski*) - przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego i prof. Witold Waclawek (*Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej, Opole*) - przewodniczący Rady Naukowej Konferencji i prezes TChIE. Następnie uczestnicy konferencji zostali zaproszeni na recital gitarowy Tadeusza Pabisiaka. W jego programie były między innymi utwory J.S. Bacha, I. Albeniza, F. Chopina, V. Gomeza, A. Lauro, E. Lecuona, N. Paganiniego, B. Powella, S. Raka, F. Tarrega, H. Villa-Lobosa i J. Vinasa. Publiczność podziękowała artyście za występ hucznymi oklaskami.

W czwartek pierwszą sesję plenarną Konferencji rozpoczął prof. **Miroslav ČERNÍK** (*Faculty of Mechatronics, Informatics and Interdisciplinary Studies & the Institute for Nanomaterials, Advanced Technologies and Innovation, Technical University of Liberec, Liberec, CZ*) wykładem: "Nanofibers based on natural products and their application for removal of contaminants". Po Sesji Plenarnej odbyła się pierwsza Sesja Posterowa, na której zaprezentowano 28 prac.

Podczas konferencji wykłady plenarne wygłosili również inni zaproszeni wybitni profesorowie: **Ágnes BÁLINT** (*Institute of Environmental Engineering, Óbuda University, Budapest, HU*): "Heavy metal pollution caused by heavy industry in Hungary", **Andrzej G. CHMIELEWSKI** (*Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa*): „ENERGIEWENDE” – an example for the other countries or Wagner’s legend of 21st century”?, **Manfred SAGER** (*Austrian Agency for Health and Food Safety, Vienna, AT*): "Platinum, palladium and other metals in urban dust samples", **Zbigniew A. SZYDŁO** (*Highgate School, London, UK*): "Faraday (1791-1867) - the educator", **Rajender S. VARMA**^{1,2} (1) *Cincinnati, Ohio, USA* and 2) *Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Palacky University, Olomouc, CZ*): "Greener routes to

organics and nanomaterials: sustainable applications of magnetic nanocatalysts and modified graphitic carbon nitrides in catalysis and environmental remediation”.

Ponadto interesujące referaty przedstawili także: **K. Kamiński** (*Politechnika Łódzka, Łódź*): “Application of artificial neural networks to the assessment of technical condition of water supply systems”, **M. Kutylowska** (*Politechnika Wroclawska, Wrocław*): “Prediction of water conduits failure rate – Comparison of RBF-SVM and RBF-ANN methods”, **T. Olszowski** (*Politechnika Opolska, Opole*): “An alternative conception of PM₁₀ below-cloud scavenging parameterization”, **T. Tõnutare** (*Estonian University of Life Sciences, Tartu, EE*): “About testing and regulation of arable soils' phosphorus status” i **A. Zaremba** (*Politechnika Częstochowska, Częstochowa*): “Photovoltaics: solar energy resources and the possibility of their use”. Spotkały się one z dużym zainteresowaniem uczestników.

W czwartek po południu odbyła się druga Sesja Posterowa. Zaprezentowano na niej 27 plakatów. Wiele dyskusji rozpoczętych w czasie jej trwania kontynuowano do późnych godzin wieczornych.

Ostatnim punktem czwartkowego programu naukowego była wycieczka (rozpoczęła się o 18:00), na której uczestnicy zapoznali się z geotermalnym systemem ogrzewania Aquaparku Zakopane.

O 20.00 rozpoczęła się uroczysta kolacja.

W piątek po południu tradycyjnie odbywało się Forum Młodych (FM). Młodzi ekolodzy w czasie swoich wystąpień (było ich 11) dyskutowali nad lokalnymi problemami ekologicznymi swoich krajów. W czasie Sesji Posterowej Forum Młodych zaprezentowano 30 plakatów.

Jury w składzie **prof. Grzegorz Wielgosiński** (*Politechnika Łódzka, Łódź*) - przewodniczący, **prof. Krystyna Cybulska** (*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin*), **prof. Marek Józwiak** (*Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach*) i **prof. Manfred Sager** (*Austrian Agency for Health and Food Safety, Vienna, AT*) przyznało nagrody młodym pracownikom naukowym.

Nagrody za referaty przyznano: **mgr Darii MADEJ** (*Śląski Uniwersytet Medyczny, Katowice*) za referat: **D. Madej, W. Baran, E. Adamek, I. Lipska**: „Ecotoxicity studies of e-liquids for e-cigarettes“; **mgr inż. Dariuszowi POPLAWSKIEMU** (*Politechnika Wroclawska, Wrocław*) za prezentację ustną: **D. Popławski, M. Huculak-Mączka, K. Hoffmann, J. Hoffmann**: “Analysis of the kinetics of complex reactions on the example of the decomposition of ammonium nitrate”; **mgr Marii ZIELIŃSKIEJ** (*Uniwersytet Opolski, Opole*) za referat: **M. Zielińska, A. Kłos, Z. Bochenek, J. W. Bjerke, H. Tømmervik, B. Zagajewski, D. Ziółkowski, M. Rajfur, A. Dołhańczuk-Śródka, Z. Ziembik**: “Contamination of the forest areas of southern and NORTH eastern Poland with heavy metals”.

Ponadto przyznano 3 nagrody za plakaty. Otrzymali je: **mgr Jan LOSKOT** (*University of Hradec Králové, Hradec Králové, CZ*) za poster: **J. Loskot, M. Smolík, V. Štěpánek, L. Hyšplerová, L. Trnková, Jan Kříž**: “Modeling and biomonitoring of mercury emissions from large solid fuel combustion in the Czech-Polish border region”; **mgr Mirosław SZWED** (*Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach*) za plakat: **R. Kozłowski, M. Szwed, J. Przybylska**: “Physicochemical properties of snow in the conditions of anthropogenic impact in the city of Kielce in January 2016” i **mgr inż. Aleksandra ZIELIŃSKA** (*Politechnika Łódzka, Łódź*) za poster: **E. Tomczak**,

A. Zielińska: “The sewage system rehabilitation using trenchless technologies on the chosen example”.

W sobotę została zorganizowana wycieczka do Chochołowa zakończona degustacją zakopiańskich serów i likieru.

Na zakończenie konferencji Maria i Witold Waclawek podziękowali wszystkim uczestnikom za udział, a szczególnie osobom, które wygłaszały referaty oraz przewodniczyły obradom. Słowa podziękowań zostały skierowane także do Sponsora konferencji - Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Wyrazy uznania otrzymali również członkowie Komitetu Organizacyjnego konferencji za duży, wielomiesięczny wkład ich pracy.

Uczestnicy konferencji zostali zaproszeni do publikacji swoich prac. Organizatorzy zapewnili, że artykuły z wystąpień konferencyjnych będą sukcesywnie publikowane w *Ecological Chemistry and Engineering A* oraz *S* lub w półroczniku *Proceedings of ECOpole*.

Wszyscy zostali zaproszeni do udziału w dwudziestej szóstej konferencji ECOpole, która odbędzie się w dniach 4-7 października 2017 r. w Polanicy Zdrój. Zapowiedziano, że aktywni uczestnicy Forum Młodych konferencji ECOpole'17 mogą liczyć na znaczne obniżenie opłaty konferencyjnej.

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego
Konferencji ECOpole'16

Zadanie „(Środkowoeuropejska Konferencja ECOpole'16) finansowane w ramach umowy 631/P-DUN/2016 ze środków Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego przeznaczonych na działalność upowszechniającą naukę”

INVITATION FOR ECOPOLE'17 CONFERENCE

CHEMICAL SUBSTANCES IN ENVIRONMENT



We have the honour to invite you to take part in the 26th annual Central European Conference ECOpole'17, which will be held in 4-7 October 2017 (Wednesday-Saturday) in Hotel Polanica Resort & Spa, Polanica Zdroj, ul. Gorska 2 (PL).

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

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

The Conference 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 2017** and for the papers: **1st October 2017**. The actualized list (and the Abstracts) of the Conference contributions accepted for presentation by the Scientific Board, one can find (starting from **31st July 2017**) 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'17 website).

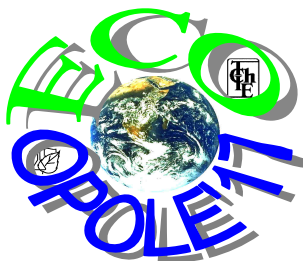
After the ECOpole'17 Conference **it will be possible to publish electronic version of presented contributions** (oral presentations as well as posters) on this site.

Further information is available from:
Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Chairperson of the Organising Committee
of ECOpole'17 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
24. 2015 CEC ECOpole'15 Jarnóttówek
25. 2016 CEC ECOpole'16 Zakopane

**ZAPRASZAMY
DO UDZIAŁU W ŚRODKOWOEUROPEJSKIEJ KONFERENCJI**



**SUBSTANCJE CHEMICZNE W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM
w dniach 4-7 X 2017 w Hotelu Polanica Resort & Spa
Polanica Zdrój, ul. Górská 2 (PL)**

Będzie to **dwudziesta szosta 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'17 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: w abstraktowanych czasopismach: *Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna (Ecol Chem Eng.)* ser. A i S oraz w półroczniku *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*.

Termin nadsyłania angielskiego i polskiego streszczenia o objętości 0,5-1,0 strony (wersja cyfrowa) planowanych wystąpień upływa w dniu 15 lipca 2017 r., a artykułów - 1 października 2017 r. Lista prac zakwalifikowanych przez Radę Naukową konferencji do prezentacji będzie sukcesywnie publikowana od 31 lipca 2017 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, na podstawie wystąpień, zostaną wydane artykuły w półroczniku Proceedings of ECOpole. Artykuły te winny być przesłane do **1 października 2017 r.**

Wszystkie nadsyłane prace podlegają zwykłej procedurze recenzyjnej. Streszczenia oraz program konferencji zostaną wydane na CD-ROM-ie, który otrzyma każdy z uczestników podczas rejestracji. Program będzie także zamieszczony na tej stronie.

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'17

Wszelkie uwagi i zapytania można kierować na adres:

maria.waclawek@o2.pl lub mrajfur@o2.pl

tel. 77 401 60 42 lub 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 2017.

Please remember that every sign in the references counts.

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

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

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

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

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

ZALECENIA DOTYCZĄCE PRZYGOTOWANIA MANUSKRYPTÓW

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tytuły czasopism należy skracać zgodnie z zasadami przyjętymi przez amerykańską *Chemical Abstracts Service*, a w przypadku polskich publikacji niepodawanych przez CAS należy stosować

skrót zgodnie z zaleceniami Biblioteki Narodowej. Autor może, jeżeli uważa to za wskazane, podawać też tytuł cytowanych artykułów z czasopism.

Literaturę prosimy zamieszczać wg poniższych przykładów:

- [1] Lowe DF, Oubre CL, Ward CH. Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation. A Technology Practices Manual. Boca Raton: Lewis Publishers; 1999.
- [2] Fasino CR, Carino M, Bombelli F. Oxidant profile of soy standardized extract. In: Rubin R, Stryger CS, editors. Joint Meeting 2001 - Book Abstracts 2001 Year of Natural Products Research. New York: Harper and Row; 2001.
- [3] Wosiński S. Effect of composition and processing conditions of ceramic and polymer composites on the electric field shielding ability [PhD Thesis]. Poznań: Poznan University of Technology; 2010.
- [4] Trapido M, Kulik N, Veressinina Y, Munter R. Water Sci Technol. 2009;60:1795-1801. DOI: 10.2166/wst.2009.585.
- [5] Cañizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo MA, Sáez C. Chemosphere. 2007;67:832-838. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.064.
- [6] Hakala M, Nygård K, Manninen S, Huitari S, Buslaps T, Nilsson A, et al. J Chem Phys. 2006;125:084504-1-7. DOI: 10.1063/1.2273627.
- [7] Kowalski A. Statistical calibration of model solution of analytes. Chem Didact Ecol Metrol. Forthcoming 2017.

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*

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

Elena MAESTRI
Tadeusz MAJCHERCZYK
Michał MAŁACHOWSKI
Elena MASAROVICOVÁ
Tomasz OLSZOWSKI
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: 150 egz. + 5 nadb. aut.