

Barbara PIECZYKOLAN¹, Izabela PŁONKA¹, Krzysztof BARBUSIŃSKI¹
Marzena JEŃDRYS¹ i Mateusz LESIK¹

ODBARWIANIE ROZTWORÓW ZAWIERAJĄCYCH ACID GREEN 16 ZA POMOCĄ ODCZYNNIKA FENTONA Z NADWĘGLANEM SODU

DISCOLORATION OF SOLUTIONS CONTAINING ACID GREEN 16 USING FENTON'S REAGENT WITH SODIUM PERCARBONATE

Abstrakt: W badaniach zastosowano dwie modyfikacje odczynnika Fentona z nadwęglanem sodu (jako alternatywnym źródłem H₂O₂) przy zastosowaniu różnego rodzaju źródła Fe²⁺: FeSO₄·7H₂O oraz wiórków stalowych. Efektywność oczyszczania roztworów oceniano na podstawie analizy stężenia barwnika Acid Green 16 (zieleń kwasowa czysta V). W trakcie badań ustalano wpływ poszczególnych parametrów zmodyfikowanego procesu Fentona (wartości pH, dawki nadwęglanu sodu, zawartości jonów żelaza pochodzących z FeSO₄ oraz z wiórków stalowych, czasu reakcji przy modyfikacji z siarczanem żelaza oraz czasu kontaktu przy modyfikacji z wiórkami stalowymi) na efektywność odbarwiania. Ponadto w przypadku układu z wiórkami stalowymi określano wpływ tzw. „dodatkowego czasu reakcji”, którym jest czas, po jakim alkalizowano próbki przefiltrowanych roztworów przez złożo wypełnione wiórkami. Wynosił on „0” (filtraty alkalizowano od razu po przefiltrowaniu), 10, 20 i 30 minut. Przeprowadzone badania wykazały, że obie modyfikacje odczynnika Fentona umożliwiły efektywne odbarwienie ścieków. W przypadku układu z zastosowaniem nadwęglanu sodu i siarczanu żelaza(II) najlepsze efekty otrzymano przy dawce nadwęglanu sodu = 350 mg/dm³, stosunku Fe²⁺/nadwęglanu sodu = 0,4, czasie reakcji = 15 minut oraz pH = 3. W przypadku systemu z wiórkami stalowymi wymagana dawka nadwęglanu sodu do skutecznego usunięcia barwy wynosiła 600 mg/dm³ przy czasie kontaktu z wiórkami = 39,6 sekund i dodatkowym czasie reakcji = 0 minut (roztwory alkalizowane bezpośrednio po przefiltrowaniu), pH = 2 oraz wiórków o masie = 0,5 g.

Słowa kluczowe: barwniki, odbarwianie, odczynnik Fentona, procesy pogłębionego utleniania

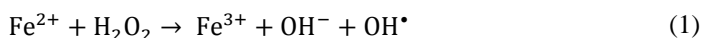
Wprowadzenie

Barwniki znajdują zastosowanie w bardzo wielu gałęziach przemysłu. Stosowane są między innymi w przemyśle włókienniczym, garbarskim, papierniczym, jak również w chemii gospodarczej, budownictwie czy meblarstwie. W wyniku procesów produkcyjnych powstają ścieki, które mogą zawierać wysokie stężenia barwników. Nieoczyszczone ścieki wpływają negatywnie na odbiornik i jego ekosystem. Ze względu na to, że barwniki mogą charakteryzować się negatywnym, a także muta- i kancerogennym oddziaływaniem na organizmy wodne, istotne jest skuteczne oczyszczenie ścieków zawierających barwniki [1].

Oczyszczanie ścieków zawierających barwniki może być realizowane za pomocą wielu różnych metod fizyczno-chemicznych. Zastosowanie znajdują takie procesy, jak: koagulacja [2, 3], sorpcja [4-7], techniki membranowe [8-10], jak również procesy pogłębionego utleniania [11-14].

¹ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 16 98, fax 32 237 10 47, email: barbara.pieczykolan@polsl.pl, rie4@polsl.pl
Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 16, Zakopane, 5-8.10.2016

Klasyczny odczynnik Fentona jest to mieszanina jonów Fe^{2+} oraz nadtlenu wodoru (reakcja (1)) [14]. W wyniku reakcji tych reagentów w środowisku kwaśnym powstają rodniki hydroksylowe (odczynnik Fentona zaliczany jest w związku z tym do metod pogłębianego utleniania).



Możliwe jest stosowanie modyfikacji klasycznego odczynnika Fentona poprzez wspomaganie promieniowaniem UV [13], procesami elektrochemicznymi [11, 12] czy też zastępowaniem czystego nadtlenu wodoru innymi reagentami, takimi jak nadtlenek wapnia i magnezu [15, 16] czy nadwęglan sodu [16, 17]. Również jony żelaza biorące udział w tym procesie mogą pochodzić z różnych źródeł (nie tylko z soli żelaza(II)). Stosowane może być przykładowo żelazo na zerowym stopniu utlenienia czy nawet wiórki stalowe (będące materiałem odpadowym, a zatem tanim źródłem jonów żelaza) [18].

Metodyka badań

Badania prowadzono, stosując roztwory zawierające barwnik Acid Green 16 (zieleń kwasowa czysta V, C.I. 44025) o stężeniu 100 mg/dm^3 . Stężenie barwnika oznaczano metodą kolorymetryczną na podstawie sporządzonej krzywej wzorcowej przy długości fali $\lambda = 590 \text{ nm}$. Efektywność procesu określano, uwzględniając zmianę stężenia barwnika, stopień jego usunięcia oraz oceniając barwę roztworów po procesie utleniania.

Zastosowano dwie różne modyfikacje klasycznego odczynnika Fentona: w serii I nadwęglan sodu-siarczan żelaza(II), a w serii II nadwęglan sodu-wiórki stalowe.

W obydwu modyfikacjach jako alternatywne źródło nadtlenu wodoru w reakcji Fentona wykorzystano nadwęglan sodu $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$. Natomiast źródłem jonów żelaza (II) był w serii I uwodniony $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, a w serii II - wiórki stalowe (z zawartością około 90% żelaza i takich domieszek, jak: węgiel, wanad czy chrom).

Seria I realizowana była na mieszałkach magnetycznych w zlewkach laboratoryjnych o objętości $0,5 \text{ dm}^3$, natomiast eksperymenty serii II prowadzono przy wykorzystaniu procesu dynamicznego poprzez filtrowanie przez kolumnę wypełnioną wiórkami stalowymi zakwaszonych roztworów z dodanym w odpowiedniej ilości nadwęglanem sodu.

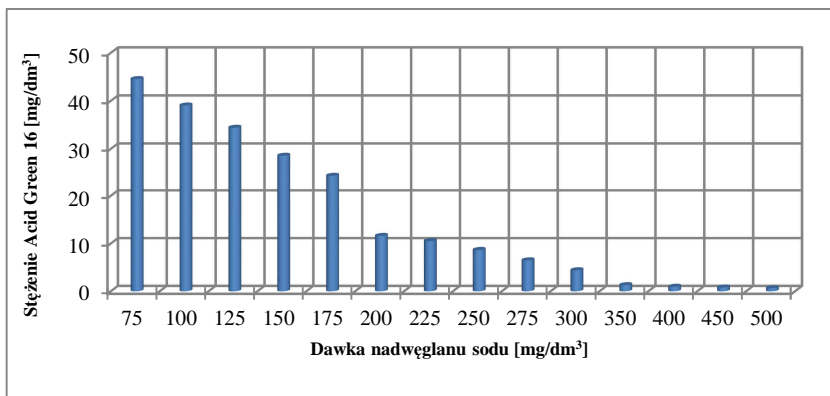
W trakcie badań ustalano najkorzystniejsze wartości poszczególnych parametrów procesowych w celu uzyskania efektywnego usunięcia barwnika Acid Green 16 z roztworów, takich jak: dawka nadwęglanu sodu, pH reakcji, czas reakcji (w serii I), czas kontaktu z wiórkami stalowymi w kolumnie złoża filtracyjnego (w serii II), stosunek masowy $\text{Fe}^{2+}/(\text{nadwęglan sodu})$ w I serii oraz masy wiórków w II serii.

Omówienie wyników badań

Seria I: nadwęglan sodu-siarczan żelaza(II)

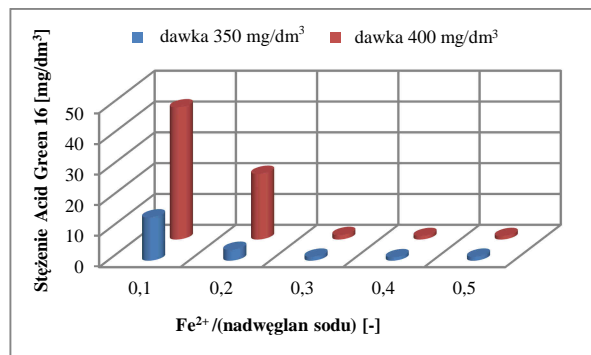
W trakcie badań w serii I zastosowano dawki nadwęglanu sodu w zakresie $75\text{-}500 \text{ mg/dm}^3$ przy pozostałych stałych parametrach: $\text{pH} = 3$, czas reakcji = 15 minut oraz stosunek masowy $\text{Fe}^{2+}/(\text{nadwęglan sodu}) = 0,3$. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem dawki $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ uzyskiwano stopniowe obniżanie się stężenia Acid Green 16 w próbach po procesie utleniania (rys. 1). Największy wzrost skuteczności usunięcia barwy zaobserwowano podczas wzrostu dawki tego reagenta od 75 do 200 mg/dm^3 . Wówczas

stężenie Acid Green 16 obniżyło się z 44,54 do 11,6 mg/dm³. Jednakże takie stężenie barwnika w roztworze nadal powodowało silne zielone zabarwienie. Konieczne było zatem dalsze zwiększanie dawki nadwęglanu sodu. Przyczyniło się to do stopniowego obniżania się stężenia barwnika przy stosowaniu coraz to większych dawek 2Na₂CO₃·3H₂O₂. Wprowadzenie dawki nadwęglanu sodu wynoszącej 350 mg/dm³ i powyżej spowodowało odbarwienie roztworów. Na podstawie tego etapu do dalszych badań wytypowano dawki 350 i 400 mg/dm³.



Rys. 1. Wpływ dawki nadwęglanu sodu na efektywność usunięcia Acid Green 16 przy pH = 3, $t = 15$ min, $Fe^{2+}/(\text{nadwęglan sodu}) = 0,3$

Fig. 1. The effect of sodium percarbonate dose on efficiency of Acid Green 16 removal at pH = 3, $t = 15$ min, ratio of $Fe^{2+}/(\text{sodium percarbonate}) = 0.3$



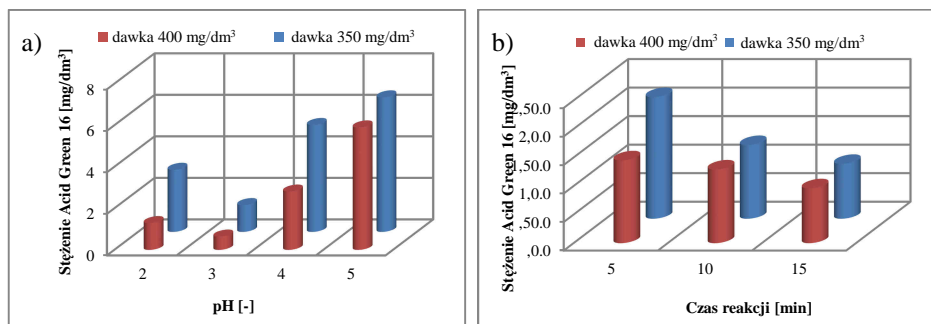
Rys. 2. Wpływ wartości stosunku masowego $Fe^{2+}/(\text{nadwęglan sodu})$ na efektywność usunięcia Acid Green 16 przy pH = 3, $t = 15$ min

Fig. 2. The effect of ratio of $Fe^{2+}/(\text{sodium percarbonate})$ on efficiency of Acid Green 16 removal at pH = 3, $t = 15$ min

Kolejnym ustalonym parametrem był stosunek masowy $Fe^{2+}/(\text{nadwęglan sodu})$ dla obu wybranych dawek nadwęglanu sodu oraz pH = 3 i 30-minutowym czasie reakcji. Wykazano, że wraz ze zwiększaniem wartości tego stosunku stężenie barwnika ulegało

obniżeniu (rys. 2), przy czym największy wzrost efektywności miał miejsce przy zwiększeniu stosunku Fe^{2+} /(nadwęglan sodu) od 0,1 do 0,3. Wynika to z faktu, że w celu uzyskania dużej skuteczności reakcji Fentona wymagana jest odpowiednio duża zawartość jonów Fe^{2+} . Zbyt małe stężenie tych jonów zmniejsza efektywność procesu utleniania, gdyż generowana jest niewystarczająca ilość rodników hydroksylowych (będących głównym czynnikiem oczyszczającym w reakcji Fentona). Do kolejnych etapów badań wybrano stosunek Fe^{2+} /(nadwęglan sodu) = 0,4, gdyż wówczas nastąpiło odbarwienie roztworów.

Następnie dokonano doboru najkorzystniejszego pH reakcji oraz czasu reakcji. W przypadku ustalania wartości pH odnotowano, że największą skuteczność usunięcia barwnika Acid Green 16 otrzymano przy pH = 3 (rys. 3a). Stężenie Acid Green 16 wyniosło wówczas 1,29 mg/dm^3 dla obydwu dawek nadwęglanu sodu. Zwiększenie wartości pH do 4 i 5, jak również jego zmniejszenie do 2 generalnie przyczyniało się do obniżenia efektywności odbarwiania. Wynika to z faktu, że w przypadku niskiego pH występuje nadmiar jonów H^+ , które działają jako tzw. „zmiatacze” rodników hydroksylowych. Natomiast zastosowanie wyższego pH mogło spowodować, że stężenie jonów H^+ było zbyt małe do wygenerowania odpowiednio dużej ilości rodników OH^\cdot , by skutecznie mógł zajść proces utleniania barwnika.



Rys. 3. Stężenie Acid Green 16 po procesie utleniania: a) przy zmiennym pH i Fe^{2+} /(nadwęglan sodu) = 0,4, $t = 15$ min; b) przy zmiennym czasie reakcji i pH = 3, Fe^{2+} /(nadwęglan sodu) = 0,4

Fig. 3. The concentration of Acid Green 16 after oxidation process during: a) different value of pH (ratio of Fe^{2+} /(sodium percarbonate) = 0,4, $t = 15$ min); b) different reaction time (pH = 3, Fe^{2+} /(sodium percarbonate) = 0,4)

Badania wykazały ponadto, że wymagany czas reakcji wynosi 10 minut, gdyż wówczas stężenie Acid Green 16 obniżyło się do wartości 1,29 mg/dm^3 dla obydwu stosowanych dawek (rys. 3b). Zastosowanie krótszego czasu nie umożliwiło odbarwienia roztworów, a jego wydłużenie tylko w nieznacznym stopniu przyczyniło się do zwiększenia skuteczności procesu (zawartość barwnika w roztworze obniżyła się jedynie do 0,96 mg/dm^3). Dlatego ze względów ekonomicznych zasadne jest zastosowanie 10-minutowej reakcji.

Seria II: nadwęglan sodu-wiórki stalowe

W trakcie II serii badań na początku ustalone zostało wymagane pH reakcji oraz czas kontaktu roztworu z wiórkami stalowymi wypełniającymi kolumnę (poprzez zmianę prędkości filtracji v_f).

W modyfikacji odczynnika Fentona z wiórkami stalowymi (jako alternatywne źródło jonów Fe^{2+}) bardzo istotny wpływ na skuteczność procesu wywiera wartość pH. By uwalniane były do środowiska ze stali jony Fe^{2+} , wymagany jest kwaśny odczyn. Dlatego w trakcie badań sprawdzono tylko dwie wartości tego parametru przy dawce nadwęglanu sodu wynoszącej 200 mg/dm^3 (tab. 1). Odnotowano, że zdecydowanie większa efektywność procesu odbarwiania miała miejsce przy $pH = 2$ niż przy $pH = 3$. Widać, iż nawet niewielkie zwiększenie wartości tego parametru przyczyniło się do znacznego obniżenia skuteczności utleniania Acid Green 16.

Tabela 1

Wpływ pH na efektywność procesu nadwęglan sodu-wiórki stalowe (seria II) przy czasie kontaktu = 77 s oraz masie wiórków w kolumnie = 2 g

Table 1

The effect of pH on the efficiency of sodium percarbonate-steel swarf process (II series) - contact time = 77 s, the amount of steel swarf in column = 2 g

Dawka nadwęglanu sodu [mg/dm^3]	pH reakcji [-]	Stężenie Acid Green 16 [mg/dm^3]
200	2	3,74
200	3	12,9

W przypadku ustalania czasu kontaktu roztworu z wiórkami wypełniającymi kolumnę filtracyjną poprzez zmianę prędkości filtracji wykazano, że lepsze efekty uzyskano podczas zastosowania większej z dwóch badanych prędkości (tab. 2). Przy filtrowaniu roztworu z $v_f = 5,34 \text{ cm/min}$ stężenie barwnika wyniosło $2,13 \text{ mg/dm}^3$. Dwukrotne zmniejszenie prędkości przyczyniło się do obniżenia efektywności procesu (stężenie barwnika = $3,69 \text{ mg/dm}^3$). Zjawisko to mogło wynikać z faktu, że wraz ze zmniejszeniem v_f zwiększył się czas kontaktu roztworu z wiórkami i wskutek tego z wiórków uwolniona została większa ilość Fe^{2+} do odbarwanego medium. Wiadomo natomiast, iż nadmiar jonów żelaza powodować może zjawisko tzw. "zmiatania" rodników hydroksylowych.

Tabela 2

Wpływ czasu kontaktu roztworów ze złożem z wiórków stalowych na efektywność procesu nadwęglan sodu-wiórki stalowe przy dawce nadwęglanu sodu = 200 mg/dm^3 , $pH = 2$ i masie wiórków stalowych = 2 g

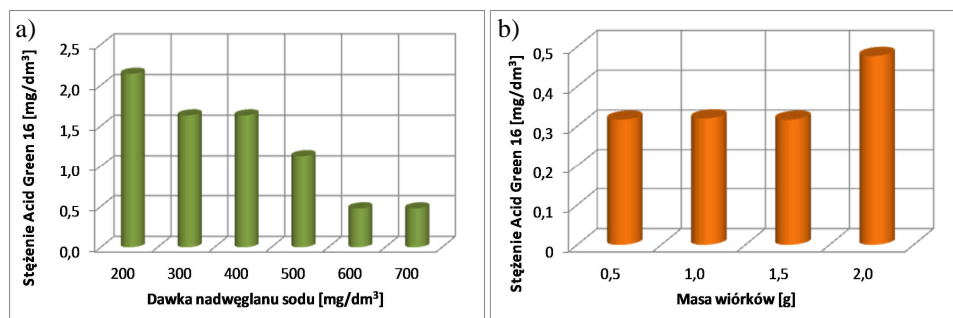
Table 2

The effect of contact time of solutions with steel swarfs on the efficiency of sodium percarbonate-steel swarf process (dose of sodium percarbonate = 200 mg/dm^3 , $pH = 2$ and the amount of steel swarf in column = 2 g)

Prędkość filtracji [cm/min]	Czas kontaktu roztworu ze złożem wypełnionym wiórkami [s]	Stężenie Acid Green 16 [mg/dm^3]
2,73	77	3,69
5,34	39,6	2,13

W dalszym etapie badań serii II ustalono najkorzystniejszą dawkę nadwęglanu sodu oraz masę wiórków stalowych wypełniającą kolumnę.

Zwiększanie dawki nadwęglanu sodu powodowało stopniowy wzrost skuteczności usuwania Acid Green 16 (rys. 4a). Przy dawce 200 mg/dm^3 uzyskano stężenie barwnika $2,14 \text{ mg/dm}^3$. Zwiększenie ilości utleniacza do $600 \text{ mg } 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ spowodowało obniżenie Acid Green 16 do $0,48 \text{ mg/dm}^3$. Wówczas też dopiero uzyskano odbarwienie roztworów. W związku z tym do etapu doboru masy wiórków wypełniających kolumnę wybrano właśnie dawkę $600 \text{ mg } 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$. Stwierdzono wówczas, że lepsze efekty procesu uzyskano przy mniejszej masie wiórków (rys. 4b). Zjawisko to wynika z tego, iż z większej masy wiórków uwalniana jest większa ilość żelaza(II). Natomiast nadmiar jonów Fe^{2+} przyczynia się do zmniejszania skuteczności reakcji Fentona (ze względu na reakcję rodników hydroksylowych z nadmiarem Fe^{2+}).



Rys. 4. Stężenie Acid Green 16 po procesie utleniania: a) przy zmiennej dawce nadwęglanu sodu i $\text{pH} = 2$, masie wiórków = 2 g, czasie kontaktu = 39,6 s; b) przy zmiennej masie wiórków i $\text{pH} = 2$, 600 mg nadwęglanu sodu/ dm^3 , czasie kontaktu = 39,6 s

Fig. 4. The concentration of Acid Green 16 after oxidation process: a) at different dose of sodium percarbonate ($\text{pH} = 2$, the amount of steel swarf = 2 g, contact time = 39.6 s); b) at different amount of steel swarf ($\text{pH} = 2$, 600 mg sodium percarbonate/ dm^3 , contact time = 39.6 s)

W ostatniej fazie badań serii II określono, czy zastosowanie dodatkowego czasu reakcji przyczyni się do poprawy skuteczności odbarwiania. Badania te polegały na tym, że filtry były gromadzone i dopiero po odpowiednio 10, 20 i 30 minutach poddawano je neutralizacji (a nie tak jak we wcześniejszych etapach, kiedy to filtry neutralizowano bezpośrednio po przefiltrowaniu). Eksperymenty te przeprowadzono dla dawki $600 \text{ mg } 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$, $\text{pH} = 2$, czasu kontaktu = 39,6 s i masy wiórków = 0,5 g. Wykazano, że pozostawienie próbek roztworów po filtracji przez kolumnę na dodatkowy czas reakcji nie przyczyniło się do zwiększenia skuteczności. Stężenia barwnika po 0, 10, 20 i 30 minutach dodatkowej reakcji wyniosły dokładnie $0,32 \text{ mg/dm}^3$.

Wnioski

1. Przeprowadzone badania wykazały, że obie zastosowane modyfikacje odczynnika Fentona umożliwiają skuteczne usunięcie barwnika z roztworów przy początkowym jego stężeniu 100 mg/dm^3 .
2. W przypadku serii I nadwęglan sodu-siarczan żelaza(II) najlepsze efekty uzyskano, stosując następujące parametry procesu: $350 \text{ mg } 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$, $\text{pH} = 3$,

- stosunek $\text{Fe}^{2+}/(\text{nadwęglan sodu}) = 0,4$, czas reakcji 10 minut. Wówczas odnotowano całkowite odbarwienie roztworu, a stężenie barwnika wynosiło $1,29 \text{ mg/dm}^3$.
3. W przypadku serii II nadwęglan sodu-wiórki stalowe największą skuteczność odbarwiania (stężenie barwnika na poziomie $0,32 \text{ mg/dm}^3$) otrzymano przy dawce nadwęglanu sodu = 600 mg/dm^3 , $\text{pH} = 2$, czasie kontaktu roztworu z wiórkami wypełniającymi kolumnę filtracyjną równym 39,6 s oraz masie wiórków w kolumnie 0,5 g.
 4. Obie serie badawcze wykazały, że w badanym zakresie dawek $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ wraz ze wzrostem ilości reagenta rosła efektywność procesu odbarwiania.
 5. Ponadto wykazano, że bardzo istotny wpływ na efektywność procesu ma zawartość jonów Fe^{2+} . Zarówno zbyt mała ich ilość (co obserwowano przede wszystkim w I serii badawczej), jak i ich nadmiar (które to zjawisko miało miejsce w serii II) przyczynia się do obniżania skuteczności procesu utleniania. Nadmiar Fe^{2+} działa jako tzw. "zmiatacze" rodników hydroksylowych. Niedobór natomiast nie umożliwia generowania odpowiedniej ilości OH^\bullet .
 6. Wykazano również, że w przypadku wykorzystywania wiórków stalowych jako alternatywnego źródła żelaza, aby mogły zostać uwolnione ze stali jony Fe^{2+} , konieczne jest zastosowanie niskiej wartości pH (równiej 2). Natomiast w serii I (gdy dodawano $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) najkorzystniejsze było $\text{pH} = 3$ (wówczas uzyskano największą skuteczność).

Podziękowania

Badania były finansowane przez fundusz prac statutowych Politechniki Śląskiej w Gliwicach w ramach projektu BK-231/RIE-4/2017.

Literatura

- [1] Majewska-Nowak K. Ochrona Środ. 1986;488:17-22. www.os.not.pl/docs/czasopismo/1986/Majewska-Nowak_4-1986.pdf.
- [2] Ledakowicz S, Solecka M. Gaz, Woda Technika Sanit. 2001;3:103-107. <http://www.gazwoda.pl/index.php?numer=39>.
- [3] Mbacké MK, Kane C, Diallo NO, Diop CM, Chauvet F, Comtat M. et al. J Environ Chem Eng. 2016;4:4001-4011. DOI: 10.1016/j.jece.2016.09.002.
- [4] Shaobin W, Huiting L, Sujuan X, Shenglin L, Longya X. Chemosphere. 2006;6:82-87. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.02.043.
- [5] Al-Degs Y, Khraisheh MAM, Allen SJ, Ahmad MN. Water Res. 2000;34:927-935. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00200-6.
- [6] Heibati B, Rodriguez-Couto S, Al-Ghouti MA, Asif M, Tyagi I, Agarwal S, et al. J Molecular Liq. 2015;208:99-105. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.03.057.
- [7] Yener J, Kopac T, Dogu G, Dogu T. Chem Eng J. 2008;144: 400-406. DOI: 10.1016/j.cej.2008.02.009.
- [8] Akbari A, Remigy JC, Aptel P. Chem Eng Process. 2002;41:601-609. DOI: 10.1016/S0255-2701(01)00181-7.
- [9] Jiraratananon R, Sungpet A, Luangsowan P. Desalination. 2000;130:177-183. DOI: 10.1016/S0011-9164(00)00085-0.
- [10] Liu M, Chen Q, Lu K, Huang W, Lü Z, Zhou C, et al. Separat Purif Technol. 2017;173:135-143. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.09.023.
- [11] El-Ghenymy A, Centellas F, Rodríguez RM, Cabot PL, Garrido JA, Sirés I, et al. Electrochim Acta. 2015;182:247-256. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.09.078.
- [12] Ozcan A, Gençten M. Chemosphere. 2016;146:245-252. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.12.013.

- [13] Ayodele OB, Togunwa OS. *Appl Catalysis A: General*. 2014;470:285-293. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.11.013.
- [14] Youssef NA, Shaban SA, Ibrahim FB, Mahmoud AS. *Egypt J Petroleum*. 2016;25:317-321. DOI: 10.1016/j.ejpe.2015.07.017.
- [15] Barbusiński K. *Chemik - Nauka, technika, rynek*. 2006;9:433-438.
- [16] Barbusiński K. *Chemik - Nauka, technika, rynek*. 2008;6:259-263.
- [17] Barbusiński K, Pieczykolan B, Dadał A. *Gaz, Woda Technika Sanit*. 2008;11:24-26. <http://www.gazwoda.pl/index.php?option=content&task=view&id=6702>.
- [18] Barbusiński K, Pieczykolan B. *Inż Ochrona Środ*. 2009;12:35-49. <https://ios.is.pcz.pl/index.php/tom-12/numer-1-2009>.

DISCOLORATION OF SOLUTIONS CONTAINING ACID GREEN 16 USING FENTON'S REAGENT WITH SODIUM PERCARBONATE

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

Abstract: During the study two modifications Fenton reagent with sodium percarbonate (as an alternative source of H_2O_2) were used. There were using different kinds of sources of Fe^{2+} : $FeSO_4$ and steel swarf. The efficiency of wastewater treatment was determined on the basis of the dye Acid Green 16 concentration. During the tests the influence of the individual parameters of modified Fenton process on the effectiveness of discoloration was examined (value of initial pH, dose of sodium percarbonate, the quantity of iron ions originating from $FeSO_4$ or steel swarf, the reaction time - for modification sodium percarbonate- $FeSO_4$ and so-called: additional reaction time for modification sodium percarbonate-steel swarf). The additional reaction time is the time after which the samples (of dye solution) filtered through the bed (filled with steel swarf) were alkalized. That time was equaled to "0" (filtrate was alkalized immediately after the filtration) 10, 20 and 30 minutes. The study showed that both modifications of Fenton reagent enabled effectively discolor the solutions. For a system with the sodium percarbonate and iron sulfate(II), the best results were obtained with a dose of sodium percarbonate = 350 mg/dm^3 , the ratio of Fe^{2+} /sodium percarbonate = 0.4, reaction time = 15 min, and pH = 3. In the case of systems with steel swarf, higher dose of sodium percarbonate was required to efficiently remove the color (600 mg/dm^3), a contact time with swarf of 39.6 seconds, and additional reaction time = 0 minutes (solutions alkalized immediately after filtration), pH = 2, and quantity of swarf = 0.5 g.

Keywords: dye, discoloration, Fenton reagent, advanced oxidation processes

Izabela PŁONKA¹, Barbara PIECZYKOLAN¹, Krzysztof BARBUSIŃSKI¹
Aneta MAGIERA¹ i Agnieszka KOCOT¹

ODBARWIANIE ROZTWORÓW ZAWIERAJĄCYCH ACID GREEN 16 ZA POMOCĄ ODCZYNNIKA FENTONA Z NADTLENKIEM WAPNIA

DISCOLORATION OF SOLUTIONS CONTAINING ACID GREEN 16 USING OF FENTON'S REAGENT WITH CALCIUM PEROXIDE

Abstrakt: Barwniki należą do organicznych związków chemicznych i są zbudowane z pochodnych aromatycznych benzenu, naftalenu, antracenu i związków heterocyklicznych posiadających luźno związane z cząsteczką elektrony π . Kolor zawdzięczają występowaniu podstawników, np. chromoforów. Barwnik Acid Green 16 wykorzystywany jest do celów przemysłowych. Posiada zastosowanie do barwienia drewna, jedwabiu naturalnego, wełny i skóry, a także w środkach wykorzystywanych w gospodarstwie domowym. Barwniki występujące w ściekach przemysłowych sprawiają wiele problemów ze względu na swoją toksyczność, niską podatność na biodegradację oraz intensywny kolor. Dlatego tego typu ścieki są oczyszczane z wykorzystaniem metod pogłębionego utleniania chemicznego (Advanced Oxidation Processes - AOPs), w których generowane są rodniki hydroksylowe - OH^\cdot , charakteryzujące się bardzo wysoką reaktywnością w stosunku do większości zanieczyszczeń organicznych. Przeprowadzono badania nad odbarwianiem roztworu zawierającego barwnik Acid Green 16, stosując modyfikację klasycznej reakcji Fentona. W badaniach wykorzystano alternatywne źródło nadtlenu wodoru, jakim jest nadtlenek wapnia - Ixper[®] 75C. Dodatkowo proces był wspomagany promieniowaniem UV przy użyciu nisko- i średniociśnieniowej lampy UV. Efektywność odbarwiania oceniano na podstawie analizy stężenia barwnika Acid Green 16. W trakcie badań ustalano wpływ poszczególnych parametrów procesu: dawki nadtlenu wapnia, wartości pH, stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^\circledast$ oraz czasu naświetlania. Uzyskane wyniki badań wykazały, że proces modyfikacji odczynnika Fentona umożliwił efektywne odbarwienie roztworu. W przypadku zastosowania lampy niskociśnieniowej najlepsze efekty odbarwienia otrzymano dla dawki nadtlenu wapnia wynoszącej 250 mg Ixper[®] 75C /dm³, stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^\circledast$ wynoszącego 0,4, przy czasie naświetlania 10 minut oraz odczynie pH = 3. Wówczas w roztworze barwę zredukowano w 98,5% do poziomu 1,50 mg/dm³. Z kolei dla lampy średniociśnieniowej i najkorzystniejszych parametrów prowadzenia procesu odbarwiania obniżono stężenie barwnika w roztworze do 0,80 mg/dm³ dla dawki Ixper[®] 75C wynoszącej 200 mg/dm³ i uzyskano redukcję w 99,2% (stosunek $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^\circledast = 0,4$, czas naświetlania $t = 10$ min, pH = 2).

Słowa kluczowe: barwniki, odbarwianie, odczynnik Fentona, procesy pogłębionego utleniania

Wprowadzenie

Produkt generowany podczas reakcji jonów żelaza(II) oraz nadtlenu wodoru w silnie kwaśnym środowisku został odkryty w 1894 roku przez H.J.H. Fentona. Zauważono, że reagent powstający podczas reakcji posiada bardzo silne właściwości utleniające w stosunku do kwasów organicznych. Kolejne badania nad procesem pozwoliły stwierdzić, że jest bardzo silnym utleniaczem chemicznym, który utlenia zanieczyszczenia trudno degradowalne i zwiększa podatność na biodegradację związków trudno rozkładalnych [1]. Obecnie w celu poprawy efektywności degradacji zanieczyszczeń przy jak najniższych kosztach prowadzenia procesu coraz częściej wprowadzane są modyfikacje podstawowej reakcji Fentona. Liczne badania skupiają się na poszukiwaniu alternatywnych źródeł jonów

¹ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 16 98, fax 32 237 10 47, email: izabela.plonka@polsl.pl, rie4@polsl.pl
Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'16, Zakopane, 5-8.10.2016

żelaza oraz nadtlenu wodoru. Bardzo ważnym aspektem jest również możliwość poprawy efektywności procesu poprzez wspomaganie reakcji Fentona promieniowaniem UV, proces fotokatalitycznej reakcji Fentona (UV-Fenton) oraz poprzez wykorzystanie procesów elektrochemicznych, tzw. Elektro-Fenton. Proces UV-Fenton opiera się na podstawowej reakcji pomiędzy jonami żelaza(II) oraz nadtlaniem wodoru wspomaganą promieniowaniem UV. Istotą modyfikacji jest bardziej efektywne przeprowadzanie procesu dzięki większej możliwości generowania rodników OH^\bullet . W klasycznej reakcji Fentona redukcja jonów Fe^{3+} do Fe^{2+} jest bardzo niewielka. Kiedy następuje wyczerpanie jonów żelaza, reakcja zostaje zatrzymana. Promieniowanie UV pozwała na fotoredukcję jonów Fe^{3+} do Fe^{2+} i tym samym jony te mogą ponownie reagować z nadtlaniem wodoru, generując większą ilość rodników OH^\bullet . Jony Fe^{3+} powstające podczas klasycznej reakcji Fentona mogą reagować z rodnikami OH^\bullet , natomiast pod wpływem promieniowania UV zachodzi fotokatalityczna reakcja odwrotna, której efektem jest powstawanie większej ilości rodników OH^\bullet [1-6].

Proces Fentona umożliwia degradację barwników, alifatycznych i chlorowanych związków aromatycznych, polichlorowanych bifenyli. W procesie dochodzi również do utlenienia: alkoholi, ketonów, fenoli, toluenu, p-toluenu, benzenu, chlorobenzenu, nitrobenzenu, aniliny, formaldehydu, związków humusowych, a także pestycydów [1]. Głównym zanieczyszczeniem ścieków pochodzących z przemysłu chemicznego i włókienniczego są barwniki, z tego względu bardzo często do ich oczyszczania stosowany jest odczynnik Fentona. Barwnik Acid Green 16 jest stosowany głównie do barwienia wełny i włókien pochodzenia zwierzęcego w różnych stadiach przerobu, do barwienia drewna, skóry oraz środków chemii gospodarstwa domowego. Charakteryzuje się również przeciętną trwałością na światło i czynniki mokre. Jednak Acid Green 16 jest chętnie stosowany ze względu na efektywność wybarwień i intensywność koloru [7].

Przeprowadzono badania procesu odbarwienia roztworu zawierającego barwnik Acid Green 16 zmodyfikowaną metodą odczynnika Fentona. Na efektywność usuwania zanieczyszczeń, w tym również barwy, ma wpływ wiele czynników, takich jak: dawka H_2O_2 , pH, stosunek $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, temperatura oraz czas reakcji. Wpływ na stopień degradacji zanieczyszczeń ma również rodzaj usuwanej substancji [1, 8].

Metodyka badań

Procesowi odbarwienia poddano roztwór sporządzony na bazie wody wodociągowej z barwnikiem Acid Green 16 o stężeniu 100 mg/dm^3 i charakterystycznym ciemnozielonym kolorze. W procesie zastosowano zmodyfikowany odczynnik Fentona wspomagany promieniowaniem UV. Modyfikację stanowiło alternatywne źródło nadtlenu wodoru, jakim jest nadtlenek wapnia. W handlu spotkać można następujące produkty zawierające nadtlenek wapnia: PermeOx, PermeOx Plus, Ixper[®] 60C i Ixper[®] 75C. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem produktu Ixper[®] 75C amerykańskiej firmy Solvay. Produkt występuje w postaci białego, bezzapachowego proszku o zawartości 75% nadtlenu wapnia, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , środków wiążących oraz wypełniaczy. Jedną z najważniejszych właściwości Ixperu[®] 75C jest bardzo wysoka stabilność temperaturowa. Produkt przechowywany w suchych warunkach w temp. ok. 20°C nie traci wolnego tlenu

nawet przez kilka miesięcy. Ixper[®] 75C jest bardzo słabo rozpuszczalny w wodzie, nie jest higroskopijny i rozkłada się w środowisku wilgotnym z wytworzeniem tlenu. Ixper[®] 75C zmienia swoje właściwości wraz ze zmianą właściwości chemicznych oraz fizycznych środowiska, w którym się znajduje. Produkt w temperaturze pokojowej w środowisku wodnym może uwalniać tlen w sposób ciągły nawet przez 6 miesięcy. W momencie spadku pH poniżej 12 Ixper[®] 75C staje się bardziej rozpuszczalny, znacznie zmienia się również ilość uwalnianego tlenu. W warunkach pH mniejszego od 12 generowane są duże ilości nadtlenu wodoru, a uwalnianie tlenu maleje [1, 9].

Proces odbarwiania roztworu był prowadzony w dwóch przepływowych układach. Układ pierwszy składał się z reaktora, niskociśnieniowej lampy UV firmy TITANIUM o mocy 15 W, pompy tłoczącej roztwór do układu oraz mieszadła magnetycznego. W skład stanowiska drugiego wchodził reaktor, lampa średniociśnieniowa firmy Heraeus typ UV-RS-2 o mocy 150 W, system chłodzenia, pompa tłocząca roztwór do układu oraz mieszadło magnetyczne.

W roztworze przed i po procesie odbarwiania wykonano oznaczenie stężenia barwnika za pomocą metody kolorymetrycznej poprzez pomiar absorbancji z użyciem spektrofotometru spectroFlex 6100.

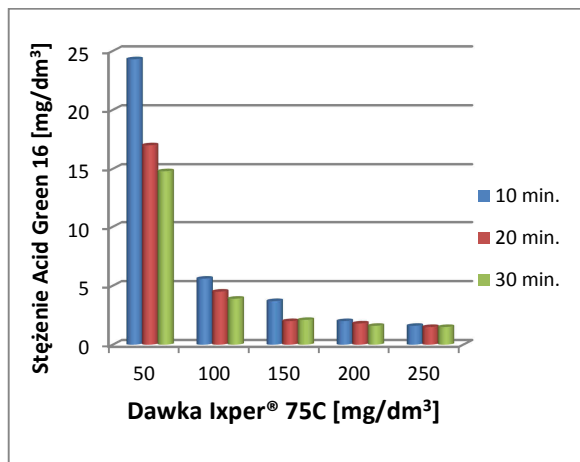
W celu określenia najkorzystniejszych parametrów procesu odczynnika Fentona badania przeprowadzono w trzech etapach. W I etapie dokonano doboru optymalnej dawki Ixper[®] 75C przy stałym stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^{\text{®}} 75\text{C}$ wynoszącym 0,33 oraz przy stałym odczynie pH = 3. Proces był prowadzony z zastosowaniem reagenta Ixper[®] 75C w ilości od 50 do 250 mg/dm³ dla lampy niskociśnieniowej oraz od 75 do 300 mg/dm³ w przypadku lampy średniociśnieniowej. Próby do oznaczenia stężenia barwnika w roztworze pobierane były po czasie naświetlania 10, 20 i 30 minut. Etap 2 polegał na doborze odpowiedniego stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^{\text{®}} 75\text{C}$ przy stałych dawkach Ixper[®] 75C wynoszących 200 i 250 mg/dm³, przy stałym pH = 3 oraz przy tym samym czasie naświetlania. W tym etapie zastosowano stosunek $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^{\text{®}} 75\text{C}$ wynoszący 0,33; 0,4 oraz 0,5. Badania etapu 3 miały na celu określenie wpływu pH reakcji na efektywność procesu odbarwiania. Reakcję Fentona przeprowadzono dla odczynu równego 2, 3 oraz 4.

Omówienie wyników badań

Na podstawie uzyskanych w I etapie wyników badań w przypadku lampy niskociśnieniowej stwierdzono, że wraz ze wzrostem dawki reagenta Ixper[®] 75C (a tym samym nadtlenu wapnia) i czasu naświetlania malała zawartość barwnika w roztworze (rys.1).

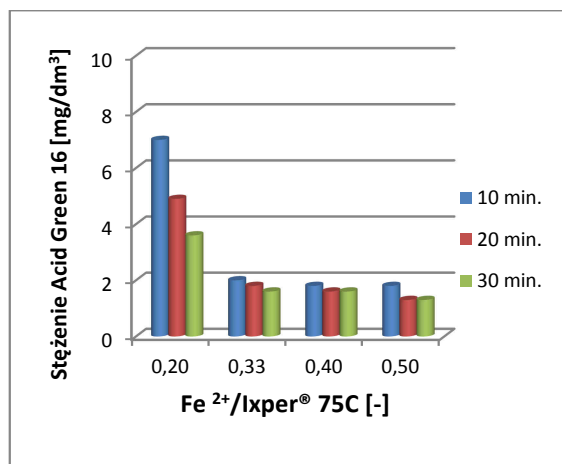
Odbarwienie roztworu uzyskano po 20 minutach naświetlania dla dawki 150 mg/dm³. Natomiast zastosowanie dawki 200 mg/dm³ spowodowało odbarwienie już po 10 minutach kontaktu z promieniami UV, a stężenie barwnika w roztworze wynosiło 2,0 mg/dm³. Drugi etap badań miał na celu określenie optymalnych ilości reagentów wymaganych w procesie reakcji Fentona, czyli stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^{\text{®}} 75\text{C}$ dla czasu naświetlania wynoszącego 10 minut. Otrzymane wyniki badań przedstawione na rysunkach 2 i 3 wykazały, że najniższy stosunek $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^{\text{®}} 75\text{C}$ wynoszący 0,2, a tym samym najmniejsza ilość reagentów nie zapewniają wystarczającej redukcji barwnika

w roztworze. Wówczas jego stężenie wyniosło 7,0 i 3,0 mg/dm³ odpowiednio dla dawek reagenta Ixper[®] 75C - 200 i 250 mg/dm³.



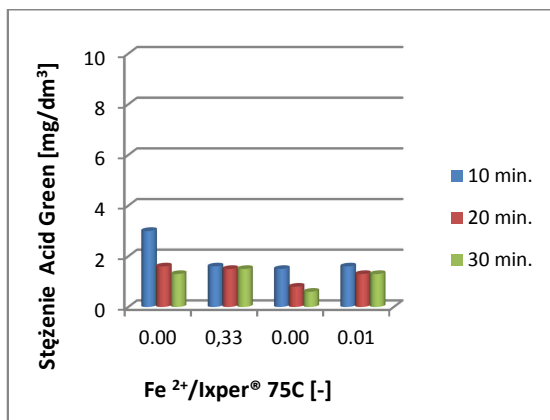
Rys. 1. Zmiany stężenia barwnika Acid Green 16 w roztworze w zależności od dawki Ixper[®] 75C dla lampy niskociśnieniowej

Fig. 1. Changes of the dye Acid Green 16 in the solution in depending on the dose Ixper[®] 75C for a low-pressure lamp



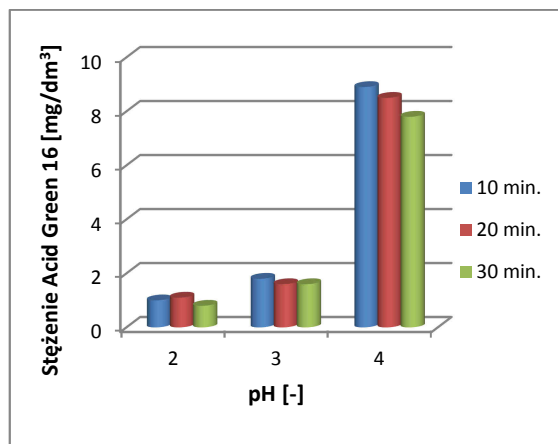
Rys. 2. Zmiany stężenia barwnika Acid Green 16 w roztworze w zależności od stosunku Fe²⁺/Ixper[®] 75C dla dawki 200 mg/dm³ i lampy niskociśnieniowej

Fig. 2. Changes of the Acid Green 16 dye concentration in the solution depending on the Fe²⁺/Ixper[®] 75C at a dose of 200 mg/dm³ and a low-pressure lamp



Rys. 3. Zmiany stężenia barwnika Acid Green 16 w roztworze w zależności od stosunku Fe²⁺/ Ixper[®] 75C dla dawki 250 mg/dm³ i lampy niskociśnieniowej

Fig. 3. Changes of the Acid Green 16 dye concentration in the solution depending on the ratio Fe²⁺/ Ixper[®] 75C at a dose 250 mg/dm³ and a low-pressure lamp

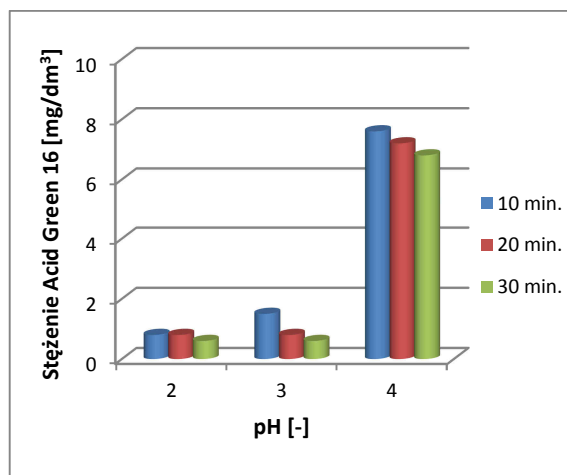


Rys. 4. Zmiany stężenia barwnika Acid Green 16 w roztworze w zależności od pH dla dawki 200 mg/dm³ i lampy niskociśnieniowej

Fig. 4. Changes of the concentration of the dye Acid Green 16 in the solution depending on the pH at a dose 200 mg/dm³ and low-pressure lamp

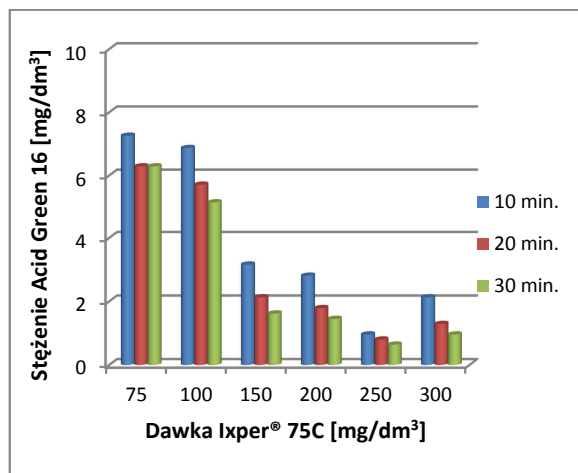
Odpowiedni efekt w postaci odbarwienia oraz redukcji barwnika w roztworze na poziomie 2,0 oraz 1,6 mg/dm³ uzyskano po 10 minutach naświetlania z zastosowaniem dawek 200 i 250 mg/dm³ i stosunku Fe²⁺/Ixper[®] 75C równego 0,33. Stężenie barwnika w roztworze na podobnym poziomie otrzymano również dla stosunków Fe²⁺/Ixper[®] 75C wynoszących 0,4 i 0,5. Jak wykazały badania przeprowadzone w III etapie, istotny wpływ na efektywność procesu odbarwiania miał również odczyn (rys. 4 i 5). Najwyższą efektywność procesu i redukcję barwnika do stężenia 1,0 i 0,8 mg/dm³ uzyskano dla pH = 2

(stosunek $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^{\text{®}} 75\text{C} = 0,33$, czas naświetlania = 10 minut). Natomiast przy $\text{pH} = 4$ nastąpiło znaczne pogorszenie efektywności, o czym świadczy wysoka zawartość barwnika w roztworze 8,9 i 7,6 mg/dm^3 odpowiednio dla dawek reagenta $\text{Ixper}^{\text{®}} 75\text{C} - 200$ oraz 250 mg/dm^3 .



Rys. 5. Zmiany stężenia barwnika Acid Green 16 w roztworze w zależności od pH dla dawki 250 mg/dm^3 i lampy niskociśnieniowej

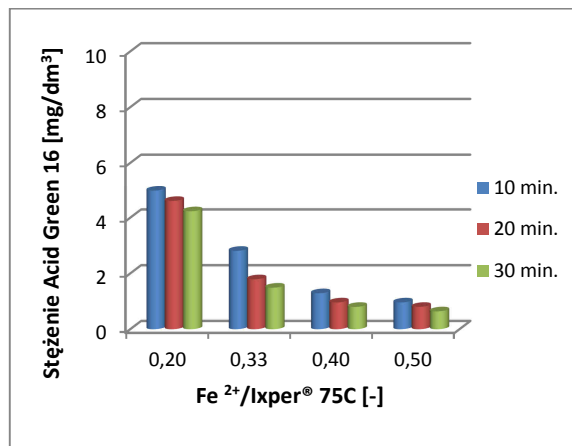
Fig. 5. Changes of the concentration of the dye Acid Green 16 in the solution depending on the pH at a dose 250 mg/dm^3 and low-pressure lamp



Rys. 6. Zmiany stężenia barwnika Acid Green 16 w roztworze w zależności od dawki $\text{Ixper}^{\text{®}} 75\text{C}$ dla lampy średniociśnieniowej

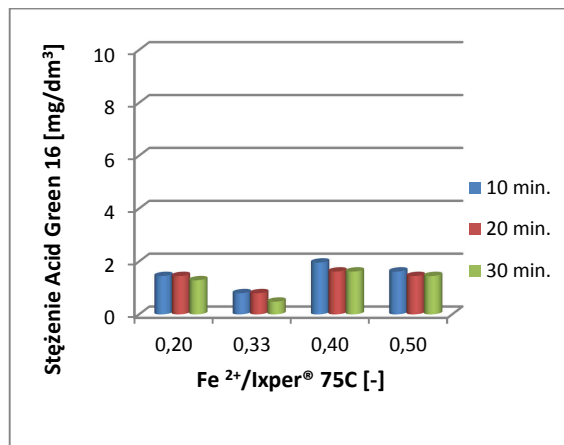
Fig. 6. Changes of the Acid Green 16 dye in the solution in depending on the dose $\text{Ixper}^{\text{®}} 75\text{C}$ for a medium-pressure lamp

W przypadku układu wyposażonego w lampę średniociśnieniową zawartość barwnika w roztworze ulegała zmianie w zależności od dawki Ixper[®] 75C i czasu naświetlania (rys. 6). Odbarwienie roztworu nastąpiło po 20 minutach naświetlania dla dawki 200 mg/dm³ (stężenie barwnika w roztworze 1,79 mg/dm³) i po 10 minutach naświetlania dla dawki 250 mg/dm³ (stężenie barwnika w roztworze - 0,96 mg/dm³).



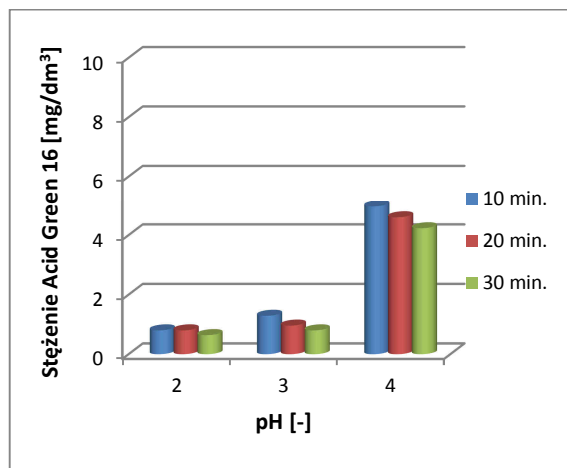
Rys. 7. Zmiany stężenia barwnika Acid Green 16 w roztworze w zależności od stosunku Fe²⁺/Ixper[®] 75C dla dawki 200 mg/dm³ i lampy średniociśnieniowej

Fig. 7. Changes of the Acid Green 16 dye concentration in the solution depending on the Fe²⁺/Ixper[®] 75C at a dose of 200 mg/dm³ and a medium-pressure lamp



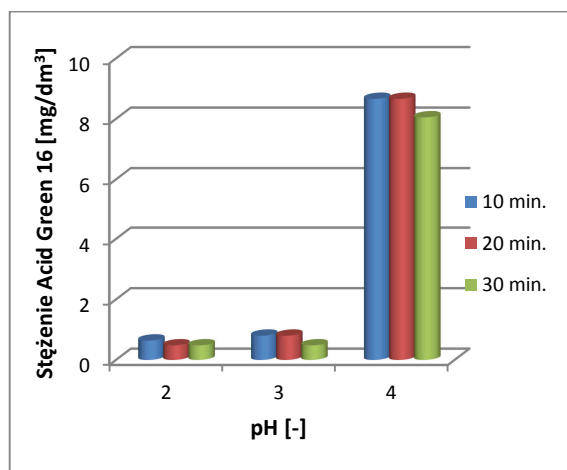
Rys. 8. Zmiany stężenia barwnika Acid Green 16 w roztworze w zależności od stosunku Fe²⁺/Ixper[®] 75C dla dawki 250 mg/dm³ i lampy średniociśnieniowej

Fig. 8. Changes of the Acid Green 16 dye concentration in the solution depending on the ratio Fe²⁺/Ixper[®] 75C at a dose 250 mg/dm³ and a medium-pressure lamp



Rys. 9. Zmiany stężenia barwnika Acid Green 16 w roztworze w zależności od pH dla dawki 200 mg/dm³ i lampy średniociśnieniowej

Fig. 9. Changes of the concentration of the dye Acid Green 16 in the solution depending on the pH at a dose 200 mg/dm³ and medium-pressure lamp



Rys. 10. Zmiany stężenia barwnika Acid Green 16 w roztworze w zależności od pH dla dawki 250 mg/dm³ i lampy średniociśnieniowej

Fig. 10. Changes of the concentration of the dye Acid Green 16 in the solution depending on the pH at a dose 250 mg/dm³ and medium-pressure lamp

Zastosowanie reagenta Ixper[®] 75C w dawce 300 mg/dm³ spowodowało pogorszenie efektywności procesu odbarwiania, na co wskazuje wyższe stężenie barwnika w roztworze uzyskane po 10 minutach naświetlania - 2,13 mg/dm³. Wyniki uzyskane w II etapie badań (rys. 7) wykazały dla dawki Ixper[®] 75C wynoszącej 200 mg/dm³, że im większy stosunek Fe²⁺/Ixper[®] 75C, tym większa redukcja barwnika. Zastosowanie dawki reagenta nadtlenu

wapnia w ilości 250 mg/dm^3 zapewniało wysoką skuteczność procesu po 10 minutach naświetlania w postaci redukcji barwnika do poziomu $0,83\text{-}1,96 \text{ mg/dm}^3$ we wszystkich przypadkach (rys. 8). Wyniki badań uzyskane w III etapie wskazują na istotny wpływ odczynu na proces odbarwiania odczynu (rys. 9 i 10). Podobnie jak w przypadku lampy niskociśnieniowej, odbarwienie roztworu uzyskano dla pH wynoszącego 2 i 3 odpowiednio $0,8 \text{ mg/dm}^3$ (dawka Ixper[®] 75C - 200 mg/dm^3) i $1,28 \text{ mg/dm}^3$ (dawka Ixper[®] 75C - 250 mg/dm^3) oraz $0,64 \text{ mg/dm}^3$ (dawka Ixper[®] 75C - 200 mg/dm^3) i $0,8 \text{ mg/dm}^3$ (dawka Ixper[®] 75C - 250 mg/dm^3).

Podsumowanie i wnioski

Zastosowany proces modyfikacji odczynnika Fentona z nadtlaniem wapnia wspomagany promieniowaniem UV umożliwił efektywne usunięcie barwy z roztworu. Szereg przeprowadzonych badań pozwolił ustalić najkorzystniejsze parametry procesu, w tym dawkę nadtlenu wapnia, stosunek jonów żelaza do nadtlenu wapnia, pH oraz czas naświetlania. W przypadku zastosowania lampy niskociśnieniowej najlepsze efekty odbarwienia uzyskano dla dawki nadtlenu wapnia wynoszącej $250 \text{ mg Ixper}^{\text{®}} 75C / \text{dm}^3$, stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^{\text{®}}$ wynoszącego 0,4, przy czasie naświetlania 10 minut oraz odczynie pH = 3. Wówczas w roztworze barwę zredukowano w 98,5% do poziomu $1,50 \text{ mg/dm}^3$. Z kolei dla lampy średniociśnieniowej i najkorzystniejszych parametrów prowadzenia procesu obniżono zawartość barwnika w roztworze do $0,80 \text{ mg/dm}^3$ dla dawki Ixper[®] 75C wynoszącej 200 mg/dm^3 i uzyskano redukcję w 99,2% (stosunek $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^{\text{®}} = 0,4$, czas naświetlania $t = 10 \text{ min}$, pH = 2). Optymalne parametry zostały ustalone ze względów ekonomicznych. Brano pod uwagę ilość reagentów oraz czas naświetlania niezbędny do uzyskania zadowalających efektów w postaci redukcji barwnika w roztworze. Uzyskane wyniki badań wykazały, że dłuższy czas naświetlania skutkowało znacznie wyższą redukcją zawartości barwnika w roztworze przy zastosowaniu mniejszej ilości reagentów. Jednak związane jest to z dużymi kosztami eksploatacyjnymi na pokrycie zapotrzebowania na energię elektryczną. W związku z tym jako optymalny czas naświetlania uznano 10 minut.

Podziękowanie

Badania były finansowane z funduszu prac statutowych Politechniki Śląskiej w Gliwicach w ramach projektu BK-231/RIE-4/2017.

Literatura

- [1] Barbusiński K. Modyfikacja zastosowania reakcji Fentona z zastosowaniem nadtlenu wapnia i magnezu. Monografia nr 869. Katowice: Prace Naukowe Głównego Instytutu Górnictwa; 2006.
- [2] El-Ghenymy A, Centellas F, Rodríguez RM, Cabot PL, Garrido JA, Sirés I, et al. *Electrochim Acta*. 2015;182:247-256. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.09.078.
- [3] Ozcan A, Gençten M. *Chemosphere*. 2016;146:245-252. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.12.013.
- [4] Ayodele OB, Togunwa OS. *Appl Catalysis A: General*. 2014;470:285-293. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.11.013.
- [5] Bauer R, Fallmann H. The photo - Fenton oxidation - a cheap and efficient wastewater treatment method. *Res Chem Intermediates*. 1997;23:341-354. DOI: 10.1163/156856797X00565.
- [6] Barbusiński K. Toxicity of industrial wastewater treated by Fenton's reagent. *Polish J Environ Stud*. 2005;14(1):11-16. <http://www.pjoes.com/abstracts/2005/Vol14/No01/02.html>.
- [7] <http://rzemioslo.com.pl>.

- [8] Kang YW, Hwang KY. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Res.* 2000;34(10):2786-2790. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00388-7.
- [9] www.solvay.com/en/markets-and-products/featured-products/ixper.html.

DISCOLORATION OF SOLUTIONS CONTAINING ACID GREEN 16 USING OF FENTON'S REAGENT WITH CALCIUM PEROXIDE

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

Abstract: Dyes are organic chemicals and are made up of aromatic derivatives of benzene, naphthalene, anthracene and heterocyclic compounds having π electrons which are loosely bounded with a molecule. Dyes owe their color from occurring substituents eg. chromophores. Acid Green 16 dye is used for industrial purposes. It is intended for coloring wood, natural silk, wool and leather, as well as the means used in the household. Dyes occurring in industrial wastewater cause a lot of problems due to its toxicity, low biodegradability and intense color. For this reason, this type of wastewater is treated using the methods of advanced chemical oxidation (Advanced Oxidation Processes - AOPs) in which hydroxyl radicals are generated - OH^\cdot having a very high reactivity of most of organic contaminants. Studies have been performed in order to discolor wastewater containing Acid Green 16 using a modification of the classical Fenton reaction. During the study an alternative source of hydrogen peroxide was used (calcium peroxide, which is - Ixper[®] 75C). Additionally, the process was assisted by UV radiation using medium and low pressure UV lamp. The efficiency of wastewater treatment was assessed by analyzing the concentration of the dye Acid Green 16. During the tests the influence of individual parameters of the process on the discoloration effectiveness was determined: the dose of calcium peroxide, pH, ratio $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^{\text{®}}\ 75\text{C}$ and the irradiation time. The results obtained showed that the modifications of Fenton reagent enabled effective discoloration of wastewater. In the case of the process by the low-pressure lamp the best results of discoloration obtained with a dose of calcium peroxide - Ixper[®] 75C 250 mg/dm³, ratio $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^{\text{®}}\ 75\text{C}$ equaled to 0.4, a irradiation time of 10 minutes and pH = 3. Then, the treated the concentration of Acid Green 16 in wastewater was reduced in 98.5% (up to 1.50 mg/dm³). While in the case of the medium-pressure lamp dye concentration was reduced in 99.2% (up to 0.80 mg/dm³). It was obtained when the following parameters were used: the dose of calcium peroxide of 200 mg/dm³, the ratio of $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^{\text{®}}\ 75\text{C} = 0.4$, $t = 10$ min, pH = 2.

Keywords: dye, discoloration, Fenton reagent, advanced oxidation processes

Lucyna PRZYWARA¹, Anna ADAMIEC¹, Mariusz KUGLARZ¹ i Klaudiusz GRÜBEL¹

ZMIANY FRAKCJI ChZT ŚCIEKÓW KOMUNALNYCH PODCZAS BEZTLENOWEGO OCZYSZCZANIA

COD FRACTIONS CHANGES OF MUNICIPAL SEWAGE DURING ANAEROBIC TREATMENT

Abstrakt: Optymalizacja procesów biologicznego oczyszczania ścieków wymaga coraz więcej informacji dotyczących składu oczyszczanych ścieków. W celu scharakteryzowania zawartości substancji organicznej w trakcie oczyszczania ścieków komunalnych czy przemysłowych stosuje się powszechnie biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT), chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT), ogólny węgiel organiczny (OWO). Szczegółowa charakterystyka substancji organicznych w ściekach może być osiągnięta przez wyznaczenie frakcji ChZT. Celem badań było wyznaczenie frakcji ChZT oraz ich zmiany w ściekach komunalnych podczas beztlenowego oczyszczania. Efektem zastosowanego beztlenowego procesu oczyszczania ścieków komunalnych była zmiana udziału poszczególnych frakcji ChZT: obniżenie udziału frakcji substancji biologicznie rozkładalnych z 57,0 do 46,4% całkowitego ChZT oraz wzrost udziału związków biologicznie nierozkładalnych z 43,0 do 53,6% całkowitego ChZT dla ścieków z oczyszczalni A oraz obniżenie udziału frakcji substancji biologicznie rozkładalnych z 54,2 do 42,0% całkowitego ChZT oraz wzrost udziału związków biologicznie nierozkładalnych z 45,8 do 58,0% całkowitego ChZT dla ścieków z oczyszczalni B.

Słowa kluczowe: frakcje ChZT, oczyszczanie beztlenowe, substancje biodegradowalne, substancje niebiodegradowalne

Wprowadzenie

Badania fizyczno-chemiczne ścieków wykonywane są najczęściej w celu analizy właściwości ścieków dopływających i odpływających z oczyszczalni, na podstawie których kontroluje i określa się funkcjonowanie oczyszczalni. Do prawidłowej oceny pracy oczyszczalni nie wystarcza tylko określenie podstawowych parametrów (składu) oczyszczanych ścieków wymaganych Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [1], m.in. BZT₅, bowiem oznaczenie BZT ogranicza się jedynie do wyznaczenia ilości substancji łatwo biodegradowalnych. Konieczny jest pomiar ChZT z uwzględnieniem frakcji, który określa również ilość materii rozpuszczonej inertej oraz zawieszonych mogących wpływać niekorzystnie na proces oczyszczania.

Jak podają Łomotowski i Szpindor [2], spośród wszystkich związków organicznych zawartych w ściekach ok. 19,5% jest łatwo rozkładalnych, natomiast ok. 18% nie ulega przemianom biochemicznym. Zawiesinę stanowi ok. 57% ChZT. Koloidy oraz związki rozpuszczalne stanowią po ok. 21,5% składu ścieków bytowo-gospodarczych, czyli w sumie 43% ChZT. Żywe komórki bakteryjne stanowią ok. 20% związków organicznych dla tego rodzaju ścieków, z tego ok. 2% to bakterie autotroficzne, reszta to heterotrofy [2].

¹ Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska, Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, tel. 33 82 79 157, email: l.przywara@ath.bielsko.pl

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

Podstawowy podział ChZT oparty jest na określeniu w ChZT całkowitym frakcji rozkładalnej biologicznie (biodegradowalnej) i frakcji nierozkładalnej biologicznie (niebiodegradowalnej). Kolejny podział określa, jaką część ChZT frakcji biodegradowalnej stanowi frakcja rozpuszczalna (Ss) i frakcja zawieszona (Xs) oraz jaką część ChZT frakcji niebiodegradowalnej stanowią frakcja rozpuszczona (Si) i frakcja zawieszona (Xi) [3].

W celu oczyszczenia ścieków bytowo-gospodarczych można zastosować wszystkie procesy jednostkowe bądź też ich kombinacje. Stosowane są zarówno metody biologiczne, fizykochemiczne, jak i rozwiązania je integrujące. Podstawowym warunkiem możliwości zastosowania oczyszczania biologicznego ścieków jest ich (wysoka) podatność na biodegradację, oceniana w oparciu o wartości ilorazu $BZT_5/ChZT$ [4] lub $ChZT/BZT_5$ [5]. Wartość ilorazu $ChZT/BZT_5$ powyżej 2,5 wskazuje na powolny rozkład i dużą zawartość substancji niebiodegradowalnych, natomiast wartość ilorazu poniżej 1,8 wskazuje na podatność zanieczyszczeń na rozkład biologiczny [5].

Wyróżnić można oczyszczanie biologiczne tlenowe, beztlenowe lub układy beztlenowo tlenowe, które zapewniają usuwanie zanieczyszczeń w różnym stopniu. Oczyszczanie biologiczne tlenowe może być realizowane w komorach osadu czynnego, sekwencyjnych reaktorach porcjowych (SBR - sequencing batch reactors), złożach biologicznych, bioreaktorach membranowych, natomiast beztlenowe, zachodzące w środowisku bakterii anaerobowych, bez dostępu powietrza w osadnikach gnilnych, wydzielonych komorach fermentacyjnych (WKF) [6, 7]. Proces beztlenowy zalecany jest dla ścieków o wyższym stopniu zanieczyszczenia związkami organicznymi ($ChZT > 1000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$), a tlenowy dla ścieków o niższym stopniu zanieczyszczenia związkami organicznymi ($ChZT < 1000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$). Przy oczyszczaniu ścieków bytowych zastosowanie beztlenowego oczyszczania przed tlenowym nie jest wskazane, bowiem usunięcie ze ścieków części związków organicznych przyczynia się do pogorszenia stosunków azotu ogólnego N_{og}/BZT_5 i fosforu ogólnego P_{og}/BZT_5 , co niekorzystnie wpływa na efekt usuwania azotu i fosforu ze ścieków [2]. Jednocześnie podczas beztlenowego oczyszczania ścieków w procesie fermentacji następuje częściowy rozkład związków organicznych, prowadzący do powstania prostych związków organicznych, które określa się jako rozpuszczalne związki łatwo biodegradowalne i niebiodegradowalne. Celem prowadzonych badań było określenie wpływu procesu biologicznego oczyszczania prowadzonego w warunkach beztlenowych na zmiany ilościowe i jakościowe substancji organicznych w ściekach wyrażonych za pomocą frakcji ChZT. W badaniach jako podstawową technologię oczyszczania ścieków zastosowano proces fermentacji metanowej prowadzony w warunkach psychrofilowych.

Materiał i metodyka

Celem prowadzonych badań było określenie wpływu procesu biologicznego oczyszczania prowadzonego w warunkach beztlenowych na zmiany ilościowe i jakościowe substancji organicznych w ściekach wyrażonych za pomocą frakcji ChZT. W tym celu oznaczono niezbędne parametry do wyznaczenia następujących frakcji ChZT:

- Ss - ChZT rozpuszczonych związków organicznych biologicznie łatwo rozkładalnych,
- Si - ChZT rozpuszczonych związków organicznych biologicznie nierozkładalnych,

Xs - ChZT nierozpuszczalnych substancji organicznych biologicznie wolno rozkładalnych,

Xi - ChZT nierozpuszczalnych substancji organicznych biologicznie nierozkładalnych.

Dzięki oznaczeniu powyższych frakcji określono $\text{ChZT}_{\text{biodegradowalne}}$ (suma frakcji Ss i Xs), $\text{ChZT}_{\text{niebiodegradowalne}}$ (suma frakcji Si i Xi) oraz ChZT całkowite, będące sumą $\text{CHZT}_{\text{biodegradowalne}}$ i $\text{ChZT}_{\text{niebiodegradowalne}}$. Metodyka oznaczania frakcji została opracowana na podstawie wytycznych ATV-131 [8].

Badania beztlenowego procesu w warunkach psychrofilowych prowadzono w zamkniętym reaktorze o pojemności 12 dm³ i średnicy wewnętrznej 0,01 m, stosując wypełnienie w postaci pierścieni Białeckiego. Zastosowano czas zatrzymania 48 godzin i temp. 20°C.

Do badań zastosowano ścieki rzeczywiste pobrane z dwóch oczyszczalni (oczyszczalnia A i oczyszczalnia B) znajdujących się na terenie województwa śląskiego. Średnia ilość ścieków dopływających do oczyszczalni A kształtuje się na poziomie ok. 32 000 m³/d. Oczyszczalnia oczyszcza średnio około 12 mln m³/rok ścieków bytowych oraz przemysłowych, a Równoważna Liczba Mieszkańców (RLM) aglomeracji wynosi ponad 170 000. Przepustowość oczyszczalni B wynosi 15 000 m³/dobę. Dla oczyszczalni A wykonano dziesięć serii badań, a dla oczyszczalni B trzy serie, polegające na wykonaniu analiz fizyczno-chemicznych ścieków przed i po procesie fermentacji psychrofilowej. W pobranych próbach każdorazowo oznaczono zgodnie z obowiązującą metodyką:

- chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT - metodą z dwuchromianem potasu według PN-ISO 6060:2006 [9],
- biochemiczne zapotrzebowanie na tlen BZT₅ - metodą manometryczną za pomocą systemu pomiarowego OxiTop Control OC110 firmy WTW.

Odczyn określono pH-metrem firmy WTW inoLab Level2 wyposażonym w elektrodę Sen Tix K1.

Wszystkie oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach.

Wyniki badań i dyskusja

Charakterystyka ścieków

Zarówno ścieki dopływające do oczyszczalni A, jak i do oczyszczalni B charakteryzują się zróżnicowanymi wartościami wskaźników zanieczyszczeń organicznych określonych jako BZT i ChZT. W okresie prowadzonych badań w ściekach surowych pobranych z oczyszczalni A wartości wskaźników zanieczyszczeń organicznych zmieniały się odpowiednio: ChZT od 502 do 835 mg O₂/dm³, BZT₅ od 250 do 560 mg O₂/dm³. Natomiast ścieki pobrane z oczyszczalni B charakteryzowały się następującymi wartościami wskaźników: ChZT od 899 do 1331 mg O₂/dm³, BZT₅ od 430 do 540 mg O₂/dm³. Średnie ChZT ścieków dopływających do oczyszczalni A było na poziomie ok. 600 mg O₂/dm³, co stanowiło wartość prawie dwukrotnie mniejszą niż uzyskana wartość ChZT w ściekach dopływających do oczyszczalni B. Natomiast średnie BZT₅ ścieków surowych z obu oczyszczalni było na zbliżonym poziomie i wynosiło odpowiednio 523 mg O₂/dm³ dla oczyszczalni A i 503 mg O₂/dm³ dla oczyszczalni B.

Wyznaczony średni stosunek ChZT/BZT₅ dla ścieków surowych z oczyszczalni A wyniósł 1,97. Taka wartość świadczy o obecności w ściekach zanieczyszczeń organicznych

podatnych na rozkład w procesach biochemicznych. W przypadku ścieków pobranych z oczyszczalni B średni stosunek ChZT/BZT₅ wyniósł 2,18, co wskazuje na obecność w ściekach substancji organicznych odpornych na procesy biologicznego rozkładu [5]. Przeprowadzone badania ukazały różnice w wartościach i stężeniach analizowanych parametrów w ściekach oczyszczonych w warunkach beztlenowych. Średnie wartości BZT₅ i ChZT dla ścieków z oczyszczalni A wynosiły odpowiednio 209 i 372 mg O₂/dm³, a dla ścieków z oczyszczalni B - BZT₅ - 300 mg O₂/dm³ i ChZT - 682 mg O₂/dm³. Efektywność usuwania związków organicznych określonych jako BZT₅ w ściekach z oczyszczalni A w procesie fermentacji psychrofilowej średnio wyniosła 34%, a ChZT 36%, natomiast dla ścieków z oczyszczalni B - BZT₅ 40% i ChZT 37%.

Średnie, minimalne i maksymalne wartości stężeń zanieczyszczeń organicznych w ściekach nieoczyszczonych i oczyszczonych w warunkach beztlenowych przedstawiono dla ścieków z oczyszczalni A w tabeli 1, a dla ścieków z oczyszczalni B w tabeli 2.

Wartości ChZT i BZT₅ w ściekach nieoczyszczonych i oczyszczonych z oczyszczalni A

Tabela 1

The values of COD and BOD in wastewater non-treated and treated from treatment plant A

Table 1

Wartość	Analizowane parametry			
	Ścieki nieoczyszczone		Ścieki oczyszczone	
	BZT ₅ [mg O ₂ /dm ³]	ChZT [mg O ₂ /dm ³]	BZT ₅ [mg O ₂ /dm ³]	ChZT [mg O ₂ /dm ³]
Średnia	523	596	209	372
Minimum	250	502	140	221
Maksimum	560	835	310	504

Wartości ChZT i BZT₅ w ściekach nieoczyszczonych i oczyszczonych z oczyszczalni B

Tabela 2

The values of COD and BOD in wastewater non-treated and treated from treatment plant B

Table 2

Wartość	Analizowane parametry			
	Ścieki nieoczyszczone		Ścieki oczyszczone	
	BZT ₅ [mg O ₂ /dm ³]	ChZT [mg O ₂ /dm ³]	BZT ₅ [mg O ₂ /dm ³]	ChZT [mg O ₂ /dm ³]
Średnia	503	1092	300	682
Minimum	430	899	240	576
Maksimum	540	1331	340	759

Uzyskane wyniki analiz wskaźników zanieczyszczeń potwierdzają, że skład ścieków komunalnych jest zróżnicowany i zależy od charakteru czy wielkości aglomeracji oraz udziału ścieków przemysłowych [3]. Tak zróżnicowany skład ścieków ma istotny wpływ na zawartość poszczególnych frakcji ChZT.

Zmiany udziału poszczególnych frakcji ChZT - oczyszczalnia A

Na podstawie uzyskanych wyników ChZT i BZT₅ obliczono zgodnie z podaną metodyką [8] frakcje organiczne występujące w badanych ściekach. W tabeli 3

przedstawiono wyznaczone w badaniach wartości frakcji ChZT w ściekach z oczyszczalni A, a w tabeli 4 ich udział procentowy.

Tabela 3

Wartości frakcji ChZT w ściekach z oczyszczalni A

Table 3

The values of COD fractions in wastewater from treatment plant A

Frakcje ChZT	Seria									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Xs [mg O ₂ /dm ³]	253	348	199	310	166	471	524	671	301	532
Xi [mg O ₂ /dm ³]	84	116	66	103	55	157	174	223	100	177
Ss [mg O ₂ /dm ³]	180	85	217	156	117	95	176	262	315	34
Si [mg O ₂ /dm ³]	346	384	266	384	144	243	248	243	186	306

Tabela 4

Procentowy udział frakcji ChZT w ściekach z oczyszczalni A

Table 4

Percentage share of COD fractions in wastewater from treatment plant A

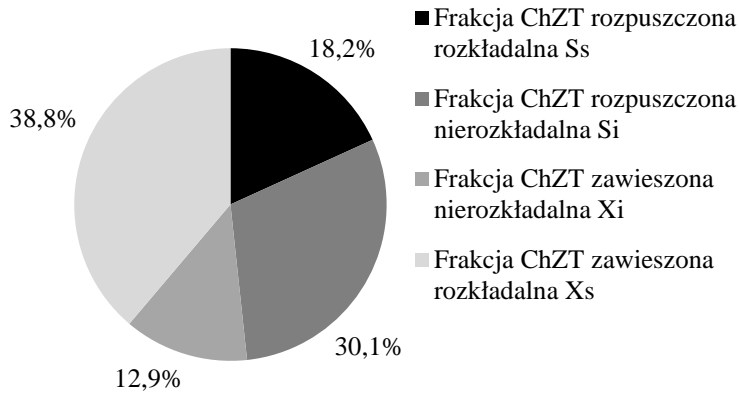
Frakcje ChZT	Seria									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Xs [%]	29	37	27	33	34	49	47	48	35	51
Xi [%]	10	12	9	11	12	16	16	16	11	17
Ss [%]	21	10	28	16	24	10	16	19	33	3
Si [%]	40	41	36	40	30	25	22	17	21	29

W badanych ściekach pobranych z oczyszczalni A frakcje biologicznie rozkładalne (Ss i Xs) stanowiły od 47 do 68%, z czego na frakcje Xs przypadało od 27 do 51%, średnio 38,8%. W analizowanym okresie badań można wyodrębnić ścieki z dominującym udziałem frakcji rozpuszczalnej nieulegającej rozkładowi Si (serie 1-4) w zakresie od 36 do 41%, co uzyskali również w swoich badaniach Dąbrowski i Puchlik [10], oraz ścieki z dominującym udziałem frakcji związków wolno rozkładalnych Xs (serie 5-10) w zakresie od 33 do 51%, co koresponduje z wynikami prezentowanymi w literaturze [11-14].

Zanieczyszczenia wchodzące w skład frakcji Si mogą pochodzić ze specyficznych ścieków przemysłowych, ale również z pochodnych ubocznych produktów przemian mikrobiologicznych. Mogą również powstawać w procesie hydrolizy frakcji Xs [15, 16].

W analizowanym przypadku na udział poszczególnych frakcji ChZT w ściekach dla serii 1-4 z dominującą frakcją Si miał wpływ zwiększony dopływ specyficznych ścieków przemysłowych.

Ze względu na duże różnice w wartościach procentowych udziałów poszczególnych frakcji w ściekach analizowanych dla każdej serii badań określone zostały średnie wartości udziału frakcji, które przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Średni procentowy udział frakcji ChZT w ściekach z oczyszczalni A

Fig. 1. The average values of percentage of COD fractions in wastewater from treatment plant A

W tabelach 5 i 6 przedstawiono odpowiednio wartości frakcji ChZT w ściekach oczyszczonych w warunkach beztlenowych i ich procentowy udział.

Tabela 5
Wartości frakcji ChZT w ściekach z oczyszczalni A po procesie beztlenowym

Tabela 5

The values of COD fractions in wastewater from treatment plant A after anaerobic treatment

Table 5

Frakcje ChZT	Seria									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Xs [mg O ₂ /dm ³]	250	266	233	384	233	294	433	500	516	316
Xi [mg O ₂ /dm ³]	83	89	78	127	78	96	144	167	172	105
Ss [mg O ₂ /dm ³]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Si [mg O ₂ /dm ³]	346	384	266	384	144	243	248	243	186	306

Tabela 6
Procentowy udział frakcji ChZT w ściekach z oczyszczalni A po procesie beztlenowym

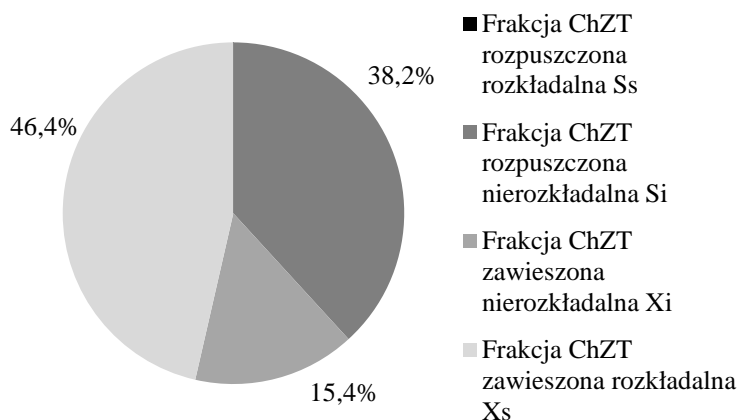
Tabela 6

Percentage share of COD fractions in wastewater from treatment plant A after anaerobic treatment

Table 6

Frakcje ChZT	Seria									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Xs [%]	37	37	40	43	51	47	53	55	59	44
Xi [%]	12	12	14	14	17	15	17	18	20	15
Ss [%]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Si [%]	51	51	46	43	32	38	30	27	21	41

Po oczyszczaniu beztlenowym zaobserwowano wzrost udziału frakcji związków organicznych rozpuszczonych biologicznie nierozkładalnych Si średnio z 30,1 do 38,2% oraz biologicznie wolno rozkładalnych Xi z 12,9 do 15,4% i rozkładalnych Xs z 38,8% do ponad 46%. Średni procentowy udział wyznaczonych frakcji ChZT w ściekach oczyszczonych w warunkach beztlenowych przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Średni procentowy udział frakcji ChZT w ściekach po beztlenowym oczyszczeniu

Fig. 2. The average values of percentage of COD fractions in wastewater after anaerobic treatment

Zmiany udziału poszczególnych frakcji ChZT - oczyszczalnia B

Wyznaczone w badaniach wartości frakcji ChZT w ściekach pobranych z oczyszczalni B i ich procentowy udział przedstawiono w tabeli 7, a po beztlenowym oczyszczaniu w tabeli 8. Natomiast średni procentowy udział wyznaczonych frakcji ChZT w ściekach oczyszczanych i oczyszczonych przedstawiono odpowiednio na rysunkach 3 i 4.

Wartości frakcji ChZT oraz ich procentowy udział w ściekach z oczyszczalni B

Tabela 7

Table 7

The values of COD fractions and their percentage share in wastewater from treatment plant B

Frakcje ChZT	Seria					
	1		2		3	
	[mg O ₂ /dm ³]	[%]	[mg O ₂ /dm ³]	[%]	[mg O ₂ /dm ³]	[%]
Xs	631	39	525	33	329	27
Xi	210	13	175	11	122	10
Ss	269	17	364	23	292	24
Si	514	31	520	33	475	39

Tabela 8

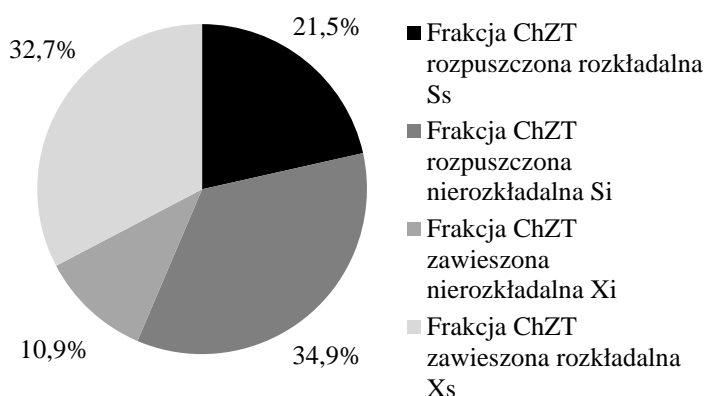
Wartości frakcji ChZT oraz ich procentowy udział w ściekach z oczyszczalni B po procesie beztlenowym

Table 8

The values of COD fractions and their percentage share in wastewater from treatment plant B after anaerobic treatment

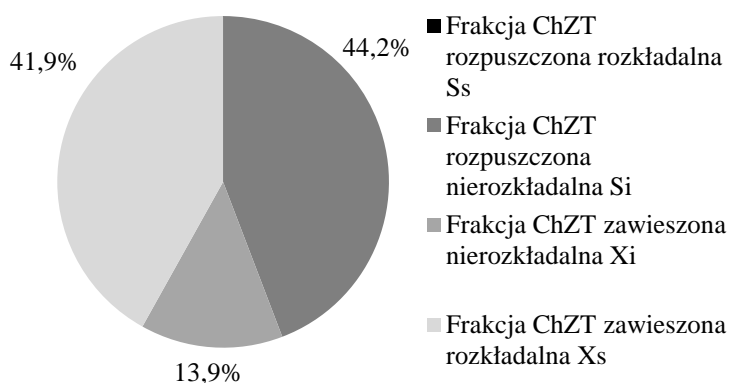
Frakcje ChZT	Seria					
	1		2		3	
	[mg O ₂ /dm ³]	[%]	[mg O ₂ /dm ³]	[%]	[mg O ₂ /dm ³]	[%]
Xs	400	38	566	44	533	43
Xi	133	13	188	15	177	15
Ss	0	0	0	0	0	0
Si	514	49	520	41	530	42

Ze względu na ilość wykonanych serii badań analizę zmiany udziału poszczególnych frakcji ChZT w ściekach pobranych z oczyszczalni B i oczyszczonych w warunkach beztlenowych oparto o wartości średnie. Stwierdzono, że w badanych ściekach z oczyszczalni B frakcja związków organicznych rozpuszczonych biologicznie łatwo rozkładalnych była średnio na poziomie 21,5%. Frakcje biologicznie rozkładalne (Ss i Xs) stanowiły od 51 do 56%. Po oczyszczaniu beztlenowym zaobserwowano wzrost udziału frakcji nierozpuszczonej (Xs i Xi) średnio z 43,6 do 55,8%, a frakcji związków organicznych rozpuszczonych biologicznie nierozkładalnych Si z 34,9 do 44,2%. Zmiany udziału frakcji Xi wynikają z hydrolizy frakcji cząsteczkowej wolno biodegradowalnej [16]. W ściekach oczyszczonych frakcje inertne (Si i Xi) stanowiły średnio 58,1%.



Rys. 3. Średni procentowy udział frakcji ChZT w ściekach z oczyszczalni B

Fig. 3. The average values of percentage of COD fractions in wastewater from treatment plant B



Rys. 4. Średni procentowy udział frakcji ChZT w ściekach po beztlenowym oczyszczaniu

Fig. 4. The average values of percentage of COD fractions in wastewater after anaerobic treatment

Jak już wcześniej wspomniano, udziały procentowe frakcji ChZT ścieków komunalnych zależą od wielkości jednostki osadniczej, jaką obsługuje oczyszczalnia. Ścieki dopływające do obiektów o większej przepustowości charakteryzują się mniejszym udziałem substancji rozpuszczonych łatwo biodegradowalnych (Ss) i większym udziałem substancji nierozkładalnych Xi [8], co zostało potwierdzone w badaniach. W ściekach z oczyszczalni A o przepływie 32 tys. m³/d stwierdzono udział frakcji Ss na poziomie 18,2%, a frakcji Xi 12,9%, natomiast dla oczyszczalni B o przepływie 15 tys. m³/d frakcje Ss i Xi kształtowały się odpowiednio na poziomie 21,5 i 10,9%. Na taki udział frakcji w ściekach komunalnych w większych jednostkach osadniczych ma wpływ dłuższy czas retencji ścieków w systemach kanalizacyjnych oraz udział ścieków przemysłowych [8].

Wnioski

1. W ściekach surowych z oczyszczalni A średnio 57% ChZT całkowitego stanowiły frakcje biologicznie rozkładalne Xs i Ss, a dla ścieków z oczyszczalni B średnio 54,2%.
2. Znaczące udziały frakcji Xs i Si odpowiednio na poziomie 46,4 i 38,2% stwierdzono w ściekach oczyszczonych z oczyszczalni A, a 41,9 i 44,2% dla ścieków oczyszczonych z oczyszczalni B.
3. Oczyszczanie beztlenowe w warunkach psychrofilowych przyczyniło się w największym stopniu do zwiększenia procentowego udziału frakcji Si i Xs. Frakcja Si w ściekach surowych oczyszczalni A stanowiła średnio 30,1%, a w ściekach oczyszczonych 38,2%, natomiast w ściekach z oczyszczalni B 34,9%, a w oczyszczonych 44,2%.
4. Udziały procentowe frakcji nierozkładalnej Xi w ściekach oczyszczonych w warunkach beztlenowych na poziomie 15,4% dla ścieków z oczyszczalni A i 13,9% dla ścieków z oczyszczalni B świadczą o wbudowywaniu w kłaczkę osadu.

Literatura

- [1] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. <http://www.infor.pl/akt-prawny/DZU.2006.137.0000984>.
- [2] Łomotowski J, Szpindor A. Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków. Warszawa: Wydawnictwo Arkady; 2002.
- [3] Struk-Sokołowska J, Wiater J, Rodziewicz J. Charakterystyka związków organicznych w ściekach na podstawie frakcji ChZT. *Gaz Woda Techn. Sanit.* 2016;3:92-98. DOI: 10.15199/17.2016.3.3.
- [4] Smyk J, Ignatowicz K. Cod fractions changes during sewage treatment with constructed wetland. *J Ecol Eng.* 2015;16:21-26. DOI: 10.12911/22998993/2804.
- [5] Jin XL, Jing M, Chen X, Zhuang ZX, Wang XR, Lee FS. A study on the relationship between BOD(5) and COD in a coastal seawater environment with a rapid BOD measurement system. *Water Sci Technol.* 2010;61(6):1499-503. DOI: 10.2166/wst.2010.810.
- [6] Moretti Ch, Das D, Kistner B, Gullicks H, Hung Y. Activated sludge and other aerobic suspended culture processes. *Water.* 2011;3:806-818. DOI: 10.3390/w3030806.
- [7] Foresti E, Zaiat M, Vallero M. Anaerobic processes as the core technology for sustainable domestic wastewater treatment: Consolidated applications, new trends, perspectives, and challenges. *Rev Environ Sci Biotechnol.* 2006;5:3-19. DOI: 10.1007/s11157-005-4630-9.
- [8] Wytyczne ATV-131. Wymiarowanie jednostopniowych oczyszczalni ścieków z osadem czynnym. Warszawa: Wyd Seidel-Przywecki; 2000.

- [9] Polska Norma PN-ISO 6060:2006. Jakość wody - oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu. <http://sklep.pkn.pl/pn-iso-6060-2006p.html>.
- [10] Dąbrowski W, Puchlik M. Udział frakcji ChZT w ściekach mleczarskich w oczyszczalni stosującej intensywne usuwanie związków węgla azotu i fosforu. *Rocznik Ochr Środ.* 2010;12:735-746. http://www.old.ros.edu.pl/text/pp_2010_041.pdf.
- [11] Myszograj S, Sadecka Z. Frakcje ChZT w procesach mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków na przykładzie oczyszczalni ścieków w Sulechowie. *Rocznik Ochr Środ.* 2004;6:233-244. http://ros.edu.pl/images/roczniki/archive/pp_2011_071.pdf.
- [12] Zdebik D, Głodniok M. Wyniki badań podatności ścieków na rozkład biologiczny - frakcje ChZT na przykładzie oczyszczalni ścieków w Rybniku. *Prace Nauk GIG, Górnictwo Środ.* 2010;4:97-114. <http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-article-BSL9-0046-0023>.
- [13] Sadecka Z, Płuciennik-Koropcuk E. Frakcje ChZT ścieków w mechaniczno-biologicznej oczyszczalni. *Rocznik Ochr Środ.* 2011;13:1157-1172. http://ros.edu.pl/images/roczniki/archive/pp_2011_071.pdf.
- [14] Struk-Sokołowska J. Wpływ ścieków mleczarskich na frakcje ChZT ścieków komunalnych. *Inż Ekolog.* 2011;24:130-144. <http://www.archive.ineko.net.pl/pdf/24/13.pdf>.
- [15] Smyk J, Ignatowicz K. Analiza frakcji ChZT w procesach mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków. *Inż Ekolog.* 2015;45:21-26. DOI: 12912/23920629/60590.
- [16] Sadecka Z, Płuciennik-Koropcuk E, Sieciechowicz A. Frakcje ChZT ścieków w modelach biokinetycznych. *Forum Eksploatatora* 2011;54(3):72-77. <http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-article-BPC1-0005-0023>.

COD FRACTIONS CHANGES OF MUNICIPAL SEWAGE DURING ANAEROBIC TREATMENT

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

Abstract: The optimization of sewage treatment biological processes requires increasing amount of information concerning the composition of treated sewage. Biological oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC) are traditionally used to characterize organic matter in wastewater. Detailed characteristics of organic substances in wastewater can be achieved by determining COD fractions. The aim of this study was to determine COD fractions, and their changes in the municipal sewage during anaerobic treatment. The effect of anaerobic treatment of municipal sewage was the change of COD fractions share, i.e.: decrease in the proportion of biodegradable fraction from 57 to 46% of the total COD and increase in the proportion of biologically decomposable fraction from 43 to 54% of the total COD for wastewater treatment plant A. For wastewater treatment plant B, decrease in the proportion of biodegradable fraction from 54 to 42% of the total COD and increase in the proportion of biologically decomposable fraction from 46 to 58% of the total COD, occur or was observed.

Keywords: COD fractions, anaerobic treatment, biodegradable matter, non-biodegradable matter

Klaudia RAKOCZ¹ i Agata ROSIŃSKA¹

WPLYW UTLENIANIA CHEMICZNEGO NA ZMIANY ZAWARTOŚCI SUBSTANCJI ORGANICZNYCH W WODZIE

EFFECT OF CHEMICAL OXIDATION ON CHANGES THE CONTENT OF ORGANIC SUBSTANCES IN WATER

Abstrakt: Głównym celem zakładów produkujących wodę jest takie jej przygotowanie dla odbiorców, aby spełniała ona wymagania pod względem bezpieczeństwa i jakości. Jakość wody przeznaczonej do spożycia przez konsumentów zależy od jej składu w miejscu ujęcia, sposobu uzdatniania, magazynowania i stanu sieci wodociągowej. Zawartość materii organicznej w wodzie odgrywa ważną rolę w jej jakości i może być źródłem węgla oraz energii dla wzrostu i rozwoju w niej bakterii, co przyczynia się do powstawania i rozwoju biofilmu w sieci dystrybucyjnej. Dezynfektanty stosowane w celu zniszczenia bakterii lub zapobiegania ich rozwojowi oddziałują zarówno na mikroorganizmy, jak i na substancje chemiczne występujące w wodzie, co zwiększa ich biodegradowalność. Prowadzi to do rozwoju biofilmu, obniża jakość wody i oddziałuje negatywnie na stan sieci wodociągowej. W pracy przedstawiono zmiany zawartości węgla organicznego w wodzie podczas procesu dezynfekcji zarówno ozonem, jak i podchlorynem sodu. Woda poddana badaniom ujmowana jest ze źródeł głębinowych. Uzyskane wyniki pokazały, że proces dezynfekcji miał duży wpływ na jakość wody, szczególnie na zawartość węgla organicznego. Wielkości zmian parametrów jakości były znacząco różne dla dezynfekcji ozonem i podchlorynem sodu. We wszystkich badanych próbkach wykazano zmniejszenie zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO) w wodzie zarówno w procesie jej dystrybucji, jak i po procesie dezynfekcji. Wartości pozostałych parametrów, tj.: rozpuszczalnego węgla organicznego (RWO), nierozpuszczalnego węgla organicznego (NRWO), biodegradowalnego rozpuszczalnego węgla organicznego (BRWO) oraz niebiodegradowalnego rozpuszczalnego węgla organicznego (NBRWO) zmieniły się zarówno po procesie dystrybucji, jak i dezynfekcji, ale nie wykazano regularności tych zmian.

Słowa kluczowe: biodegradowalny rozpuszczalny węgiel organiczny, dezynfekcja wód podziemnych, materia organiczna w wodzie, utlenianie chemiczne

Wprowadzenie

W ciągu ostatnich 30 lat w Polsce nastąpiły zmiany w poborze wody do sieci wodociągowych. Udział pobieranych wód powierzchniowych w ogólnej ilości eksploatowanych zasobów zmalał z 67% w 1980 roku do 29,6% w 2012 roku, co stanowi 601,4 hm³, zaś wzrósł pobór wód podziemnych z 33% w 1980 roku do 70,4% w 2012 roku, co stanowi 1429,5 hm³ [1].

W związku z coraz większym udziałem wód podziemnych używanych na cele eksploatacji sieci wodociągowej należało rozważyć problem zmian jakościowych wód podziemnych w Polsce w procesie ich uzdatniania. Jest to niezbędne, gdyż woda z jednej strony jest niezbędna do życia, a z drugiej może być nośnikiem mikroorganizmów chorobotwórczych i substancji toksycznych.

Jednym z głównych problemów związanych z systemami uzdatniania i dystrybucji wody jest występowanie wtórnego jej zanieczyszczenia. Zadaniem zakładów uzdatniania wody jest ujmowanie wody ze źródeł naturalnych i takie jej przygotowanie, aby nie

¹ Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków, Wydział Infrastruktury i Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. J.H. Dąbrowskiego 69, 42-201 Częstochowa, tel. 34 325 52 11, email: klaudiarakocz@o2.pl
Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 16, Zakopane, 5-8.10.2016

zagrozała zdrowiu i życiu konsumentów oraz spełniała wymagania norm prawnych [2]. Obecnie regulowane są dopuszczalne wartości kilkudziesięciu parametrów wody, a to oznacza, że woda jest najlepiej kontrolowanym produktem spożywczym. Prawo normuje jakość wody pod względem chemicznym i mikrobiologicznym. Jakość wody wodociągowej zależy od składu wody w miejscu ujęcia, sposobu jej uzdatniania i magazynowania oraz od stanu sieci, przyłączy i instalacji wodociągowych. Wybór procesu technologicznego uzdatniania wody zależy głównie od jakości wody surowej. Jakość wody u odbiorców jest często inna niż jakość wody wprowadzanej do sieci wodociągowej, ponieważ ulega ona złożonym procesom fizycznym, chemicznym i biologicznym w trakcie jej dystrybucji. Procesy te są przyczyną wtórnego zanieczyszczenia w systemie dystrybucji [3, 4]. Wskaźnikami, które obrazują podatność wody na wtórne zanieczyszczenia, są stężenia przyswajalnych form węgla. Szczególną uwagę zwraca się na zawartości biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego (BRWO) oraz asymilowanego węgla organicznego (PWO). Parametry te decydują o tzw. biostabilności wody. Stabilność biologiczną wody [5] charakteryzuje się jako brak skłonności do stymulowania wtórego rozwoju mikroorganizmów w wodzie wodociągowej. Skutkiem braku biostabilności wody są przede wszystkim powstawanie i rozwój biofilmu, zwiększone zużycie środków dezynfekcyjnych, intensyfikacja korozji elektrochemicznej metali i rozpuszczanie jej produktów, współdecydujące o wtórnym zanieczyszczeniu wody. Woda jest stabilna biologicznie wówczas, gdy nie podtrzymuje wzrostu mikroorganizmów, a więc jest pozbawiona nieorganicznych i organicznych substratów pokarmowych [6, 7].

Badania prowadzone przez Bonalama i in. oraz Chandya i Angelsa wykazały, że największy wpływ na rozwój biofilmu tworzącego się w sieci wodociągowej ma węgiel organiczny [8, 9]. Według autorów źródeł literaturowych, warunkiem biostabilności jest zawartość biodegradowalnego rozpuszczalnego węgla organicznego na poziomie 150-200 mg C/m³ [9], natomiast według Volka i in. zawartość BRWO nie większa niż 0,15 mg/dm³ w 20°C i 0,30 mg/dm³ w 15°C jest warunkiem biostabilności wody [10].

Według Volka i LeChevalliera, mikroorganizmy mogą wzrastać w wodzie zawierającej śladowe ilości substancji odżywczych [11].

Zakłady uzdatniania wody w celu jej dezynfekcji najczęściej stosują ozon lub/i różnego rodzaju związki chloru. Utleniacze te reagują z substancjami obecnymi w wodzie, powodując głównie rozpad struktur wielkocząsteczkowych na produkty o mniejszych ciężarach cząsteczkowych [6, 12-15]. Wyniki badań wykazały bowiem, że szczególnie chlor wolny szybko reaguje z substancjami organicznymi [11].

Reakcji z utleniaczami najłatwiej ulegają substancje o największych masach cząsteczkowych, przede wszystkim związki aromatyczne, co prowadzi do powstania produktów o niższych masach cząsteczkowych (m.in. kwasów organicznych, tj. kwasów mrówkowego, octowego i szczawiowego), które podczas procesu biodegradacji mogą być niemal całkowicie przyswajane przez bakterie [5, 7, 12, 13, 16, 17].

Celem omawianych badań było określenie wpływu utleniania chemicznego podchlorynem sodu i ozonu na zawartości substancji organicznych w wodzie. Zbadano również wybrane parametry jakości wody. Badania wykazały, że zawartości OWO oraz BRWO na każdym etapie procesu oczyszczania i dystrybucji badanej wody były inne. Przeanalizowano również utlenienie niektórych substancji nieorganicznych w wodzie oraz stabilność biologiczną wody.

Metodyka badań

Próbki wody do badań pobierano rano, około godziny 8 (po okresie nocnej stagnacji, w czasie wysokiego rozbioru wody). Próbki były pobierane i badane zgodnie z zaleceniami **Polskiego Komitetu Normalizacyjnego**. Pobrane próbki wody poddano analizie fizyczno-chemicznej. Oznaczano następujące wskaźniki: mętność, barwę, zapach, pH, amonowy jon, chlorki, żelazo ogólne, ozon resztkowy, chlor wolny oraz ogólny węgiel organiczny i rozpuszczalny węgiel organiczny. OWO i RWO oznaczono na analizatorze ogólnego węgla organicznego TOC analyzer Multi N/C 2100. W celu uzyskania frakcji rozpuszczalnej węgla organicznego próbki wody przefiltrowywano przez membranę o średnicy 25 mm o średnicy oczek 0,45 μm . Frakcje nierozpuszczalnego węgla organicznego (NRWO), biodegradowalnego rozpuszczalnego węgla organicznego (BRWO) i niebiodegradowalnego rozpuszczalnego węgla organicznego (NBRWO) uzyskano metodami obliczeniowymi.

Woda poddana badaniom była wodą podziemną. Woda pobierana z pierwszego ujęcia była wodą ozonowaną, natomiast z drugiego ujęcia wodą traktowaną podchlorynem sodu.

BRWO oznaczono za pomocą metody Joreta, która polega na obserwacji ubytku zawartości RWO w wodzie z florą bakteryjną charakterystyczną dla danej wody. Biodegradowalny węgiel organiczny wyznaczony tym sposobem określa ilość związków organicznych, które mogą potencjalnie służyć jako źródło węgla i energii, wspomagając wzrost i rozwój bakterii w sieci. Pomiar BWO przeprowadzono w ciągu pięciu dni, dlatego też parametr ten dobrze charakteryzuje potencjalne zagrożenie dla biostabilności wody.

Zmiany składu fizyczno-chemicznego wody wodociągowej w systemie dystrybucji określono, porównując wartości wskaźników jakości próbek wody pobranych z zaworów czerpalnych u konsumentów z jakością wody wprowadzanej do sieci oraz z jakością wody surowej.

Wyniki badań i ich dyskusja

Pierwszą badaną wodą była woda pobrana ze źródła i ze studni. Woda ta poddawana była ozonowaniu w stacji uzdatniania wody, a następnie pompowana do sieci dystrybucyjnej.

W tabeli 1 przedstawiono wartości wybranych parametrów fizykochemicznych oraz zawartości poszczególnych frakcji węgla organicznego. Analizy zmian fizykochemicznych wskaźników jakościowych wody pobranej z ujęcia pierwszego wykazały, że parametrem, którego wartość uległa zmianie w procesie uzdatniania jest zapach (z zapachu bardzo słabo roślinnego na zapach specyficzny ozonu w stopniu 3), nastąpił także wzrost wartości zawartości chlorków o 3,87%. Natomiast wartość pH spadła o 0,65%, zawartość OWO o 7,39%. Obniżeniu uległy również wartości RWO i NBRWO - RWO o 17,2% oraz NBRWO o 26,1%, natomiast wartości NRWO oraz BRWO wzrosły odpowiednio: o 45,5% oraz o 325%. Wartości pozostałych wskaźników nie uległy zmianom podczas procesu uzdatniania wody. W wodzie pobranej ze stacji pomp wykazano obecność ozonu resztkowego.

W procesie dystrybucji wody wartości zbadanych wskaźników jakościowych wody nie uległy znacznym zmianom. Wartości mętności i zawartości chlorków wzrosły

odpowiednio: mętności o 13,3%, a chlorków o 4,07%. Wartości zawartości OWO oraz ozonu uległy obniżeniu - zawartość OWO o 8,51%, a ozonu o 76,67%. Zmienił się również zapach (z zapachu specyficznego ozonu w stopniu 3 na zapach bardzo słabo roślinny). Analizując zmiany zawartości poszczególnych frakcji węgla organicznego po procesie dystrybucji wody, można zauważyć, że wartości zawartości OWO, NRWO oraz NBRWO spadły (OWO o 4,12%, NRWO o 68,75%, NBRWO o 20,35%), natomiast wartości RWO i BRWO wzrosły (RWO o 27,7%, BRWO o 347%). Wartości pozostałych wskaźników fizykochemicznych nie zmieniły się.

Tabela 1

Charakterystyka zmian jakości wody po dezynfekcji ozonem

Table 1

Characteristics of changes to water quality after ozone disinfection

	Jednostka	Źródło	Studnia	Woda surowa	Stacja pomp	Konsument
Mętność	[NTU]	< 0,30	< 0,30	< 0,30	< 0,30	0,34
Barwa	[mg/Pt]	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Zapach	[-]	z1R	z1R	z1R	z3S(O ₃)	z1R
Odczyn pH	[-]	7,7	7,8	7,75	7,7	7,7
Jon amoniowy	[mg/dm ³]	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Chlorki	[mg/dm ³]	29,5	27,3	28,4	29,5	30,7
Żelazo ogólne	[µg/dm ³]	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Ozon resztkowy	[mg/dm ³]	-	-	-	0,030	< 0,007
OWO	[mg/dm ³]	2,25	1,78	2,01	1,94	1,86
RWO	[mg/dm ³]	1,94	1,21	1,57	1,30	1,66
NRWO	[mg/dm ³]	0,31	0,57	0,44	0,64	0,20
NBRWO	[mg/dm ³]	1,86	1,20	1,53	1,13	0,90
BRWO	[mg/dm ³]	0,08	0,01	0,04	0,17	0,76

Tabela 2

Charakterystyka zmian jakości wody po dezynfekcji podchlorynem sodu

Table 2

Characteristics of changes to water quality after sodium hypochlorite disinfection

	Jednostka	Studnia	Stacja pomp	Konsument
Mętność	[NTU]	< 0,30	< 0,30	1,5
Barwa	[mg/Pt]	< 5	< 5	< 5
Zapach	[-]	z1R	z3S(Cl ₂)	z1R
Odczyn pH	[-]	7,7	7,7	7,9
Jon amoniowy	[mg/dm ³]	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Chlorki	[mg/dm ³]	25,0	23,3	21,3
Żelazo ogólne	[µg/dm ³]	< 40	< 40	106
Chlor wolny	[mg/dm ³]	-	0,13	< 0,02
OWO	[mg/dm ³]	2,78	2,17	2,08
RWO	[mg/dm ³]	1,94	2,08	1,56
NRWO	[mg/dm ³]	0,84	0,09	0,52
NBRWO	[mg/dm ³]	0,89	2,02	0,54
BRWO	[mg/dm ³]	1,05	0,06	1,02

Drugą badaną wodą była woda poddana chlorowaniu w stacji uzdatniania, a następnie pompowana do sieci wodociągowej.

W tabeli 2 zestawiono wartości wybranych parametrów fizykochemicznych oraz zawartości poszczególnych frakcji węgla organicznego. Analizy zmian fizykochemicznych wskaźników jakościowych wody pobranej z ujęcia drugiego wykazały, że parametrem, którego wartości uległy największej zmianie w procesie uzdatniania, jest zapach (z zapachu bardzo słabo roślinnego na zapach specyficzny chloru w stopniu 3). Wartości zawartości chlorków, OWO uległy obniżeniu - wartość zawartości chlorków o 6,8%, a OWO o 21,94%. Analizując zmiany zawartości poszczególnych frakcji węgla organicznego po procesie dezynfekcji wody, można zauważyć, że wartości zawartości RWO i NBRWO wzrosły odpowiednio o 7,22 i 126,97%, natomiast zawartości frakcji NRWO i BRWO obniżyły się o 89,29 i 94,29%.

Wartości pozostałych wskaźników nie uległy zmianom podczas procesu uzdatniania wody.

Analizy zmian fizykochemicznych wskaźników jakościowych wody pobranej z ujęcia drugiego wykazały, że parametrami, których wartość uległa największej zmianie w procesie dystrybucji, są mętność i zawartość żelaza ogólnego. Wartość mętności wzrosła o 400%, natomiast zawartość żelaza ogólnego wzrosła z < 40 do $106 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, czyli o 165%. Wzrosła wartość pH o 2,6%, natomiast wartości zawartości chlorków i OWO uległy obniżeniu, zawartości chlorków o 8,58%, zawartość OWO o 4,15%, zawartość chloru wolnego spadła poniżej granicy oznaczalności. Wartości pozostałych wskaźników nie uległy zmianie. Analizując zmiany zawartości poszczególnych frakcji węgla organicznego po procesie dystrybucji wody, można zauważyć, że wartości zawartości RWO i NBRWO spadły o 25 i 73,27%, natomiast NRWO i BRWO wzrosły o 477,78 i 1600%.

Porównując wody surowe oraz ze stacji pomp, można zauważyć następujące podobieństwa:

- ✓ Dla wody ozonowanej na linii woda surowa - stacja pomp nastąpił wzrost zawartości chlorków, NRWO, BRWO oraz spadek pH, OWO, RWO, NBRWO.
- ✓ Dla wody chlorowanej na linii woda surowa - stacja pomp nastąpił spadek zawartości chlorków, OWO, NRWO i BRWO, oraz wzrost RWO i NBRWO.

Porównując wyniki badań dla próbek wody pobranej ze stacji pomp oraz od konsumenta, można zauważyć następujące podobieństwa:

- ✓ Dla wody ozonowanej na linii stacja pomp - konsument zaobserwowano spadek zawartości OWO, NRWO, NBRWO oraz ozonu. Nastąpił wzrost mętności, zawartości chlorków, RWO, i BRWO.
- ✓ Dla wody chlorowanej na linii stacja pomp - konsument zaobserwowano spadek zawartości chlorków, OWO, RWO, NBRWO oraz chloru wolnego. Nastąpił wzrost wartości mętności, pH, żelaza ogólnego i NRWO i BRWO.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, iż wzrost wartości parametrów jakościowych wód ozonowanych, tj. mętności, zawartości chlorków na linii stacja pomp - konsument, może być spowodowany zachodzącymi reakcjami chemicznymi pomiędzy substancjami występującymi w wodzie, podczas jej dystrybucji oraz tzw. wtórnym zanieczyszczeniem wody, co potwierdzają również badania [14].

W procesie dystrybucji wody chlorowanej nastąpił wzrost zawartości żelaza ogólnego, co sprzyja podwyższeniu mętności wody. Taką samą zależność opisują Świdarska-Bróż i Wolska [15], uzależniając wzrost mętności wody od dużej zawartości jonów żelaza.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że dla badanych próbek wody na linii woda surowa - stacja pomp w przypadku wody ozonowanej zawartość chlorków wzrosła, natomiast dla wody chlorowanej wartość ta spadła. Podobny problem opisują autorzy prac [4, 6, 8, 13, 18-20], podając za przyczynę fakt, iż ozonowanie wody prowadzi do większej ilości tzw. ubocznych produktów dezynfekcji wody, w tym chlorków. Największa ilość UPD tworzy się wskutek ozonowania, mniejsza zaś w przypadku stosowania ditlenku chloru, a najmniejsza na skutek chlorowania Cl_2 [5, 13]. Charakteryzując badaną wodę chlorowaną, można stwierdzić, iż spadek zawartości chlorków na linii woda surowa - stacja pomp może świadczyć o zachodzących reakcjach chemicznych pomiędzy podchlorynem sodu, stosowanym jako dezynfektant, a substancjami występującymi w wodzie surowej. Spadek zawartości chloru wolnego na linii stacja pomp - konsument spowodowany jest zużyciem chloru w reakcjach utleniania i chlorowania zachodzących w czasie dystrybucji wody w rurociągach oraz w reakcjach na powierzchni rurociągów [21].

We wszystkich badanych wodach zawartość OWO spadła, zarówno po procesie dezynfekcji, jak i dystrybucji. Zmniejszenie zawartości OWO podczas procesu utleniania chlorem w wodzie potwierdzają również dane przedstawione w [22]. Dane potwierdzające zmniejszenie ilości OWO podczas procesów uzdatniania potwierdzają również wyniki badań [23].

Świdarska-Bróz [14] podaje, że w przypadku wód podziemnych zawartość OWO spada w wodzie po chlorowaniu do 12,1% w stosunku do wody surowej. Spadek zawartości OWO w systemie dystrybucji wody może być spowodowany wytrącaniem się i osiadaniami organicznych substancji chemicznych w porach ścian wewnętrznych przewodów sieci wodociągowej, o czym piszą autorzy [5, 14]. Świetlik i in. [13] podkreślają, że utleniacze stosowane w oczyszczaniu wody są bardzo reaktywne i w związku z tym silnie przekształcają substancje organiczne zawarte w wodzie. Kolejną przyczyną spadku zawartości OWO jest wykorzystanie tych substancji jako źródła węgla i energii dla rozwoju i wzrostu mikroorganizmów w wodzie, co potwierdzają prace [9, 10, 13, 21, 24-26].

Wzrost zawartości frakcji RWO po procesie chlorowania może być spowodowany przekształceniem form nierozpuszczalnych w rozpuszczalne, co wynika z utleniania trudno rozpuszczalnych związków węglowych do prostszych form, które mogą być łatwo przyswojone przez mikroorganizmy. Wzrost udziału RWO w OWO po procesie dezynfekcji może być spowodowany transformacją nierozpuszczalnych związków do form rozpuszczalnych, co potwierdza literatura [7].

Zawartość BRWO wzrosła po procesie ozonowania. Zależność tę potwierdzili też autorzy [10, 13, 24-26], wykazując, że w wyniku zarówno ozonowania, jak i stosowania chloru i ditlenku chloru następuje wzrost biodegradowalności rozpuszczonych substancji organicznych. Jednakże w otrzymanych wynikach po procesie chlorowania zawartość BRWO spadła. Podobne badania przeprowadzał Kowal [2]. Zauważył on, że wzrost frakcji biodegradowalnej następował po procesie dezynfekcji, co nie pokrywa się z otrzymanymi wynikami. Jednakże Raczyk-Stanisławiak i in. podają [5], że biodegradowalność po procesie chlorowania może być niższa niż w wodzie surowej, co spowodowane jest tworzeniem się związków chloru o niskiej biodegradalności. Otrzymane powyżej wyniki potwierdzają, iż utlenienie środkami chemicznymi najbardziej wpływa na zawartość

substancji organicznych obecnych w wodzie w porównaniu z zawartością substancji organicznych obecnych w wodzie surowej [5, 6].

Wzrost ilości BRWO w procesach oczyszczania został potwierdzony w literaturze [19, 27]. Znacząca zmiana zawartość BRWO podczas procesu dystrybucji wody - wzrost o 347% (z 0.17 do 0.76 mg/dm³) w przypadku wody ozonowanej i o 1600% (z 0,06 do 1,02 mg/dm³) w przypadku wody chlorowanej może świadczyć o dużej zmienności warunków panujących w sieci wodociągowej oraz o złożoności procesów i zjawisk zachodzących w ciągu systemu wodociągowego. Autorzy [5, 7] podają, że system dystrybucji wody to złożonym reaktor, w którym mogą zachodzić procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne, zmieniające skład fizyczno-chemiczny i bakteriologiczny wody. Przyczyn zmian składu i jakości wody jest wiele. Największy wpływ na stan wody mają: zmiany stabilności chemicznej oraz biologicznej wody wprowadzanej do sieci wodociągowej, ilość podawanego dezynfektanta do wody oraz jego zawartość w całym systemie dystrybucji, zmienne warunki hydrauliczne panujące podczas transportu wody do odbiorców oraz właściwości materiałów instalacyjnych, stan techniczny i sanitarny wszystkich elementów systemu dystrybucji. Z uwagi na złożoność tego problemu trudno jest jednoznacznie określić rolę poszczególnych czynników oddziałujących na wodę podczas procesu jej uzdatniania i dystrybucji [5, 7].

Wnioski

- Naturalne substancje organiczne, bez względu na ich ilość oraz pochodzenie, charakteryzują się pewnym potencjałem tworzenia BRWO.
- Porównanie wyników badań próbek wody surowej, ozonowanej i chlorowanej wykazało, że pomimo podobnej zawartości OWO udział poszczególnych frakcji węgla organicznego jest inny.
- Proces uzdatniania wody poprzez utlenianie środkami dezynfekującymi materii organicznej występującej w wodzie prowadzi do powstania produktów organicznych, które są przyswajane przez bakterie.
- Stosowane dezynfektanty zużywane były głównie na transformacje i utlenianie substancji organicznych.
- Zmiany zawartości poszczególnych frakcji węgla organicznego w badanej wodzie w znacznym stopniu zależą od sposobu dezynfekcji oraz od właściwości wody surowej.
- Prognozowanie i monitoring zawartości poszczególnych frakcji węgla w wodzie wodociągowej podczas procesu dezynfekcji wody są ważne i pozwalają zminimalizować niekorzystny wpływ obecności substancji organicznych w wodzie wodociągowej na jej jakość oraz stan sieci wodociągowej.

Uzyskanie biostabilności wody w procesach uzdatniania wody jest warunkiem niezbędnym do utrzymania stabilności składu wody w sieci wodociągowej i u konsumenta. Nie są normowane prawnie dopuszczalne stężenia poszczególnych frakcji węgla. Zmiany BRWO w sieci wodociągowej powinny być analizowane rutynowo, ponieważ wskazują prawdopodobieństwo wzrostu bakterii w sieci. Zaleca się również szczegółową analizę sieci wodociągowej, ewentualnie uzupełnienie o model jej eksploatacji.

Literatura

- [1] Ochrona Środowiska. Informacje i opracowania GUS. Warszawa: Zakład Wydawnictw Statystycznych; 2012.
- [2] Kowal A. Przyczyny i zapobieganie zmianom jakości wody w systemach wodociągowych. *Ochr Środ.* 2003;25(4):3-6. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2003/Kowal_4-2003.pdf.
- [3] Pawlaczyk-Szpilowa M. Jakość zdrowotna wody przeznaczonej do picia. *Ochr Środ.* 1993;3(50):11-15. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/1993/Pawlaczyk-Szpilowa_3-1993.pdf.
- [4] Wąsowski J, Grabińska-Łoniewska A. Wtórne zanieczyszczenia wody warszawskiej sieci wodociągowej. *Ochr Środ.* 1995;3(58):59-62. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/1995/Wasowski_3-1995.pdf.
- [5] Raczyk-Stanisławiak U, Świetlik J, Nawrocki J. Badanie wpływu chloru, dwutlenku chloru i ozonu na stabilność biologiczną wody. *Ochr Środ.* 2005;27(3):33-39. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2005/Raczyk_3-2005.pdf.
- [6] Raczyk-Stanisławiak U, Ciemniecka E, Świetlik J, Nawrocki J. Usuwanie prekursorów biodegradowalnych substancji organicznych w procesie biofiltracji. *Ochr Środ.* 2007;29(3):59-64. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2007/Raczyk-Stanisławiak_3-2007.pdf.
- [7] Świdarska-Bróz M, Wolska M. Zmiany zawartości substancji organicznych w wodzie w procesie utleniania chemicznego. *Inż Ochr Środ.* 2011;14(2):111-120. http://www.is.pcz.czest.pl/inzynieria/pdf/2011/zeszyt2/2011_2_02-%C5%9Awidarska.pdf.
- [8] Bonalam M, Mathieu L, Fass S, Cavard J, Gatel D. Relationship between coliform culturability and organic matter in low nutritive waters. *Water Res.* 2002;36:2618-2626. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00460-2.
- [9] Chandy J, Angles M. Determination of nutrients limiting biofilm formation and the subsequent impact on disinfectant decay. *Water Res.* 2001;35:2677-2682. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00572-8.
- [10] Volk C, Renner C, Roche P, Paillard H, Joret JC. Effects of ozone on the production of Biodegradable Organic Carbon (BDOC) during water treatment. *Ozone-Sci Eng.* 1994;15:389-404. DOI: 10.1080/01919512.1993.10555731.
- [11] Volk ChJ, LeChevallier M. Impacts of the reducing of nutrient levels on bacterial water quality in distribution system. *Appl Environ Microb.* 1999;11:4957-4966.
- [12] Świetlik J, Raczyk-Stanisławiak U, Nawrocki J. The influence of disinfection on aquatic biodegradable organic carbon formation. *Water Res.* 2009;43(2):463-473. DOI: 10.1016/j.watres.2008.10.021.
- [13] Świetlik J, Dąbrowska A, Raczyk-Stanisławiak U, Nawrocki J. Reactivity of natural organic matter fraction with chlorine dioxide and ozone. *Water Res.* 2004;38(7):547-558. DOI: 10.1016/j.watres.2003.10.034.
- [14] Świdarska-Bróz M. Wybrane problemy w oczyszczaniu wody do picia i na potrzeby gospodarce. *Ochr Środ.* 1999;3(74):7-12. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/1999/Swidarska_3-1999.pdf.
- [15] Świdarska-Bróz M, Wolska M. Przyczyny zużycia chloru wolnego w systemie dystrybucji wody. *Ochr Środ.* 2007;29(3):19-24. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2007/Swidarska-Broz_3-2007.pdf.
- [16] Volk ChJ, LeChevallier MW. Effects of conventional treatment on AOC and BDOC levels. *J AWWA.* 2002;36(3):112-123. <http://www.awwa.org/publications/journal-awwa/abstract/articleid/14604.aspx>.
- [17] Charnock C, Kjonno O. Assimilable organic carbon and biodegradable dissolved organic carbon in Norwegian raw and drinking water. *Water Res.* 2000;34(10):2629-2642. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00007-5.
- [18] Huang W-J, Fang G-Ch, Wang Ch-Ch. The determination and fate of disinfection by-products from ozonation of polluted raw water. *Sci Total Environ.* 2005;345:261-272. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.10.019.
- [19] Escobar CI, Randall A, Taylor A. Bacterial growth in distribution systems: Effect of assimilable organic carbon and biodegradable dissolved organic carbon. *Environ Sci Technol.* 2001;35(17):3442-3447. DOI: 10.1021/es0106669.
- [20] Jyoti KK, Pandit AB. Ozone and cavitation for water disinfection. *Biochem Eng J.* 2004;18:9-19. DOI: 10.1016/S1369-703X(03)00116-5.
- [21] Grabowski Z, Rzerzycha B, Grabowska H, Wybór M, Cyran J, Solnica J. Wstępne utlenianie domieszek wody dwutlenkiem chloru i usuwanie produktów ubocznych utleniania na przykładzie wodociągu Sulejów - Łódź. *Ochr Środ.* 2001;3(82):45-48. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2001/Grabowski_3-2001.pdf.
- [22] Świdarska-Bróz M, Wolska M. Ocena wtórnego zanieczyszczenia niestabilnej chemicznie wody w systemie dystrybucji. *Ochr Środ.* 2005;27(4):35-38. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2005/Swidarska_4-2005.pdf.

- [23] Świderska-Bróz M. Czynniki współdecydujące o potencjale powstawania i rozwoju biofilmu w systemach dystrybucji wody. *Ochr Środ.* 2010;2(3):7-13. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2010/Swiderska_3-2010.pdf.
- [24] Nawrocki J, Świetlik J, Rajczyk-Stanisławiak U, Biłozor S, Ilecki W. Influence of ozonation conditions on aldehyde and carboxylic acid formation. *Ozone-Sci Eng.* 2003;25:53-62. DOI: 10.1080/713610650.
- [25] Raczyk-Stanisławiak U, Świetlik J, Dąbrowska A, Nawrocki J. Biodegradability of organic by-products after natural organic matter oxidation with ClO_2 - case study. *Water Res.* 2004;38(4):1044-1054. DOI: 10.1016/j.watres.2003.10.032.
- [26] Świetlik J, Raczyk-Stanisławiak U, Biłozor S, Ilecki W, Nawrocki J. Adsorption of natural organic matter oxidized with ClO_2 on granular activated carbon. *Water Res.* 2002;36(9):2328-2336. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00451-1.
- [27] Yavich A, Lee K, Chen K, Pape L, Masten S. Evaluation of biodegradability of NOM after ozonation. *Water Res.* 2004;38:2839-2846. DOI: 10.1016/j.watres.2004.03.040.

EFFECT OF CHEMICAL OXIDATION ON CHANGES THE CONTENT OF ORGANIC SUBSTANCES IN WATER

Department of Chemistry, Water and Sewage Technology, Faculty of Infrastructure and Environment
Czestochowa University of Technology

Abstract: The main goal of water treatment plants is prepare water in terms of safety and quality for consumers. The quality of water from water pipes depends on: its initial composition, the way of treatment, storage and the condition of water system network. Organic matter content in water plays a significant role in water quality and may be the source of carbon and energy for the growth and development of bacteria, which causes the emergence and growth of biofouling in a water distribution system. Disinfectants applied in order to destroy bacteria or prevent their development affect both microorganisms as well as chemical substances present in water, which increases their biodegradability. This leads to biofouling development in a water distribution system and degrades water quality and condition of the water distribution system. In this paper, the value changes of organic carbon content in water have been presented during both ozone and sodium hypochlorite disinfection. Water samples were collected from underground water intakes. The results showed that disinfection processes significantly affected water quality, especially in terms of organic matter content. The extent of changes to the water quality parameters was apparently different in the case of both ozone and sodium hypochlorite disinfection processes. All examined water samples showed a decrease in total organic carbon (TOC) content in water in the distribution process as well as after disinfection process. Changes of other parameters like dissolved organic carbon (DOC), non-dissolved organic carbon (NDOC), biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) and non-biodegradable dissolved organic carbon (NBDOC) were different after disinfection process as well as during distribution process.

Keywords: biodegradable dissolved organic carbon, disinfection of underground water, organic matter in water, chemical oxidation

Agnieszka ROMBEL-BRYZEK¹ i Izabella PISAREK²

WPLYW KWASÓW HUMINOWYCH NA AKTYWNOŚĆ METABOLICZNĄ BURAKA CUKROWEGO W WARUNKACH SUSZY

THE EFFECT OF HUMIC ACIDS ON METABOLIC ACTIVITY OF SUGAR BEET UNDER DROUGHT CONDITIONS

Abstrakt: Reaktywne formy tlenu (RFT) powstają w komórkach jako produkt uboczny wielu procesów metabolicznych, a ich wytwarzanie nasila się pod wpływem wielu czynników środowiskowych. W pewnych granicach stężeń obecność RFT jest niezbędna do zachowania prawidłowego funkcjonowania komórki, dlatego rośliny wykształciły liczne mechanizmy, których rola polega na utrzymaniu stałego stężenia RFT. Zachwianie równowagi pomiędzy powstawaniem RFT a działaniem ochronnym systemu antyoksydacyjnego prowadzi do stanu zwanego stresem oksydacyjnym. Susza jest głównym czynnikiem ograniczającym wzrost i rozwój roślin. Jednocześnie badania dowiodły, że kwasy huminowe stosowane dolistnie łagodziły negatywne skutki niedoboru wody dzięki specyficznemu aktywowaniu enzymatycznych systemów antyoksydacyjnych. Celem badań była ocena wpływu kwasów huminowych zastosowanych dolistnie na aktywność metaboliczną buraka cukrowego *Beta vulgaris* L. w warunkach suszy. Badania przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych. W materiale roślinnym, który stanowiły rośliny buraka cukrowego, oznaczano aktywność właściwą peroksydazy gwajakolowej (GPOX), stopień peroksydacji lipidów, zawartość chlorofilu *a* i *b*. Wyniki ujawniły, że dolistne zastosowanie kwasów huminowych u roślin wzrastających w warunkach suszy nie zwiększa aktywności właściwej GPOX w porównaniu do roślin regularnie podlewanych. Jednocześnie u tych roślin stwierdzono wzrost stopnia peroksydacji lipidów. W badaniach nie stwierdzono wpływu warunków uprawy na zawartość chlorofilu *a* i *b* w badanych roślinach.

Słowa kluczowe: kwasy huminowe, burak cukrowy, susza

Wstęp

Reaktywne formy tlenu (RFT) powstają w komórkach jako produkt uboczny wielu procesów metabolicznych, a ich wytwarzanie nasila się pod wpływem wielu czynników środowiskowych, np. niedoboru wody. W pewnych granicach stężeń obecność RFT jest niezbędna do zachowania prawidłowego funkcjonowania komórki, dlatego rośliny wykształciły mechanizmy, których rola polega na utrzymaniu stałego stężenia RFT. Są to systemy enzymatyczne, do których należą katalaza, peroksydaza i dysmutaza ponadtlenkowa, oraz systemy nieenzymatyczne reprezentowane przez niskocząsteczkowe antyoksydanty, takie jak glutation, askorbinian, tokoferole, flawonoidy i karotenoidy. Zachwianie równowagi pomiędzy powstawaniem RFT a działaniem ochronnym systemów antyoksydacyjnych prowadzi do stanu zwanego stresem oksydacyjnym. Może wówczas dochodzić do oksydacyjnego uszkodzenia makrocząsteczek: białek, lipidów i kwasów nukleinowych, i w konsekwencji do zaburzeń w funkcjonowaniu komórki, a nawet do jej śmierci [1].

Susza jest głównym czynnikiem ograniczającym wzrost i rozwój roślin. Niedobory wody u roślin wpływają na różne fizjologiczne i biochemiczne procesy, takie jak

¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6a, 45-032 Opole, tel. 77 401 60 48, email: agarombel@uni.opole.pl

² Samodzielna Katedra Ochrony Powierzchni Ziemi, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 22, 45-052 Opole
Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'16, Zakopane, 5-8.10.2016

fotosynteza, wymiana gazowa, wymiana jonowa, metabolizm, poziom regulatorów wzrostu [2, 3]. Obserwuje się także wzrost reaktywnych form tlenu oraz w konsekwencji wzrost aktywności enzymów antyoksydacyjnych oraz peroksydację lipidów, białek i kwasów nukleinowych [4].

Substancje humusowe to nie tylko część składowa gleby, ale także element różnych substancji biologicznie czynnych i czynników indukujących przebieg procesów biochemicznych w komórkach. Są one heterogeniczną mieszaniną, powstałą z różnych materiałów organicznych, poddanych procesowi humifikacji przy udziale drobnoustrojów i czynników fizykochemicznych [5]. Wśród naturalnych substancji humusowych wymienia się różniące się rozpuszczalnością, mobilnością i aktywnością biologiczną kwasy huminowe, kwasy fulwowe i huminy.

Kwasy huminowe mogą mieć zarówno bezpośredni, jak i pośredni wpływ na wzrost roślin. Pośredni związany jest z polepszaniem właściwości gleby, takich jak agregacja, napowietrzenie, przepuszczalność, magazynowanie wody, transport i biologiczna dostępność substancji odżywczych. Wpływ bezpośredni związany jest z dostępem substancji humusowych do tkanek roślinnych i wywoływanie różnych skutków biochemicznych. Kwasy huminowe stymulują u roślin aktywność hormonów wzrostu oraz produkcję przeciwutleniaczy redukujących wolne rodniki, ponadto zwiększają syntezę chlorofilu, a także tolerancję na zewnętrzne czynniki stresogenne. Po zastosowaniu kwasów huminowych obserwowano wzrost całkowitego plonu roślin [2]. Badania prowadzone na kukurydzy [4], pszenicy [2] i rzepaku [3] dowiodły, że kwasy huminowe stosowane dolistnie u roślin wzrastających w warunkach suszy aktywowały antyoksydacyjne enzymatyczne systemy obronne, łagodząc tym samym skutki działania RFT, tj. peroksydację lipidów, białek i kwasów nukleinowych. Ponadto istotnie wpływały na wzrost barwników fotosyntetycznych.

Celem niniejszych badań była ocena wpływu kwasów huminowych zastosowanych dolistnie na aktywność metaboliczną buraka cukrowego *Beta vulgaris* L. w warunkach suszy.

Materiały i metody badań

Materiał roślinny

Badania prowadzono w warunkach laboratoryjnych w trzech wariantach. Wariant pierwszy (kontrolny) stanowiły rośliny buraka cukrowego wzrastające w warunkach optymalnego nawodnienia zraszane wodą, wariant drugi rośliny rosnące w warunkach suszy zwilżane dolistnie wodą, natomiast wariant trzeci rośliny wzrastające w warunkach suszy zwilżane dolistnie roztworem kwasów huminowych (100 cm³ na próbę). Uprawę roślin prowadzono w warunkach fitotronu przez 4 tygodnie (wilgotność 70%, 14 h/10 h, 20°C/16°C dzień/noc odpowiednio). Rośliny podlewano pożywką Knopa raz w tygodniu oraz wodą w objętości zależnej od wariantu doświadczenia.

Kwasy huminowe

W doświadczeniu wykorzystano kwasy huminowe wyekstrahowane z torfu saprowego pobranego z warstwy powierzchniowej gleby (0-20 cm). Ekstrakcję i oczyszczanie

preparatów kwasów huminowych przeprowadzono zgodnie z metodyką opisaną przez Pisarek i in. [5]. Uzyskane w ten sposób preparaty kwasów huminowych były homogeniczne i posiadały formę stałą wykorzystaną do analizy FT-IR (z zastosowaniem spektrometru Nicolet NEXUS Fourier Transformation Infra-Red, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, 2002) i ^1H NMR (z zastosowaniem spektrometru NMR Bruker Ultrashield 400MHz, Germany 2005) w celu określenia ich budowy strukturalnej. Zawartość węgla organicznego w kwasach huminowych oznaczono analizatorem węgla (Analyzer Multi N/C 3100, Analytikjena, Germany). Zawartość metali ciężkich (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Cd, Fe, Mn) w roztworze kwasów huminowych oznaczono metodą AAS (THERMO iCE 3000, China 2002).

Analiza widm FT-IR oraz ^1H NMR kwasów huminowych wskazywała na silnie wyrażony ich alifatyczny charakter oraz dużą liczbę grup metyloowych $-\text{CH}_3$ i metylenowych $-\text{CH}_2$ w ich cząsteczkach, a także obecność alifatycznych połączeń aldehydowych $-\text{CH}_2\text{-CHO}$. Oznaczona zawartość węgla organicznego w zastosowanych w doświadczeniu wodnych roztworach kształtowała się na poziomie $851,76 \text{ mg/dm}^3$, pH roztworu wynosiło 6,5. Zawartość metali ciężkich w roztworze kwasów huminowych [mg/dm^3] wynosiła: Zn: 0,150; Pb: < 0,03; Cd: < 0,03; Cu: 0,6; Ni: < 0,04; Fe: 0,254; Mn: < 0,02; Cr: < 0,4.

Oznaczanie zawartości białka całkowitego

W badanym materiale roślinnym oznaczano zawartość białka rozpuszczalnego metodą Bradforda [6]. Jako standard zastosowano surowiczą albuminę wołową (BSA). Pomiaru absorbancji dokonywano przy długości fali $\lambda = 595 \text{ nm}$. Zawartość białka wyrażano w mg/g świeżej masy (ś.m.).

Ocena aktywności właściwej peroksydazy gwajakolowej

Aktywność właściwą peroksydazy gwajakolowej (GPOX) oznaczano spektrofotometrycznie, używając jako substratów gwajakolu oraz H_2O_2 . W wyniku utlenienia gwajakolu powstaje barwny produkt - tetragwajakol. W celu ekstrakcji enzymu 1 g pędów buraka cukrowego rozcierano w schłodzonym moździerzu razem z 2 cm^3 $0,1 \text{ mol/dm}^3$ buforu fosforanowego o $\text{pH} = 7,0$, następnie przenoszono do probówek wirówkowych i wirowano przy 10 000 obr./min przez 20 minut w temperaturze 4°C . Otrzymany supernatant wykorzystano do oznaczenia zawartości białka oraz aktywności właściwej GPOX. Aktywność właściwą GPOX oznaczano zmodyfikowaną metodą Zaharieva i in. [7]. Do mieszaniny reakcyjnej ($5,0 \text{ cm}^3$), zawierającej $0,1 \text{ mol/dm}^3$ buforu fosforanowego ($\text{pH} = 7,0$), $38 \text{ mmol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ i 4 mmol/dm^3 gwajakolu, dodawano $0,2 \text{ cm}^3$ supernatantu. Po minucie wykonywano pomiar absorbancji przy długości fali $\lambda = 470 \text{ nm}$. Aktywność właściwą GPOX obliczano, wykorzystując molowy współczynnik absorpcji tetragwajakolu równy $26,6 \text{ dm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ i wyrażano w $\mu\text{mol}/(\text{min} \cdot \text{mg białka})$.

Badanie peroksydacji lipidów

Peroksydację lipidów wyrażano jako stężenie dialdehydu malonowego (MDA) oznaczanego w reakcji z kwasem tiobarbiturowym (TBA) [8]. W tym celu $0,3 \text{ g}$ pędów

buraka cukrowego rozcierano w moździerzu z 4 cm³ 0,25% TBA w 10% kwasie trichlorooctowym (TCA). Homogenat przenoszono do probówek i ogrzewano w 95°C przez 30 minut, a następnie schładzano w wodzie z lodem i wirowano przy 10 000 obr./min przez 10 minut w temperaturze pokojowej. Wykonano pomiar absorbancji supernatantu przy długościach fali $\lambda = 532$ nm i $\lambda = 600$ nm. Stężenie MDA obliczono, wykorzystując molowy współczynnik absorpcji kompleksu MDA-TBA równy 155 dm³·mmol⁻¹·cm⁻¹ i wyrażano w $\mu\text{mol/g}$ świeżej masy [9].

Oznaczenie zawartości chlorofilu a i b

Zawartość chlorofilu *a* i *b* oznaczano metodą ekstrakcji acetonowej [10]. W tym celu 0,3 g pędów buraka cukrowego rozcierano w schłodzonym moździerzu z 5 cm³ 80% acetonu. Homogenat przenoszono do probówek i wirowano przy 10 000 obr./min przez 10 minut w temperaturze 4°C. Przeprowadzono pomiar absorbancji przy długości fali $\lambda = 645$ nm i $\lambda = 663$ nm. Zawartość chlorofilu *a* i *b* wyrażono w mg/g świeżej masy.

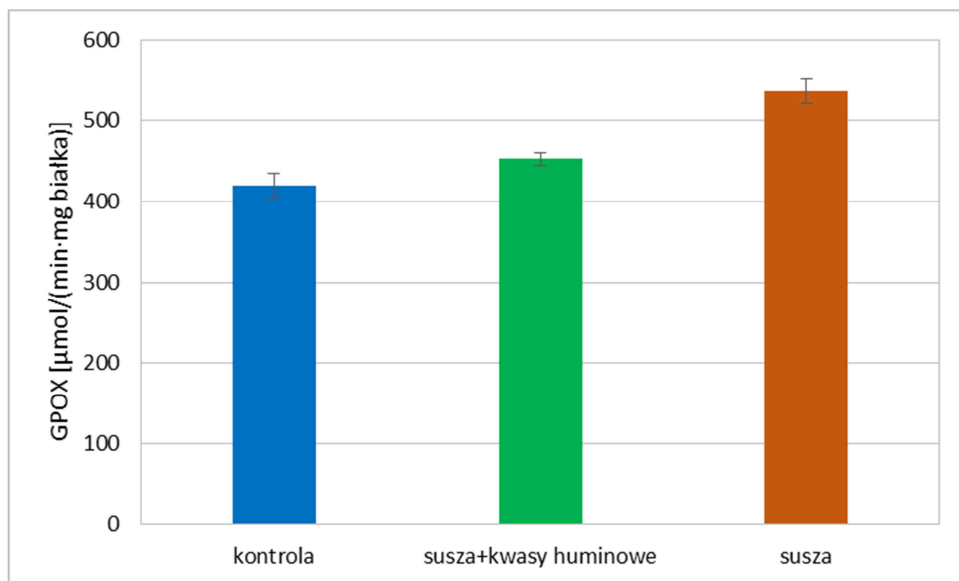
Analiza statystyczna

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej za pomocą testu t-Studenta oraz jednoczynnikowej analizie wariancji (ANOVA) przy użyciu programu Microsoft Excel, przyjmując wyniki za istotne statystycznie na poziomie $p < 0,05$.

Wyniki

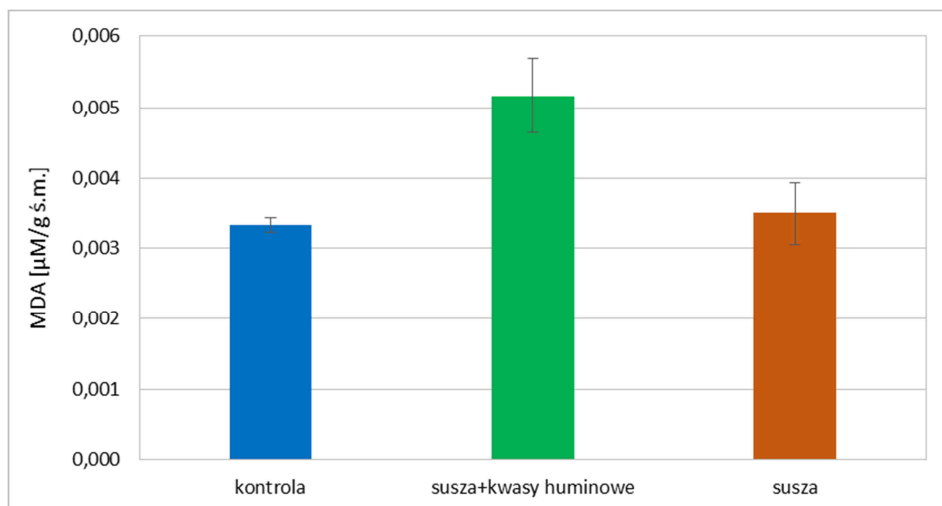
Wyniki ujawniły, że u roślin buraka cukrowego wzrastających w warunkach suszy istotnie zwiększyła się aktywność właściwa peroksydazy gwajakolowej GPOX. Jednocześnie zaobserwowano, że u roślin wzrastających w warunkach suszy zastosowanie kwasów huminowych obniżyło aktywność enzymu GPOX i tym samym zahamowało antyoksydacyjne mechanizmy obronne roślin (rys. 1).

Dialdehyd malonowy (MDA) jest jednym z produktów utleniania lipidów błonowych i głównym markerem peroksydacji lipidów. Jego stężenie mocno wzrasta, kiedy zawodzi w komórce mechanizmy obrony antyoksydacyjnej. Tempo reakcji utleniania związków lipidowych w komórkach roślinnych determinowane jest nie tylko czynnikami fizycznymi (ilość tlenu, temperatura, światło), ale także obecnością metali ciężkich (Cu, Fe, Mn), wody oraz innych składników nielipidowych. Zastosowane w doświadczeniu kwasy huminowe były skompleksowane z metalami ciężkimi, w tym Zn, Cu, Fe. Ich oddziaływanie na metabolizm żywych komórek obejmuje zarówno procesy biosorpcji, jak i adsorpcji anionowych ugrupowań metalu w wyniku protonowania grup funkcyjnych składników organicznych. Tworzące się w tych warunkach wolne rodniki stają się bardzo reaktywne i, reagując z innymi wolnymi rodnikami, tworzą nierodnikowe produkty utleniania lipidów [11]. Wyniki ujawniły, że warunki uprawy buraka cukrowego miały wpływ na stopień peroksydacji lipidów (rys. 2). Stwierdzono brak istotnej różnicy w stężeniu MDA pomiędzy roślinami buraka cukrowego z próby kontrolnej a roślinami wzrastającymi w warunkach suszy. Zaobserwowano natomiast istotny wzrost stężenia MDA w pędach buraka wzrastającego w warunkach niedoboru wody zraszanego dolistnie roztworem kwasów huminowych. Ponadto wyniki ujawniły, że warunki uprawy buraka cukrowego nie miały wpływu na zawartość w pędach chlorofilu *a* i *b* (rys. 3).



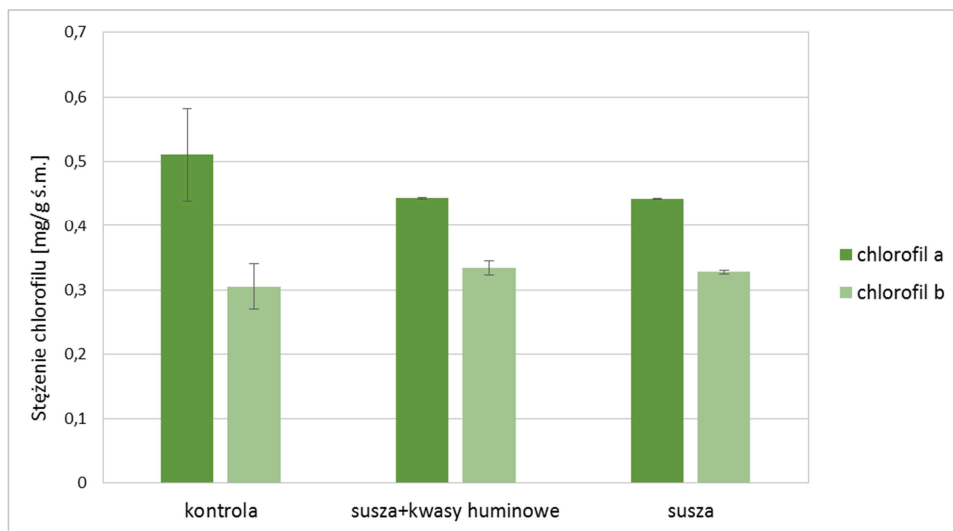
Rys. 1. Aktywność właściwa peroksydazy gwajakolowej (GPOX) w pędach buraka cukrowego (słupki oznaczają błąd standardowy; różnice istotne statystycznie na poziomie $p = 0,002$ (ANOVA))

Fig. 1. The specific activity of guaiacol peroxidase (GPOX) in the shoots of sugar beet (bars represent standard errors of the means; statistically significant differences $p = 0.002$ (ANOVA))



Rys. 2. Stężenie dialdehydu malonowego (MDA) w pędach buraka cukrowego (słupki oznaczają błąd standardowy; różnice istotne statystycznie $p = 0,03$ (ANOVA))

Fig. 2. Malondialdehyde (MDA) content in the shoots of sugar beet (bars represent standard errors of the means; statistically significant differences $p = 0.03$ (ANOVA))



Rys. 3. Stężenie chlorofilu w pędach buraka cukrowego (słupki oznaczają błąd standardowy; brak różnic istotnych statystycznie $p = 0,5$ (Chl *a*) i $p = 0,6$ (Chl *b*) (ANOVA))

Fig. 3. The chlorophyll concentration in the shoots of sugar beet (bars represent standard errors of the means; no statistically significant differences $p = 0.5$ (Chl *a*) and $p = 0.6$ (Chl *b*) (ANOVA))

Podsumowanie i wnioski

W prezentowanych badaniach oceniano wpływ kwasów huminowych na aktywność metaboliczną buraka cukrowego. Badania przeprowadzono w trzech wariantach. Wariant pierwszy (kontrolny) stanowiły rośliny wzrastające w warunkach optymalnego nawodnienia zraszane dolistnie wodą, wariant drugi rośliny rosnące w warunkach suszy również zraszane wodą, natomiast wariant trzeci rośliny wzrastające w warunkach suszy zraszane dolistnie roztworem kwasów huminowych. W pędach buraków cukrowego, po czterotygodniowej uprawie, oznaczano stężenie białka rozpuszczalnego metodą Bradforda, aktywność właściwą antyoksydacyjnego enzymu - peroksydazy gwajakolowej oraz stężenie dialdehydu malonowego - głównego markera peroksydacji lipidów. Uzyskane wyniki ujawniły, że warunki uprawy buraka cukrowego miały wpływ na aktywność właściwą peroksydazy gwajakolowej oraz stężenie dialdehydu malonowego w pędach buraka cukrowego, natomiast nie stwierdzono wpływu warunków uprawy na zawartość w badanym materiale roślinnym chlorofilu *a* i *b*. Zaobserwowano, że u roślin wzrastających w warunkach suszy dolistne zastosowanie kwasów huminowych nie zwiększa aktywności GPOX i w konsekwencji prowadzi do wzrostu stężenia dialdehydu malonowego, wskazującego na nasilony proces peroksydacji lipidów błonowych. Można przypuszczać, że u roślin tego wariantu doświadczenia brak wzrostu aktywności POX wskazuje na hamowanie przez kwasy huminowe pierwszej enzymatycznej linii obrony przed czynnikiem stresogennym, jakim jest susza. Przeprowadzone badania wskazują, iż zastosowana frakcja kwasów huminowych, o zdeteminowanych właściwościach (opisanych w części *Materiały i metody badań*), wpływa niekorzystnie na procesy

fizjologiczne buraka cukrowego w warunkach stresu abiotycznego spowodowanego suszą. Jednocześnie, budowa strukturalna kwasów huminowych ekstrahowanych z różnych materiałów jest modyfikowana jakością środowiska, w którym powstają. Jak wskazują badania [5], kwasy humusowe mogą zawierać duże ilości zmiataczy wolnych rodników, w zależności od kierunku transformacji materii organicznej, co może mieć pierwszorzędne znaczenie w kierowaniu procesami rozkładu substancji organicznych w glebie i jednocześnie sprzyjać pozyskiwaniu takich frakcji substancji humusowych, których oddziaływanie na biosferę będzie przyczyniało się do zwiększenia odporności powodowanej stresem biotycznym i abiotycznym.

Literatura

- [1] Pasternak T, Potters G, Caubergs R, Jansen MAK. Complementary interactions between oxidative stress and auxins control plant growth responses at plant, organ and cellular level. *J Exp Bot.* 2005;56:1991-2001. DOI: 10.1093/jxb/eri196.
- [2] El-Bassiouny HSM, Bakry AB, Abd El-Monem Attia A, Abd Allah MM. Physiological role of humic acid and nicotinic acid on improving plant growth, yield, and mineral nutrient of wheat (*Triticum durum*) grown under newly reclaimed sandy soil. *Agric Sci.* 2014;5:687-700. DOI: 10.4236/as.2014.58072.
- [3] Lotfi R, Gharavi-Kouchebagh P, Khoshvaghti H. Biochemical and physiological responses of *Brassica napus* plants to humic acid under water stress. *Russ J Plant Physiol.* 2015;62(4):480-486. DOI: 10.1134/S1021443715040123.
- [4] Moghadam HRT. Humic acid as an ecological pathway to protect corn plants against oxidative stress. *Biol Forum Int J.* 2015;7:1704-1709. <http://www.researchtrend.net/bfij/bf12/269%20HAMID%20REZA%20TOHIDI%20MOGHADAM.pdf>.
- [5] Pisarek I, Pytel B, Filipiak A, Engel G, Olchawa R, Man D, et al. The influence of natural and model forms of humic acids on the dynamic parameters of model membranes. *Ecol Chem Eng S.* 2016; 23(4): 677-695. DOI: 10.1515/eces-2016-0049.
- [6] Bradford MM. Rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Anal Biochem.* 1976;72:248-254. DOI: 10.1016/0003-2697(76)90527-3.
- [7] Zaharieva T, Yamashita K, Matsumoto H. Iron deficiency induced changes in ascorbate content and enzyme activities related to ascorbate metabolism in cucumber roots. *Plant Cell Physiol.* 1999;40:273-280.
- [8] Heath RL, Packer L. Photoperoxidation in isolated chloroplast. I. Kinetics and stoichiometry of fatty acid peroxidation. *Arch Biochem Biophys.* 1968;125:189-198. DOI: 10.1016/0003-9861(68)90654-1.
- [9] Ibrahim MM, Bafeel SO. Alteration of gene expression, superoxide anion radical and lipid peroxidation induces by lead toxicity in leaves of *Lepidium sativum*. *J Anim Plant Sci.* 2009;4:281-288. <http://www.m.elewa.org/JAPS/2009/4.1/6.pdf>.
- [10] Arnon DI. Copper enzymes in isolated chloroplasts, polyphenoloxidase in *Beta vulgaris*. *Plant Physiol.* 1949;24:1-5. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC437905/pdf/plntphys00263-0011.pdf>.
- [11] Dąbrowska M, Zielińska MA, Nowak I. Lipid oxidation products as a potential health and analytical problem. *Chemik.* 2015;69(2):89-94. <http://www.chemikinternational.com/year-2015/lipid-oxidation-products-as-a-potential-health-and-analytical-problem/>.

THE EFFECT OF HUMIC ACIDS ON METABOLIC ACTIVITY OF SUGAR BEET UNDER DROUGHT CONDITIONS

¹ Chair of Biotechnology and Molecular Biology, University of Opole

² Department of Land Protection, University of Opole

Abstract: Reactive oxygen species (ROS) are the byproducts of many metabolic processes and their production is increased under number of environmental factors. In certain concentration range, the presence of ROS is necessary to maintain proper cell function. Thus, cells have many mechanisms, which role is focused on

maintaining a constant concentration of ROS. Imbalance between the formation and action of a protective antioxidant system leads to oxidative stress. Drought is a major limiting factor for plant growth and development. At the same time studies have shown that humic acids foliar application moderated the negative effects of water deficient through activation of the enzymatic antioxidant systems. The aim of the study was to evaluate the effect of humic acid foliar application on the metabolic activity of sugar beet *Beta vulgaris* L. under drought conditions. Studies were conducted under laboratory conditions. In the plants of sugar beet were determined the specific activity of guaiacol peroxidase (GPOX), lipid peroxidation and chlorophyll *a* and *b* content. The results revealed that the humic acid foliar application in plants growing under drought conditions does not increase the specific activity GPOX compared to plants watered regularly. At the same time, found an increase in the degree of lipid peroxidation in these plants. There was no impact of growing conditions on the content of chlorophyll *a* and *b* in the studied plants.

Keywords: oxidative stress, humic acid, sugar beet

Agnieszka STEC¹ i Daniel SŁYŚ¹

ANALIZA MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA WODY DESZCZOWEJ NA TERENIE MIASTECZKA AKADEMICKIEGO W POLSCE

THE ANALYSIS OF THE POSSIBILITY OF USE RAINWATER HARVESTING SYSTEM WITHIN CAMPUS AREA IN POLAND

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań, których celem było określenie efektywności finansowej systemu wykorzystania wody deszczowej (RWHS) do spłukiwania toalet. Jako przedmiot badań wybrano budynek mieszkalny (akademik) zlokalizowany w Polsce. Analizę funkcjonowania systemu RWHS przeprowadzono na sformułowanym modelu symulacyjnym. W badaniach przeanalizowano również wpływ wielkości zbiornika retencyjnego na opłacalność zastosowania systemu gospodarczego wykorzystania wody deszczowej w rozpatrywanym domu studenckim. W analizie finansowej określone zostały dwa wskaźniki: wartość bieżąca netto (*NPV*) oraz zdyskontowany okres zwrotu (*DPP*). Przeprowadzona analiza wykazała, że zastosowanie układu RWHS w analizowanym budynku jest opłacalne i może zmniejszyć zapotrzebowanie na wodę do spłukiwania toalet od 11 do 22% w zależności od pojemności zbiornika retencyjnego.

Słowa kluczowe: systemy gospodarczego wykorzystania wody deszczowej, oszczędzanie wody pitnej, analiza finansowa

Wprowadzenie

Aktualne roczne zapotrzebowanie na wodę słodką na świecie wynosi ok. 4500 km³, przy czym przestrzenne zróżnicowanie skali zapotrzebowania nie pokrywa się z rozmieszczeniem i dostępnością zasobów wodnych, co powoduje, że w wielu krajach występuje wodny deficyt. Ponadto, według niektórych scenariuszy wzrostu gospodarczego, roczne zapotrzebowanie na wodę słodką wzrośnie do 6900 km³ w 2030 roku i może doprowadzić do 40% niedoboru w całkowitym zaopatrzeniu w wodę na świecie [1]. Wodny deficyt najbardziej odczuwają kraje północnej i środkowej Afryki, Ameryki Południowej i Azji Środkowej. Jednak również wiele krajów europejskich, w tym także w Polska, zmaga się z niedostatkiem wody.

Liczne prognozy pokazują, iż w ciągu najbliższych dekad światowe zapasy słodkiej wody będą się kurczyć, podczas gdy zapotrzebowanie na nią drastycznie wzrośnie. Zmiany klimatu, rosnące zapotrzebowanie na żywność (popyt na wodę ze strony rolnictwa to 70% globalnego zapotrzebowania [2]) i energię czy potrzeby sanitarne stale rosnącej populacji to czynniki mające wpływ na wodny kryzys. Poważnym zagrożeniem dla kurczących się zasobów wodnych jest również niewłaściwe korzystanie z wody. Ponadto, urbanizacja, która jest główną siłą napędową powodującą globalne zmiany i degradację środowiska naturalnego, wpływa na szybkie wyczerpywanie się jego zasobów [3, 4]. Dlatego też zarządzanie zasobami środowiska naturalnego, w tym zasobami wodnymi, powinno być realizowane w sposób zrównoważony [5].

¹ Katedra Infrastruktury i Gospodarki Wodnej, Wydział Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury, Politechnika Rzeszowska, al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów, tel. 17 865 11 51, fax 17 865 11 72, email: stec_aga@prz.edu.pl

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

Polska jest jednym z najuboższych w wodę krajów europejskich i zajmuje 26 miejsce w Europie pod kątem wielkości zasobów wodnych, które cechują się dużą zmiennością sezonową i nierównomiernością rozmieszczenia terytorialnego. W przeliczeniu na jednego mieszkańca zasoby wodne Polski wynoszą 1660 m³/rok [6], podczas gdy średnia europejska szacowana jest na poziomie 4560 m³/rok na mieszkańca. Wody w Polsce jest nie tylko coraz mniej, ale jest ona również silnie zanieczyszczona. Aby polepszyć ten stan, należy wprowadzić strategię gospodarki wodnej dotyczącą m.in. rozwoju nowych sposobów korzystania z zasobów wodnych. Jednym z nich jest gospodarze wykorzystanie wód opadowych. Systemy gromadzące i wykorzystujące wody opadowe stosowane są w wielu krajach. W zależności od lokalizacji, warunków klimatycznych, rodzaju budynku w którym zainstalowany jest system wykorzystujący wody opadowe (RWHS), oszczędność w zapotrzebowaniu na wodę wodociągową osiąga różny poziom. Systemy RWHS postrzegane są przez badaczy jako jedna ze strategii umożliwiających dostosowanie się sektora gospodarki wodnej do zmieniającego się klimatu [7-9].

Woda deszczowa z powodzeniem może zastąpić wodę wodociągową zużywaną do spłukiwania toalet, mycia samochodów, prania, irygacji terenów uprawnych czy nawadniania terenów zielonych [10-16]. Najczęściej woda deszczowa wykorzystywana jest do spłukiwania toalet w budynkach mieszkalnych [17-20]. Jednak instalacje tego typu znajdują również zastosowanie w dużych obiektach sportowych [21], w obiektach uniwersyteckich [22], w supermarketach [23] i budynkach biurowych [24].

W literaturze światowej można znaleźć wiele informacji na temat wyznaczania korzyści finansowych, płynących z zastosowania systemów wykorzystania wody deszczowej [25-27]. W Polsce jednak systemy gospodarczego wykorzystania wód opadowych są stosowane rzadko. Wyniki przeprowadzonych analiz nad możliwością zastosowania tych systemów w budynkach mieszkalnych zawarto m.in. w publikacjach [28-30].

W artykule przedstawiono wyniki badań, na podstawie których określono możliwości ograniczania wykorzystania wody z sieci wodociągowej w obiekcie akademickim w warunkach polskich oraz wyznaczono wskaźniki finansowe dla systemu gospodarczego wykorzystania wody deszczowej zastosowanego w tym obiekcie.

Studium przypadku

Badania nad możliwością gospodarczego wykorzystania wód opadowych przeprowadzono na obiekcie położonym na osiedlu akademickim Politechniki Rzeszowskiej zlokalizowanym w Rzeszowie. Rzeszów to 180-tysięczne miasto wojewódzkie, z 656-letnią tradycją, o powierzchni 116 km². Jest to największy ośrodek przemysłowy, handlowo-usługowy, akademicki i kulturalny w południowo-wschodniej części Polski.

Miasteczko akademickie Politechniki Rzeszowskiej położone jest w centrum miasta. Na powierzchni 40 000 m² znajduje się kompleks siedmiu domów studenckich, zapewniając, zakwaterowanie dla około 2500 studentów. Badania określające efektywność zastosowania systemu wykorzystania wody deszczowej przeprowadzono dla Domu Studenckiego „Ikar”, którego lokalizację na terenie osiedla akademickiego pokazano na

rysunku 1. Jest to budynek całkowicie podpiwniczony o wysokości 11 kondygnacji, przeznaczony dla 600 studentów.

Dla rozpatrywanego domu studenckiego przeprowadzono analizę możliwości wykorzystania wód opadowych do spłukiwania toalet oraz analizę finansową tej inwestycji. Założono, że wody opadowe zbierane będą z powierzchni dachu budynku „Ikar” oraz z dachu sąsiadującej z nim stołówki akademickiej. Następnie wody te odprowadzane będą systemem rur do podziemnego zbiornika, który zlokalizowano w sąsiedztwie analizowanego akademika.



Rys. 1. Lokalizacja analizowanego domu studenckiego na terenie osiedla akademickiego
 Fig. 1. Location of the analyzed dormitory within the campus area

Metodologia

W celu analizy sposobu funkcjonowania systemu gospodarczego wykorzystania wód opadowych w wybranym obiekcie akademickim opracowano model symulacyjny, którego algorytm przedstawiono na rysunku 2.

Funkcjonowanie instalacji w sformułowanym modelu symulacyjnym opisane jest szeregiem warunków, które określają przebieg procesów dopływu wód opadowych, ich akumulacji i odpływu tych wód do instalacji sanitarnej oraz nadmiaru wód opadowych do kanalizacji. Warunki te dla każdego z procesów przedstawiono poniżej.

- Napełnianie i akumulacja wód opadowych w zbiorniku retencyjnym:

$$V_{rki} + V_{di+1} > V_z \text{ to } V_{i+1} = V_z, i = 1, 2, \dots, n$$

$$V_{rki} + V_{di+1} \leq V_z \text{ to } V_{i+1} = V_{rki} + V_{di+1}, i = 1, 2, \dots, n$$

- Pobór wody opadowej ze zbiornika retencyjnego przez instalację sanitarną:

$$V_{rpi} - V_s < 0, \text{ to } V_{rki} = 0 \text{ oraz } V_{ui} = V_{rpi}, i = 1, 2, \dots, n$$

$$V_{rpi} - V_s \geq 0, \text{ to } V_{rki} = V_{rpi} - V_s \text{ oraz } V_{ui} = V_s, i = 1, 2, \dots, n$$

- Pobór wody z sieci wodociągowej przez instalację sanitarną:

$$V_{rpi} > V_s, \text{ to } V_{wi} = 0, i = 1, 2, \dots, n$$

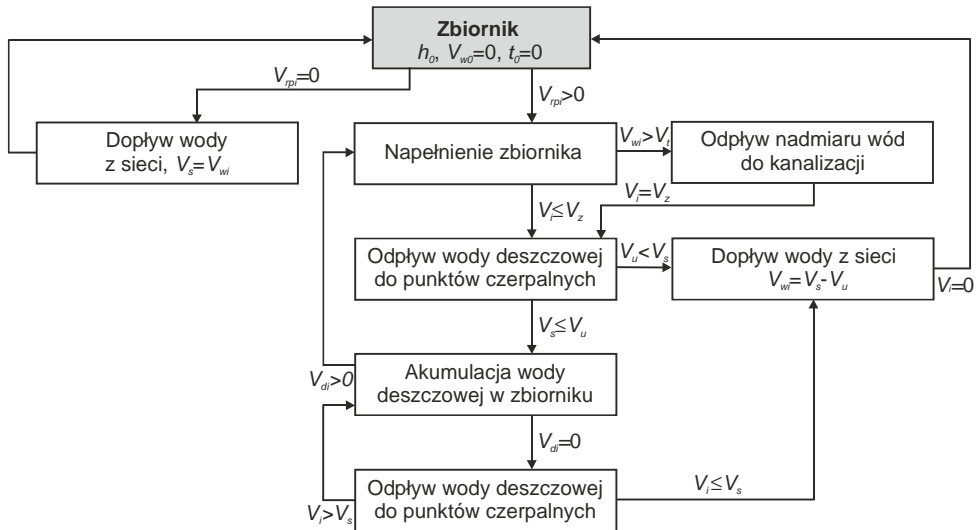
$$V_{rpi} \leq V_s, \text{ to } V_{wi} = V_s - V_{rpi}, i = 1, 2, \dots, n$$

- Odpływ wód opadowych ze zbiornika retencyjnego do kanalizacji:

$$V_{rpi} + V_{di} \leq V_z, \text{ to } V_{ki} = 0, i = 1, 2, \dots, n$$

$$V_{rpi} + V_{di} > V_z, \text{ to } V_{ki} = V_{rpi} + V_{di} - V_z, i = 1, 2, \dots, n$$

gdzie: V_i - objętość wody opadowej retencjonowanej w zbiorniku na koniec dnia i -tego [m^3]; V_{di} - objętość wody opadowej dopływającej w i -tym dniu [m^3]; V_{rki} - objętość retencjonowanej wody opadowej w zbiorniku po poborze przez instalację w i -tym dniu [m^3]; V_{rpi} - objętość retencjonowanej wody opadowej w zbiorniku przed poborem przez instalację w i -tym dniu [m^3]; V_{wi} - objętość wody wodociągowej doprowadzanej do instalacji sanitarnej w i -tym dniu, m^3 ; V_s - dobowe zapotrzebowanie na wodę do splukiwania toalet [m^3]; V_z - objętość zbiornika retencyjnego [m^3]; V_{ui} - objętość wody deszczowej odprowadzanej ze zbiornika do instalacji sanitarnej w i -tym dniu [m^3].



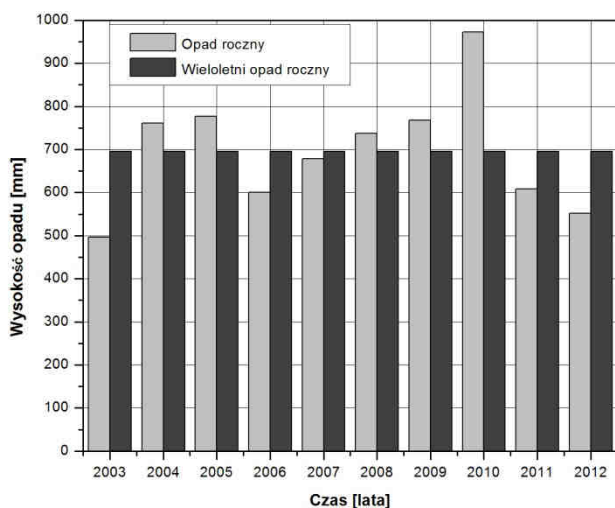
Rys. 2. Algorytm obliczeniowy modelu symulacyjnego systemu gospodarczego wykorzystania wód opadowych
Fig. 2. Computing algorithm of simulation model of the economic use of rainwater utilization system

Badania, które wykonano na opracowanym modelu symulacyjnym instalacji wykorzystania wód opadowych w budynku akademickim, zostały przeprowadzone z zastosowaniem rzeczywistych danych opadowych. Dane o dobowych wysokościach opadów pochodzą ze stacji meteorologicznej Rzeszów-Jasionka. Do badań symulacyjnych posłużono się danymi z lat 2003-2012, dla których roczne sumy opadów przedstawiono na rysunku 3. W analizowanym okresie średnia roczna suma opadów wynosiła 695 mm i nie odbiega znacząco od wartości średniej z wielolecia. Można zatem przyjąć, że wykorzystane dane opadowe w modelu symulacyjnym pozwolą na uzyskanie miarodajnych wyników obliczeń.

Analizę funkcjonowania systemu gospodarczego wykorzystania wód opadowych dla akademika „Ikar” przeprowadzono na modelu symulacyjnym, wykorzystując poniższe dane wejściowe:

- powierzchnia dachu stołówki $F_S = 1714 \text{ m}^2$;
- powierzchnia dachu $F_D = 731,9 \text{ m}^2$;
- całkowita powierzchnia odwadniania $F = 2445,9 \text{ m}^2$;
- liczba mieszkańców (studentów) $M = 600$ osób;
- średnie jednostkowe zapotrzebowanie na wodę do spłukiwania toalet $q_s = 0,035 \text{ m}^3/\text{Md}$;
- dobowe zapotrzebowanie na wodę do spłukiwania toalet $V_s = 21 \text{ m}^3/\text{d}$;
- średnia roczna wysokość opadu $V_{dr} = 0,695 \text{ m}^3/\text{m}^2$;
- współczynnik spływu powierzchni odwadnianej $\psi = 0,9$;
- liczba dni akumulacji wody w zbiorniku w czasie suszy $t = 7$ dni.

Na podstawie zaleceń projektowych producentów zbiorników na wodę deszczową określono objętość zbiornika, która wynosiła 90 m^3 . Objętość ta została przyjęta w analizie jako wartość referencyjna.



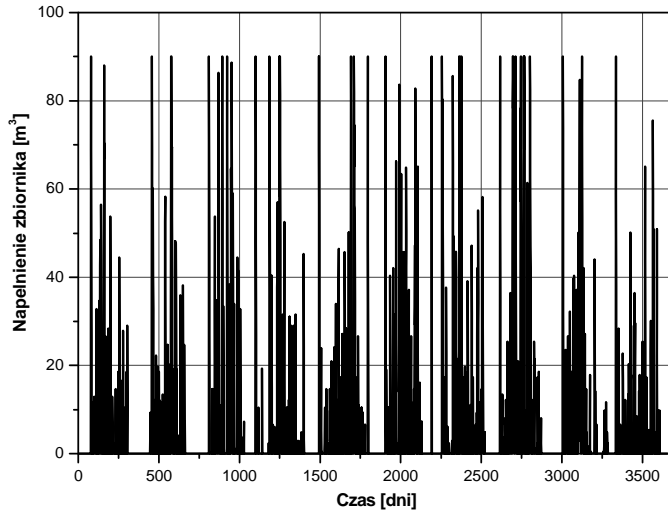
Rys. 3. Wysokość opadu rocznego w latach 2003-2012

Fig. 3. Annual precipitation between the year 2003 and 2012

Wyniki i dyskusja

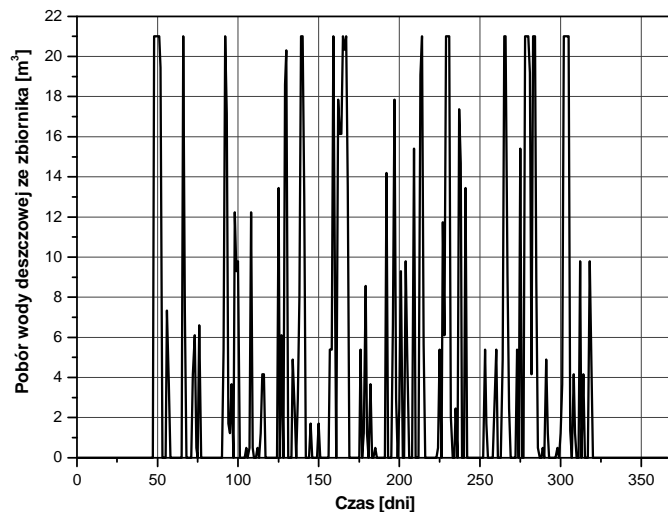
Na podstawie opracowanego modelu symulacyjnego i posiadanych danych o wysokości dobowych opadów przeanalizowano sposób funkcjonowania instalacji gospodarczego wykorzystania wód opadowych w wybranym obiekcie akademickim. Na rysunku 4 przedstawiono wykres obrazujący kształtowanie się napełnień w okresie 10 lat w zbiorniku magazynującym wody deszczowe, natomiast na rysunku 5 pokazano przebieg

procesu poboru wody opadowej z tego zbiornika retencyjnego w poszczególnych dniach dla wybranego roku.



Rys. 4. Napełnienie zbiornika magazynującego wody opadowe (objętość zbiornika: 90 m^3) w akademiku „Ikar” w latach 2003-2012

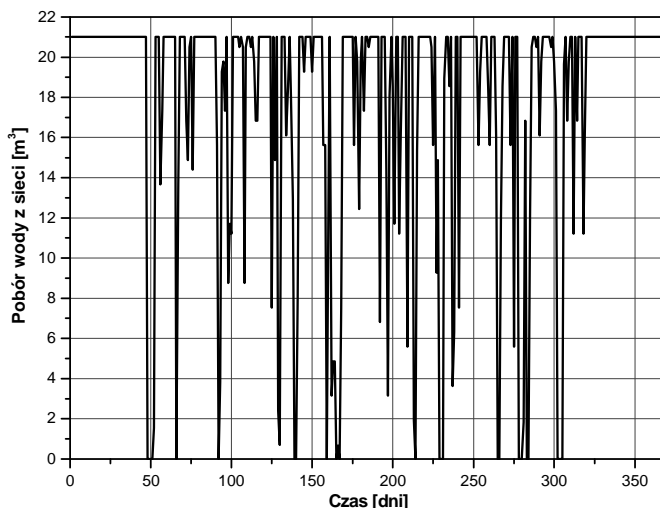
Fig. 4. Filling trends in the storage tank of rainwater (tank capacity: 90 m^3) for the “Ikar” dormitory within a period between 2003 and 2012



Rys. 5. Zużycie wody deszczowej ze zbiornika do splukiwania toalet (objętość zbiornika 90 m^3) w akademika „Ikar” w 2007 roku

Fig. 5. Use of rainwater from the storage tank for toilet flushing (tank capacity: 90 m^3) in the “Ikar” dormitory in 2007

Pobór wody w ilości $21 \text{ m}^3/\text{dobę}$ oznacza, iż całkowite dobowe zapotrzebowanie na wodę do spłukiwania toalet w akademiku „Ikar” pokrywane jest przez wodę deszczową zmagazynowaną w zbiorniku. Mniejszy pobór wody z tego zbiornika oznacza, że ilość wody deszczowej jest niewystarczająca i konieczne jest doprowadzenie wody z sieci wodociągowej. Proces ten dla instalacji sanitarnej w budynku „Ikar” dla wybranego roku z analizowanego okresu 10 lat przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Zużycie wody z sieci wodociągowej do spłukiwania toalet (objętość zbiornika 90 m^3) w akademiku „Ikar” w 2007 roku

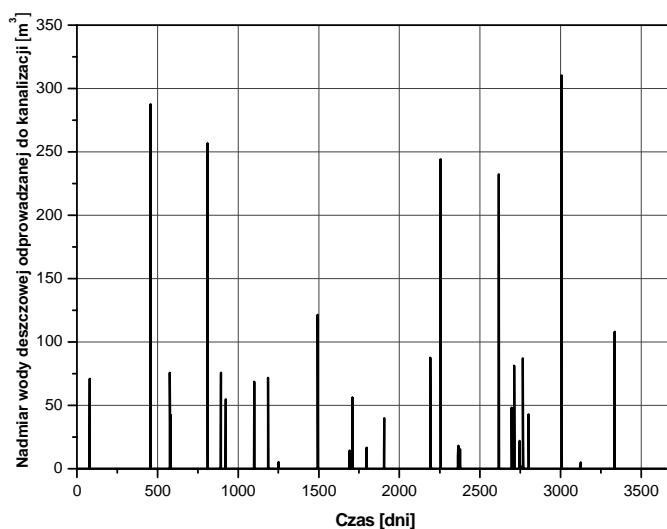
Fig. 6. Use of tap water for toilet flushing (tank capacity: 90 m^3) for the “Ikar” dormitory in the year 2007

Pomimo znacznej objętości zbiornika retencyjnego, która umożliwia efektywne gromadzenie w nim wody deszczowej spływającej z dachu, zaobserwowano w analizowanym okresie przypadki zrzutu nadmiaru wód opadowych do systemu kanalizacyjnego. Sytuacja ta miała miejsce głównie w okresach letnich, w których występują opady o znacznej wysokości, i w okresach wczesnowiosennych, kiedy to występuje zjawisko topnienia zgromadzonego na dachu śniegu. Przebieg procesu odprowadzania nadmiaru wód deszczowych poza instalację przedstawiono na rysunku 7.

W badaniach przeanalizowano również wpływ objętości zbiornika retencyjnego na efektywność funkcjonowania systemu gospodarczego wykorzystania wód opadowych w akademiku „Ikar”. Przyjęto do badań zbiornik o objętości 30 i 60 m^3 .

Analizując 10-letni przedział czasowy stwierdzono, iż spływająca z dachu woda deszczowa nie jest w stanie zastąpić całkowicie wody wodociągowej wymaganej do pokrycia dobowego zapotrzebowania na wodę do spłukiwania toalet. Wysoki udział wody z sieci wodociągowej w zapotrzebowaniu na wodę przez spłuczki ustępowe spowodowany jest zbyt małą powierzchnią dachu oraz nierównomiernością występowania opadów w ciągu roku. Na podstawie uzyskanych wyników badań obliczono dla każdego z analizowanych wariantów objętości zbiornika retencyjnego procentowy udział wody

deszczowej w całkowitym zapotrzebowania wody do spłukiwania toalet w akademiku „Ikar”. Stwierdzono, iż największą skuteczność w wykorzystaniu wody deszczowej ma zbiornik o pojemności 90 m^3 . Na rysunku 8 przedstawiono wyniki tych badań dla okresu 10 lat i przy przyjętych trzech wariantach objętości zbiornika retencyjnego.

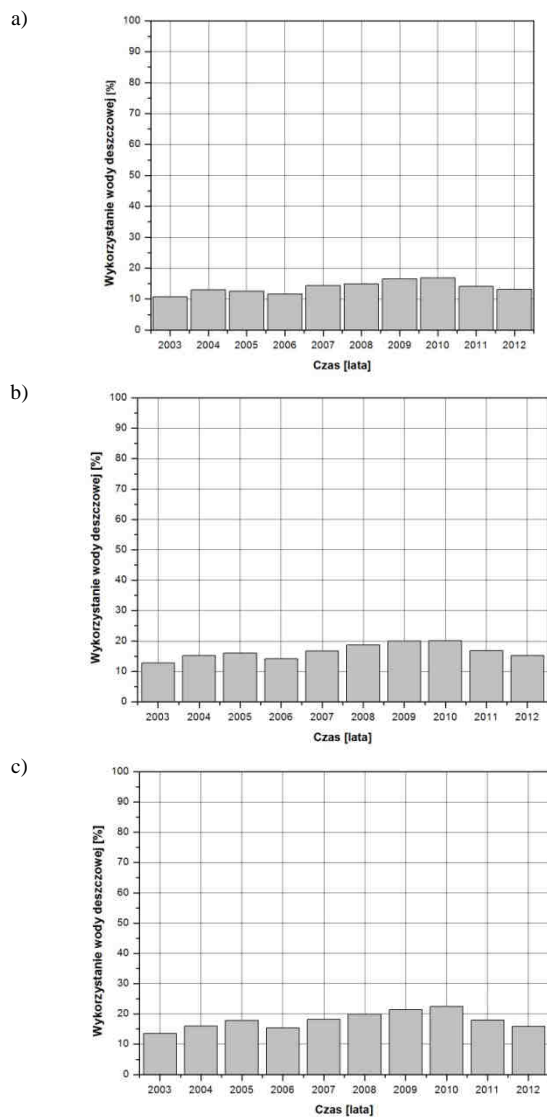


Rys. 7. Wartość zrzutu nadmiaru wód deszczowych do kanalizacji (objętość zbiornika 90 m^3) w akademiku „Ikar” w latach 2003-2012

Fig. 7. Volume of an excess of rainwater discharged to a sewage system (tank capacity: 90 m^3) for the “Ikar” dormitory) and a period between the year 2003 and 2012

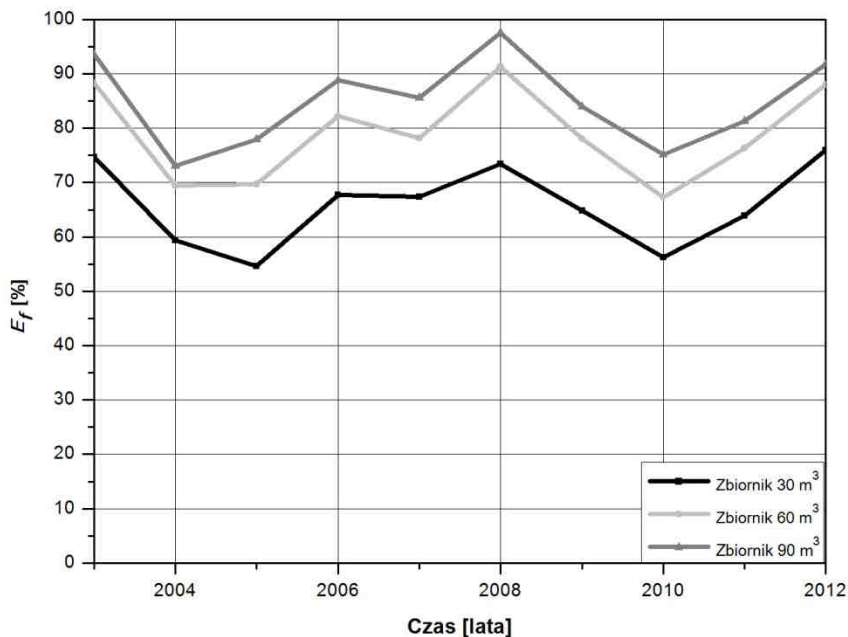
W zależności od objętości zbiornika retencyjnego średnia oszczędność wody niższej jakości wynosiła od 11 do 22%. Tak niska efektywność systemu w przypadku budynku wielokondygnacyjnego, jakim jest Ikar, wynika ze zbyt małej powierzchni dachu, z której zbierane są wody opadowe, i ze znacznego zapotrzebowania na wodę wynikającego z dużej liczby mieszkańców.

Możliwość zakumulowania wody opadowej spływającej z dachu dla omawianych wariantów zbiorników retencyjnych jest wysoka i rośnie wraz ze wzrostem objętości zbiornika. Zbiornik o pojemności 90 m^3 jest w stanie zmagazynować średnio 85% wód deszczowych spływających z dachu, natomiast najmniejszy spośród zbiorników 66%. Mniejszy udział w akumulowaniu wody deszczowej spływającej z dachu do zbiornika był spowodowany nierównomiernością występowania opadów w ciągu roku lub większą liczbą deszczów nawalnych, w czasie których nadmiar wód odprowadzany był ze zbiornika do systemu kanalizacyjnego. Efektywność magazynowania wód opadowych spływających z dachu do zbiornika dla różnych wariantów objętości zbiornika przedstawiono na rysunku 9.



Rys. 8. Procentowy udział wody opadowej w całkowitym zapotrzebowaniu na wodę dla akademika „Ikar” i analizowanych wariantów objętości zbiornika w latach 2003-2012 przy pojemności zbiornika: a) 30 m³, b) 60 m³, c) 90 m³

Fig. 8. Percentage share of rainwater in the total water requirement for toilet flushing for the “Ikar” dormitory tank variant capacities between 2003 and 2012. Tank capacity: a) 30 m³, b) 60 m³, c) 90 m³



Rys. 9. Efektywność E_f akumulowania wód opadowych odprowadzanych z dachu do zbiornika w zależności od objętości zbiornika

Fig. 9. Contribution of rainwater accumulated in the tank in relation to the total volume of rainwater brought into the tank from the roof

Efekt ekonomiczny systemu gospodarczego wykorzystania wód opadowych w analizowanym akademiku

Na efekt ekonomiczny zastosowania systemu gospodarczego wykorzystania wód opadowych wpływa przede wszystkim możliwość oszczędzania wody wodociągowej oraz nakłady inwestycyjne i koszty eksploatacyjne ponoszone w okresie funkcjonowania tego systemu.

Uzyskane wyniki badań symulacyjnych dla różnych wariantów objętości zbiornika retencyjnego „Tank A” pozwoliły ocenić efektywność finansową inwestycji, dotyczącej możliwości wykorzystania wód opadowych do spłukiwania toalet w badanym obiekcie akademickim, oraz pozwoliło określić najkorzystniejszy wariant inwestycyjny. W tym celu dla analizowanych wariantów wyznaczono dwa wskaźniki finansowe: wartość bieżącą netto (Net Present Value - NPV) oraz zdyskontowany okres zwrotu (Discounted Payback Period - DPP).

Metoda Net Present Value jest sumą wszystkich korzyści netto generowanych przez inwestycję w całym okresie funkcjonowania danego obiektu, które przed zsumowaniem są dyskutowane [31]. Jeżeli wartość bieżąca netto jest większa od zera, co oznacza, że wpływy z realizacji przedsięwzięcia przewyższają swą wartością nakłady inwestycyjne, to dana inwestycja jest opłacalna. Natomiast, jeśli wartość NPV jest mniejsza od zera, to dane przedsięwzięcie inwestycyjne jest nieopłacalne. Wartość zaktualizowaną netto dla każdego

z przyjętych do badań wariantów k instalacji wykorzystania wód opadowych do spłukiwania toalet wyznaczono z zależności:

$$NPV_k = \sum_{t=0}^n \frac{CF_{kt}}{(1+r)^t} \quad (1)$$

gdzie: CF_{kt} - przepływ pieniężny wyznaczony dla danego roku t [€]; n - liczba lat eksploatacji systemu, $n = 30$ lat; r - stopa dyskontowa, $r = 5\%$.

Wartość przepływów pieniężnych CF_{kt} dla poszczególnych lat określono jako sumę nakładów inwestycyjnych INV_{kt} ponoszonych w danym roku i oszczędności O_{kt} wynikających z zastosowania systemu gospodarczego wykorzystania wód opadowych:

$$CF_{kt} = -INV_{kt} + O_{kt} \quad (2)$$

W obliczeniach uwzględniono oszczędności wynikające z mniejszego poboru wody z sieci wodociągowej oraz z ograniczenia ilości wód opadowych odprowadzanych z dachu do systemu kanalizacyjnego. Oszczędności w kolejnych latach funkcjonowania systemu zostały określone z zależności:

$$O_{kt} = (W_{0t} - W_{kt}) \cdot C_{Wt} + (R_{0t} - R_{kt}) \cdot C_{Rt} \quad (3)$$

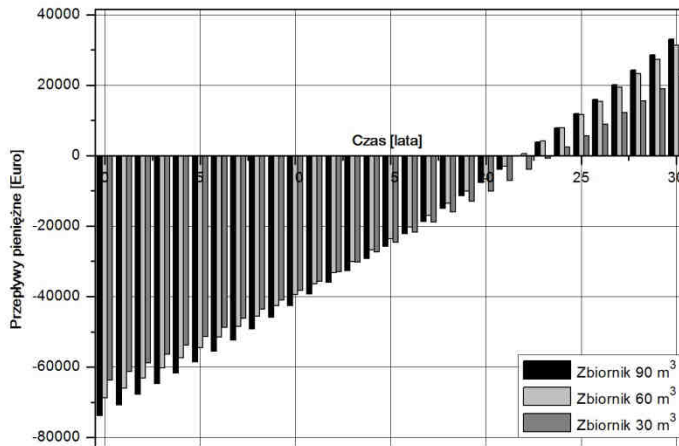
gdzie: O_{kt} - oszczędności wynikające z zastosowania systemu gospodarczego wykorzystania wód opadowych w poszczególnych latach [€]; W_{0t} - wykorzystanie wody do spłukiwania toalet w wariantcie 0 bez zastosowania systemu wykorzystania wód opadowych [m^3]; W_{kt} - wykorzystanie wody do spłukiwania toalet w wariantcie k z zastosowaniem systemu wykorzystania wód opadowych [m^3]; C_{Wt} - cena zakupu wody z sieci wodociągowej w kolejnych latach [€/m³]; R_{0t} - ilość wód opadowych odprowadzanych z dachu do kanalizacji w wariantcie 0 bez zastosowania systemu wykorzystania wód opadowych [m^3]; R_{kt} - ilość wód opadowych odprowadzanych z dachu do kanalizacji w wariantcie k z zastosowaniem systemu wykorzystania wód opadowych [m^3]; C_{Rt} - cena za odprowadzanie wód opadowych do kanalizacji w kolejnych latach [€/m³].

Do obliczeń oszczędności O_{kt} przyjęto następujące wartości cen: $C_{Wt} = 1$ €/m³, $C_{Rt} = 0,7$ €/m³. Na podstawie analizy wzrostu cen zakupu wody wodociągowej, jaki wystąpił w ostatnich kilkunastu latach w Rzeszowie, założono coroczny wzrost tej wartości o 8%. Przyjęto również, że cena za odprowadzanie wód deszczowych do kanalizacji będzie wzrastać o 4% rocznie.

Na podstawie wyników badań na modelu symulacyjnym oraz powyższych danych obliczono przepływy pieniężne w okresie 30 lat funkcjonowania instalacji i dla każdego z przyjętych wariantów objętości zbiornika retencyjnego. Wyniki tych obliczeń przedstawiono na rysunku 10.

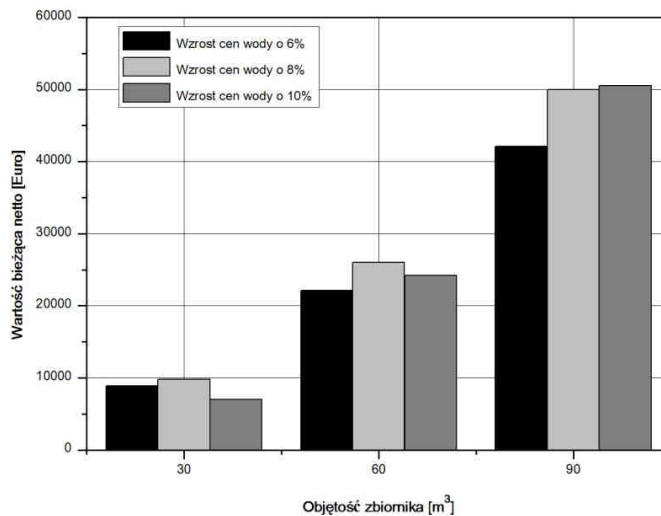
Otrzymane wartości rocznych przepływów pieniężnych pozwoliły wyznaczyć wartość bieżącą netto przedsięwzięcia inwestycyjnego dla analizowanych wariantów. Jednak w celu sprawdzenia wpływu kosztów zakupu wody z sieci wodociągowej na tę wartość rozważanych koncepcji zaopatrzenia w wodę deszczową instalacji sanitarnej przeanalizowano także dwa scenariusze, w których założono coroczny wzrost cen wody o 6 i 10%. W nakładach inwestycyjnych poniesionych w roku zerowym uwzględniono nakłady wynikające z kosztów zakupu zbiornika, materiałów instalacyjnych, niezbędnej

armatury wbudowanej w instalację oraz kosztów wykonania całej instalacji. Wartość tych nakładów w zależności od wariantu objętości zbiornika retencyjnego wynosiła 63 734, 68 784 i 73 833 € odpowiednio dla zbiornika o objętości 30, 60 i 90 m³.



Rys. 10. Wartość przepływów pieniężnych dla analizowanej instalacji gospodarczego wykorzystania wód opadowych w akademiku „Ikar” w okresie 30 lat

Fig. 10. Cash flow values for the analyzed economic use of rainwater utilization system in the “Ikar” dormitory over a period of 30 years



Rys. 11. Wartość bieżąca netto instalacji gospodarczego wykorzystania wód opadowych w akademiku „Ikar” w zależności od objętości zbiornika i przyjętego wzrostu cen zakupu wody z sieci wodociągowej w okresie 30 lat

Fig. 11. Net Present Values for the economic use of a rainwater utilization system in the “Ikar” dormitory relative to the tank capacity and assumed increase in tap water purchase prices over a period of 30 years

Ponadto w corocznych wydatkach ponoszonych na funkcjonowanie systemu wykorzystania wód deszczowych w analizowanym budynku uwzględniono koszty wynikające z transportu pompowego wody ze zbiornika do instalacji sanitarnej. Na rysunku 11 pokazano zależność wartości bieżącej netto od prognozowanego wzrostu cen zakupu wody.

Na podstawie uzyskanych wyników badań można zauważyć, iż dla przyjętych scenariuszy wzrostu cen zakupu wody wartość bieżąca netto dla każdego z analizowanych wariantów jest większa od zera. Oznacza to, iż dla wykorzystanych danych meteorologicznych z 10 lat niezależnie od objętości zbiornika retencyjnego każdy z wariantów inwestycyjnych jest opłacalny finansowo. Większy wzrost cen zakupu wody powodował wzrost wartości bieżącej netto, który był bardziej zauważalny wraz ze zwiększaniem się objętości zbiornika. Przyjęty 10% wzrost cen jest większy niż obliczony na podstawie danych archiwalnych, ale biorąc pod uwagę aktualne prognozy wzrostu cen zakupu wody z sieci wodociągowej oraz kurczące się zasoby wodne Polski, scenariusz ten jest bardzo prawdopodobny.

Kolejnym wskaźnikiem finansowym, który został poddany analizie, jest zdyskontowany okres zwrotu DPP , który obliczono z zależności (4). Wskaźnik ten określa liczbę lat, po upływie których zdyskontowane wpływy z realizacji przedsięwzięcia zrównoważą nakłady inwestycyjne [31]:

$$DPP_k = Y_k + \frac{|NPV_{kY}|}{CF_{k(Y+1)}} \quad (4)$$

gdzie: DPP_k - zdyskontowany okres zwrotu, wyznaczony dla wariantu k [lata]; Y_k - liczba pełnych lat przed całkowitym zwrotem nakładów, wyznaczona dla wariantu k [lata]; $CF_{k(Y+1)}$ - zdyskontowany przepływ pieniężny w roku $(Y+1)$, wyznaczony dla wariantu k [€]; NPV_{kY} - nieodzyskane nakłady określone na początku roku $(Y+1)$, wyznaczone dla wariantu k [€].

Zdyskontowany okres zwrotu obliczono dla trzech analizowanych wariantów inwestycyjnych instalacji wykorzystania wód opadowych w akademiku „Ikar”. Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1
Zdyskontowany okres zwrotu dla analizowanych wariantów systemu wykorzystania wód opadowych

Table 1
Discounted Payback Period for analyzed variants of the rainwater utilization system

Objętość zbiornika [m ³]	Zdyskontowany okres zwrotu [lata]
30	23 lata 3 miesiące
60	21 lat 10 miesięcy
90	blisko 22

Na podstawie uzyskanych wyników badań można zauważyć, że dla żadnego z analizowanych wariantów objętości zbiornika retencyjnego okres zwrotu nakładów nie przekraczał przyjętego do analizy okresu funkcjonowania instalacji w budynku. W najbardziej korzystnym z analizowanych wariantów, to jest dla zbiornika o objętości 60 m³, okres zwrotu nakładów wynosi 21 lat i 10 miesięcy. Oznacza to, iż zbiornik ten jest

optymalnym rozwiązaniem dla instalacji wykorzystania wód opadowych w analizowanym akademiku. Z kolei wariant ze zbiornikiem o objętości 90 m³ umożliwia uzyskanie większych oszczędności wynikających z ograniczenia wykorzystania wody z sieci wodociągowej i ze zmniejszenia ilości wód odprowadzanych do kanalizacji, ale tym samym wymaga poniesienia większych nakładów inwestycyjnych. Przekłada się to na dłuższy okres zwrotu niż w przypadku zbiornika o objętości 60 m³. Jednak biorąc pod uwagę fakt, iż wartość *DPP* dla tych dwóch wariantów jest zbliżona, oraz to, że w dalszej perspektywie czasowej będą możliwe do osiągnięcia większe oszczędności, należałoby się zastanowić, czy koncepcja instalacji ze zbiornikiem o objętości 90 m³ nie będzie najkorzystniejszym rozwiązaniem. Przemawiać mogą za tym również inne kryteria niż finansowe, na przykład kryterium ochrony zasobów środowiska naturalnego. W czasach, w których w większości krajów na świecie, w tym również w Polsce, występuje wodny deficyt, może to mieć szczególne znaczenie dla ochrony coraz bardziej kurczących się zasobów wody słodkiej. Ponadto ograniczenie spływu wód deszczowych do kanalizacji, m.in. poprzez ich gospodarcze wykorzystanie, wpływa korzystnie na funkcjonowanie systemów odwodnieniowych oraz na ochronę odbiorników ścieków, którymi najczęściej są powierzchniowe wody płynące.

Podsumowanie i wnioski

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

Przeprowadzone badania nad możliwością zastosowania systemu gospodarczego wykorzystania wody deszczowej w domu studenckim pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- w zależności od objętości zbiornika retencyjnego możliwe jest ograniczenie zużycia wody wodociągowej w badanym obiekcie w granicach od 11 do 22%,
- tak niska efektywność systemu wynika ze zbyt małej powierzchni dachu, z której zbierane są wody opadowe, i ze znacznego zapotrzebowania na wodę wynikającego z dużej liczby mieszkańców. Mimo to, uzyskane efekty finansowe pozwalają stwierdzić, że w dłuższej perspektywie czasowej wykorzystanie wody deszczowej do spłukiwania toalet w analizowanym obiekcie będzie przedsięwzięciem opłacalnym,
- w żadnym z analizowanych wariantów objętości zbiornika retencyjnego okres zwrotu nakładów nie przekraczał przyjętego do analizy okresu funkcjonowania instalacji w budynku. W najbardziej korzystnym z analizowanych wariantów, to jest dla zbiornika o objętości 60 m³, okres zwrotu nakładów wynosi blisko 22 lata.

Literatura

- [1] 2030 Water Resources Group. Charting Our Water Future. Economic frameworks to inform decision-making; 2009. http://www.mckinsey.com/Client_Service/Sustainability/Latest_thinking/Charting_our_water_future.
- [2] United Nations. UN-Water Annual Report; 2012. <http://www.unwater.org/publications/un-water-annual-report-2012/>.
- [3] Huang L, Yeh C, Chang F. The transition to an urbanizing world and the demand for natural resources. *Curr Opin Environ Sustain.* 2010;2:136-143. DOI: 10.1016/j.cosust.2010.06.004.

- [4] Yao M, Wang C, Zhang C, Chen K, Song P. The influencing factors of resources and environments in the process of urbanization of China. *Prog Geogr.* 2008;27(3):94-100. DOI: 10.11820/dlkxjz.2008.03.014.
- [5] EEA. Towards efficient use of water resources in Europe. EEA Report No1/2012, 68 pp. Copenhagen: European Environment Agency; 2012. DOI: 10.2800/95096.
- [6] Hotłoś H. Quantity and availability of freshwater resources: the world - Europe - Poland. *Environ Prot Eng.* 2008;34:67-77. https://www.google.pl/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjE7YGOwOXTAhXMHpoKHZicB18QFggqMAE&url=http%3A%2F%2Fpwr.wroc.pl%2F2008%2FHotlos_2-2008.pdf&usq=AFQjCNGSQDhJVXtWp7ZOgFzdTwi-Kjz3tA.
- [7] Pandey DN, Gupta AK, Anderson DM. Rainwater harvesting as an adaptation to climate change. *Current Sci.* 2003;85(1):46-59. <http://sa.indiaenvironmentportal.org.in/files/Rainwater%20harvesting%20as%20an%20adaptation.pdf>.
- [8] Sales JC, Konig KW, Lo A. Rainwater harvesting providing adaptation opportunities to climate change. In: Barron J, editor. *Rainwater Harvesting: A Lifeline for Human Well-being. A Report Prepared for UNEP by Stockholm Environment Institute York. Stockholm Resilience Centre, Sweden, 2009.* ISBN: 978-92-807-3019-7.
- [9] Mwenge Kahinda J, Taigbenu AE, Boroto RJ. Domestic rainwater harvesting as an adaptation measure to climate change in South Africa. *Phys Chem Earth.* 2010;35:742-751. DOI: 10.1016/j.pce.2010.07.004.
- [10] Imteaz MA, Shanableh A, Rahman A, Ahsan A. Optimisation of rainwater tank design from large roofs: A case study in Melbourne, Australia. *Resour Conserv Recycl.* 2011;55:1022-1029. DOI: 10.1016/j.resconrec.2011.05.013.
- [11] Villarreal EL, Dixon A. Analysis of a rainwater collection system for domestic water supply in Ringdansen, Norrköping, Sweden. *Build Environ.* 2005;40:1174-84. DOI: 10.1016/j.buildenv.2004.10.018.
- [12] Furumai H. Rainwater and reclaimed wastewater for sustainable urban water use. *Phys Chem Earth.* 2008;33:340-346. DOI: 10.1016/j.pce.2008.02.029.
- [13] Jones M, Hunt W. Performance of rainwater harvesting systems in the southeastern United States. *Resour Conserv Recycl.* 2010;54:623-629. DOI: 10.1016/j.resconrec.2009.11.002.
- [14] Coombes P. *Rainwater Tanks Revisited: New Opportunities for Urban Water Cycle Management.* The University of Newcastle, Australia; 2003. <https://urbanwatercyclesolutions.com/rainwater-tanks-revisited-new-opportunities-for-integrated-water-cycle-management/>.
- [15] Ghisi E, Tavares D, Rocha V. Rainwater harvesting in petrol stations in Brasilia: Potential for notable water savings and investment feasibility analysis. *Resour Conserv Recycl.* 2009;54:79-85. DOI: 10.1016/j.resconrec.2009.06.010.
- [16] Mourad K, Berndtsson R. Potential water saving from rainwater harvesting in Syria. *Vatten (J Water Manage Res).* 2011;67:113-117. <http://lup.lub.lu.se/record/2214878>.
- [17] Ghisi E, Oliveira S. Potential for potable water savings by combining the use of rainwater and greywater in houses in southern Brazil. *Build Environ.* 2007;42:1731-1742. DOI: 10.1016/j.buildenv.2006.02.001.
- [18] Fewkes A. Modelling the performance of rainwater collection systems: towards a generalized approach. *Urban Water.* 1999;1. DOI: 10.1016/S1462-0758(00)00026-1.
- [19] Ghisi E, Ferreira D. Potential for potable water savings by using rainwater and greywater in a multi-storey residential building in southern Brazil. *Build Environ.* 2007;42:2512-2522. DOI: 10.1016/j.buildenv.2006.07.019.
- [20] Ghisi E. Potential for potable water savings by using rainwater in the residential sector of Brazil. *Build Environ.* 2006;41:1544-1550. DOI: 10.1016/j.buildenv.2005.03.018.
- [21] Zaizen M, Urakawa T, Matsumoto Y, Takai H. The collection of rainwater from dome stadiums in Japan. *Urban Water.* 1999;1:355-359. DOI: 10.1016/S1462-0758(00)00028-5.
- [22] Appan A. A dual-mode system for harnessing roofwater for non-potable uses. *Urban Water.* 1999;1:317-321. DOI: 10.1016/S1462-0758(00)00025-X.
- [23] Chilton J, Maidment G, Marriott D, Francis A, Tobias G. Case study of rainwater recovery system in a commercial building with a large roof. *Urban Water.* 1999;1:345-354. DOI: 10.1016/S1462-0758(00)00032-7.
- [24] Proença LC, Ghisi E. Assessment of potable water savings in office buildings considering embodied energy. *Water Resour Manage.* 2013;27:581-599. DOI: 10.1007/s11269-012-0203-1.
- [25] Rahman A, Keane J, Imteaz MA. Rainwater harvesting in Greater Sydney: Water savings, reliability and economic benefits. *Resour Conserv Recycl.* 2012;61:16-21. DOI: 10.1016/j.resconrec.2011.12.002.
- [26] Ghimire SR, Watkins DW, Li K. Life cycle cost assessment of a rain water harvesting system for toilet flushing. *Water Sci Technol. Water Supply.* 2012;12(3):309-320. DOI: 10.2166/ws.2011.135.

- [27] Farrenya R, Gabarrella X, Rieradevall J. Cost-efficiency of rainwater harvesting strategies in dense Mediterranean neighborhoods. *Resour Conserv Recycl.* 2011;55:686-694. DOI: 10.1016/j.resconrec.2011.01.008.
- [28] Słyś D, Stec A, Zelenáková M. A LCC analysis of rainwater management variants. *Ecol Chem Eng S.* 2012;19(30):359-372. DOI: 10.2478/v10216-011-0026-7.
- [29] Słyś D. Potential of rainwater utilization in residential housing in Poland. *Water Environ J.* 2009;23:318-325. DOI: 10.1111/j.1747-6593.2008.00159.x.
- [30] Stec A, Kordana S. Analysis of profitability of rainwater harvesting, gray water recycling and drain water heat recovery systems. *Resour Conserv Recycl.* 2015;105:84-94. DOI: 10.1016/j.resconrec.2015.10.006.
- [31] Brigham EF, Ehrhardt MC. *Financial Management: Theory and Practice.* Mason: South-Western Cengage Learning; 2008.

THE ANALYSIS OF THE POSSIBILITY OF USE RAINWATER HARVESTING SYSTEM WITHIN CAMPUS AREA IN POLAND

Department of Infrastructure and Water Management, The Faculty of Civil, Environmental Engineering and Architecture, Rzeszow University of Technology

Abstract: In this paper, the financial effectiveness of the use of the rainwater harvesting system (RWHS) for toilet flushing is presented. The analysis was conducted using a simulation model and as a subject of study a dwelling-house (a dormitory) located in Poland was chosen. The study also analyzed the influence of a retention tank size on efficiency of the economic use of rainwater utilization system for the dormitory. In the financial analysis two financial ratios were determined: the Net Present Value (*NPV*) and the Discounted Payback Period (*DPP*). The conducted analysis demonstrated that the use of the RWHS system in the analyzed building is cost-effective and that it may reduce water requirement for toilet flushing by 11 to 22%, depending on the capacity of the retention tank.

Keywords: rainwater harvesting system, rainwater management, drinking water savings, financial analysis

Kamil SZMIT¹, Michał MARCINIAK¹ i Małgorzata RAJFUR¹

***Lemna minor* L. JAKO BIOMONITOR PUNKTOWYCH ŹRÓDEŁ ZANIECZYSZCZENIA METALAMI CIĘŻKIMI EKOSYSTEMÓW WODNYCH**

***Lemna minor* L. AS A BIOMONITOR OF POINT SOURCES OF AQUATIC ECOSYSTEMS CONTAMINATION WITH HEAVY METALS**

Abstrakt: W 2016 roku przeprowadzono wstępne badania, których celem była ocena możliwości wykorzystania rzęsy drobnej (*Lemna minor* L.) w biomonitoringu pasywnym wód powierzchniowych. Rzęsa drobna została pobrana ze zbiorników i cieków wodnych zlokalizowanych w gminach: Grodków, Lewin Brzeski, Niemodlin oraz na terenie miasta Opole (województwo opolskie). Metale ciężkie (Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb) w zmineralizowanych próbkach bioty oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS). Wskazano na różnice w stężeniach metali ciężkich w próbkach *Lemna minor* L. pobranych ze zbiorników położonych w różnej odległości od źródeł zanieczyszczeń, którymi były np. szlaki komunikacyjne (autostrada A4, droga krajowa nr 94) i zakłady przemysłowe. Wyniki badań potwierdziły przydatność *Lemna minor* L. jako biomonitora do wykrywania punktowych źródeł zanieczyszczenia ekosystemów wodnych m.in. ołowiem i niklem.

Słowa kluczowe: rzęsa drobna *Lemna minor*, biomonitoring pasywny, wody powierzchniowe, bioindykator

Wprowadzenie

Postęp technologiczny oraz rozwój przemysłu są przyczyną pogorszenia stanu ekosystemów wodnych. Zanieczyszczenia powstałe w wyniku procesów technologicznych to zagrożenie dla biocenoz [1].

Rośliny wodne są bardzo dobrymi wskaźnikami zanieczyszczenia wód powierzchniowych. Określając stopień zanieczyszczenia wybranych ekosystemów wodnych, wykorzystuje się specyficzne zdolności określonych roślin wodnych do akumulacji analitów [2-5].

Do określenia stopnia zanieczyszczenia metalami ciężkimi m.in. zbiorników wodnych wykorzystuje się biomonitoring aktywny oraz pasywny [6]. Biomonitoring pasywny polega na poborze materiału biologicznego z miejsca występowania i oznaczeniu w nim stężeń wybranych analitów, np. metali ciężkich [7-12].

Rzęsa drobna (*Lemna minor* L.) to roślina pospolita, występująca w wielu zbiornikach wodnych [13]. Jest byliną należącą do rodziny obrazkowatych, pływającą po wodzie [14]. Występuje ona w wodach stojących, m.in. starorzeczach, stawach, sadzawkach, oraz wodach płynących. Obecna jest w wodach o dużej zawartości substancji organicznych, uczestniczy w procesie zarastania stawów [15]. Dobrze znosi zanieczyszczenie ściekami komunalnymi [13]. Stwierdzono m.in., że *Lemna minor* L. jest jedną z najbardziej skutecznych roślin służących do usuwania metali oraz pestycydów z wód [16].

Niektóre metale ciężkie, w tym Hg, Cr, Cd, Ni, Cu i Pb, wprowadzone do środowiska mogą powodować występowanie wysokiej toksyczności u organizmów wodnych [17].

¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, tel. 77 401 60 42, fax 77 401 60 50, email: michal.marciniak0991@gmail.com, mrajfur@o2.pl
Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 16, Zakopane, 5-8.10.2016

Lemna minor L. jest stosowana w biomonitoringu m.in. do oceny jakości ścieków kopalnianych zgodnie z *Metal Mining Effluent Regulations (MMER) of the Environmental Effects Monitoring (EEM) program in Canada* [18] oraz do oceny zanieczyszczenia wód powierzchniowych metalami ciężkimi, np. we Włoszech [19], jak również w procesach fitoremediacji [20].

Celem przeprowadzonych badań było dokonanie oceny możliwości wykorzystania *Lemna minor* L. jako biomonitora zanieczyszczenia wybranych ekosystemów wodnych metalami ciężkimi. Próbkę materiału biologicznego zostały pobrane ze zbiorników i cieków wodnych zlokalizowanych w województwie opolskim. Badania mające na celu określenie stężeń wybranych metali ciężkich: Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb zakumulowanych w *Lemna minor* L. przeprowadzono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS).

Obszar badań

Próbki *Lemna minor* L. wykorzystane do badań pobrano ze zbiorników i cieków wodnych położonych w województwie opolskim (gminy: Grodków, Lewin Brzeski, Niemodlin i Opole). Punkty pomiarowe były zlokalizowane w różnych odległościach od zakładów przemysłowych, centrów miast, użytków rolnych oraz szlaków komunikacji o zróżnicowanym natężeniu ruchu. Na rysunku 1 i w tabeli 1 przedstawiono lokalizację punktów pomiarowych w województwie opolskim.

Lokalizacja miejsc pomiarowych

Tabela 1

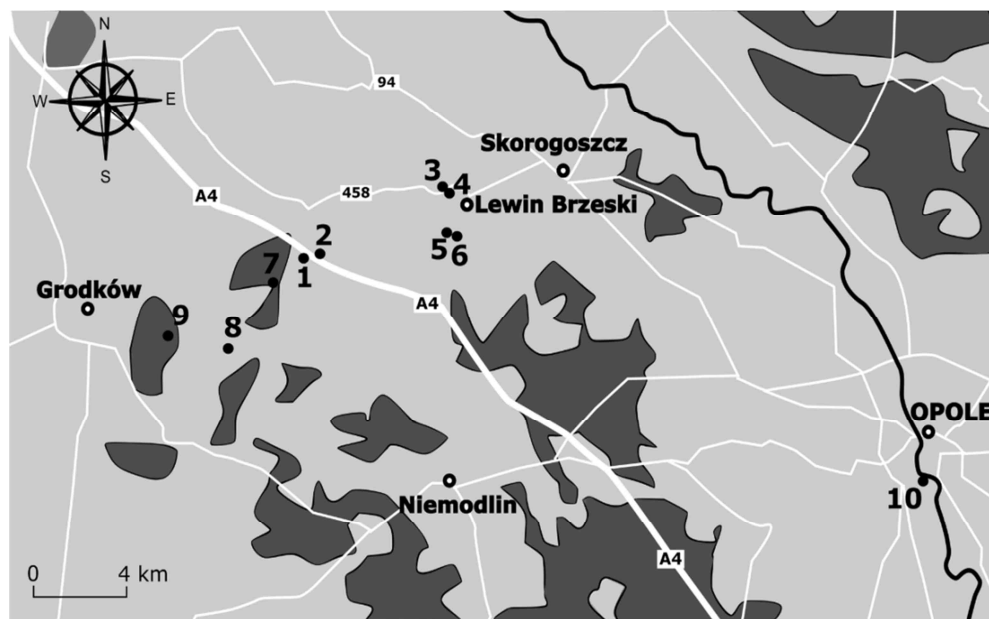
Location of measurement sites

Table 1

Numer miejsca pomiarowego	Nazwa miejsca pomiarowego	Współrzędne GPS
1	Zbiornik w pobliżu miejscowości Sarny Wielkie „Na Świerka”	50°43'20,7"N 17°31'09,5"E
2	Zbiornik w pobliżu miejscowości Sarny Wielkie przy autostradzie A4	50°43'23,3"N 17°31'40,4"E
3	Zbiornik utworzony w starorzeczu Nysy Kłodzkiej	50°45'09,2"N 17°36'15,7"E
4	Drugi zbiornik utworzony w starorzeczu Nysy Kłodzkiej	50°45'01,9"N 17°36'25,0"E
5	Żwirownia Lewin Brzeski	50°44'06,9"N 17°36'32,9"E
6	Ścinawa Niemodlińska	50°44'05,2"N 17°36'51,0"E
7	Zbiornik na terenie rezerwatu przyrody Kokorycz	50°42'43,6"N 17°29'58,1"E
8	Zbiornik w pobliżu miejscowości Głębocko	50°41'10,2"N 17°28'29,7"E
9	Rów przydrożny na trasie Żelazna-Grodków	50°41'23,0"N 17°26'15,0"E
10	Kanał Wiński-Opole	50°39'22,4"N 17°55'10,3"E

Gmina Grodków to gmina miejsko-wiejska, usytuowana w zachodniej części województwa opolskiego [21], położona na Równinie Grodkowskiej, wchodzącej w skład Równiny Wrocławskiej. Użytki rolne stanowią 77% całego obszaru gminy, użytki leśne 14% [21]. Przez północną część gminy przebiega autostrada A4 oraz droga wojewódzka nr 401. W miejscowościach Głębocko, Gola, Kopice, Strzegów, Wierzbną, Więcmierzycę i Żelazną znajdują się udokumentowane złoża kruszyw naturalnych [21].

Gmina Lewin Brzeski położona jest na Nizinie Śląskiej (województwo opolskie) i charakteryzuje się monotonną, płasko-równinną rzeźbą terenu. W krajobrazie widoczne są obniżenia rzek: Odry, Nysy Kłodzkiej i Ścinawy Niemodlińskiej. Obszary leśne stanowią < 10% powierzchni gminy, obszary rolnicze 77%. Czyste środowisko i bogactwo zbiorników wodnych stanowią bazę dla rozwoju turystyki i wypoczynku. W południowej części gminy znajdują się 4 stawy, będące częścią kompleksu stawów niemodlińskich. Przez gminę przebiega droga krajowa nr 94 oraz autostrada A4 [22].



Rys. 1. Lokalizacja miejsc pomiarowych

Fig. 1. Location of measurement sites

Gmina Niemodlin jest położona w centralno-zachodniej części województwa opolskiego na tzw. Równinie Niemodlińskiej. Przez teren gminy przepływa Ścinawa Niemodlińska, która jest prawobrzeżnym dopływem Nysy Kłodzkiej. Bory Niemodlińskie w znacznym stopniu warunkują krajobraz gminy, która jest jednym z największych kompleksów leśnych na Opolszczyźnie (pozostałość dawnej Puszczy Śląskiej) [23, 24].

Miasto Opole jest położone w południowo-zachodniej Polsce, na obszarze Niziny Śląskiej (mezoregion Pradoliny Wrocławskiej) oraz Równiny Opolskiej. Tereny zieleni w Opolu zajmują powierzchnię 2448 ha (25% powierzchni miasta). Przez Opole przepływa druga co do wielkości rzeka Polski - Odra (długość Odry w granicach administracyjnych miasta to około 18 km) [25].

W tabeli 2 przedstawiono charakterystykę miejsc pomiarowych.

Tabela 2

Charakterystyka miejsc pomiarowych

Table 2

Characteristics of measurement sites

Numer miejsca pomiarowego	Charakterystyka miejsca pomiarowego
1	Zbiornik po kopalni gliny w Sarnach Wielkich. Położony między wałami przeciwpowodziowymi a korytem Nysy Kłodzkiej w sąsiedztwie pól uprawnych. Położony 400 metrów w kierunku południowym od autostrady A4.
2	Zbiornik położony 20 metrów od autostrady A4 stanowiący część jej infrastruktury. Murowany basen odprowadzający wodę deszczową z jezdni A4. Na dnie obecne szczątki organiczne, starte ogumienie kół oraz piach i ziemia nawiane z pobliskich pól. Zbiornik w całości zdominowany przez rzęsę drobną.
3	Niewielki zbiornik w sąsiedztwie drogi gminnej 458 oraz cmentarza w Lewinie Brzeskim. Brzeg akwenu porastają drzewa i krzewy. Przymuszcza się, że zbiornik powstał w wyniku zmiany biegu koryta rzecznej i wytrącenia się starorzecza.
4	Druga część starorzecza będąca odrębną częścią zbiornika. Punkt pomiarowy znajduje się bezpośrednio przy obecnym korycie Nysy Kłodzkiej z dala od infrastruktury miejskiej.
5	Żwirownia stanowiąca pozostałość po kopalni utworów piaszczysto-żwirowych nagromadzonych w wyniku działalności rzeki Nysy Kłodzkiej. Żwirownia znajduje się przy trasie gminnej Lewin Brzeski - Niemodlin o średnim natężeniu ruchu. Zbiornik wykorzystywany również jako kąpielisko rekreacyjne.
6	Ścinawa Niemodlińska jest niewielką rzeką o długości niespełna 60 km. Jest dopływem Nysy Kłodzkiej i uchodzi do niej w południowej części Lewina Brzeskiego.
7	Zbiornik na terenie rezerwatu przyrody Kokorycz, jest to obszar chroniony. Rezerwat przecina droga łącząca miejscowość Głębocko z Michałowem. Środowisko nie jest narażone na zanieczyszczenia związane z komunikacją, ponieważ ruch pojazdami spalinowymi jest zabroniony. Drzewa tworzące las to 120-letnie dęby porastające brzeg Nysy Kłodzkiej.
8	Zbiornik w otoczeniu pól uprawnych w pobliżu drogi gminnej na trasie Głębocko-Żelazna.
9	Przydrożny rów na trasie przebiegającej przez las Żelazna-Grodków.
10	Kanał Wiński, który początkowo funkcjonował jako główne koryto Odry, obecnie został oddzielony od rzeki. Kanał stanowi krótki i płytki akwen. Leży ok. 1,5 km od centrum miasta Opolu. W dalszym sąsiedztwie funkcjonuje cementownia oraz inne zakłady przemysłowe.

Metodyka badań

Do badań wykorzystano próbki *Lemna minor* L. pobrane z 10 zbiorników i cieków wodnych województwa opolskiego (czerwiec 2016 r.). Próbkę pochodziły z ekosystemów wodnych zlokalizowanych na terenach o różnym natężeniu występowania czynników odpowiedzialnych za wzrost stężenia wybranych metali ciężkich. Z każdego miejsca pomiarowego pobierano 5 próbek materiału biologicznego. Próbkę po przewiezieniu do laboratorium oczyszczono z zanieczyszczeń mechanicznych i wysuszono w temperaturze 80°C. Reprezentatywne (uśrednione) próbki materiału biologicznego o masie 0,400 ± 0,001 g s.m. (s.m. - sucha masa) były mineralizowane w mieszaninie kwasu azotowego(V) i nadtlenu wodoru (HNO₃ 65% : H₂O₂ 30% = 5:3) w mineralizatorze mikrofalowym Speedwave Four firmy Berghof, Niemcy. Proces mineralizacji prowadzono w temperaturze 190°C. Roztwory sporządzano, wykorzystując odczynniki firmy MERCK. W zmineralizowanych próbkach oznaczono metale ciężkie (Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb) metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS), wykorzystując aparat iCE 3500 firmy Thermo Scientific, USA.

W tabeli 3 przedstawiono granice wykrywalności i oznaczalności dla wybranych metali ciężkich charakteryzujące spektrometr AAS iCE 3500 firmy Thermo Scientific, USA. Do kalibrowania aparatu wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ).

Tabela 3

Granice wykrywalności (*IDL*) oraz granice oznaczalności (*IQL*) charakteryzujące spektrometr iCE 3500 [mg/dm³] [26]

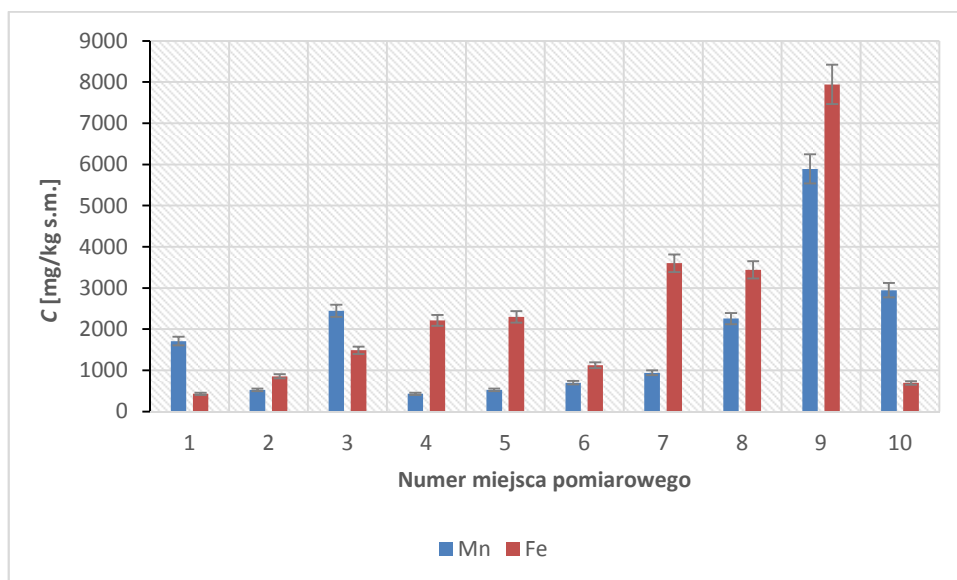
Table 3

The instrumental detection limits (*IDL*) and instrumental quantification limits (*IQL*) for the spectrometer iCE 3500 [mg/dm³] [26]

Symbol pierwiastka	Granica wykrywalności <i>IDL</i> [mg/dm ³]	Granica oznaczalności <i>IQL</i> [mg/dm ³]
Mn	0,0016	0,020
Fe	0,0043	0,050
Ni	0,0043	0,050
Cu	0,0045	0,033
Zn	0,0033	0,010
Cd	0,0028	0,013
Pb	0,0130	0,070

Wyniki badań i ich omówienie

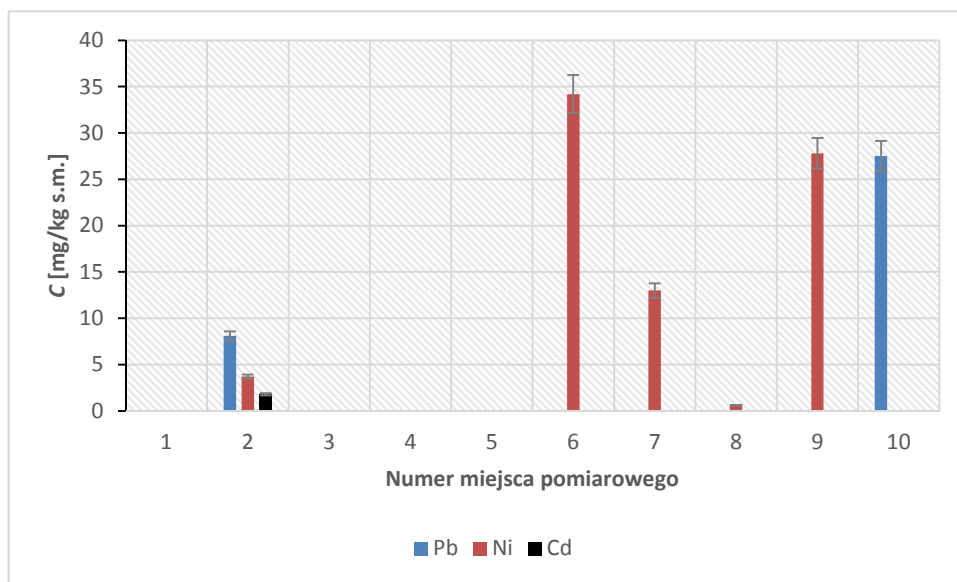
W ramach przeprowadzonych badań biomonitoringowych oznaczono stężenia wybranych metali ciężkich w próbkach *Lemna minor* L. pobranych z różnych zbiorników wodnych na terenie gmin: Grodków, Lewin Brzeski, Niemodlin oraz miasta Opola (Województwo opolskie). Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 2-4.



Rys. 2. Stężenia manganu i żelaza w *Lemna minor* L.

Fig. 2. Concentration of manganese and iron in *Lemna minor* L.

Otrzymane wyniki wskazują na zróżnicowany poziom akumulacji metali w próbkach rzęsy drobnej pobranej z poszczególnych zbiorników i cieków wodnych. Największe stężenia manganu i żelaza oznaczono w próbkach pochodzących z rowu przydrożnego na trasie Żelazna-Grodków (punkt pomiarowy nr 9) $c_{Mn} = 5889$ mg/kg s.m. oraz $c_{Fe} = 7944$ mg/kg s.m. Potencjalnym źródłem tych analitów może być gleba oraz pyły nawiewane z drogi.



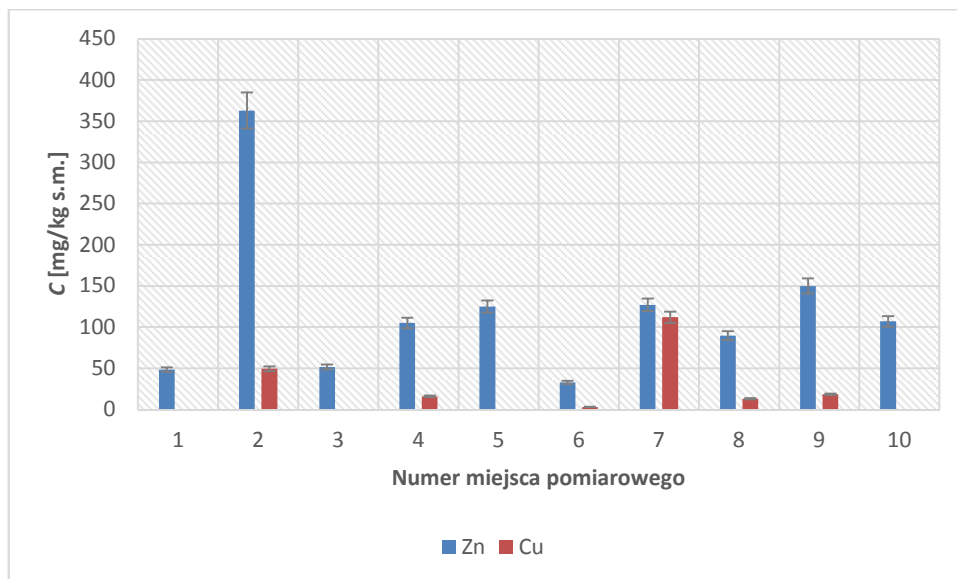
Rys. 3. Stężenia ołowiu, niklu i kadmu w *Lemna minor* L.

Fig. 3. Concentration of lead, nickel and cadmium in *Lemna minor* L.

Ołów został oznaczony tylko w próbkach rzęsy pobranych z punktów pomiarowych 2 (zbiornik położony 20 metrów od autostrady A4) i 10 (płytki akwen, ok. 1,5 km od centrum miasta Opole). W roślinach pobranych z pozostałych zbiorników stężenie Pb było poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody analitycznej. Największe stężenie Pb wynosiło 27,5 mg/kg s.m. Za potencjalne źródła emisji tego analitu można uznać ruch komunikacyjny oraz emisję niską z aglomeracji miejskiej.

W próbce pobranej z punktu pomiarowego nr 2 oznaczono również Cd i Ni. Największe stężenie Ni stwierdzono w próbkach pobranych z punktów pomiarowych nr 6 (Ścinawa Niemodlińska) i 9 (przydrożny rów na trasie przebiegającej przez las Żelazna-Grodków). Obecność dużych stężeń niklu w próbkach pochodzących ze Ścinawy Niemodlińskiej może mieć związek z zatopionymi elementami maszyn używanych do wydobywania piasku i żwiru. Uzyskane wyniki potwierdzają również wpływ ruchu komunikacyjnego na poziom zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi.

W próbkach *Lemna minor* L. pobranych z punktów pomiarowych 1, 3-5 stężenie Ni, Cd i Pb było poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody analitycznej.

Rys. 4. Stężenia miedzi i cynku w *Lemna minor* L.Fig. 4. Concentration of copper and zinc in *Lemna minor* L.

Największe stężenie miedzi odnotowano w rzęsie drobnej pobranej ze zbiornika położonego na terenie rezerwatu przyrody Kokorycz ($c_{Cu} = 112$ mg/kg s.m.). W pozostałych punktach pomiarowych stężenie miedzi było zdecydowanie niższe oraz poniżej granicy oznaczalności. Potencjalnym źródłem tego analitu mogą być środki ochrony roślin stosowane na sąsiadujących z rezerwatem polach. W próbkach pobranych ze zbiornika położonego 20 metrów od autostrady A4 (punkt pomiarowy nr 2) oznaczono również miedź oraz odnotowano duże stężenie cynku ($c_{Zn} 363 =$ mg/kg s.m.).

Podsumowanie i wnioski

W biomonitoringu wód powierzchniowych rośliny wodne, m.in. *Lemna minor* L., są postrzegane jako jeden z głównych biowskaźników poziomu ich zanieczyszczenia wybranymi analitami. Analiza stężeń m.in. metali ciężkich związanych w bocie dostarcza wielu informacji dotyczących zanieczyszczeń wprowadzanych do środowiska wodnego oraz umożliwia wyznaczenie źródeł pochodzenia zanieczyszczeń.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że *Lemna minor* L. może być wykorzystywana jako bioczułnik punktowych źródeł zanieczyszczających ekosystemy wodne metalami ciężkimi. Wykazano wpływ ruchu komunikacyjnego oraz aglomeracji miejskich na stężenie metali ciężkich w rzęsie drobnej bytującej w badanych zbiornikach i ciekach wodnych.

Literatura

- [1] Strutyńska M, Rybak J. Biologiczna ocena jakości wody rzeki Widawy w oparciu o analizę makrozoobentosu. Wrocław: EKO-DOK: 2016.
- [2] Jastrzębska M, Cwynar P, Polechoński R, Skwara T. The content of heavy metals (Cu, Ni, Cd, Pb, Zn) in common reed (*Phragmites australis*) and floating pondweed (*Potamogeton natans*). *Pol J Environ Stud.* 2010;19:243-246. <http://www.pjoes.com/pdf/19.1/243-246.pdf>.
- [3] Elles MP, Blaylock MJ, Huang JW, Gussman CD. Plants as a natural source of concentrated mineral nutritional supplements. *Food Chem.* 2000;71:181-188. DOI: 10.1016/S0308-8146(00)00142-4.
- [4] Baldantoni D, Alfani A. Usefulness of different vascular plant species for passive biomonitoring of Mediterranean rivers. *Environ Sci Pollut Res.* 2016;23:13907-13917. DOI: 10.1007/s11356-016-6592-6.
- [5] Lehndorff E, Schwark L. Biomonitoring of Air Quality in the Cologne Conurbation using Pine Needles as a Passive Sampler - Part III: Major and Trace Elements. Elsevier Ltd.; 2010. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.04.052.
- [6] Deben S, Fernandez JA, Carballeira A, Aboal JR. Using devitalized moss for active biomonitoring of water pollution. *Environ Pollut.* 2016;210:315-322. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.01.009 0269-7491.
- [7] Rajfur M, Klos A, Waclawek M. Application of alga in biomonitoring of the Large Turawa Lake. *Int J Environ Sci and Health.* 2011;46:1401-1408. DOI: 10.1080/10934529.2011.606717.
- [8] Hédouin L, Bustamante P, Fichez R, Warnau M. The tropical brown alga *Lobophora variegata* as a bioindicator of mining contamination in the New Caledonia lagoon: A field transplantation study. *Marine Environ Res.* 2008;66:438-444. DOI: 10.1016/j.marenvres.2008.07.005.
- [9] 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.
- [10] Markert B. Definitions and principles for bioindication and biomonitoring of trace metals in the environment. *J Trace Elements in Medicine and Biol.* 2007;21(1):77-82. DOI: 10.1016/j.jtemb.2007.09.015.
- [11] Markert B, Baltrėnaitė E, Chudzińska E, Marco D.S, Diatta J, Ghaffari Z, et al. Multilingual education of students on a global scale and perspective - international networking on the example of bioindication and biomonitoring (B&B technologies). *Environ Sci Pollut Res.* 2014;21:5450-5456. DOI: 10.1007/s11356-013-2132-9.
- [12] Seo D, Vasconcellos MBA, Catharino MGM. Vanadium determination in *Perna perna* mussels (Linnaeus, 1758: Mollusca, Bivalvia) by instrumental neutron activation analysis using the passive biomonitoring in the Santos coast, Brazil. *J Radioanal Nucl Chem.* 2013;296:459-463. DOI: 10.1007/s10967-012-2048-8.
- [13] Szoszkiewicz K, Jusik S, Zgoła T. Klucz do oznaczania makrofitów dla potrzeb oceny stanu ekologicznego wód powierzchniowych. Warszawa: Biblioteka Monitoringu Środowiska; 2010.
- [14] Matuszkiewicz W. Przewodnik do oznaczania zbiorowisk roślinnych Polski. Warszawa: Wyd Naukowe PWN; 2006.
- [15] Rutkowski L. Klucz do oznaczania roślin naczyniowych Polski niżowej. Warszawa: Wyd Naukowe PWN; 2006.
- [16] Li SX, Feng-Ying F, Yang H, Jian-Cong N. Thorough removal of inorganic and organic mercury from aqueous solutions by adsorption on *Lemna minor* powder. *J Hazard Mater.* 2011;186:423-429. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.11.009.
- [17] Qunfang Z, Jianbin Z, Jianjie F, Jianbo S, Guibin J. Biomonitoring: an appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. *Anal Chim Acta.* 2008;606(2):135-150. DOI: 10.1016/j.aca.2007.11.018.
- [18] Gopalapillai Y, Vigneault B, Hale BA. Root length of aquatic plant, *Lemna minor* L., as an optimal toxicity endpoint for biomonitoring of mining effluents. *Environ Asses Manage.* 2014;10(4):1-20. DOI: 10.1002/ieam.1558.
- [19] Conte B, Sorbo S, Piscopo M, Rabbito D, De Ruberto F, Guerriero, G, et al. Antioxidant activity and ultrastructural alterations in the biosensor *lemna minor* L. exposed in bags in sarno river (South Italy). *Fres Environ Bull.* 2017;26(1):225-236.
- [20] Blinova I. Use of freshwater algae and duckweeds for phytotoxicity testing. *Environ Toxic.* 2004;11(4):425-428. DOI: 10.1002/tox.20042.
- [21] Witkowski L, Sławik M. Zmiana studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego Gminy Grodków, Projekt. Grodków: Gmina Grodków; 2013.

- [22] Jończak R, Grajczyk J. Studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego Gminy Lewin Brzeski. Lewin Brzeski: SoftGis s.c.; 2011. <http://www.bip.lewin-brzeski.pl/download/attachment/16402/zal-nr-1-do-uchwnr-xxi-155-2012-w-spr-uchwalenia-studium-uwarunkowan.pdf>.
- [23] Zięba I, Badora K. Studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego Gminy Niemodlin. Niemodlin: BAU-Project; 2014. <http://niemodlin.pl/download/attachment/3837/zal-nr1-1.pdf>.
- [24] Podgórska B, Synowiec P, Górniak J, Podgórska S. Program ochrony środowiska dla Gminy Niemodlin na lata 2016-2026. Niemodlin: Albeko; 2016. <http://niemodlin.pl/download/attachment/17218/program-ochrony-srodowiska-dla-gminy-niemodlin-na-lata-2016-2026.pdf>.
- [25] Śliwa K. Zmiana studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego miasta Opola. Opole: Biuro Urbanistyczne. 2010. <http://www.bip.um.opole.pl/?id=41860>.
- [26] Instrukcja obsługi aparatu AAS iCE 3500 firmy Thermo Scientific. Warszawa: Spectro-Lab; 2013.

***Lemna minor* L. AS A BIOMONITOR OF POINT SOURCES OF AQUATIC ECOSYSTEMS CONTAMINATION WITH HEAVY METALS**

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

Abstract: A preliminary study was conducted in 2016 to assess the possibility of using common duckweed (*Lemna minor* L.) in passive biomonitoring of surface waters. The duckweed was collected from reservoirs and watercourses located in Grodkow, Lewin Brzeski, Niemodlin and Opole (Opole Province). Heavy metals (Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb) in mineralized biota samples were determined by atomic absorption spectrometry (AAS). Differences in heavy metals concentrations were observed in samples of *Lemna minor* L. collected from reservoirs located at different distances from contamination sources, such as communication routes (A4 motorway, national road 94) and industrial plants. The results of the study confirmed the usefulness of *Lemna minor* L. as a biomonitor of point sources of aquatic ecosystems contamination with, i.a. lead and nickel.

Keywords: common duckweed *Lemna minor* L., passive biomonitoring, surface waters, bioindicator

Paweł ŚWISŁOWSKI¹, Michał MARCINIAK¹ i Małgorzata RAJFUR¹

WPLYW WARUNKÓW PROWADZENIA EKSPERYMENTU NA WYNIKI BADAŃ BIOMONITORINGOWYCH Z ZASTOSOWANIEM MCHÓW

THE INFLUENCE OF CONDITIONS OF THE BIOMONITORING STUDY USING MOSSES ON ITS RESULTS

Abstrakt: Celem przeprowadzonych badań była ocena wpływu warunków prowadzenia eksperymentu (kierunek wiatru, czas ekspozycji oraz odległość od źródła emisji) na wyniki badań biomonitoringowych z wykorzystaniem mchów. Dodatkowo zdefiniowano źródła zanieczyszczenia na badanym terenie. Badania biomonitoringowe zanieczyszczenia powietrza prowadzono na pograniczu dwóch nadleśnictw: Barycz i Staporków we wsi Janów, 40 km na północ od Kielc (woj. świętokrzyskie). Zastosowano metodę woreczkową biomonitoringu aktywnego z wykorzystaniem mchu z gatunku rókietnik pospolity (*Pleurozium schreberi*). Metale ciężkie: Ni, Cu, Zn, Cd i Pb w mchach *Pleurozium schreberi* oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w płomieniu (F-AAS). Na podstawie przeprowadzonych badań i analizy współczynnika akumulacji względnej (RAF) dla eksponowanych próbek mchów wskazano na korelacje pomiędzy przyrostami stężeń analitów a warunkami prowadzonego eksperymentu. Na podstawie wyznaczonych wartości RAF określono optymalny czas ekspozycji próbek mchów dla badanego terenu oraz wykazano, że kierunek wiatru ma istotne znaczenie dla rozkładu zanieczyszczeń z powierzchniowych źródeł emisji lokalnej. Dodatkowo stwierdzono, iż zanieczyszczenia są przenoszone zgodnie z kierunkiem wiatru, a największe przyrosty stężeń wybranych pierwiastków oznaczono w próbkach eksponowanych na dalszych odległościach od źródła emisji. Przeprowadzone badania biomonitoringowe potwierdziły, że mchy *Pleurozium schreberi* mogą być wykorzystywane jako biomonitor rozkładu lokalnej depozycji metali ciężkich z emisji niskiej.

Słowa kluczowe: mchy *Pleurozium schreberi*, metale ciężkie, absorpcyjna spektrometria atomowa, biomonitoring aktywny, współczynnik akumulacji względnej RAF

Wprowadzenie

Organizmy roślinne i zwierzęce wykorzystywane są do badań jakości powietrza, wód i gleby, ponieważ reagują one na zmiany składu chemicznego otoczenia [1]. Biowskaźniki służą do oceny jakościowych zmian środowiska, natomiast biomonitoring - do oceny jakościowej i ilościowej zanieczyszczeń [2].

Najczęściej wykorzystywanymi biomonitorami aerozolu atmosferycznego są mchy [3, 4]. Mchy są postrzegane jako jeden z głównych biowskaźników i biomonitorów zanieczyszczenia powietrza [5]. Są one pozbawione korzeni, a substancje odżywcze oraz zanieczyszczenia pobierają całą swoją powierzchnią w wyniku mokrej bądź suchej depozycji [2, 6, 7]. W Polsce często wykorzystywanym gatunkiem do kontroli jakości powietrza jest ektohydrczny mech *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. [8]. Do czynników abiotycznych, mających wpływ na dynamikę sorpcji analitów, należą m.in.: warunki klimatyczne, geologiczne oraz siedliskowe. Do badania zawartości mikro- i makropierwiastków skumulowanych w biomonitorach zanieczyszczenia powietrza

¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, tel. 77 401 60 42, fax 77 401 60 50, email: starosta.oze@gmail.com, mrajfur@o2.pl
Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'16, Zakopane, 5-8.10.2016

atmosferycznego wykorzystuje się instrumentalne metody analityczne, m.in. atomową spektrometrię absorpcyjną (AAS) [9].

Jednym z celów biomonitoringu jest ocena bieżącej depozycji zanieczyszczeń na badanych obszarach. Realizuje się to poprzez porównanie, po ściśle określonym czasie, zmian stężeń analitów w mchach poprzez analizę przyrostów stężeń analitów w próbkach pobranych z terenów niezanieczyszczonych, a eksponowanych na obszarach zanieczyszczonych (biomonitoring aktywny) [6]. Podstawowym problemem w ilościowej ocenie zanieczyszczenia środowiska na podstawie analizy składu pierwiastków śladowych zakumulowanych w materiale roślinnym jest wielowymiarowość oddziaływań między biomonitorem a otoczeniem [10].

Biomonitoring aktywny prowadzono m.in. w Kamieniu Śląskim przy torze wyścigowym. W badaniach wykorzystano epigeiczne mchy *Pleurozium schreberi* eksponowane wzdłuż trasy wyścigów samochodowych, zlokalizowanej na płycie lotniska. Przedstawiono wyniki badań dotyczących emisji metali ciężkich: Ni, Cd i Pb, wywołanej wyścigami samochodowymi. Mchy eksponowano dwukrotnie: przez okres 25 dni przed wyścigiem oraz przez okres 25 dni podczas wyścigu i po. Wyniki umożliwiły wyznaczenie względnego współczynnika akumulacji (*Relative Accumulation Factors - RAF*), który pokazał przyrost stężeń analitów po okresie ekspozycji. Wyniki badań wykazały znaczący przyrost badanych metali w mchach eksponowanych podczas i po wyścigach. Pod uwagę brano również odległość od źródła emisji analitów [11].

Innym przykładem wskazującym na wpływ warunków prowadzenia eksperymentu na wyniki są badania prowadzone w rejonie Płockiego Zespołu Miejsko-Przemysłowego (PZM-P). W biomonitoringu oceny depozycji wybranych metali wykorzystano torfowca brunatnego. W celu oceny stężenia analitów oraz pyłów brano pod uwagę i wykonywano regularne pomiary kierunku i prędkości wiatru. Analiza przestrzennego rozkładu stężeń poszczególnych pierwiastków wykazała korelacje z warunkami anemologicznymi okresu ekspozycji. Potwierdzeniem tego było występowanie podwyższonych stężeń w kierunkach dowietrznych od terenu PZM-P, odpowiadających frekwencji kierunków i prędkości wiatru [12].

Okres ekspozycji jest szczególnie istotny w badaniach biomonitoringowych z wykorzystaniem mchów. Jeśli czas ekspozycji jest zbyt długi, może nastąpić wysycenie miejsc wymiany na błonie mchu [13]. W dostępnej literaturze nie ma jednoznacznej odpowiedzi określającej efektywny czas ekspozycji mchów. W zależności od typu biomonitoringu, wykorzystywanych gatunków mchów oraz terminu (pory roku) prowadzenia badań czas ekspozycji materiału biologicznego jest różny. Mchy *Sphagnum fallax* były eksponowane przez 12 tygodni w okresie letnim (metoda *moss bag*) [14], natomiast mchy *Pleurozium schreberi* [15] i *Sphagnum pallustre* [16] eksponowano przez pół roku odpowiednio w sezonie wiosenno-letnim (metoda *moss bag*) oraz w okresie letnio-jesiennym (hodowla w doniczkach hydroponicznych oraz dla porównania w otwartych koszach).

Celem przeprowadzonych badań była ocena wpływu warunków prowadzenia eksperymentu (kierunek wiatru, czas ekspozycji oraz odległość od źródła emisji) na wyniki badań biomonitoringowych z wykorzystaniem mchów *Pleurozium schreberi*. Dokonano również oceny zanieczyszczenia aerozolu atmosferycznego na obszarze badań.

Materiały i metody

Biomonitoringiem aktywnym objęto wieś Janów, która jest położona w woj. świętokrzyskim 40 km na północ od Kielc. Tereny wokół wsi są otoczone lasami, nieużytkami, jak również znajduje się tam zbiornik wodny Janów. Przez wieś przebiega linia kolejowa. Próbkę mchów zostały zebrane w lesie w odległości około 3 km od badanego terenu i oczyszczone z zanieczyszczeń mechanicznych. Reprezentatywne (uśrednione) próbki mchów o masie $5,00 \pm 0,01$ g, które obejmowały gametofit, a w jego obrębie jedynie część zieloną, zostały umieszczone w woreczkach z tworzywa sztucznego i były ekspozowane w 12 wybranych punktach pomiarowych (na wysokości 1,5 m od poziomu gruntu) przez okres 1, 2 i 3 miesięcy. Punkt pomiarowy 1 był zlokalizowany bezpośrednio przy źródle emisji, za jaki uznano komin (K) jednorodzinnego domu mieszkalnego. Miejsca ekspozycji próbek mchów *Pleurozium schreberi* zaznaczono na mapie na rysunku 1.

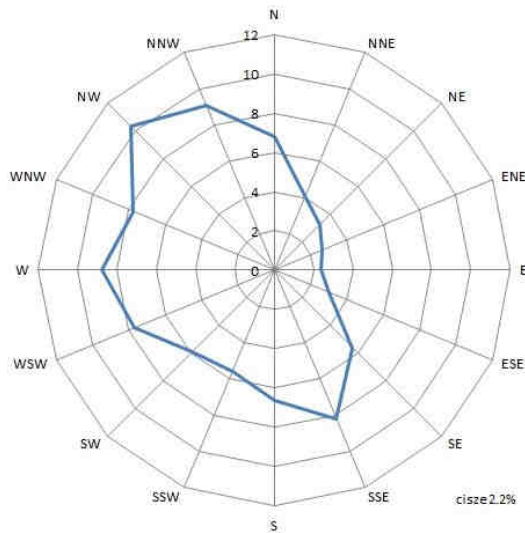


Rys. 1. Miejsca ekspozycji próbek mchów *Pleurozium schreberi*

Fig. 1. Exposure sites of the *Pleurozium schreberi* mosses

Badania prowadzono w okresie zimowym: listopad 2015 - luty 2016 r. Przy planowaniu eksperymentu brano pod uwagę przeważający kierunek wiania wiatrów na terenie badań (rys. 2).

Po ekspozycji próbki mchów zostały przewiezione do laboratorium i wysuszone w temperaturze 303 K. Następnie mineralizowano je w mineralizatorze mikrofalowym Speedwave Four firmy BERGHOF. Do oznaczenia metali ciężkich (Ni, Cu, Zn, Cd i Pb) wykorzystano absorpcyjny spektrometr atomowy ze wzbudzeniem w płomieniu (F-AAS) typu iCE 3500 (seria 3000) firmy Thermo Scientific, USA. Stężenia metali naturalnie zakumulowanych w suchej masie (s.m.) mchów *Pleurozium schreberi* wynosiły: $c_{Ni,0} < 3,13$ mg/kg s.m.; $c_{Cu,0} = 5,49 \pm 0,09$ mg/kg s.m.; $c_{Zn,0} = 49,8 \pm 0,1$ mg/kg s.m.; $c_{Cd,0} < 0,81$ mg/kg s.m.; $c_{Pb,0} < 4,38$ mg/kg s.m.



Rys. 2. Częstotliwości kierunków wiatru na terenie Stacji Bazowej Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego Święty Krzyż w latach 2010-2014

Fig. 2. Frequency of wind directions at the Base Station of the Integrated Monitoring of the Natural Environment Holy Cross in the years 2010-2014

Jak wynika z rysunku 2, na terenie badań przeważają wiatry zachodnie. Biorąc pod uwagę dane ze Stacji Bazowej Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego Święty Krzyż (woj. świętokrzyskie) z ostatnich lat, eksponowano próbki mchów w orientacji na zachód i na wschód od źródła emisji.

Zapewnienie i kontrola jakości

W tabeli 1 podano granice wykrywalności oraz granice oznaczalności metali ciężkich, charakteryzujące spektrometr iCE 3500. 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]

Table 1

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

Metal	<i>IDL</i>	<i>IQL</i>
Ni	0,0043	0,050
Cu	0,0045	0,033
Zn	0,0033	0,010
Cd	0,0028	0,013
Pb	0,0130	0,070

W tabeli 2 przedstawiono stężenia metali ciężkich oznaczone w certyfikowanych materiałach referencyjnych BCR-482 *lichen*, wytwarzanych 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*

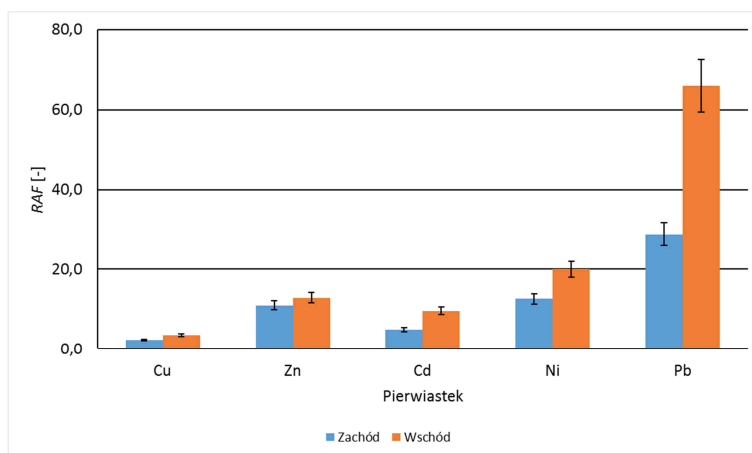
Metal	BCR-482 <i>lichen</i>		AAS		Dev.
	Stężenie	±Niepewność	Średnia	±SD	
	[mg/kg s.m.]				[%]
Ni	2,47	0,07	2,16	0,32	-13
Cu	7,03	0,19	6,63	0,17	-5,7
Zn	100,6	2,2	95,1	2,3	-5,5
Cd	0,56	0,02	0,53	0,03	-5,3
Pb	40,9	1,4	38,2	1,0	-6,6

Wyniki i ich analiza

W celu oceny przyrostów stężeń metali ciężkich w badanych próbkach mchów wyznaczono *współczynniki akumulacji względnej RAF*:

$$RAF = \frac{C_{i,1} - C_{i,0}}{C_{i,0}}$$

gdzie: $C_{i,1}$ - stężenie analitu po okresie ekspozycji [mg/kg s.m.], $C_{i,0}$ - stężenie analitu przed okresem ekspozycji [mg/kg s.m.] [7].

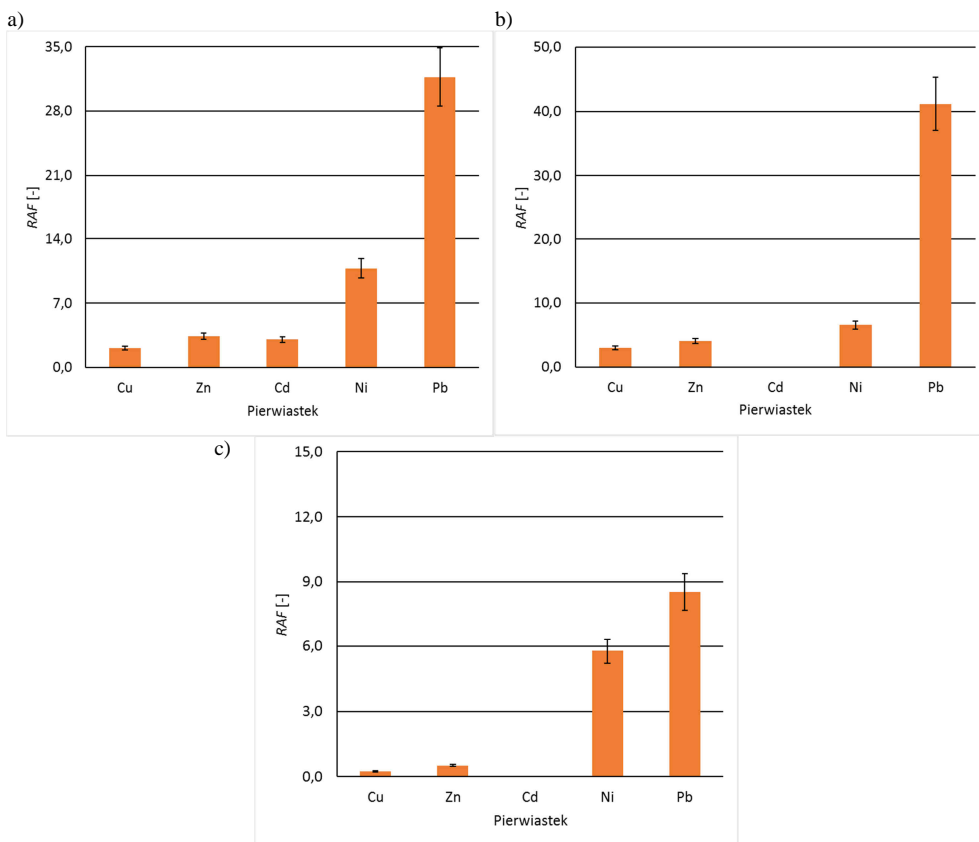


Rys. 3. Średnie przyrosty stężeń analitów w mchach ekspozowanych po stronie zachodniej i wschodniej we wszystkich punktach pomiarowych

Fig. 3. Average increase concentration of analytes in mosses exposed on the west and east site at all measuring points

Na rysunkach 3-7 przedstawiono wartości współczynników RAF wskazujące na zmiany stężeń analitów w eksponowanych mchach *Pleurozium schreberi*, a także na wpływ warunków prowadzenia eksperymentu na jego wyniki.

Wyniki przedstawione na rysunku 3 potwierdzają przenoszenie zanieczyszczeń zgodnie z kierunkiem wiania wiatru. Na obszarze badań zanieczyszczenia przenoszone są zgodnie z zachodnim kierunkiem wiatru, które dla danych ze Stacji Bazowej Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego na Świętym Krzyżu w woj. świętokrzyskim stanowią ponad 40% udziału. Dlatego też dla próbek mchów eksponowanych po stronie wschodniej wartości RAF są większe, np. $RAF_{Pb} = 66,0$, niż dla próbek eksponowanych po stronie zachodniej $RAF_{Pb} = 28,9$.



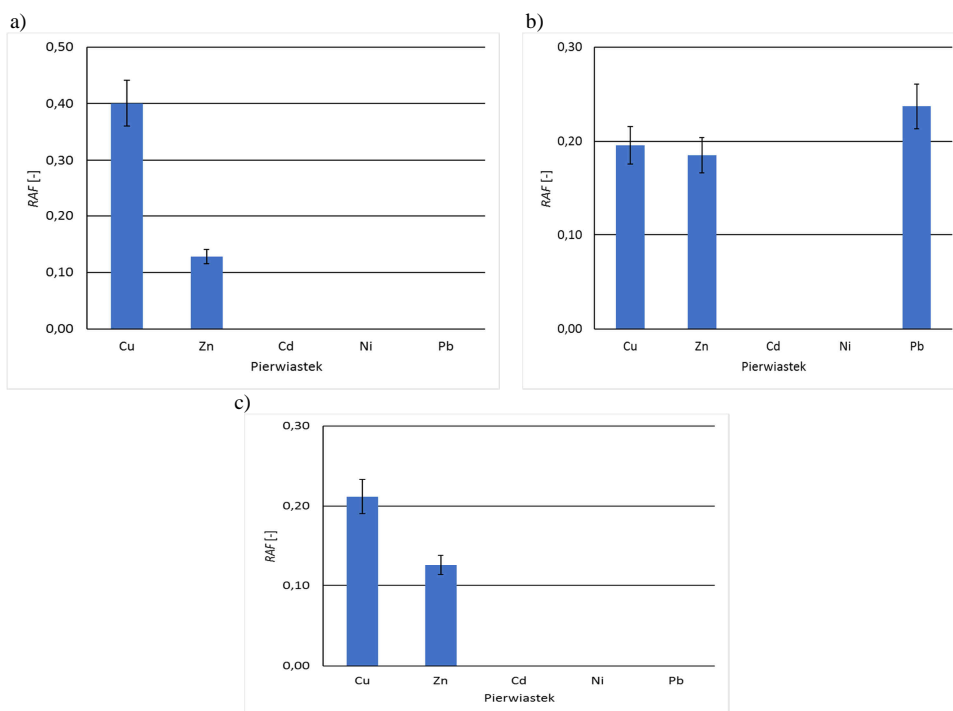
Rys. 4. Przyrosty stężeń analitów w mchach eksponowanych po stronie wschodniej po czasie: a) 1 miesiąca, b) 2 miesięcy, c) 3 miesięcy

Fig. 4. Increase concentration of analytes in mosses exposed on the east site after time: a) 1 month, b) 2 months, c) 3 months

Na podstawie danych przedstawionych na rysunku 4 stwierdzono, iż dla wszystkich 11 punktów pomiarowych statystycznie istotne przyrosty stężeń dla badanych metali

ciężkich występują po jednomiesięcznym czasie ekspozycji. W próbkach mchów eksponowanych przez 2 miesiące po stronie wschodniej stwierdzono wzrost stężenia Pb w stosunku do próbek eksponowanych przez 1 miesiąc. Takie anomalie można tłumaczyć potencjalnym wpływem lokalnych wiatrów, jednak dokładna interpretacja jest trudna do przedstawienia. W próbkach mchów eksponowanych przez dwa i trzy miesiące stężenie kadmu było poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody analitycznej ($c_{Cd} < 0,81$ mg/kg s.m.). Mniejsze stężenia analitów w próbkach mchów należy tłumaczyć niejednorodnością materiału badawczego.

W drugim etapie badań próbki mchów eksponowano w bezpośrednim sąsiedztwie źródła emisji, jakim był komin gospodarstwa domowego.



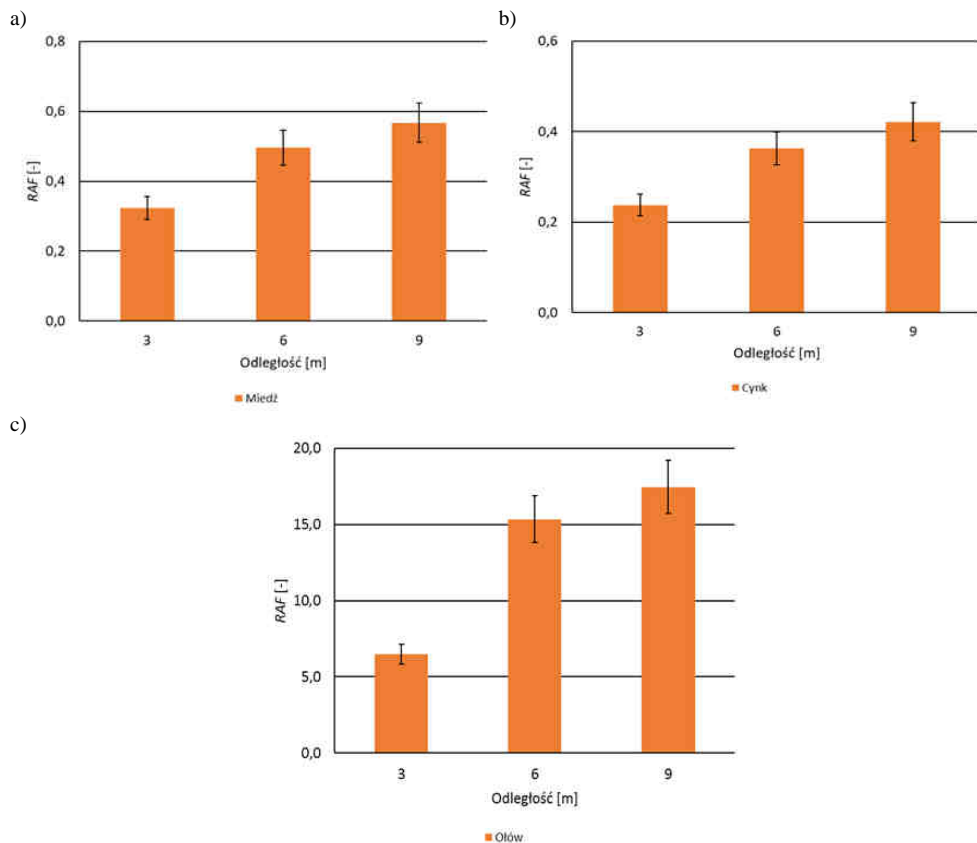
Rys. 5. Przyrosty stężeń analitów w mchach eksponowanych przy kominie (K) po czasie: a) 1 miesiąca, b) 2 miesięcy, c) 3 miesięcy

Fig. 5. Increase concentration of analytes in mosses exposed at the chimney (K) after time: a) 1 month, b) 2 months, c) 3 months

Wartości *RAF* po 1-2 miesiącach ekspozycji próbek bezpośrednio przy źródle emisji wskazują statystycznie istotne przyrosty stężeń trzech z pięciu oznaczonych pierwiastków: miedzi, cynku i ołowiu. W czasie 3-miesięcznej ekspozycji nie odnotowano przyrostów stężeń Cd i Ni w stosunku do próbki odniesienia (zerowej).

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wartości współczynnika *RAF* dla Cu, Zn i Pb były większe dla próbek eksponowanych dalej (6 i 9 metrów) niż dla tych

eksponowanych w odległości 3 metrów od źródła emisji. Wyniki wskazują na przenoszenie się zanieczyszczeń na dalsze odległości i potwierdzają, że ekspozycja próbek bezpośrednio przy źródle emisji nie daje rzetelnych informacji o skali zanieczyszczenia.



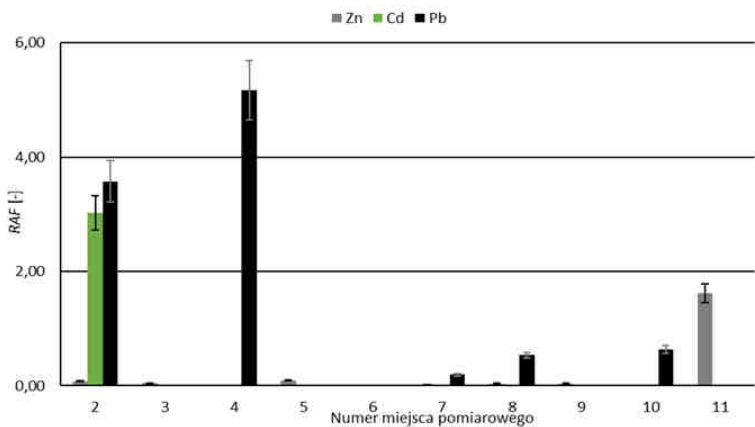
Rys. 6. Przyrosty stężeń analityków w mchach eksponowanych w punktach po stronie wschodniej oddalonych od źródła emisji o 3, 6 i 9 m: a) Cu, b) Zn, c) Pb

Fig. 6. Increase concentration of analytes in mosses exposed at points on the east site on distant from the source emission about 3, 6 and 9 m: a) Cu, b) Zn, c) Pb

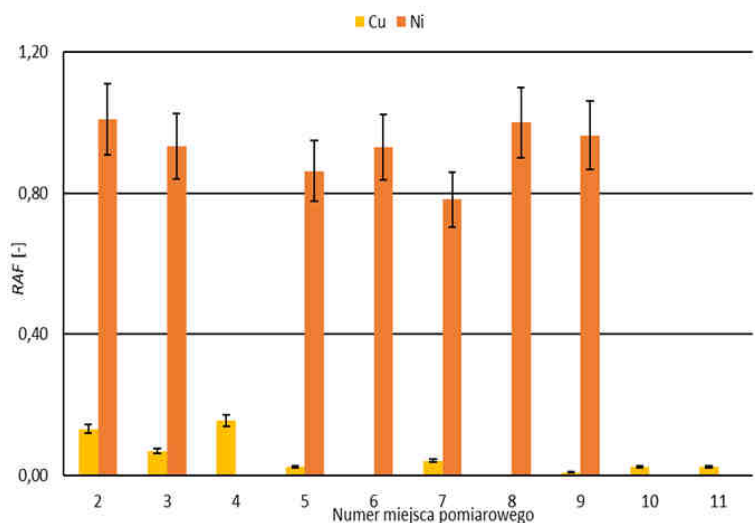
Wyniki przedstawione na rysunku 7 stanowią podsumowanie badań biomonitoringowych przeprowadzonych na terenie wsi Janów, 40 km na północ od Kielc (woj. świętokrzyskie). Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że teren ten charakteryzuje się zróżnicowanym zanieczyszczeniem metalami ciężkimi. W eksponowanych próbkach mchów oznaczono m.in. nikiel w stężeniach od 3,13 do 6,28 mg/kg s.m. oraz ołów w stężeniach od 4,38 do 27,0 mg/kg s.m. W mchach z punktu pomiarowego nr 2 oznaczono także Cd w stężeniu 3,27 mg/kg s.m. Wpływ na poziom stężeń metali ciężkich w aerozolu atmosferycznym może mieć lokalna emisja niska. Na

próbki eksponowane przy drodze wpływ mają również zanieczyszczenia emitowane przez transport drogowy.

a)



b)



Rys. 7. Wyniki badań biomonitoringowych zanieczyszczenia powietrza w punktach 2-11 po stronie wschodniej: a) cynk, kadm, ołów; b) miedź, nikiel

Fig. 7. Results of biomonitoring studies on air pollution at points 2-11 on the east site: a) zinc, cadmium, lead; b) copper, nickel

Podsumowanie i wnioski

Biomonitoring z zastosowaniem mchów jest popularną metodą oceny zanieczyszczenia powietrza metalami ciężkimi. Analiza stężeń wybranych pierwiastków zakumulowanych w zielonej części gametofitu mchów dostarcza informacji dotyczących zanieczyszczeń

wprowadzanych do atmosfery. Przeprowadzone badania potwierdziły, że właściwości sorpcyjne rokitnika pospolitego *Pleurozium schreberi* mogą posłużyć w biomonitoringu do oceny zanieczyszczenia aerozolu atmosferycznego metalami ciężkimi. Dodatkowo udowodniono, że dobór warunków prowadzonego eksperymentu ma znaczący wpływ na jakość uzyskiwanych wyników badań. Potwierdzono także, że metale ciężkie przenoszone są wraz z zanieczyszczeniami zgodnie z kierunkiem wiatru. W przypadku badanego obszaru przyrosty stężeń analitów są większe po stronie wschodniej (rys. 3). Dodatkowo ustalono, że dla terenu wsi Janów, umiejscowienie próbek bezpośrednio przy źródle emisji (komin budynku mieszkalnego) jest bezzasadne, ponieważ zanieczyszczenia przenoszone są na większe odległości. Stwierdzono statystycznie istotne przyrosty stężeń dla badanych metali ciężkich oznaczonych w mchach eksponowanych przez 1-2 miesiące (rys. 4 i 5).

Na podstawie analizy stężeń metali ciężkich w mchach *Pleurozium schreberi* można stwierdzić także niejednorodny rozkład lokalnej depozycji wybranych analitów. Wyniki te dostarczają informacji o skali miejscowej emisji zanieczyszczeń do powietrza. Wpływ na depozycję zanieczyszczeń na tym terenie mogą mieć bliżej nieznanne odległe źródła emisji, jak również emisja lokalna: głównie powierzchniowa (emisja niska z gospodarstw domowych) i liniowa (szlaki komunikacyjne - tory, drogi). Przyrosty stężeń takich pierwiastków w mchach, jak Cu, Zn i Ni, mogą wskazywać na negatywne oddziaływanie szlaku kolejowego [17].

Literatura

- [1] Traczewska T. Biologiczne metody oceny skażenia środowiska. Wrocław: Ofic Wyd Politechniki Wrocławskiej; 2011.
- [2] Wardencki W. Bioanalitika w ocenie zanieczyszczeń środowiska. Gdańsk: CEFAM; 2004.
- [3] Kosior G, Samecka-Cymerman A, Kolon K, Kempers A.J. Bioindication capacity of metal pollution of native and transplanted *Pleurozium schreberi* under various levels of pollution. *Chemosphere*. 2010;81(3):321-326. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.07.029.
- [4] Korzeniowska J, Panek E. The content of trace metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) in selected plant species (Moss *Pleurozium Schreberi*, *Dandelion Taraxacum Officinale*, *Spruce Picea Abies*) along the road Cracow - Zakopane. *Geomatics and Environ Eng*. 2012;6(1):43-50. DOI: 10.7494/geom.2012.6.1.43.
- [5] Conti ME, Cecchetti G. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment - a review. *Environ Pollut*. 2001;114:471-492. DOI: 10.1016/S0269-7491(00)00224-4.
- [6] Kłos A. Porosty w biomonitoringu środowisk. Opole: Wyd Uniwersytetu Opolskiego; 2009.
- [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] Olszowski T, Tomaszewska B, Goralna-Włodarczyk K. Air quality in non-industrialised area in the typical Polish countryside based on measurements of selected pollutants in immission and deposition phase. *Atmospheric Environ*. 2012;50:139-147. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.12.049.
- [9] Szarek-Lukaszewska M, Grodzińska K, Braniewski S. Heavy metal concentration in the moss *Pleurozium schreberi* in the Niepołomice Forest, Poland: changes during 20 years. *Environ Monit Asses*. 2002;79(3):231-237. DOI: 10.1023/A:1020226526451.
- [10] Seaward MRD. Biomonitoring of environmental pollution: an appraisal of their effectiveness. *Ecol Chem Eng*. 2006;13(3-4):193-199.
- [11] Rajfur M, Kłos A, Gawlik D, Hyšplerova L, Waclawek M. Akumulacja metali ciężkich w mchach *Pleurozium schreberi* eksponowanych w pobliżu toru wyścigów samochodowych w Kamieniu Śląskim. *Proc ECOpole*. 2010;4(2):477-482. http://tchie.uni.opole.pl/PECO10_2/PECO_2010_2_p1.pdf.

- [12] Lechnio J, Malinowska E. Wykorzystanie metod biomonitoringu do oceny dostawy atmosferycznej wybranych metali w rejonie Płockiego Zespołu Miejsko-Przemysłowego. W: Richling A, Lechnio J, redaktorzy. Z problematyki funkcjonowania krajobrazów nizinnych. Warszawa: WGiSR UW; 2005.
- [13] Anicić M, Tomasević M, Tasić M, Rajsić S, Popović A, Frontasyeva M.V, et al. Monitoring of trace element atmospheric deposition using dry and wet moss bags: accumulation capacity versus exposure time. J Hazard Mater. 2009;171(1-3):182-188. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.112.
- [14] Dmuchowski W, Gworek B, Gozdowski D, Baczevska A, Muszyńska A. Zanieczyszczenie powietrza metalami ciężkimi w rejonie huty cynku i ołowiu w Bukowni koło Olkusza. Przemysł Chem. 2011;90(2):223-228.
https://barbaragworek.files.wordpress.com/2017/01/dmuchowski_gworek_i_inni_pch_nr_02_2011.pdf.
- [15] Józwiak MA, Cieplicka K. Zmiany makroskopowe w organach wegetatywnych mchu *Pleurozium schreberi* (Bird.) Mitt. pod wpływem zanieczyszczeń komunikacyjnych. Roczn Świątokrzyski. 2012;33:33-46.
<http://rocznikswietokrzyski.pl/wp-content/uploads/2015/01/02a.pdf>.
- [16] Astel K. Bioindykacja + chemometria = ? Kraków: StatSoft Polska; 2006:45-57.
http://media.statsoft.nazwa.pl/_old_dnn/downloads/bioindykacja.pdf.
- [17] Radziemska M, Fronczyk J, Mazur Z, Vaverková M. Oddziaływanie transportu kolejowego na zanieczyszczenie gleb i *Pleurozium schreberi* metalami ciężkimi. Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich. 2016;1(1):45-57. DOI: 10.14597/infraeco.2016.1.1.004.

THE INFLUENCE OF CONDITIONS OF THE BIOMONITORING STUDY USING MOSSES ON ITS RESULTS

Chair of Biotechnology and Molecular Biology, University of Opole

Abstract: The aim of the study was to evaluate the effect of the conditions of the experiment (wind direction, the exposure time and the distance from the emission source) on the biomonitoring study using mosses results. Additionally was defined the sources of contamination of the studied area. Biomonitoring studies on air pollution were conducted on the border of two forest districts: Barycz and Staporkow in the village Janow 40 km north of Kielce (Świątokrzyskie Province). Applied moss-bag method of active using *Pleurozium schreberi* mosses. Heavy metals: Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in the mosses were determined concentrations using atomic absorption spectrometry with excitation flame (FAAS). Based on the conducted studies and analysis of the relative accumulation factors (RAF) for exposed mosses samples, were shown correlations between incremental concentrations of analytes and the conditions of the experiment. Based on the determined RAFs was set the optimal exposure time of mosses samples for the studied area, and proved that the wind direction is crucial for the distribution deposition from the surface sources of low emission. In addition, it was shown that the contaminations are moved in the direction of the wind, and that the largest increases in the concentrations of selected elements were found in samples exposed at distances from the source of emission. As a result of biomonitoring studies, *Pleurozium schreberi* mosses can be also used as a biomonitor for local heavy metal deposition from low emission.

Keywords: *Pleurozium schreberi* mosses, heavy metals, atomic absorption spectrometry, active biomonitoring, relative accumulation factor RAF

Joanna WYCZARSKA-KOKOT¹

ANALIZA MOŻLIWOŚCI ZRZUTU POPŁUCZYN Z OBIEKTU BASENOWEGO DO RZEKI

ANALYSIS OF THE POSSIBILITY OF WASHINGS DISCHARGE FROM THE SWIMMING POOL TO THE RIVER

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań, na podstawie których określono możliwość odprowadzenia popłuczyn, powstałych w wyniku płukania złóż filtracyjnych w systemie oczyszczania wody basenowej, do pobliskiej rzeki. Na podstawie analiz fizyczno-chemicznych próbek popłuczyn określono stopień ich zanieczyszczenia. Wyniki badań porównano z zaleceniami dotyczącymi dopuszczalnego stopnia zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych do wód lub ziemi (DzU 2014, poz. 1800) i wymaganiami pozwolenia wodnoprawnego wydanymi dla analizowanego obiektu basenowego. Analiza wyników badań popłuczyn surowych (niepoddanych obróbce) wykazała, że bezpośrednie ich odprowadzenie do rzeki jest niemożliwe przede wszystkim ze względu na duże stężenie chloru wolnego oraz ilość zawiesin ogólnych. Analiza wyników badań popłuczyn poddanych procesowi sedymentacji lub koagulacji objętościowej w warunkach laboratoryjnych pozwoliła zaprojektować system odprowadzenia wody nadosadowej do rzeki. Warunkiem „zrzutu” wody nadosadowej do rzeki będzie konieczność zastosowania zbiornika buforowego, osadnika lub systemu wspomagającego sedymentację zawiesin w popłuczynach np. poprzez zastosowanie koagulacji objętościowej, a następnie odprowadzanie zagęszczonych ścieków do kanalizacji sanitarnej.

Słowa kluczowe: basen, popłuczyny, klasa czystości rzeki, sedymentacja, koagulacja

Wprowadzenie

Odpowiednia jakość popłuczyn odprowadzanych z filtracyjnych instalacji basenowych pozwala na ich częściowe zagospodarowanie i tym samym znaczną redukcję kosztów eksploatacyjnych obiektu basenowego w zakresie zaopatrzenia w wodę i odprowadzania ścieków [1-3].

Dla obiektów basenowych lokalizowanych w pobliżu rzek często brana jest pod uwagę możliwość odprowadzenia popłuczyn właśnie do nich. Należy wówczas zwrócić uwagę na stopień zanieczyszczenia popłuczyn w stosunku do klasy czystości rzeki oraz wymagania zawarte w pozwoleniu wodnoprawnym na korzystanie z wód i odprowadzanie ścieków do wód lub do ziemi [4-9]. Wyniki przeprowadzonych do tej pory badań wskazują, że bezpośrednie odprowadzenie popłuczyn z filtracyjnych systemów basenowych do wód lub ziemi jest niemożliwe, głównie ze względu na zbyt duże stężenia zawiesin ogólnych i chloru wolnego [2].

Głównym celem niniejszej pracy jest ocena możliwości zrzutu popłuczyn odprowadzanych z dużego obiektu basenowego do pobliskiej do rzeki.

W rozpatrywanym obiekcie basenowym w układach oczyszczania wody zastosowano 12 filtrów wielowarstwowych ze złożem piaskowo-antracytowym, każdy o średnicy 2200 mm i powierzchni filtracji 3,8 m². Przed filtrami dozowany jest 0,5% roztwór hydroksychlorku glinu.

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 22 43, fax 32 237 10 47, email: joanna.wyczarska-kokot@polsl.pl
Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 16, Zakopane, 5-8.10.2016

Złoza filtracyjne płukane są co dwa dni, co daje 180 płukań w miesiącu. Na jedno płukanie zużywa się ok. 15 m³ wody pobieranej ze zbiorników wyrównawczych [10-13]. Miesięczna objętość popłuczyn wynosi zatem ok. 2700 m³. Średni miesięczny koszt odprowadzania popłuczyn do kanalizacji sanitarnej to 13 635 zł [14].

Wstępna analiza objętości popłuczyn oraz kosztów związanych z ich odprowadzaniem do kanalizacji uzasadnia celowość przynajmniej częściowego ich odprowadzania do rzeki.

Metodyka badań

Badania obejmowały analizę fizyczno-chemiczną próbek popłuczyn pobranych w trakcie płukania złożeń filtracyjnych z dwóch filtrów, oznaczonych w pracy jako F1 i F2. Złoże filtra F1 płukane było po 2 dobach pracy, złoże filtra F2 płukane było po jednej dobie pracy.

Próbki popłuczyn, w celu uzyskania próbki średniej mieszanej, pobierano partiami w trakcie płukania złożeń poprzez zawory spustowe odprowadzające popłuczyny do koryta popłuczyn, a następnie do kanalizacji sanitarnej.

Koncepcja badań polegała na porównaniu rezultatów analiz fizyczno-chemicznych popłuczyn z rozporządzeniami i zaleceniami określającymi dopuszczalne wartości zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych do wód lub ziemi [8] oraz wytycznymi pozwolenia wodnoprawnego wydanego dla rozpatrywanego obiektu na szczególne korzystanie z wód.

Wykonano badania analityczne podstawowych parametrów jakości popłuczyn, a mianowicie: azot azotanowy, amonowy i ogólny, BZT₅ (pięciodobowe biochemiczne zapotrzebowanie tlenu), ChZT_{Cr} (chemiczne zapotrzebowanie tlenu), chlor wolny, chlor całkowity, chlorki, fosfor ogólny, glin, mętność, pH, siarczany, siarczki, temperatura, twardość ogólna oraz zawiesiny ogólne.

Analizą objęto popłuczyny surowe (oznaczone jako: F1 0' i F2 0') oraz po 2-godzinnej sedymentacji (oznaczone jako: F1 120' i F2 120') w warunkach laboratoryjnych. Sprawdzone także podatność popłuczyn na działanie koagulantu (0,5% hydroksychlorku glinu), dozowanego do obiegu basenowych w trakcie codziennej pracy rozpatrywanego układu oczyszczania wody. We wstępnych badaniach laboratoryjnych zastosowano proces koagulacji objętościowej, dla którego przyjęto następujące parametry: czas szybkiego mieszania - 1 minuta, prędkość szybkiego mieszania - 200 RPM (obrotów/minutę), czas wolnego mieszania - 20 minut, prędkość wolnego mieszania - 20 RPM (obrotów/minutę), czas sedymentacji - 30 minut.

Oceniono efekty sedymentacji i koagulacji popłuczyn oraz możliwość odprowadzenia wody nadosadowej do rzeki.

Pobór próbek oraz oznaczenia wykonano zgodnie z obowiązującymi metodami [15-17].

Analiza wyników badań

Analiza wyników badań popłuczyn określiła koncepcję zagospodarowania wody nadosadowej poprzez jej zrzut do rzeki po zastosowaniu osadnika lub układu koagulacji objętościowej jako wspomagającej sedymentację zawiesin i odprowadzenie zagełszonych ścieków do kanalizacji sanitarnej.

Wyniki analiz fizyczno-chemicznych popłuczyn odprowadzonych z filtrów F1 i F2 oraz wody nadosadowej przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Wyniki analizy fizyczno-chemicznej popłuczyn odprowadzonych z filtrów F1 i F2, oraz wody nadosadowej

Table 1

Results of physical and chemical analysis of washings discharged from the filter F1 and F2, and the supernatant

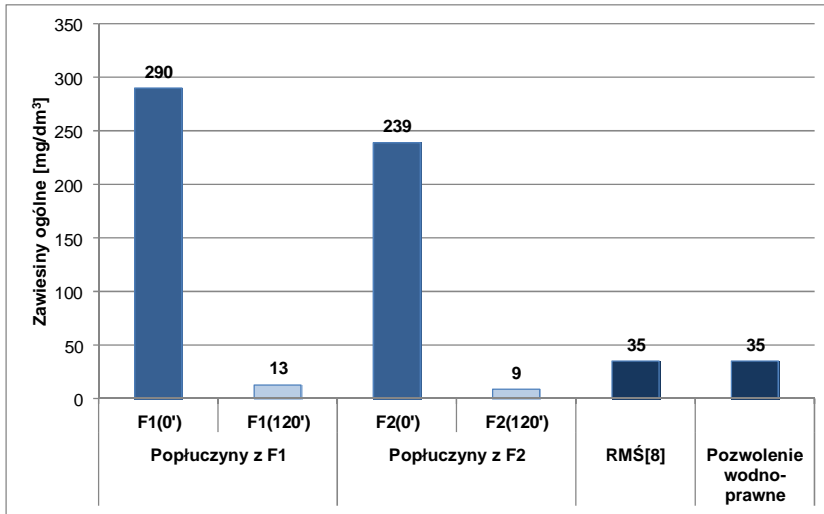
Lp.	Parametr	Jednostka	Popłuczyny F1		Popłuczyny F2		Wart. dop. wg Rozporz. Min. Środowiska [8]	Wart. dop. wg pozwolenia wodno-prawnego
			0'	120'	0'	120'		
1	Azot azotanowy	[mg N-NO ₃ /dm ³]	2,63	-	4,02	-	30	-
2	Azot amonowy	[mg N-NH ₄ /dm ³]	3,45	0,20	6,47	0,32	10	-
3	Azot ogólny	[mg N _{og} /dm ³]	5,85	4,12	11,00	5,87	30 (10-15)	-
4	BZT ₅	[mg O ₂ /dm ³]	8,2	2,4	10,2	2,8	40 (15-25)	-
5	ChZT _{Cr}	[mg O ₂ /dm ³]	67,2	16,4	43,6	12,5	150 (125)	-
6	Chlor wolny	[mg Cl ₂ /dm ³]	0,39*	0,03**	0,32*	0,02**	0,2	0,2
7	Chlor całkowity	[mg Cl ₂ /dm ³]	0,76*	0,06*	0,6*	0,07**	0,4	-
8	Chlorki	[mg Cl ⁻ /dm ³]	205	197	147	142	1000	-
9	Fosfor ogólny	[mg P _{og} /dm ³]	0,26	0,09	0,51	0,09	5 (1-2) [mgP/dm ³]	-
10	Glin	[mg Al ³⁺ /dm ³]	0,52	0,12	0,95	0,20	3	-
11	Mętność	NTU	30,00	6,44	61,1	7,63	-	-
12	Odczyn (pH)	-	7,21	-	7,06	-	6,5-9,0	6,5-9,0
13	Siarczany	[mg SO ₄ ⁻² /dm ³]	148	146	144	143	250 (150)	500
14	Siarczki	[mg S ⁻² /dm ³]	0,05	-	0,04	-	0,2	0,2
15	Temperatura	[°C]	29,52*	-	29,56*	-	35	35
16	Twardość ogólna	[mg CaCO ₃ /dm ³]	340	327	290	250	-	-
17	Zawiesiny ogólne	[mg/dm ³]	239	9	290	13	35	35

*oznaczenie *in situ*, **oznaczenie po 12 godz.

Sedymentacja zawiesin przeprowadzona w warunkach laboratoryjnych wykazała bardzo dobre efekty redukcji zawiesin z analizowanych popłuczyn (rys. 1). Pomimo że złoże filtra F1 płukane było po ok. 2 dobach pracy, a złoże filtra F2 po 1 dobie, różnica ilości zawiesin w próbkach była nieznaczna, a redukcja zawiesin w obu przypadkach była bardzo wysoka (95,5% w F1 i 96,2% w F2).

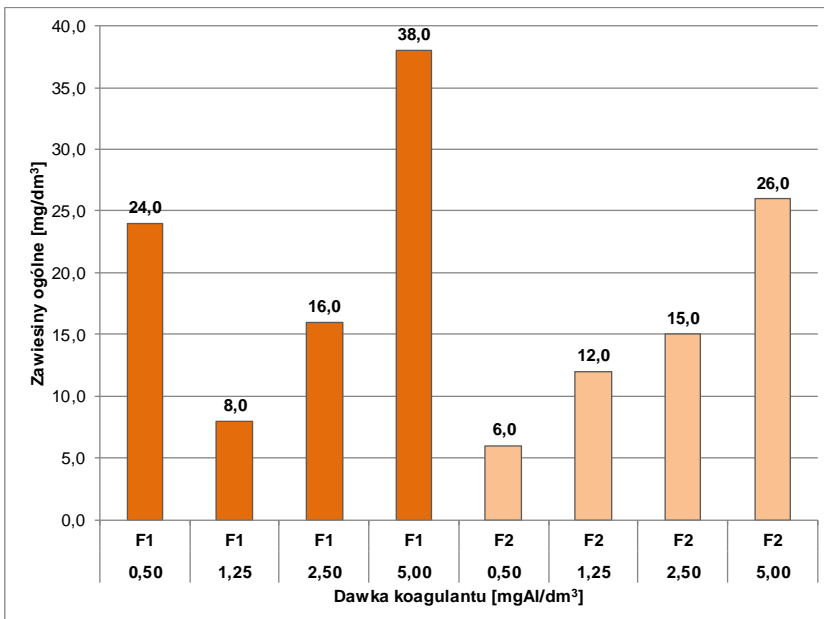
Rezultat badań poprawy zdolności sedymentacyjnych zawiesin z popłuczyn z F1 i F2 po zastosowaniu koagulacji różnymi dawkami koagulantu przedstawiono jako wyniki oznaczenia wagowego zawiesin w wodach nadosadowych (rys. 2).

Po koagulacji 1 dm³ popłuczyn z filtra F1 dawką koagulantu 1,25 mg Al/dm³ w wodzie nadosadowej oznaczono 8 mg/dm³ zawiesin trudnoopadalnych. Po koagulacji 1 dm³ popłuczyn z filtra F2 dawką koagulantu 0,5 mg Al/dm³ w wodzie nadosadowej oznaczono 6 mg/dm³ zawiesin trudnoopadalnych. W obu przypadkach uzyskane ilości zawiesin ogólnych trudnoopadalnych porównywalne były z wynikami uzyskanymi w procesie sedymentacji w leju Imhoffa. Przeprowadzony proces koagulacji objętościowej pozwolił na skrócenie czasu sedymentacji zawiesin (z 2 godzin do 0,5 godziny).



Rys. 1. Ilość zawiesin ogólnych w popłuczynach i wodzie nadosadowej po 2 h sedimentacji w porównaniu z rozporządzeniem [8] i pozwoleniem wodnoprawnym

Fig. 1. The amount of TSS in washings and supernatant after two-hour process of sedimentation in comparison with the Regulation [8] and water-legal permission



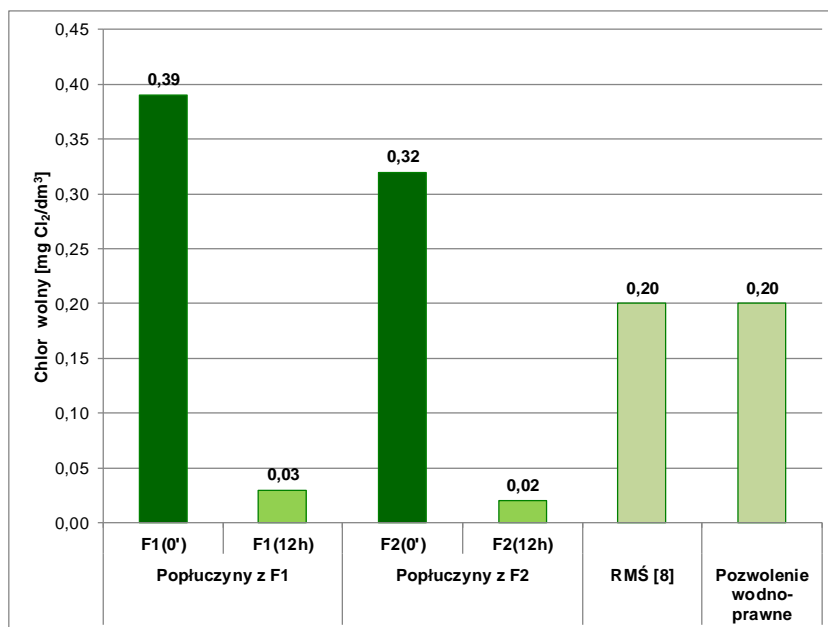
Rys. 2. Ilość zawiesin ogólnych w wodzie nadosadowej po koagulacji różnymi dawkami koagulantu

Fig. 2. The amount of TSS in the supernatant after coagulation, by the use of different doses of the coagulant

Tak znaczne skrócenie czasu sedymentacji zawiesin będzie istotne, jeśli weźmiemy pod uwagę, że w ciągu doby płukanych jest 6 złożeń filtracyjnych, a zrzut wody nadosadowej (6 „porcji” po ok. 15 m³ pomniejszoną o objętość osadu z zawiesiną łatwoopadłą) planowany jest do rzeki.

Istotnym parametrem wpływającym na możliwość „zrzutu” ścieków do wód powierzchniowych jest stężenie chloru wolnego i całkowitego. Ze względu na to, że złoża filtracyjne w obiegach basenowych płukane są wodą obiegową ze zbiorników wyrównawczych [10-13], stężenia chloru wolnego i całkowitego w popłuczynach są wysokie.

W popłuczynach F1 i F2 chlor wolny i całkowity oznaczono *in situ*, w chwili poboru próbek oraz po ok. 12 godzinach (rys. 3). Uzyskana po takim czasie redukcja zawartości chloru wolnego wynosiła 92,3% w popłuczynach F1 i 93,7% w popłuczynach F2. Redukcja zawartości chloru całkowitego wynosiła odpowiednio 92 i 88%. Na podstawie wcześniejszych doświadczeń z badań nad popłuczynami odprowadzanymi z obiektów basenowych można przypuszczać, że obniżenie stężenia chloru wolnego do wartości dopuszczalnej 0,2 mg Cl₂/dm³ jest możliwe już po 2 godzinach [2].



Rys. 3. Zawartość chloru wolnego w popłuczynach F1 i F2 *in situ* i po ok. 12 godzinach w porównaniu z rozporządzeniem [8] i pozwoleniem wodnoprawnym

Fig. 3. The content of free chlorine in the washings F1 and F2 *in situ* and after 12 hours in comparison with Regulation [8] and water-law permission

Wnioski

1. Bezpośrednie odprowadzenie popłuczyn z rozpatrywanego obiektu basenowego do pobliskiej rzeki jest niemożliwe ze względu na zawartość zawiesin powyżej 35 mg/dm^3 i stężenie chloru wolnego powyżej $0,2 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$.
2. Przeprowadzona w warunkach laboratoryjnych analiza sedymentacyjna zawiesin z popłuczyn wykazała bardzo dobrą ich podatność na opadanie. Uzyskano 95-96% redukcję zawiesin w wyniku sedymentacji w leju Imhoffa.
3. Otrzymane wyniki ilości zawiesin w wodzie nadosadowej ($9-12 \text{ mg/dm}^3$) pozwalają przypuszczać, że jej „rzut” do rzeki będzie możliwy po zastosowaniu osadnika lub innego systemu umożliwiającego redukcję zawiesin.
4. We wstępnych badaniach laboratoryjnych wykazano możliwość wykorzystania koagulantu, stosowanego w procesie oczyszczania wody basenowej, do obniżenia ilości zawiesin w popłuczynach. W zależności od dawki koagulantu możliwe było uzyskanie ilości zawiesin w wodzie nadosadowej od 6 do 38 mg/dm^3 .
5. Stężenie chloru wolnego w wyniku „odstania” popłuczyn uległo znacznej redukcji w czasie. Po ok. 12 godzinach zawartość chloru wolnego w popłuczynach wynosiła $0,02-0,03 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$.
6. Pozostałe parametry (azot azotanowy, amonowy i ogólny, BZT₅, ChZT_{Cr}, chlorki, fosfor ogólny, glin, pH, siarczany, siarczki i temperatura) nie przekraczały dopuszczalnych wartości określonych w rozporządzeniu w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz pozwoleniu wodnoprawnym wydany dla badanego obiektu.

Literatura

- [1] Wyczarska-Kokot J. Badania możliwości zagospodarowania popłuczyn z obiegów basenowych. Proc ECOpole. 2015;9(2):803-813. DOI: 10.2429/proc.2015.9(2)091.
- [2] Wyczarska-Kokot J. The study of possibilities for reuse of washings from swimming pool circulation systems. Ecol Chem Eng S. 2016;23(3):447-459. DOI: 10.1515/eces-2016-0032.
- [3] Filter Backwash Recycling Rule. Technical Guidance Manual. Office of Ground Water and Drinking Water (4606M). EPA 816-R-02-014. www.epa.gov/safewater, 2002.
- [4] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 października 2014 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych. DzU 2014, poz. 1482. <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20140001482>.
- [5] Prawo wodne. Ustawa z dnia 18 lipca 2001 r. DzU Nr 115, poz. 1229. <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20011151229>.
- [6] Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. http://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:5c835afb-2ec6-4577-bdf8-756d3d694eeb.0004.02/DOC_1&format=pdf.
- [7] Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32008L0105>.
- [8] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi. DzU 2014, poz. 1800. <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20140001800>.
- [9] Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex:32006L0118>.
- [10] DIN 19643 1-4:2012-11: Aufbereitung von Schwimm und Badebeckenwasser, 2012.

- [11] ANSI/APSP-11 2009: American National Standard for water quality in public pools and spas. http://standards.nsf.org/apps/group_public/download.php/17496/ANSI-APSP-11%202009-for-apsps-store.pdf.
- [12] Guidelines for safe recreational water environments. Vol. 2: Swimming pools and similar environments. WHO, 2006. http://www.who.int/water_sanitation_health/bathing/srwe2full.pdf.
- [13] Pool Water Treatment Advisory Group (PWTAG). Dedicated solely to raising standards in swimming pool water treatment. UK; 2015. <http://pwtag.org/code-of-practice-feb-2015/>.
- [14] www.cena-wody.pl, 2016.
- [15] Dojlido J, Dożańska W, Hermanowicz W, Koziorowski B, Zerbe J. Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Warszawa: Arkady; 2010.
- [16] Kaul K. Handbook of Water and Wastewater Analysis. New Delhi, India: Atlantic Publishers and Dist; 2007.
- [17] Down RD, Lehr JH. Environmental Instrumentation and Analysis Handbook. New Jersey: Wiley; 2005.

ANALYSIS OF THE POSSIBILITY OF WASHINGS DISCHARGE FROM THE SWIMMING POOL TO THE RIVER

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

Abstract: The paper presents the results of studies on determining of the possibility of discharge washings, as a result of rinse filter beds in the swimming pool water treatment system, to the river. Based on the physical and chemical analysis of washings samples the degree of their contamination was determined. The results were compared with the recommended acceptable level of pollutants in wastewater discharged to water or soil (OJ 2014, item 1800) and with the requirements of the water permit issued for the analyzed swimming pool. The obtained results for raw washings (untreated) showed that direct discharge of washings into the near located river is impossible, especially due to the high concentration of free chlorine and the amount of total suspended solids (TSS). Analysis of the results of washings subjected to the process of sedimentation or coagulation in the laboratory helped design the system supernatant water drain into the river. The condition of such management would be to use a buffer tank, settling tank or supporting system to sedimentation of suspended solids, e.g. the use of coagulation and then the draining of concentrated sewage into the sanitary sewage system.

Keywords: swimming pool, washings, cleanliness class of river, sedimentation, coagulation

Izabela ZIMOCH¹ i Ewa ŁOBOS²

ANALIZA DYSKRYMINACYJNA W MODELOWANIU STĘŻENIA TRIHALOMETANÓW W SIECI WODOCIĄGOWEJ

DISCRIMINANT ANALYSIS IN THE MODELLING OF TRIHALOMETHANES CONCENTRATION IN WATERPIPE NETWORK

Abstrakt: W celu ograniczenia ryzyka powstawania wysokich stężeń trihalometanów (THM) w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi bardzo ważne jest bieżące dostosowywanie warunków operacyjnych eksploatacji układów technologicznych uzdatniania wody do zmieniającej się jakości wody w źródle zasilania. Właściwości rakotwórcze i mutagenne THM-ów w istotny sposób wpływają na częstość monitoringu ich stężeń w systemach zaopatrzenia w wodę, kształtującego znacząco koszty sprzedaży wody. W związku z tym zakres kontroli jakości wody w systemie dystrybucji jest ograniczany do niezbędnego minimum. W takich uwarunkowaniach rośnie znaczenie wykorzystania dobrych modeli matematycznych do symulacji stężeń THM-ów w zmiennych warunkach eksploatacji systemów wodociągowych. W artykule przedstawiono wyniki analizy wpływu różnych czynników na wielkość stężenia generowanych THM-ów, takich jak: odczyn wody pH, absorbancja UV w 272 nm, utlenialność, OWO, dawka chloru, stężenie chloru pozostałego. Wszystkie dane zgromadzono podczas badań prowadzonych w rzeczywistym systemie zaopatrzenia w wodę. Celem analiz było zastosowanie narzędzi statystycznych do określenia, które z wymienionych czynników (zmiennie niezależne) mają największy wpływ na zmienną zależną, czyli wielkość powstających THM-ów w sieci wodociągowej.

Słowa kluczowe: trihalometany (THM), system zaopatrzenia w wodę, modele matematyczne, analiza dyskryminacyjna

Wprowadzenie

Eksploatacja rozbudowanych systemów wodociągowych jest przeważnie źródłem problemów technicznych związanych z zachowaniem wysokiej jakości wody dostarczanej konsumentom, zgodnej z Dyrektywą Wodną Unii Europejskiej [1]. Problemy te występują zarówno w układach technologicznych uzdatniania wody, jak i w czasie jej transportu siecią wodociągową. Obecnie stacje uzdatniania wody zmagają się między innymi z trudnościami wynikającymi z dezynfekcji, która jest niezbędnym procesem do zapewnienia stabilności mikrobiologicznej wody wodociągowej. Wykorzystanie chloru w procesie dezynfekcji wody skutkuje zagrożeniem pojawienia się ubocznych produktów dezynfekcji [2-8], takich jak trihalometany (THM). Problem ten jest szczególnie istotny dla ujęć wód powierzchniowych charakteryzujących się dużym stężeniem prekursorów THM-ów, które wskutek zanieczyszczeń antropogenicznych ciągle wzrasta. Zatem w celu ograniczenia ryzyka powstawania wysokich stężeń THM-ów w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi bardzo ważne jest bieżące dostosowywanie warunków operacyjnych eksploatacji istniejących układów technologicznych uzdatniania wody do zmieniającej się jakości wody w źródle zasilania [9-14]. Z uwagi na fakt rakotwórczych i mutagennych właściwości THM-ów [3, 5, 15] monitoring ich stężeń w systemach zaopatrzenia w wodę

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: Izabela.Zimoch@polsl.pl

² Instytut Matematyki, Politechnika Śląska, ul. Kaszubska 23, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 12 03, fax 32 237 28 64, email: Ewa.Lobos@polsl.pl

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

jest konieczny i istotny również z powodu ich powstawania nie tylko w procesie uzdatniania wody, ale także podczas jej transportu w rozległych sieciach wodociągowych. Z drugiej strony szczegółowa kontrola THM-ów w systemach zaopatrzenia w wodę pociąga za sobą znaczne koszty, zatem ograniczana jest do niezbędnego minimum.

W takich uwarunkowaniach rośnie znaczenie wykorzystania dobrych modeli matematycznych do symulacji stężeń THM-ów w zmiennych warunkach eksploatacji systemów wodociągowych. Począwszy od momentu zidentyfikowania THM-ów w chlorowanej wodzie rozpoczęły się intensywne badania nad rozpoznaniem kinetyki reakcji powstawania ubocznych produktów dezynfekcji. Proces ten jest dość dobrze rozpoznany w warunkach laboratoryjnych [16, 17], natomiast próby aplikacji uzyskanych wyników do rzeczywistych systemów zaopatrzenia w wodę nie potwierdziły jego uniwersalnego charakteru. Liczne prace są prowadzone nadal i wykazują, że empiryczne modele generowania THM-ów ściśle zależą od indywidualnych cech i warunków eksploatacji zarówno układów uzdatniania wody, jak i podsystemów jej dystrybucji [9, 10, 13, 18-25].

Analiza literatury przedmiotu wskazuje na różnorodne zmienne wpływające na końcowe stężenie THM-ów w rzeczywistych systemach zaopatrzenia w wodę. Powoduje to uzyskanie przez różnych autorów innych modeli predykcji. Wynika to z faktu, że kinetyka procesu tworzenia THM-ów nie jest jeszcze do końca jednoznacznie rozpoznana. Należy jednocześnie podkreślić, że zdarzają się modele predykcji, w których wprowadza się dodatkowe zmienne (np. w postaci logarytmu z ilorazu pewnych zmiennych niezależnych), co prowadzi do uzyskania modeli o lepszych charakterystykach statystycznych. W takiej sytuacji istotnym etapem badań jest wydzielenie z dużej grupy zmiennych niezależnych tych czynników, które w największym stopniu determinują końcowe stężenie THM-ów w wodzie dostarczanej konsumentowi. Następnie na podstawie zidentyfikowanych zmiennych można budować modele matematyczne. Jeśli modele te mają wysoki współczynnik determinacji, to mogą one stanowić użyteczne, praktyczne narzędzie w zarządzaniu systemami wodociągowymi z uwzględnieniem analizy bezpieczeństwa [14].

W artykule przedstawiono wyniki analizy wpływu różnych czynników na wielkość stężenia generowanych THM-ów, takich jak: odczyn wody pH, absorbancja UV w 272 nm, utlenialność, OWO, dawka chloru, stężenie chloru pozostałego. Wszystkie dane zgromadzono podczas badań prowadzonych w rzeczywistym systemie dostarczającym wodę mieszkańcom Krakowa. Po określeniu, które z wymienionych czynników (zmienne niezależne) mają największy wpływ na zmienną zależną, czyli stężenie powstających THM-ów w sieci wodociągowej, zastosowano analizę dyskryminacyjną, która dotychczas nie była stosowana w tym obszarze badań (w cytowanych wyżej pracach stosowano różne warianty modeli regresji oraz analizy wariancji).

Podstawy analizy dyskryminacyjnej jako techniki badawczej

Analiza dyskryminacyjna jest zbiorem metod wielowymiarowej analizy statystycznej. Metody te mają na celu rozstrzygnięcie, które zmienne spośród wielu zmiennych charakteryzujących badane zjawisko wyróżniają (dyskryminują) naturalnie wyłaniające się w populacji grupy. Na podstawie tych zmiennych buduje się funkcje dyskryminacyjne

rozdzielające poszczególne grupy. Analiza dyskryminacyjna pozwala także na klasyfikację nowych przypadków na podstawie wyznaczonych wcześniej funkcji klasyfikacyjnych [26].

Wyznaczenie funkcji dyskryminacyjnych i klasyfikacyjnych opiera się na badaniu korelacji zmiennych niezależnych i pewnych ich funkcji (najczęściej są to funkcje liniowe), a zatem nie wymaga zaawansowanego aparatu matematycznego. Przy dużej liczbie zmiennych i danych metody te prowadzą oczywiście do skomplikowanych rachunków, jednak z problemem tym doskonale radzą sobie komputerowe pakiety statystyczne, jak np. STATISTICA.

W badaniach prezentowanych w tej pracy analizowane przypadki przypisano do jednej z trzech grup, w zależności od stężenia THM-ów w reprezentatywnych punktach monitoringu w sieci wodociągowej, najczęściej stanowiących miejsce poboru wody przez konsumentów i innych użytkowników systemu. Stężenie THM-ów w pierwszej wydzielonej grupie nie przekraczało $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, w drugiej $30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, pozostałe przypadki zaliczono do trzeciej grupy. Progi takie zostały przyjęte na podstawie wyników wcześniejszych badań: pierwszy próg gwarantuje wysokie bezpieczeństwo eksploatacji systemu zaopatrzenia w wodę w ujęciu jakości dostarczanej wody do konsumenta, natomiast drugi informuje o ryzyku przekroczenia maksymalnego dopuszczalnego stężenia chloroformu, który w krakowskim systemie stanowi około 80% sumy wszystkich THM-ów [14].

Analiza dyskryminacyjna jest zatem alternatywą dla powszechnie stosowanej metody regresji wielorakiej. Liczbę grup można dowolnie zwiększać i otrzymywać w ten sposób aproksymację stężenia THM-ów w punktach monitoringu sieci. Błąd predykcji jest związany z progami definiującymi poszczególne grupy i może być kontrolowany, co z kolei jest trudne przy stosowaniu regresji do modeli o strukturze logarytmicznej, gdzie błąd oszacowania nie jest symetryczny i zależy od oszacowanej wartości [23].

Przedmiot i zakres badań

Jakość wody dostarczana mieszkańcom Krakowa ściśle związana jest z warunkami eksploatacji rozbudowanych podsystemów dostawy wody, opartych na pięciu niezależnych układach zasilania oraz podsystemie jej dystrybucji. Największy udział w dostawie wody do miasta (około 50% zapotrzebowania na wodę) ma zakład uzdatniania wody Raba (ZUW) wykorzystujący zasoby wód powierzchniowych ujmowanych z jeziora Dobczyce. Proces uzdatniania wody realizowany jest tu na ciągach technologicznych obejmujących wysokoefektywne procesy, między innymi: ozonowanie wstępne, koagulację, filtrację i sorpcję na węglu aktywnym oraz dezynfekcję wody chlorem. Oparcie pracy ZUW Raba na wodzie powierzchniowej, charakteryzującej się dużą zmiennością parametrów jakości w ciągu roku, a szczególnie letnio-jesiennymi zakwitami sinicowymi, zwiększa prawdopodobieństwo występowania różnorodnej matrycy organicznej w wodzie, zawierającej liczne niezidentyfikowane substancje organiczne. Zastosowana technologia uzdatniania wody gwarantuje wysoki efekt jej oczyszczania, niemniej jednak użycie chloru jako środka dezynfekcyjnego sprzyja tworzeniu się THM-ów w wodzie podczas jej długiego transportu do odbiorców.

Rozległy krakowski podsystem dystrybucji wody buduje sieć tranzytowa przewodów o średnicy $\varnothing 1400$ mm, stanowiącą łącznie 18 km długości układu. Sieć magistralna to

przewody o średnicach $\varnothing 350-1200$ mm o łącznej długości 247,9 km, natomiast największy udział w długości sieci przypada na przewody rozdzielcze o średnicach z zakresu $\varnothing 80-280$ mm, których całkowita długość obejmuje 1131 km. Ostatnim elementem liniowym są przyłącza domowe, stanowiące układ 473 km przewodów o średnicy $\varnothing 25-100$ mm. Ponad 100-letnia eksploatacja krakowskiego systemu zaopatrzenia w wodę ukształtowała znaczącą różnorodność materiałową i wiekową sieci wodociągowej. Zdecydowanie największy udział w strukturze materiałowej odgrywają przewody ze stali, stanowiące 32% całkowitej długości sieci (601 km), oraz przewody z żeliwa (26%, 481 km) i PCV (23%, 425 km). Całkowita długość sieci wodociągowej wynosi blisko 1900 km. Integralnym elementem podsystemu dystrybucji wody są zbiorniki wyrównawczo-zapasowe. Obecnie w systemie zaopatrzenia Krakowa pracuje 10 zespołów zbiorników wodociągowych o łącznej pojemności ponad 270 tys. m³. Największy zespół zbiorników o pojemności 158,5 tys. m³ znajduje się w Sierczy na trasie tranzytu wody z ZUW Raba do Krakowa.

Tabela 1
Metody i urządzenia pomiarowe stosowane do wykonywania analiz

Table 1
Methods and measurement devices used to analyses

Wskaźnik	Metoda/Urządzenie	Norma
odczyn pH	Lab. aparat wielofunkcyjny inoLab MultiLevel1	PN-EN ISO 10523:2012 [27]
temperatura	Termometr elektryczny PT-105 firmy Elmetron	PN-77/C-04584 [28]
chlor	Fotometr PC Compact Chlor	PN-ISO 7393-2:1997 [29]
UV ₂₇₂	Spektrofotometr HACH DR 4000U	PN-84/C-05472 [30]
utlenialność	Metoda miareczkowa	PN-EN ISO 8467:2001 [31]
OWO	Analizator TOC 5050 Shimadzu	PN-EN-1484-1999 [32]
Σ THM	Chromatograf gazowy Agilent Technologies GC7890B z detektorem masowym MSD5977A	PN-EN ISO 10301:2002 [33]

Oceny zmian jakości wody w podsystemie jej dystrybucji dokonano na podstawie prowadzonych systematycznie analiz laboratoryjnych jakości wody zarówno na wyjściu z ZUW Raba, jak i w reprezentatywnych punktach na sieci wodociągowej, w strefie zaopatrywania miasta wodami pochodzącymi z układu zasilania Raba. Badania prowadzone były w horyzoncie czasowym 7 lat eksploatacji, w którym gromadzono dane dotyczące zarówno jakości wody, jak i parametrów operacyjnych eksploatacji systemu. Zgromadzone podczas badań dane obejmowały zbiór zmiennych losowych, takich jak: odległość od Nastawni Piaski Wielkie (NPW), będącej punktem zasilania strefy zaopatrzenia w wodę Raba, do punktu na sieci, czas przepływu wody z ZUW do NPW, kształtowany dobową wielkością produkcji wody, stężenie chloru wolnego na wyjściu z ZUW oraz w punkcie poboru wody, dawka chloru, odczyn wody pH, temperatura wody zasilającej system, absorbancja UV w 272 nm, utlenialność na wyjściu z ZUW, OWO oraz suma THM-ów. Badania powyższe pozwoliły podjąć próbę opracowania modelu szacowania wtórnego zanieczyszczenia wody w sieci wodociągowej w aspekcie tworzenia THM-ów jako ubocznych produktów dezynfekcji wody chlorem.

Pobór próbek odbywał się zgodnie z PN-ISO 5667-5:2003 [34] oraz PN-ISO 5667-6:2003 [35]. Wskaźniki jakości badanych próbek wody oznaczono zgodnie z procedurami polskich norm podanymi w tabeli 1.

Wyniki badań

Podstawowe statystyki opisowe zmiennych zebranych podczas eksploatacji krakowskiego systemu zaopatrzenia w wodę, dotyczące ZUW Raba i reprezentatywnych punktów poboru wody na sieci w strefie zasilanych z tego zakładu, przedstawiono w tabeli 2. Większość parametrów w ZUW była badana codziennie, wyjątkiem jest stężenie THM-ów, które monitorowane jest rzadziej ze względu na znaczne koszty analiz laboratoryjnych.

Tabela 2

Statystyki opisowe badanych zmiennych

Table 2

Descriptive statistics of collected variables

Zmienna	Nr	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch. std.	Wsp. zmn.
odległość punktu od NPW [km]	394	8,08	8,40	2,13	13,70	3,13	38,71
czas przepływu ZUW-NPW [h]	394	11,84	11,70	8,73	16,87	1,40	11,82
chlor wolny w ZUW [mg/dm ³]	394	0,40	0,40	0,27	0,65	0,06	15,96
chlor wolny w punkcie [mg/dm ³]	394	0,11	0,10	0,00	0,50	0,07	60,87
całkowita dawka chloru [mg/dm ³]	394	1,22	1,13	0,73	2,33	0,30	24,56
pH ZUW	394	7,84	7,83	7,44	8,10	0,11	1,42
pH w punkcie	394	7,78	7,80	7,20	8,10	0,14	1,77
temperatura wody w ZUW [°C]	394	11,63	9,85	1,70	23,60	6,91	59,43
UV ₂₇₂ ZUW [cm ⁻¹]	384	0,02	0,02	0,01	0,06	0,01	28,64
UV ₂₇₂ w punkcie [cm ⁻¹]	11	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	18,61
utlenialność w ZUW [mg/dm ³]	394	1,07	1,00	0,60	1,70	0,25	23,25
OWO w ZUW [mg/dm ³]	185	1,90	1,82	1,00	3,25	0,46	24,34
OWO w punkcie [mg/dm ³]	367	1,57	1,57	0,01	5,30	0,66	42,42
ΣTHM w ZUW [µg/dm ³]	190	5,14	4,80	0,00	13,80	3,71	72,05
ΣTHM w punkcie [µg/dm ³]	394	18,61	16,75	0,50	48,60	9,34	50,22

Z dużego zbioru danych wyodrębniono do dalszych analiz tylko 190 przypadków, w których nie występowały braki danych (zdarzało się, że THM-y były badane w innych dniach w ZUW i w punktach monitoringu). Stężenia THM-ów w ZUW i w punktach na sieci są mocno skorelowane, więc w dobrych modelach powinny występować obie te

zmiennie. Podobnie jak w innych badaniach [13, 23], stwierdzono małą zmienność pH oraz dużą zmienność chloru wolnego w punktach na sieci, temperatury wody w ZUW, stężenia THM-ów w ZUW i w sieci oraz oczywistą dużą zmienność odległości punktów monitoringu od źródła zasilania.

Statystycznie istotne współczynniki korelacji wystąpiły między stężeniem THM-ów w punkcie a następującymi zmiennymi: stężenie THM-ów w ZUW (0,73), temperatura wody w ZUW (0,56), zużycie chloru od ZUW do punktu sieci wodociągowej (0,40), zużycie chloru między ZUW a Nastawnią Piaski Wielkie (0,39), całkowita dawka chloru (0,39), czas przepływu wody od ZUW do Nastawni Piaski Wielkie (0,13) oraz stężenie chloru wolnego w punkcie (-0,11). Z dalszej analizy wykluczono całkowitą dawkę chloru oraz zużycie chloru podczas przesyłu wody z ZUW do Nastawni Piaski Wielkie (ponieważ ta zmienna jest silnie skorelowana ze zużyciem chloru od ZUW do punktu - statystycznie istotny współczynnik korelacji jest równy 0,97). W analizie dyskryminacyjnej uwzględniono dodatkowo odległość punktu od Nastawni Piaski Wielkie, gdyż odległość ta wpływa na czas kontaktu wody z chlorem i w punktach bardziej odległych odnotowuje się wyższe stężenia THM-ów.

Przy tak wybranych zmiennych dyskryminacja jest statystycznie istotna (otrzymano: lambda Wilksa = 0,576, $F(12,358) = 9,47$, $p < 0,001$), przy czym największy wpływ na dyskryminację mają dwie zmienne - czas przepływu wody od ZUW do Nastawni Piaski Wielkie oraz stężenie THM-ów w ZUW. W analizie otrzymano ostatecznie dwie funkcje dyskryminacyjne (obie statystycznie istotne), z których pierwsza ma wysoką korelację kanoniczną równą 0,61, zaś druga 0,30. Funkcje te mają postać:

$$D_1 = -3,3004 + 0,0004 x_1 + 0,093 x_2 - 1,543 x_3 + 0,029 x_4 + 0,259 x_5 + 0,623 x_6,$$

$$D_2 = -8,6875 + 0,046 x_1 + 0,862 x_2 - 7,104 x_3 - 0,065 x_4 + 0,112 x_5 - 0,625 x_6,$$

gdzie: x_1 - odległość punktu od Nastawni Piaski Wielkie, x_2 - czas przepływu wody od ZUW do Nastawni Piaski Wielkie, x_3 - stężenie chloru wolnego w punkcie, x_4 - temperatura w ZUW, x_5 - stężenie THM-ów w ZUW, x_6 - zużycie chloru od ZUW do punktu poboru wody przez konsumenta. Skumulowana proporcja wyjaśnionej wariancji wynosi 0,58, co oznacza, że pierwsza funkcja dyskryminacyjna odpowiada za 58% wyjaśnionej wariancji.

Wyznaczone funkcje dyskryminacyjne są istotne, więc można znaleźć funkcje klasyfikacyjne. Ponieważ wcześniej, w założeniach analizy, wyodrębniono trzy grupy, otrzymujemy trzy funkcje klasyfikacyjne:

$$K_1 = -63,83 + 1,43 x_1 + 8,71 x_2 - 11,61 x_3 - 0,56 x_4 + 0,29 x_5 + 21,13 x_6,$$

$$K_2 = -71,83 + 1,47 x_1 + 9,46 x_2 - 18,78 x_3 - 0,57 x_4 + 0,69 x_5 + 21,46 x_6,$$

$$K_3 = -73,83 + 1,44 x_1 + 9,06 x_2 - 16,66 x_3 - 0,49 x_4 + 1,01 x_5 + 27,75 x_6.$$

W analizie dyskryminacyjnej dla każdego przypadku oblicza się wartości wszystkich funkcji klasyfikacyjnych, a następnie zalicza się konkretny przypadek do i -tej grupy, jeśli dla tego przypadku wartość K_i jest największa. Dla analizowanych danych w 93% przypadków klasyfikacja wskazała na rzeczywistą grupę ze względu na stężenie THM-ów w punkcie. Wynik ten wskazuje na dużą skuteczność klasyfikacji (tylko 7% przypadków zostało źle zaklasyfikowanych).

Podsumowanie i wnioski

Przedstawiona w niniejszym artykule metoda została prawdopodobnie po raz pierwszy zastosowana do predykcji stężenia trihalometanów w wodzie dostarczanej konsumentom. Uzyskane bardzo dobre wyniki uzasadniają potrzebę prowadzenia dalszych badań nad aplikacją analizy dyskryminacyjnej w ocenach poziomu zmian jakości wody w rzeczywistych systemach zaopatrzenia w wodę, o dużym ryzyku powstawania THM-ów w wodzie w sieci wodociągowej. Metoda nie jest ani skomplikowana, ani czasochłonna (dobre pakiety statystyczne pozwalają uniknąć ewentualnych trudności wynikających ze złożoności obliczeniowej), co zwiększa jej przydatność w opracowywaniu modeli predykcji stanowiących narzędzie analityczne w procedurach zarządzania systemami wodociągowymi.

W przedstawionych badaniach przyjęto dwa progi dla stężenia THM-ów w punktach monitoringu, a dane uzyskane z pomiarów zakwalifikowano do jednej z trzech grup o wartościach granicznych stężeń pozwalających na opracowanie działań prewencyjnych eliminujących ryzyko przekroczenia stężeń THM-ów w wodzie dostarczanej konsumentom. Uzyskane wyniki mają znaczenie praktyczne przy analizie zagrożeń utraty bezpieczeństwa eksploatacji systemu w zakresie jakości wody przeznaczonej do spożycia. Interesujące będą wyniki kolejnych badań przy większej liczbie grup. Ustalenie większej liczby progów przy klasyfikacji grup może pozwolić na aproksymację stężenia THM-ów w wodzie w sieci wodociągowej z większą dokładnością (równą różnicy między kolejnymi progami).

Budowa modeli opisujących przewidywane stężenie THM-ów jest tematem wielu aktualnych prac [13, 21, 23, 24, 36], które opierają się na wykorzystaniu regresji wielorakiej. Uzyskiwane są różne modele (ich liczba i różnorodność wskazuje na to, że raczej nie uda się znaleźć modelu uniwersalnego dla wszystkich systemów zaopatrzenia w wodę) o różnych współczynnikach determinacji - z reguły większych do analizy procesu w zakładzie uzdatniania wody niż w punktach monitoringu sieci wodociągowej. Należy podkreślić, że przedstawione w tym artykule funkcje klasyfikacyjne dały dużo lepsze oszacowania niż wcześniejsze, uzyskane przy zastosowaniu modelu regresji.

Literatura

- [1] Drinking Water Directive 98/83/EC. Council Directive of November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Off J EC. 1998; L 330.5.12.98:32-54. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998L0083&from=EN>.
- [2] Urbansky E, Magnuson M. Anal Chem. 2002;74(9):260A-267A. DOI: 10.1021/ac022009k.
- [3] Richardson S. Trend Anal Chem. 2003;22(10):666-684. DOI: 10.1016/S0165-9936(03)01003-3
- [4] Krasner S, Weinberg H, Richardson S, Pastor S, Chinn R, Scilimenti M, et al. Environ Sci Tech. 2006;40(23):7175-7185. DOI: 10.1021/es060353j.
- [5] Richardson S, Plewa M, Wagner E, Schoeny R, DeMarini D. Mutation Res. 2007;636:178-242. DOI: 10.1016/j.mrrev.2007.09.001.
- [6] Goslan E, Krasner S, Bower M, Rocks S, Holmes P, Levy L, et al. Water Res. 2009;43:4698-4706. DOI: 10.1016/j.watres.2009.07.029.
- [7] Francis R, Small M, Van Briesen J. Water Res. 2009;43:3453-3468. DOI: 10.1016/j.watres.2009.05.008.
- [8] Włodyka-Bergier A, Bergier T, Kot M. Desalin Wat Treat. 2014;52:3898-3907. DOI: 10.1080/19443994.2014.887490.
- [9] Golfiopoulou SK, Arhonditsis GB. Chemosphere. 2002;47:1007-1018. DOI: 10.1016/S0045-6535(02)00058-9.
- [10] Abdullah M, Yew C, Ramli M. Water Res. 2003;37:4637-4644. DOI: 10.1016/j.watres.2003.07.005.

- [11] Villanueva C, Castaño-Vinyals G, Moreno V, Carrasco-Turigas G, Toledo E, Altzibar J, et al. *Environ Res.* 2012;114:1-11. DOI: 10.1016/j.envres.2012.02.002.
- [12] Zimoch I, Łobos E. Method of safety analysis of water supply system. Proc. 11th International Probabilistic Safety Assessment and Management Conference and the Annual European Safety and Reliability Conference. Helsinki: IAPSAM&ESRA. 2012; vol. 7:5816-5823. <http://www.proceedings.com/16286.html>.
- [13] Zimoch I, Łobos E. *Desalin Water Treat.* 2014;52:3719-3724. DOI: 10.1080/19443994.2014.884684.
- [14] Zimoch I, Łobos E, Żaba T. Drinking water quality aspect in ensuring the safety of water supply systems. In: Nowakowski T, et al, editors. *Safety and Reliability: Methodology and Applications*. London: Taylor & Francis Group; 2014: 717-726.
- [15] WHO. Disinfectants and disinfectant by-products. *Environmental Health Criteria* 216. Geneva: World Health Organization; 2000 http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc_216/en/.
- [16] Amy GL, Chadik PA, Chowdhury ZK. *Res Techn.* 1987;7:89-97.
- [17] Gallard H, von-Gunten U. *Water Res.* 2002;36:65-74. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)001887-7.
- [18] Rodriguez MJ, Serodes JB. *Water Res.* 2001;35:1572-1586. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00403-6.
- [19] Sadiq R, Rodriguez MJ. *Sci Tot Environ.* 2004;321:21-46. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2003.05.001.
- [20] Chowdhury S, Champagne P, McLellan P. *Sci Total Environ.* 2009;407(14):4189-4206. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.04.006.
- [21] Chen B, Westerhoff P. *Water Res.* 2010;44:3755-3762. DOI: 10.1016/j.watres.2010.04.009.
- [22] El Shehawy R, Awad J. *Civil Environ Res.* 2012;2(2):59-69. <http://iiste.org/Journals/index.php/CER/article/view/1571/1602>.
- [23] Zimoch I, Łobos E. Comparison of statistical models of water disinfection by products prediction. In: *Proceedings of V International Conference on Water, Climate and Environment. BALWOIS 2012.* http://balwois.com/proceedings/page/42/?k9_balwois_conference=52.
- [24] Wei J, Ye B, Wang W, Yang L, Tao J, Hang Z. *Sci Total Environ.* 2010;408:4600-4606. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.06.053>.
- [25] Rivadeneyra A, Garcia-Ruiz MJ, Delgado-Ramos F, Gonzalez-Martinez A, Osorio F, Rabaza O. *Water.* 2014;6:3590-3602. DOI: 10.3390/w6123590.
- [26] Krzyśko M. *Analiza dyskryminacyjna*. Warszawa: WNT; 1990.
- [27] PN-EN ISO 10523:2012, Jakość wody - odczyn pH. Warszawa: PKN; 2012. <http://sklep.pkn.pl/pn-en-iso-7887-2012p.html>.
- [28] PN-77/C-04584, Woda i ścieki - pomiar temperatury. Warszawa: PKN; 1977. <http://sklep.pkn.pl/pn-c-04584-1977p.html>.
- [29] PN-ISO 7393-2:1997, Jakość wody - oznaczanie chloru wolnego i chloru ogólnego. Warszawa: PKN; 1997. <http://sklep.pkn.pl/pn-iso-7393-2-1997p.html>.
- [30] PN-84/C-05472, Woda i ścieki - Oznaczenia zawartości rozpuszczonych związków organicznych w wodzie metodą spektrofotometrii w nadfiolecie. Warszawa: PKN; 1984. <http://sklep.pkn.pl/pn-c-05472-1984p.html>.
- [31] PN-EN ISO 8467:2001, Jakość wody - oznaczanie indeksu nadmanganianowego. Warszawa: PKN; 2001. <http://sklep.pkn.pl/pn-en-iso-8467-2001p.html>.
- [32] PN-EN-1484-1999, Analiza wody - wytyczne oznaczania ogólnego węgla organicznego (OWO) i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO). Warszawa: PKN; 1999. <http://sklep.pkn.pl/pn-en-1484-1999p.html>.
- [33] PN-EN ISO 10301:2002, Jakość wody - Oznaczanie łatwo lotnych chlorowcowych pochodnych węglowodorów - Metody z zastosowaniem chromatografii gazowej. Warszawa: PKN; 2002. <http://sklep.pkn.pl/pn-en-iso-10301-2002p.html>.
- [34] PN-ISO 5667-5:2003, Jakość wody - Pobieranie próbek - Część 5: Wytyczne dotyczące pobierania próbek wody do picia i wody używanej do produkcji żywności i napojów. Warszawa: PKN; 2003. <http://sklep.pkn.pl/pn-iso-5667-5-2003p.html>.
- [35] PN-ISO 5667-6:2003, Jakość wody - Pobieranie próbek - Część 6: Wytyczne dotyczące pobierania próbek z rzek i strumieni. Warszawa: PKN; 2003. <http://sklep.pkn.pl/pn-iso-5667-6-2003p.html>.
- [36] Rezaei L, Alipour V, Shokoohyan S, Ghanbarnejad A. *J Health Sci Surv Sys.* 2014;2(1):36-41. jhss.sums.ac.ir/index.php/jhss/article/download/50/40.

DISCRIMINANT ANALYSIS IN THE MODELLING OF TRIHALOMETHANES CONCENTRATION IN WATERPIPE NETWORK

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

² Faculty of Applied Mathematics, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: It is very important to adapt water treatment arrangements to changing conditions of raw water quality in the order to reduce the risk of too high concentration of generated trihalomethanes (THMs). Since THMs are danger for human health because of their mutagenic and carcinogenic character, their monitoring in whole water supply system should be frequent. The precise monitoring of THM is expensive so it is limited to indispensable minimal range because of its close relation to price of water delivered to consumers. Hence increases the role of good mathematical models predicting the concentration of THMs in changing operating condition of real water supply system. In this paper authors analyzed different factors influencing the THMs concentration, such as pH, temperature, UV absorbance 272, chemical oxygen demand, total organic carbon, chlorine dose, residual chlorine. All data were collected in real water supply system. The statistical tools were used to identify which of listed factors (independent variables) are of the most impact on dependent variable (level of THMs generated in water pipe network).

Keywords: trihalomethanes, water supply system, mathematical models, discriminant analysis

Izabela ZIMOCH¹ i Ewa ŁOBOS²

MODELOWANIE STĘŻENIA TRIHALOMETANÓW W SIECI WODOCIĄGOWEJ ZA POMOCĄ RÓŻNYCH RÓWNAŃ REGRESJI

THE MODELING OF TRIHALOMETHANES CONCENTRATION IN WATERPIPE NETWORK BASED ON DIFFERENT EQUATIONS OF REGRESSION

Abstrakt: Trihalometany (THM), jako uboczne produkty dezynfekcji wody chlorem, są związkami powstającymi w procesie dostarczania wody do konsumenta. Zarówno złożoność kinetyki reakcji, jak i duża liczba czynników wpływających na jej przebieg powodują trudności w szacowaniu poziomu stężenia trihalometanów w punktach kontroli jakości wody w systemie zaopatrzenia w wodę. W związku z rewizją w 2015 roku unijnej dyrektywy dotyczącej jakości wody przeznaczonej do spożycia zakres i częstotliwość monitoringu powinny uwzględniać ryzyko zdrowotne konsumenta w całym łańcuchu dostaw wody (ujęcie wody, uzdatnianie, magazynowanie, dystrybucja). Zatem rośnie znaczenie modeli szacowania stężenia trihalometanów w sieci wodociągowej, które uwzględniają parametry jakości wody oraz czynniki eksploatacyjne. Taki model może być istotnym narzędziem decyzyjnym w procesie eksploatacji systemów wodociągowych, ponieważ pozwoli na zarządzanie ryzykiem zdrowotnym przy jednoczesnym ograniczeniu kosztownych analiz laboratoryjnych. W pracy przedstawiono różne modele predykcji stężenia trihalometanów w sieci wodociągowej. Analizowano modele uzyskane za pomocą regresji wielorakiej dla różnych zbiorów danych oraz transformacji THM-ów i zmiennych niezależnych. Porównano wpływ różnych transformacji zmiennych na dokładność predykcji oraz ocenę statystyczną modelu. Badania zostały oparte na danych rzeczywistych, zebranych podczas siedmiu lat eksploatacji jednego z dużych polskich systemów zaopatrzenia w wodę.

Słowa kluczowe: trihalometany, system zaopatrzenia w wodę, modele matematyczne, regresja wieloraka

Wprowadzenie

W procesie eksploatacji systemów wodociągowych zasilanych wodami powierzchniowymi jednym z poważnych problemów jest kontrola generowania trihalometanów. Trihalometany powstają wskutek reakcji wydzielonej grupy substancji organicznych zawartych w wodzie z chlorem. Chlor jest powszechnie stosowanym środkiem ze względu na niskie koszty i wysoką skuteczność procesów dezynfekcji, zapewniającymi stabilność mikrobiologiczną wody wodociągowej. Ponieważ trihalometany są związkami szkodliwymi dla zdrowia człowieka [1-3], a powstają nie tylko podczas uzdatniania wody, ale także podczas jej transportu rozległymi sieciami wodociągowymi [4], konieczne jest wdrożenie odpowiednich procedur związanych z zachowaniem wysokiej jakości wody, zgodnie z Dyrektywą Unii Europejskiej dotyczącej jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [5] i jej rewizją z 2015 roku [6]. Monitoring stężeń THM-ów w systemach zaopatrzenia w wodę jest konieczny i istotny, lecz pociąga za sobą znaczne koszty, zatem ograniczany jest do niezbędnego minimum.

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: Izabela.Zimoch@polsl.pl

² Instytut Matematyki, Politechnika Śląska, ul. Kaszubska 23, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 12 03, fax 32 237 28 64, email: Ewa.Lobos@polsl.pl

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

Sam proces powstawania THM-ów nie jest ciągle dokładnie rozpoznany, mimo prowadzonych od wielu lat badań [7-9]. Ze względu na rosnące zanieczyszczenie antropogeniczne wody i dynamicznie zmieniające się warunki eksploatacji systemów wodociągowych rośnie znaczenie wykorzystania dobrych modeli matematycznych do symulacji stężeń THM-ów w sieci. Jedną z popularnych metod opracowywania modeli generowania THM-ów jest regresja wieloraka. Przegląd literatury wskazuje, że równania regresji ściśle zależą od indywidualnych cech i warunków eksploatacji systemów zaopatrzenia w wodę [10, 11]. Osiągnięcia współczesnej nauki jednoznacznie wskazują, że najlepsze modele (o wysokim współczynniku determinacji) uzyskuje się dla danych laboratoryjnych, zaś modele oparte na danych rzeczywistych zebranych z punktów monitoringu sieci dystrybucji są obciążone z reguły dużym błędem losowym [11].

Badania opisane w literaturze przedmiotu wskazują na różnorodne zmienne wpływające na końcowe stężenie THM w rzeczywistych systemach zaopatrzenia w wodę. Publikowane są modele wykorzystujące regresję wieloraką stosowaną bezpośrednio do danych surowych, jak również transformacji zmiennych niezależnych oraz zmiennej zależnej (najczęściej są to logarytmy tych zmiennych - naturalne lub dziesiętne). Czasem buduje się modele, w których wprowadza się dodatkowe zmienne (np. iloczyny bądź ilorazy pewnych zmiennych niezależnych). Modele o dobrych charakterystykach statystycznych mogą stanowić użyteczne, praktyczne i tanie narzędzie w zarządzaniu systemami wodociągowymi z uwzględnieniem analizy bezpieczeństwa [12] i oceny ryzyka zdrowotnego, którą wprowadziła ostatnia rewizja dyrektywy UE dotyczącej jakości wody przeznaczonej do spożycia [6].

W artykule przedstawiono najlepsze modele predykcji stężenia THM-ów w punktach monitoringu sieci wodociągowej. Uwzględniono wpływ różnych czynników na wielkość stężenia generowanych THM-ów, takich jak: odczyn wody (pH), absorbancja UV w 272 nm, utlenialność, OWO, przewodnictwo, temperatura wody, dawka chloru, stężenie chloru pozostałego. Porównano różne modele wynikające z regresji krokowej (postępującej oraz wstecznej) dla podanych zmiennych oraz ich logarytmów. Badania zostały oparte na danych zgromadzonych podczas badań prowadzonych w ciągu siedmiu lat w rzeczywistym systemie zaopatrzenia dostarczającym wodę mieszkańcom Krakowa.

Metoda regresji wielorakiej jako techniki badawczej

Metoda regresji wielorakiej jest metodą statystyki matematycznej [13], w której poszukuje się zależności między zmienną zależną (wyjaśnianą) a kombinacją liniową zmiennych niezależnych (wyjaśniających). Do modelowania stężenia trihalometanów w punktach sieci (THM_{PS}) najczęściej przyjmuje się następujące postacie równań:

$$THM_{PS} = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i, \quad (1)$$

$$\ln THM_{PS} = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i, \quad (2)$$

$$THM_{PS} = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \ln x_i, \quad (3)$$

$$\ln THM_{PS} = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \ln x_i, \quad (4)$$

gdzie $x_i, i = 1, 2, \dots, n$ są zmiennymi niezależnymi, zaś współczynniki $a_i, i = 0, 1, \dots, n$ są wyznaczone metodą najmniejszych kwadratów.

W badaniach prezentowanych w tej pracy uwzględniono wszystkie powyższe warianty oraz dodatkowo uwzględniono stężenie THM-ów w zakładzie uzdatniania wody (THM_{ZUW}) i przyjęto następujące transformacje zmiennej zależnej: $\Delta THM = THM_{PS} - THM_{ZUW}$, $\ln \Delta THM$, $\ln(1 + \Delta THM)$. Dla zmiennych niezależnych, których wartości były bliskie zera, rozważano zarówno zmienne postaci $\ln x_i$, jak i $\ln(1 + x_i)$. Do wyznaczenia równań regresji zastosowano regresję krokową postępującą i wsteczną. W obu przypadkach przyjęto wartości statystyki F równe 4 (do wprowadzenia zmiennej do równania) i 3 (do usunięcia zmiennej z równania). Obliczenia wykonano w pakiecie STATISTICA.

Przedmiot i zakres badań

Jakość wody dostarczanej mieszkańcom Krakowa ściśle związana jest z warunkami eksploatacji rozbudowanego podsystemu dystrybucji wody, do którego woda włączana jest z czterech niezależnych układów zasilania pracujących w oparciu o zasoby wód powierzchniowych (rzeki: Dłubnia, Rudawa, Sanka i zbiornik zaporowy Dobczyce na Rabie) i jednego układu zasilania Mistrzejowice, ujmującego wody podziemne. Kluczowy dla krakowskiego wodociągu jest układ zasilania Raba, który ze względu na jego dyspozycyjną zdolność produkcyjną (207 000 m³/d) jest w stanie zagwarantować średniodobowe zapotrzebowanie na wodę. Ponadto z układu tego woda dostarczana jest do ponad 50% mieszkańców Krakowa.

Metody i urządzenia pomiarowe stosowane do wykonywania analiz

Tabela 1

Methods and measurement devices used to perform analyses

Table 1

Wskaźnik	Metoda/urządzenie
odczyn (według [14])	laboratoryjny aparat wielofunkcyjny inoLab Multi Level 1
temperatura (według [15])	termometr elektryczny PT- 105 firmy Elmetron
chlor (według [16])	fotometr PC Compact Chlor
UV ₂₇₂ (według [17])	spektrofotometr HACH DR 4000 U
utlenialność (według [18])	metoda miareczkowa
OWO (według [19])	analizator TOC 5050 Shimadzu
przewodnictwo (według [20])	konduktometr
ΣTHM (według [21])	chromatograf gazowy Agilent Technologies GC7890B z MSD5977A

Rozległy podsystem dystrybucji wody buduje złożona sieć wodociągowa o długości ponad 1800 km, współpracująca z 11 układami zbiorników sieciowych, o łącznej pojemności 276 200 m³. Infrastruktura liniowa krakowskiego wodociągu charakteryzuje się zarówno zróżnicowaniem wiekowym (przewody z początku ubiegłego wieku), jak i materiałowym z ponad 50% udziałem przewodów żeliwnych i stalowych (26% sieć żeliwna i 32% sieć stalowa). Stabilizację hydrauliczną pracy rozległego podsystemu dystrybucji wody zapewnia dyspozytornia Nastawnia Piaski Wielkie (NPW).

Pobór próbek odbywał się zgodnie z PN-ISO 5667-5:2003 [22] oraz PN-ISO 5667-6:2003 [23]. Wskaźniki jakości badanych próbek wody oznaczono zgodnie z procedurami polskich norm podanych w tabeli 1.

Wyniki badań

Podstawowe statystyki opisowe badanych zmiennych przedstawiono w tabeli 2. Większość parametrów w zakładzie uzdatniania wody (ZUW) była badana codziennie, wyjątkiem jest stężenie THM-ów, które monitorowane jest rzadziej ze względu na znaczne koszty analiz laboratoryjnych. W analizowanym zbiorze znalazły się tylko te przypadki, dla których znane było stężenie THM-ów w punktach monitoringu sieci.

Tabela 2

Statystyki opisowe badanych zmiennych

Table 2

Descriptive statistics of collected variables

Zmienna	Nr	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch. std.	Wsp. zmn.
odległość punktu od NPW [km]	394	8,08	8,40	2,13	13,70	3,13	38,71
czas przepływu ZUW-NPW [h]	394	11,84	11,70	8,73	16,87	1,40	11,82
chlor wolny w ZUW [mg/dm ³]	394	0,40	0,40	0,27	0,65	0,06	15,96
chlor wolny w punkcie [mg/dm ³]	394	0,11	0,10	0,00	0,50	0,07	60,87
całkowita dawka chloru [mg/dm ³]	394	1,22	1,13	0,73	2,33	0,30	24,56
pH ZUW	394	7,84	7,83	7,44	8,10	0,11	1,42
pH w punkcie	394	7,78	7,80	7,20	8,10	0,14	1,77
temperatura wody w ZUW [°C]	394	11,63	9,85	1,70	23,60	6,91	59,43
UV272 ZUW [cm ⁻¹]	384	0,02	0,02	0,01	0,06	0,01	28,64
UV272 w punkcie [cm ⁻¹]	11	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	18,61
utlenialność w ZUW [mg/dm ³]	394	1,07	1,00	0,60	1,70	0,25	23,25
OWO w ZUW [mg/dm ³]	185	1,90	1,82	1,00	3,25	0,46	24,34
OWO w punkcie [mg/dm ³]	367	1,57	1,57	0,01	5,30	0,66	42,42
przewodnictwo wł. w ZUW [μS/cm]	394	301,65	300,00	230,00	373,00	30,35	10,06
przewodnictwo wł. w punkcie [μS/cm]	394	322,76	311,5	215,00	612,00	57,07	17,68
ΣTHM w ZUW [μg/dm ³]	190	5,14	4,80	0,00	13,80	3,71	72,05
ΣTHM w punkcie [μg/dm ³]	394	18,61	16,75	0,50	48,60	9,34	50,22

Do dalszych analiz użyto 190 przypadków, w których nie występowały braki danych. Po zastosowaniu regresji krokowej otrzymano 33 równania (czasem regresja postępująca dawała ten sam wynik co regresja wsteczna). Odrzucono te równania, które miały co najmniej jeden współczynnik statystycznie nieistotny lub nie były zgodne z aktualną

wiedzą naukową dotyczącą powstawania THM-ów (np. odrzucono modele o ujemnym współczynniku przy dawce chloru). Ostatecznie uzyskano zaledwie pięć modeli:

model A

$$THM_{PS} = 7,10967 + 0,47939 T_{ZUW} + 1,2826 THM_{ZUW} \pm 6,1491,$$

model B

$$\ln THM_{PS} = 2,12830 + 0,02356 T_{ZUW} + 0,07977 THM_{ZUW} \pm 0,43084,$$

model C

$$THM_{PS} = 7,52077 + 8,42645 \ln(\Delta_1 Cl_2) + 7,91600 \ln(1 + THM_{ZUW}) \pm 6,3187,$$

model D

$$\ln(\Delta THM) = 2,05879 + 0,65770 \ln(\Delta_2 Cl_2) + 0,23708 \ln(1 + THM_{ZUW}) \pm 0,62236,$$

model E

$$\ln(1 + \Delta THM) = 2,20096 + 0,56836 \ln(\Delta_2 Cl_2) + 0,21814 \ln(1 + THM_{ZUW}) \pm 0,50856,$$

gdzie: $\Delta_1 Cl_2$ - zużycie chloru od zakładu uzdatniania wody do dyspozytorni Nastawnia Piaski Wielkie (ZUW-NPW), $\Delta_2 Cl_2$ - zużycie chloru na odcinku ZUW-punkt sieci.

Współczynniki determinacji dla uzyskanych modeli

Tabela 3

Determination coefficients for obtained models

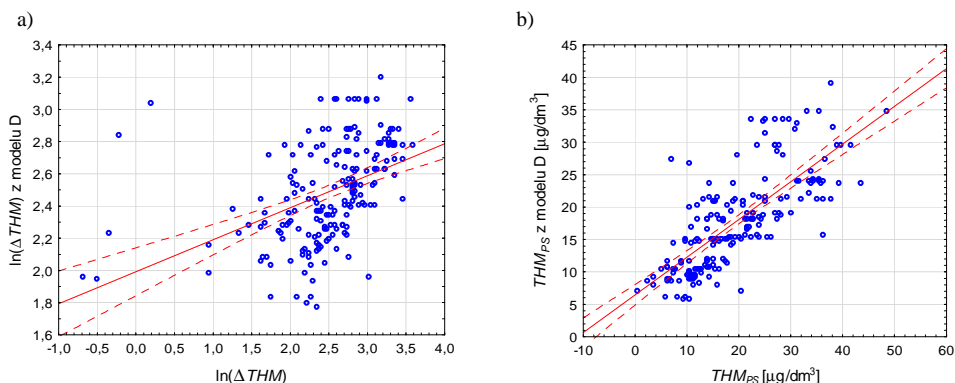
Table 3

Skorygowany współczynnik determinacji (R^2)	Model				
	A	B (B')	C	D (D')	E (E')
dla modelu w postaci uwikłanej	nie dotyczy	0,49	nie dotyczy	0,19	0,22
dla modelu w postaci jawnej	0,59	0,74 (0,72)	0,57	0,60 (0,57)	0,58 (0,56)

Dwa z tych modeli (A i C) są w postaci jawnej, pozostałe w postaci uwikłanej. Porównanie współczynników determinacji (tab. 3) wskazywałoby, że najlepszy jest model A, gdyż wyjaśnia on 59% zmienności zmiennej zależnej. Jednak po wyznaczeniu zmiennej THM_{PS} z modeli B, C, D i obliczeniu dla nich współczynników determinacji okazuje się, że model B wyjaśnia 74% zmienności zmiennej THM_{PS} . Warto zwrócić uwagę na znaczący wzrost współczynników determinacji dla modeli D i E w postaci jawnej w porównaniu z ich postaciami uwikłanymi. Przykładowo dla modelu D (rys. 1) w postaci jawnej punkty na wykresie rozrzutu są bardziej skupione wokół dwusiecznej pierwszej ćwiartki niż dla postaci uwikłanej.

Z modelami w postaci uwikłanej wiąże się jeszcze jeden problem. Metoda wyznaczania współczynników równania regresji gwarantuje, że średni błąd (różnica między wartościami obserwowanymi a estymowanymi z równania) jest równy zero. Jednak modele uzyskane w postaci uwikłanej po przekształceniu do postaci jawnej mogą mieć średni błąd różny od zera. Dokonano więc kolejnej transformacji - przesunięcia zmiennej

THM_{PS} o średnią wartość błędu (tzn. w modelu B o 1,04, D o 1,71, E o 1,46), otrzymując w ten sposób modele B', D', E'. Współczynniki determinacji nowych modeli zmniejszyły się o 2-3% (tab. 3).



Rys. 1. Wykresy rozrzutu wartości obserwowanych i estymowanych dla modelu D w postaci uwikłanej (a) i jawnej (b)

Fig. 1. Scatter plots for observed vs. estimated values for model D in the implicit form (a) and explicit form (b)

Na rysunku 2 przedstawiono histogramy reszt dla czterech modeli (model E' pominięto, ponieważ jest podobny do D') - model B' ma najwięcej reszt „małych”, jednak we wszystkich modelach zdarzają się niepożądane reszty większe. W zarządzaniu systemami zaopatrzenia w wodę ważną miarą oceny jakości modeli predykcji może być frakcja wartości, które w rzeczywistości przekroczyły normę, a model wskazuje na wartość dopuszczalną. Jednak tej oceny nie można dokonać dla podanych modeli, ponieważ zbiór danych nie zawierał wartości $THM_{PS} > 100\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Tabela 4

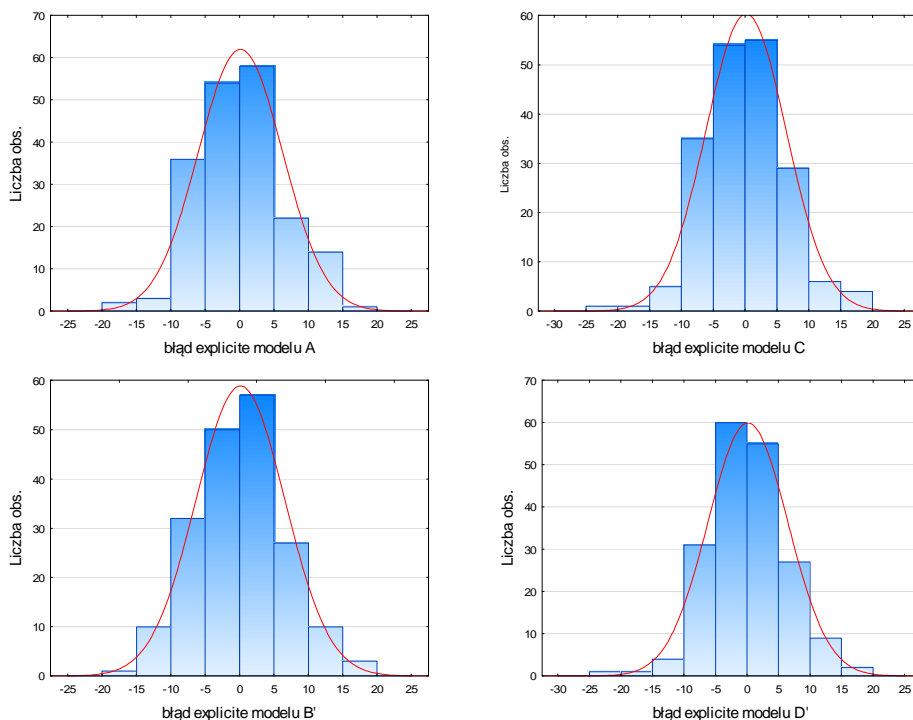
Statystyki błędu względnego dla uzyskanych modeli

Table 4

Statistics of relative error for obtained models

Model	Średnia	Mediana	Dolny kwartył	Górny kwartył	Wariancja
A	-24,53%	0,07%	-27,79%	18,54%	240,23%
C	-18,02%	-0,30%	-32,23%	19,38%	67,62%
B'	-24,54%	1,29%	-29,31%	17,40%	258,99%
D'	-23,32%	-0,96%	-32,13%	17,37%	171,13%
E'	-23,32%	-0,84%	-32,31%	17,07%	168,81%

Interesujące może być porównanie modeli ze względu na popełniane przy estymacji błędy względne (tab. 4). Wszystkie modele mają podobne charakterystyki błędu względnego (średnio przewidują o 20% wyższe stężenie THM, mediany są bliskie zeru, podobne dolne i górne kwartyły) z wyjątkiem wariancji. Z tego punktu widzenia najlepszy jest model C, który ma najmniejszą wariancję błędu względnego.



Rys. 2. Histogramy błędów bezwzględnych postaci jawnych modeli A, C, B' i D'

Fig. 2. Histograms of absolute errors for models A, C, B' and D' in their explicit forms

Podsumowanie i wnioski

Regresja wieloraka jest prostą i powszechnie stosowaną metodą w modelowaniu stężenia trihalometanów w systemach zaopatrzenia w wodę. Aby modele uzyskane tą metodą mogły być stosowane w praktyce (zarządzanie procesami technologicznymi, estymacja ryzyka zdrowotnego, ustalenie maksymalnych dopuszczalnych stężeń), muszą w miarę wiernie opisywać zjawisko generowania THM-ów oraz być statystycznie istotne.

W naukach fizycznych i technicznych przyjmuje się, że współczynnik determinacji powinien być większy niż 0,6, tzn. model powinien wyjaśniać co najmniej 60% zmienności zmiennej zależnej, natomiast modele o współczynniku determinacji mniejszym niż 0,25 uważa się za praktycznie nieużyteczne [13]. Jak pokazano w niniejszej pracy, nie należy odrzucać a priori modeli w postaci uwikłanej o niskim R^2 , ponieważ dla postaci jawnej współczynnik ten może być dużo wyższy (tak jest dla modeli D i E). Warto też zwrócić uwagę, że dla modelu B' uzyskano $R^2 = 0,72$, co jest wartością dużą dla modeli opartych na pomiarach w rzeczywistych systemach dystrybucji wody [11]. Jednakże wartość R^2 nie powinna być jedynym kryterium.

Z praktycznego punktu widzenia ważny jest odsetek predykcji z niedomiarem, zwłaszcza gdy wartość rzeczywista przekracza normę, a prognoza nie przewiduje

niebezpieczeństwa przekroczenia maksymalnego dopuszczalnego stężenia THM-ów. W tym aspekcie w ocenie modelu istotna jest analiza wielkości błędu względnego i prawdopodobnie zastosowanie - na etapie budowy modelu - wyższych wag dla przypadków o wyższym stężeniu THM w punktach monitoringu, co wymaga dalszych badań.

Literatura

- [1] Richardson S. *Trend Anal Chem.* 2003;22(10):666-684. DOI: 10.1016/S0165-9936(03)01003-3.
- [2] Richardson S, Plewa M, Wagner E, Schoeny R, DeMarini D. *Mutation Res.* 2007;636:178-242. DOI: 10.1016/j.mrrev.2007.09.001.
- [3] WHO. *Disinfectants and disinfectant by-products. Environmental Health Criteria 216.* Geneva: World Health Organization; 2000. http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc_216/en.
- [4] Włodyka-Bergier A, Bergier T, Kot M. *Desalin Water Treat.* 2014;52:3898-3907. DOI: 10.1080/19443994.2014.887490.
- [5] *Drinking Water Directive 98/83/EC. Council Directive of November 1998 on the quality of water intended for human consumption.* Off J EC. 1998; L 330.5.12.98:32-54. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998L0083&from=EN>.
- [6] *Commission Directive (EU) 2015/1787 of 6 October 2015 on the quality of water intended for human consumption.* Off J EU. 2015; L 260: 6-17. http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv%3A0J.L_.2015.260.01.0006.01.ENG.
- [7] Bellar TA, Lichtenberg RC, Kroner C. *J Am Water Works Assoc.* 1974;66(12):703-707. <https://www.awwa.org/publications/journal-awwa/abstract/articleid/8737.aspx>.
- [8] Zbieć E, Dojlido JR. *Ochr Środ.* 1999;3(74):37-44. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/1999/Zbiec_3-1999.pdf.
- [9] Zimoch I. *Zintegrowana metoda analizy niezawodności funkcjonowania i bezpieczeństwa systemów zaopatrzenia w wodę.* Gliwice: Wyd Politechniki Śląskiej; 2011.
- [10] Sadiq R, Rodriguez MJ. *Sci Tot Environ.* 2004;321:21-46. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2003.05.001..
- [11] Zimoch I, Łobos E. *Trihalomethanes in drinking water - the review of predictive models.* In: Zimoch I, editor. *Current Issues in Water Treatment and Distribution*, vol. 5. Gliwice: Instytut Inżynierii Wody i Ścieków Politechnika Śląska; 2015;235-254.
- [12] Zimoch I, Łobos E, Zaba T. *Drinking water quality aspect in ensuring the safety of water supply systems.* In: Nowakowski T, et al, editors. *Safety and Reliability: Methodology and Applications.* London: Taylor & Francis Group; 2014;717-726. <http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/b17399-100>.
- [13] Stanisław A. *Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem STATISTICA PL na przykładach z medycyny.* Kraków: StatSoft; 2007.
- [14] PN-EN ISO 10523:2012, *Jakość wody - odczyn pH.* Warszawa: PKN; 2012. <http://sklep.pkn.pl/pn-en-iso-7887-2012p.html>.
- [15] PN-77/C-04584, *Woda i ścieki - pomiar temperatury.* Warszawa: PKN; 1977. <http://sklep.pkn.pl/pn-c-04584-1977p.html>.
- [16] PN-ISO 7393-2:1997, *Jakość wody - oznaczanie chloru wolnego i chloru ogólnego.* Warszawa: PKN; 1997. <http://sklep.pkn.pl/pn-iso-7393-2-1997p.html>.
- [17] PN-84/C-05472, *Woda i ścieki - Oznaczenia zawartości rozpuszczonych związków organicznych w wodzie metoda spektrofotometrii w nadfiolecie.* Warszawa: PKN; 1984. <http://sklep.pkn.pl/pn-c-05472-1984p.html>.
- [18] PN-EN ISO 8467:2001, *Jakość wody - oznaczanie indeksu nadmanganianowego.* Warszawa: PKN; 2001. <http://sklep.pkn.pl/pn-en-iso-8467-2001p.html>.
- [19] PN-EN-1484-1999, *Analiza wody - wytyczne oznaczenia ogólnego węgla organicznego (OWO) i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO).* Warszawa: PKN; 1999. <http://sklep.pkn.pl/pn-en-1484-1999p.html>.
- [20] PN-EN-27888-1999, *Jakość wody - oznaczanie przewodności elektrycznej właściwej.* Warszawa: PKN; 1999. <http://sklep.pkn.pl/pn-en-27888-1999p.html>.
- [21] PN-EN ISO 10301:2002, *Jakość wody - Oznaczenie łatwo lotnych chlorowcowych pochodnych węglowodorów - Metody z zastosowaniem chromatografii gazowej.* Warszawa: PKN; 2002. <http://sklep.pkn.pl/pn-en-iso-10301-2002p.html>.

- [22] PN-ISO 5667-5:2003, Jakość wody - Pobieranie próbek - Część 5: Wytyczne dotyczące pobierania próbek wody do picia i wody używanej do produkcji żywności i napojów. Warszawa: PKN; 2003. <http://sklep.pkn.pl/pn-iso-5667-5-2003p.html>.
- [23] PN-ISO 5667-6:2003, Jakość wody - Pobieranie próbek - Część 6: Wytyczne dotyczące pobierania próbek z rzek i strumieni. Warszawa: PKN; 2003. <http://sklep.pkn.pl/pn-iso-5667-6-2003p.html>.

THE MODELING OF TRIHALOMETHANES CONCENTRATION IN WATERPIPE NETWORK BASED ON DIFFERENT EQUATIONS OF REGRESSION

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

² Faculty of Applied Mathematics, Silesian University of Technology, Gliwice

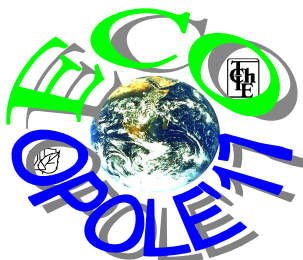
Abstract: Trihalomethanes, disinfection by-products resulting from the reaction between chlorine and organic matter contained in water, appear during delivery of water to consumers. Both the complexity of the reaction kinetics and a large number of factors determining the reaction cause difficulties in the estimation of concentration of THMs in monitoring points in the water supply system. In 2015 it was carried out a revision of the EU directive on the quality of water intended for human consumption. According to the current legal regulation, the scope and frequency of monitoring should take into account the risk of consumer health throughout the whole water supply chain from the catchment area through abstraction, treatment and storage to distribution. Thus there increases the role of prediction models of trihalomethanes concentration. Such models should contain water quality parameters as well as exploitation factors and they may be important decision tool in the process of water system operation. They allow to manage the human health risk, simultaneously they limit the number of expensive laboratory analyses. In this paper we present different prediction models for the concentration of trihalomethanes in waterpipe network. The multiple regression was applied to various data sets and transformations of THMs and independent variables. We establish how different transformations of variables influence on prediction accuracy and statistical properties of the model. Presented research was based on real data collected during seven years of exploitation of one of big Polish water supply systems.

Keywords: trihalomethanes, water supply system, mathematical models, multiple regression

Varia

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 (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 to Proceedings of ECOpole: **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.

The Conference fee is 450 € (covering hotel, meals and transportation during the Conference). It could be reduced (to 300 €) for young people actively participating in the Forum of Young Scientists. But the colleague has to deliver earlier the paper (deadline is on 15.08.2017), and a recommendation of his/her Professor. Fees transferred after 1st September 2017 are 10% higher.

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).

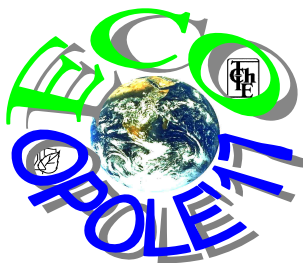
After the ECOpole'17 Conference it will be possible to publish electronic version of presented contributions (oral presentations as well as posters) on this site.

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 Jarnóltówek
23. 2014 CEC ECOpole'14 Jarnóltówek
24. 2015 CEC ECOpole'15 Jarnóltówek
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 (PL)**

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

Termin nadsyłania angielskiego i polskiego streszczenia o objętości 0,5-1,0 strony (wersja cyfrowa) planowanych wystąpień upływa w dniu 15 lipca 2017 r., a nadsyłania artykułów do czasopisma Proceedings of ECOpole w dniu **1 października 2017 r.** Lista prac zakwalifikowanych przez Radę Naukową konferencji do prezentacji będzie sukcesywnie publikowana od 1 sierpnia 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

Koszt uczestnictwa w konferencji wynosi 1900 zł (w tym 23% VAT) i pokrywa opłatę za udział, koszt noclegów i wyżywienia oraz materiały konferencji. Opłata dla

magistrantów i doktorantów oraz młodych doktorów biorących aktywny udział w Forum Młodych może być zmniejszona przez Radę Naukową konferencji do 1300 zł, przy zachowaniu takich samych świadczeń. Osoby te winny dodatkowo dostarczyć: artykuł przygotowany do opublikowania w czasopiśmie Proceedings of ECOpole (do 15.08.2017 r.). Jest także wymagana opinia opiekuna naukowego. Prosimy o dokonywanie wpłat na konto Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej w Banku Śląskim:

BSK O/Opole Nr 65 1050 1504 1000 0005 0044 3825

Wpłaty dokonane po 1 września 2017 są o 10% wyższe. Prosimy o wypełnienie Formularza zgłoszeniowego i przesłanie go emailem.

Po konferencji 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 2018.

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, przysyłając 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 przysyłający 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 2018.

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

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

PRZYGOTOWANIE DO DRUKU

Zdzisława Tasarz

Lucyna Żyła

SKŁAD KOMPUTEROWY

Aleksander Zaremba

PROJEKT OKŁADKI

Marcin Smuda

Druk: „Drukarnia Smolarski”, Józef Smolarski
ul. Sandomierska 1, 45-326 Opole
Nakład: 150 egz. + 5 nadb. aut.