

**SOCIETY OF ECOLOGICAL CHEMISTRY AND ENGINEERING**

**ECOLOGICAL CHEMISTRY  
AND ENGINEERING S**

**CHEMIA I INŻYNIERIA EKOLOGICZNA S**

**Vol. 17**

**No. 2**

---

**Opole 2010**

#### EDITORIAL COMMITTEE

*Witold Waclawek* (University, Opole) - Editor-in-Chief  
*Milan Kraitr* (Western Bohemian University, Plzen, CZ)  
*Jerzy Skrzypski* (University of Technology, Łódź)  
*Maria Waclawek* (University, Opole)  
*Tadeusz Majcherczyk* (University, Opole) - Secretary

#### PROGRAMMING BOARD

*Witold Waclawek* (University, Opole) - Chairman  
*Jerzy Bartnicki* (Meteorological Institute - DNMI, Oslo-Blindern, NO)  
*Mykhaylo Bratychak* (National University of Technology, Lviv, UA)  
*Bogusław Buszewski* (Nicolaus Copernicus University, Toruń)  
*Andrzej Kulig* (University of Technology, Warszawa)  
*Bernd Markert* (International Graduate School [IHI], Zittau, DE)  
*Nelson Marmioli* (University, Parma, IT)  
*Jacek Namieśnik* (University of Technology, Gdańsk)  
*Wanda Pasiuk-Bronikowska* (Institute of Physical Chemistry PAS, Warszawa)  
*Lucjan Pawłowski* (University of Technology, Lublin)  
*Krzysztof J. Rudziński* (Institute of Physical Chemistry, PAS, Warszawa)  
*Manfred Sager* (Agency for Health and Food Safety, Vienna, AT)  
*Mark R.D. Seaward* (University of Bradford, Bradford, UK)  
*Jiří Ševčík* (Charles University, Prague, CZ)  
*Piotr Tomasiak* (Agricultural University, Kraków)  
*Roman Zarzycki* (University of Technology, Łódź)  
*Tadeusz Majcherczyk* (University, Opole) - Secretary

#### EDITORIAL OFFICE

Opole University, Chair of Chemical Physics  
POB 313, ul. Oleska 48, 45-951 OPOLE  
tel./fax +48 77 455 91 49  
email: [waclawek@uni.opole.pl](mailto:waclawek@uni.opole.pl)  
<http://tchie.uni.opole.pl>

#### SECRETARIES

*Agnieszka Dothańczuk-Śródka*, tel. +48 77 401 60 45, email: [agna@uni.opole.pl](mailto:agna@uni.opole.pl)  
*Małgorzata Rajfur*, tel. +48 77 401 60 42, email: [mrjfur@o2.pl](mailto:mrjfur@o2.pl)

#### SECRETARIES' OFFICE

tel. +48 77 401 60 42  
email: [mrjfur@o2.pl](mailto:mrjfur@o2.pl)

Copyright © by  
Society of Ecological Chemistry and Engineering

Wydawnictwo dofinansowane przez  
Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w Warszawie  
oraz Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Opolu

ISSN 1898-6196

Dear Readers,

We would like to inform you, that our quarterly  
*Ecological Chemistry and Engineering S/Chemia i Inżynieria Ekologiczna S*  
starting from vol. **14**(1) 2007

has been selected by the Thomson Scientific in Philadelphia for coverage in:

**Science Citation Index Expanded**  
**Journal Citation Reports/Science Edition**

We thank very much  
all Editorial Board members and Reviewers  
for their efforts  
and also Authors for presenting valuable papers

*Editors*

Szanowni Czytelnicy,

Miło jest nam poinformować, że kwartalnik  
*Ecological Chemistry and Engineering S/Chemia i Inżynieria Ekologiczna S*  
począwszy od vol. **14**(1) 2007 został wybrany  
przez the Thomson Scientific w Filadelfii do umieszczenia w następujących bazach:

**Science Citation Index Expanded**  
**Journal Citation Reports/Science Edition**

Serdecznie dziękujemy Członkom Rady Programowej i Recenzentom  
za dokładanie starań o wysoki poziom naukowy czasopisma,  
a także Autorom za przedstawianie interesujących wyników badań

*Redakcja*



## CONTENTS

|  |     |
|--|-----|
| Roman ZARZYCKI, Zofia MODRZEJEWSKA and Katarzyna NAWROTEK<br>Drug release from hydrogel matrices .....   | 117 |
| Klaudiusz GRÚBEL and Alicja MACHNICKA<br>Hydrodynamic disintegration of foam biomass to upgrade<br>of wastewater .....   | 137 |
| Jolanta SOBIK-SZOŁTYSEK and Beata JABŁOŃSKA<br>Possibilities of joint management of sewage sludge<br>and dolomite post-flotation waste .....   | 149 |
| Maciej KRYZA, Marek BŁAŚ, Anthony J. DORE and Mieczysław SOBIK<br>National scale modelling of the concentration and deposition<br>of reduced nitrogen and its application to Poland .....  | 161 |
| Romuald GÓRSKI, Krzysztof SOBIERALSKI, Marek SIWULSKI<br>and Katarzyna GÓRA<br>Effect of selected natural essential oils on in vitro development<br>of fungus <i>Trichoderma harzianum</i> found in common mushroom<br>( <i>Agaricus bisporus</i> ) cultivation .....      | 177 |
| Henryk MATUSIEWICZ<br>Cold vapor and hydride generation with slurry sampling<br>in atomic and mass spectrometry .....  | 187 |
| Żaneta POLKOWSKA, Ilona DEMKOWSKA, Katarzyna CICHĄŁA-KAMROWSKA<br>and Jacek NAMIEŚNIK<br>Pollutants present in snow samples collected from various layers<br>of snow cover as a source of information about the state<br>of environment in a big urban agglomeration ..... | 203 |
| <b>VARIA</b>   |     |
| 15 <sup>th</sup> International Conference on heavy metals in the environment .....   | 235 |
| Invitation for ECOpole' 10 Conference .....  | 237 |
| Zaproszenie na Konferencję ECOpole' 10 .....   | 239 |
| Guide for Authors on submission of manuscripts .....   | 242 |
| Zalecenia dotyczące przygotowania manuskryptów .....   | 243 |



## SPIS TREŚCI

|   |     |
|---|-----|
| Roman ZARZYCKI, Zofia MODRZEJEWSKA i Katarzyna NAWROTEK<br>Uwalnianie leków z hydrożeli .....   | 117 |
| Klaudiusz GRÚBEL i Alicja MACHNICKA<br>Dezintegracja piany osadu czynnego<br>w celu poprawy oczyszczania ścieków .....  | 137 |
| Jolanta SOBIK-SZOŁTYSEK i Beata JABŁOŃSKA<br>Możliwości wspólnego zagospodarowania osadów ściekowych<br>i dolomitowych odpadów poflotacyjnych .....   | 149 |
| Maciej KRYZA, Marek BŁAŚ, Anthony J. DORE i Mieczysław SOBIK<br>Modelowanie stężeń i depozycji azotu zredukowanego<br>i przykłady zastosowań dla Polski .....   | 161 |
| Romuald GÓRSKI, Krzysztof SOBIERALSKI, Marek SIWULSKI<br>i Katarzyna GÓRA<br>Wpływ wybranych naturalnych olejków eterycznych<br>na rozwój <i>in vitro</i> grzyba <i>Trichoderma harzianum</i> występującego<br>w uprawie pieczarki dwuzarodnikowej ( <i>Agaricus bisporus</i> ) ..... | 177 |
| Henryk MATUSIEWICZ<br>Generowanie par rtęci i lotnych wodorków bezpośrednio z zawiesin<br>w analitycznej spektrometrii atomowej i spektrometrii mas .....   | 187 |
| Żaneta POLKOWSKA, Ilona DEMKOWSKA, Katarzyna CICHĄŁA-KAMROWSKA<br>i Jacek NAMIEŚNIK<br>Zanieczyszczenia obecne w próbkach śniegu pobranego z warstw<br>jako źródło informacji o stanie środowiska<br>w dużej aglomeracji miejskiej .....  | 203 |
| <b>VARIA</b>  |     |
| 15 <sup>th</sup> International Conference on heavy metals in the environment .....  | 235 |
| Invitation for ECOpole' 10 Conference .....   | 237 |
| Zaproszenie na Konferencję ECOpole' 10 .....  | 239 |
| Guide for Authors on submission of manuscripts .....  | 242 |
| Zalecenia dotyczące przygotowania manuskryptów .....  | 243 |





Roman ZARZYCKI<sup>1</sup>, Zofia MODRZEJEWSKA<sup>1</sup> and Katarzyna NAWROTEK<sup>1\*</sup>

## DRUG RELEASE FROM HYDROGEL MATRICES

### UWALNIANIE LEKÓW Z HYDROŻELI

**Abstract:** Description of the kinetics of drug release from hydrogels is a domain of steadily increasing academic and industrial importance. The aim of this paper is to review mathematical approaches to drug release from hydrogel matrix devices. In the first section the parameters of hydrogel structure are described. Then the phenomena that influencing resulting drug release are discussed. Finally, mechanisms of physical release and release with chemical reaction are studied. In this section mathematical expression that predicting drug release profiles are described.

**Keywords:** hydrogel, mathematical modelling, controlled release, drug delivery, diffusion, swelling, erosion

### Introduction

Hydrogel is a hydrophilic mixture which has the properties of both solid and liquid [1, 2]. Hydrogel structure consists of networks that are formed from randomly cross-linked macromolecules [3]. It contains three phases:

- 1) polymeric-network matrix solid phase,
- 2) interstitial fluid phase,
- 3) ionic phase.

The solid phase includes a network of cross-linked polymeric chains. Polymeric chains create a three-dimensional matrix with interstitial space filled up with water and often biological fluids. The cross-linked polymeric network can be formed physico-chemically, for example by van der Waals interactions, hydrogen bonding, electrostatic interactions and physical entanglements as well as by covalent bonds. The fluid phase fills in the pores of the polymeric matrix and makes that hydrogel has wet and elastic properties. Due to these properties structure of hydrogel resembles to living tissue. The ionic phase consists of the ionisable groups that are bounded to the polymer chains and the mobile ions (counter-ions and co-ions). This phase exists due to the presence of electrolytic solvent.

Hydrogels can be formed from both natural and synthetic polymers [4-6]. Hydrogels based on natural polymers can have insufficient mechanical properties, contain pathogens

---

<sup>1</sup> Faculty of Process and Environmental Engineering, Lodz University of Technology, ul. Wólczańska 175, 90-924 Łódź

\* Corresponding author: katarzynanawrotek@onet.eu

and evoke immune responses. On the other hand, they have numerous advantageous properties like inherent biocompatibility, biodegradability, bacteriostatic and wound-healing properties. Synthetic hydrogels do not have these inherent bioactive properties.

Drugs can be incorporated into hydrogel matrices by two ways [4]:

- 1) post-loading,
- 2) in-situ loading.

In the post-loading method a hydrogel matrix is formed and then the drug is absorbed to this matrix. For an inert hydrogel system diffusion is the major force for drug uptake. Drug release will be determined by diffusion and/or gel swelling. For hydrogel containing drug-binding ligands the release will be determined by a drug-polymer interaction and drug diffusion. In the in-situ loading a polymer precursor solution is mixed with drugs or drug-polymer conjugates. Hydrogel network formulation and drug encapsulation are accomplished simultaneously. The drug release will be determined by diffusion, hydrogel swelling, reversible drug-polymer interactions or degradation of labile covalent bonds.

The device geometry significantly influences the resulting drug release kinetics [1, 7]. The delivery device can be in the shape of:

- 1) thin film,
- 2) sphere,
- 3) cylinder,
- 4) irregular solid.

The nanostructure of hydrogel can be described by three parameters [4, 8]:

- 1)  $v_{2,s}$  - polymer volume fraction in the swollen state of hydrogel,
- 2)  $\overline{M}_c$  - average molecular weight between crosslinks,
- 3)  $\xi$  - network mesh size.

The mobility of molecules and their rates of diffusion in swollen non-porous hydrogels are determined by the amount of liquid which is retained in the hydrogel, the distance between polymer chains and flexibility of those chains.

The polymer volume fraction in the swollen state is the amount of fluid which can be absorbed and retained in the hydrogel matrix. It is expressed as a ratio of the polymer volume ( $V_p$ ) to the swollen gel volume ( $V_g$ ):

$$v_{2,s} = \frac{V_p}{V_g} \quad (1)$$

The average molecular weight between two consecutive cross-links ( $\overline{M}_c$ ) is a measure of the degree of hydrogel cross-linking. The cross-links can be both chemical and physical in nature. Due to the random nature of the polymerization process only an average value of molecular weight is calculated. It can be described by the Flory-Rehner equation:

$$\frac{1}{\overline{M}_c} = \frac{2}{\overline{M}_n} = - \frac{\left(\frac{\overline{v}}{V_1}\right) \left[ \ln(1 - v_{2,s}) + v_{2,s} + \chi_{12} v_{2,s}^2 \right]}{v_{2,s}^{\frac{1}{3}} - \frac{v_{2,s}}{2}} \quad (2)$$

where:

$\overline{M}_n$  - average molecular weight of the polymer chains,

- $\bar{v}$  - specific volume of the polymer,  
 $V_1$  - molar volume of water,  
 $\chi_{12}$  - parameter of polymer-water interaction.

The network mesh size is a measure of space accessible between the macromolecular chains (eg for the drug diffusion). This space is considered as molecular mesh or pores. Hydrogels can be classified as:

- 1) macroporous,
- 2) microporous,
- 3) nonporous.

The size of pores is described by correlation length  $\xi$ . This structural parameter is defined as a linear distance between two neighbouring crosslinks. It can be expressed by the following equation:

$$\xi = v_{2,s}^{\frac{1}{3}} (\bar{r}_0^2)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

In this expression  $(\bar{r}_0^2)^{\frac{1}{2}}$  is the root-mean-squared end-to-end distance of network chains between two neighbouring crosslinks in the swollen state.

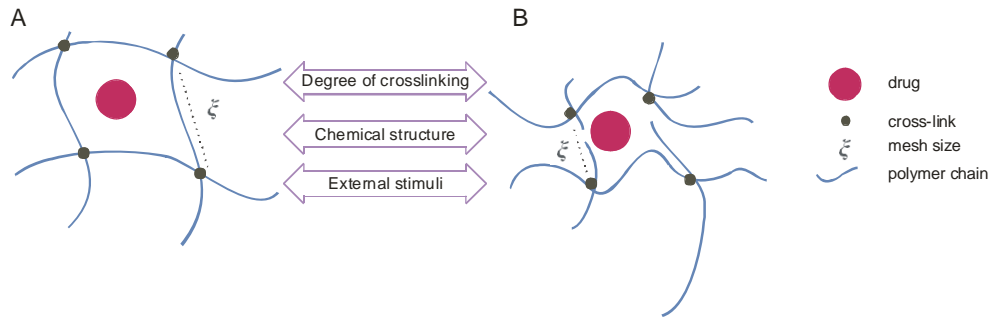


Fig. 1. Schematic illustration of mesh size in hydrogel at (A) swollen state and (B) deswollen state (adapted from [4])

The mesh size in the swollen and deswollen state is shown in Figure 1. This parameter depends on several factors like the degree of gel cross-linking, chemical structure of the composing monomers and external stimuli (temperature, pH and ionic strength).

These three parameters ( $v_{2,s}$ ,  $\bar{M}_c$  and  $\xi$ ) can be determined theoretically or through experimental techniques.

## The mechanism of release

Depending on the composition of hydrogel (type of polymer, type of drug and additives), geometry (size and shape), preparation technique and environmental conditions during drug release, one or more of the following physical and chemical phenomena affect the drug release kinetics [7, 9]:

- 1) Wetting of the drug delivery device surface with release medium (water).
- 2) Release medium (water) penetration into the drug delivery device (eg via pores).

- 3) Creation of pores filled with water.
- 4) Degradation of drug and/or polymer.
- 5) Diffusion of drug and/or products of polymer degradation inside the hydrogel matrix.
- 6) Diffusion of drug and/or products of polymer degradation in the fluid.
- 7) Dissolution and/or precipitation of drug and/or degradation products.
- 8) Microenvironmental pH changes inside the hydrogel matrix caused by the degradation of polymer.
- 9) Autocatalytic effects during hydrogel matrix degradation.
- 10) Swelling of polymer.
- 11) Closing of pores caused by polymer swelling.
- 12) Osmotic effects caused by creation of significant hydrostatic pressure in the drug delivery device.
- 13) Creation of acidic or basic microenvironments in the dosage forms caused by degradation products.
- 14) Physical drug-products of polymer degradation interactions (eg ion-ion attraction/repulsion and van der Waals forces) which can significantly vary with time and position caused by changes in microenvironmental conditions.
- 15) Chemical reactions between the drugs and products of polymer degradation and/or water.
- 16) Convection processes caused by significant hydrostatic pressure created in drug delivery device.
- 17) Adsorption and/or desorption processes.
- 18) Changes in the drug delivery device geometry and/or dimensions caused by shear forces.

It is not reasonable to take all the mentioned phenomena into account. It is crucial for a mathematical model to take into account only dominating physical and chemical processes. Moreover, these phenomena concern only drug transport in the model system, not in the living organism. To describe the mechanism of drug transport in the living body various additional phenomena must be taken into account, eg enzymatic degradation, protein binding, active and passive drug uptake into cells, interactions with compounds in extra- and intracellular space [7].

From the process engineering point of view, the mechanism of release consists of the following phenomena:

- 1) exterior diffusion,
- 2) interior diffusion,
- 3) desorption,
- 4) chemical reactions.

Moreover, the processes of shape change (eg heterogeneous and homogeneous erosion) and processes of surface change (desorption, reconstruction and reaction) can overlap to above phenomena. These processes (diffusion, desorption, chemical reactions and matrix erosion) are studied below.

### **Exterior diffusion**

The mechanism of release consists of exterior and interior processes of diffusion [10]. Exterior diffusion takes place when drug molecules diffuse from surface of the hydrogel

matrix to bulk of the liquid phase (Fig. 2). The rate of mass transfer can be described by the following expressions:

$$N_A = k_L (C_{AL}^* - C_{AL}^\delta) \quad (4)$$

or

$$G_A = k_L A (C_{AL}^* - C_{AL}^\delta) \quad (5)$$

where:

$N_A$  - flux of the drug,

$G_A$  - mass transfer rate,

$k_L$  - mass transfer coefficient,

$C_{AL}^*$  - surface concentration of the drug,

$C_{AL}^\delta$  - bulk concentration of the drug,

$A$  - area of mass transfer.

The mass transfer coefficient ( $k_L$ ) is expressed as:

$$k_L = \frac{(D_{AB})_L}{\delta_L} \quad (6)$$

where  $(D_{AB})_L$  - drug diffusion coefficient.

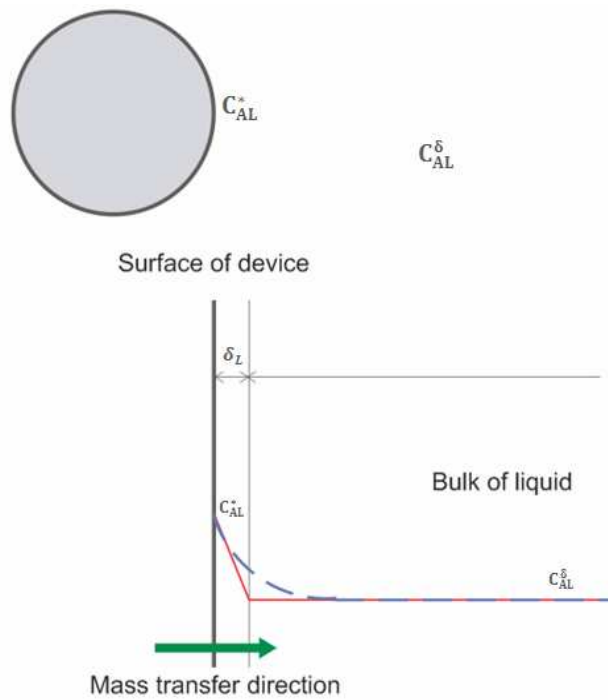


Fig. 2. Exterior diffusion: — model concentration profile of drug, — real concentration profile of drug

Drug concentration is the highest close to the surface of the hydrogel matrix and it decreases with the length. When the bulk of liquid is well stirred the value of drug concentration is constant. Exterior diffusion can control the rate of drug release only in exceptional cases. In general, the rate of drug release depends on interior phenomena, especially on interior diffusion.

### Interior diffusion

In general, the rate of drug release is controlled by interior diffusion (Fig. 3).

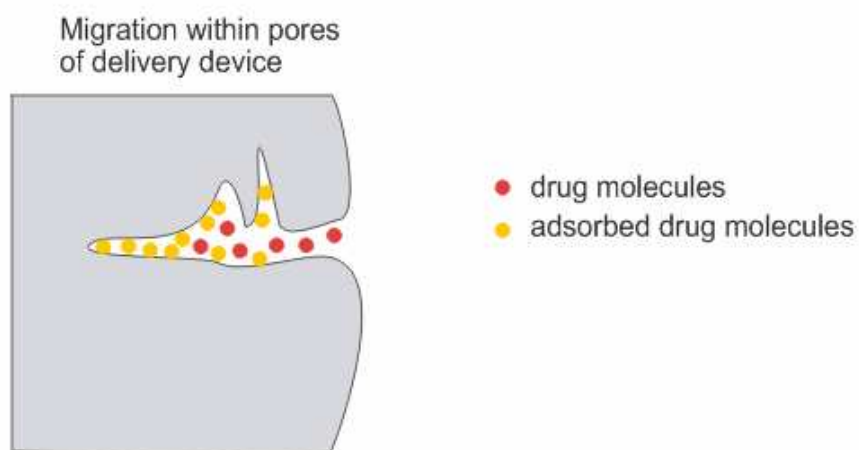


Fig. 3. Interior diffusion of drug molecules

Theories which are based on Fick's law of diffusion distinguish two types of systems (1) reservoir and (2) monolithic devices (Fig. 4).

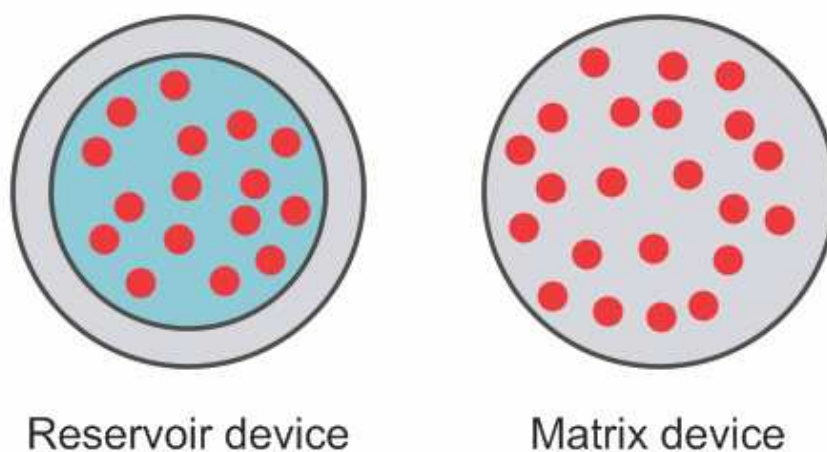


Fig. 4. Schematic illustration of two types of diffusion-controlled spherical drug delivery devices

In the reservoir system a polymer membrane surrounds inner bulk of dissolved, suspended or neat drug [11, 12]. Diffusion of an encapsulated drug through the membrane is the rate-limiting step in this delivery system. A constant concentration gradient across the polymer membrane is achieved by saturated concentration of the drug core. Drug is absorbed from inner bulk by the membrane. Then it diffuses through the membrane and is desorbed from the membrane to the fluid which surrounds the reservoir device.

The drug release in a reservoir system where a polymeric hydrogel membrane surrounds the drug bulk can be described by Fick's first law of diffusion [1, 4]:

$$N_A = -D \frac{dC_A}{dx} \quad (7)$$

where:

- $N_A$  - flux of the drug,
- $D$  - drug diffusion coefficient,
- $C_A$  - drug concentration.

For the reservoir device with initial drug concentration smaller than drug solubility, the drug concentration at inner surface of the membrane decreases with time. The process runs at the unsteady state conditions and the exact solution can be obtained by solving the equations of mass balance for the membrane and bulk of the liquid. For a short time in the case of non-swelling or dissolving membrane and perfect sink conditions of release, the drug release can be described by the first order kinetics. The drug release kinetics is not dependent on the device geometry [7]:

$$\frac{dM_t}{dt} = \frac{ADKC_t}{l} = \frac{ADK}{l} \left( \frac{M_0 - M_t}{V} \right) \quad (8)$$

where:

- $M_t$  - absolute cumulative amount of drug released at time  $t$ ,
- $C_t$  - concentration of drug in the release medium at time  $t$ ,
- $M_0$  - initial amount of drug in the device,
- $V$  - volume of drug reservoir,
- $A$  - total surface area of the device,
- $l$  - thickness of the membrane,
- $K$  - partition coefficient of the drug between the membrane and the reservoir,
- $D$  - diffusion coefficient of the drug within the membrane.

In the case of a system with initial drug concentration much bigger than the drug solubility in the reservoir device, the released molecules are replaced by the dissolution molecules of drug crystals/amorphous aggregates. The inner membrane surface concentration of drug is constant. If the membrane thickness and drug permeability are constant and perfect sink conditions are maintained during the release, the drug release may be described by zero order release kinetics. It is independent on the drug delivery device geometry [7]:

$$\frac{dM_t}{dt} = \frac{AJ_{lim}}{l} = \frac{ADKC_s}{l} \quad (9)$$

where:

- $\frac{dM_t}{dt}$  - steady state release rate at time  $t$ ,

$J_{lim}$  - membrane-limiting flux,  
 $C_s$  - solubility of the drug in the reservoir.

In the matrix system the drug is equally dissolved or dispersed in the polymer matrix [11, 12]. A disadvantage of this system is the release with a continuously decreasing release rate. This is caused by an increase of diffusion way length and decrease of drug area in the polymer matrix as the drug release proceeds.

For a matrix system in which the drug is equally dispersed throughout the polymeric matrix, unsteady-state drug diffusion in a one-dimensional slab-shaped matrix can be described by Fick's second law of diffusion [4, 13]:

$$\frac{dC_A}{dx} = D \frac{d^2C_A}{dx^2} \quad (10)$$

In this equation the drug diffusion coefficient is assumed to be constant. In the case in which diffusivity is concentration-dependent the following equation can be used:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(C_A) \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) \quad (11)$$

For monolithic devices the system geometry strongly affects the resulting drug release profile. In the case of the device with the initial drug concentration below drug solubility, the drug molecules are dissolved in the hydrogel (monolithic solution). Otherwise, the drug molecules coexist with amorphous aggregates and/or drug crystals (monolithic dispersion). For monolithic solution with the following release conditions:

- 1) the absence of significant changes in the hydrogel matrix during the release,
  - 2) perfect sink conditions during the release,
  - 3) the release of drug is mostly controlled by diffusion through the hydrogel matrix,
- different equations are used to calculate a resulting release profile, depending on the system geometry.

For example, an analytical solution of Eq. (10) can be obtained using separation of variable technique [1]:

- 1) thin film with negligible edge effects:

$$\frac{M_t}{M_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \quad (12)$$

where:

- $n$  - dummy variable,  
 $L$  - thickness of the film.

- 2) spherical delivery device:

$$\frac{M_t}{M_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2 \pi^2 t}{R^2}\right) \quad (13)$$

where  $R$  - sphere radius.

- 3) cylinders delivery device:

$$\frac{M_t}{M_0} = 1 - \frac{32}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{q_n^2} \exp\left(\frac{-q_n^2 Dt}{R^2}\right) \times \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{(2p+1)^2} \exp\left(\frac{-D(2p+1)^2 \pi^2 t}{H^2}\right) \quad (14)$$



where:

- p - dummy variable,
- $q_n$  - the roots of the Bessel function of the first kind of zero order,
- R - cylinder radius,
- H - cylinder height.

For monolithic dispersion the mathematical model is more complicated. Higuchi developed a mathematical equation to predict drug release from a monolithic matrix system with the simplest geometry of thin films with negligible edge effects [1, 7, 14, 15]:

$$\frac{M_t}{A} = \sqrt{D(2C_0 - C_s)C_s t} \quad \text{for } C_0 \gg C_s \quad (15)$$

where:

- $M_t$  - cumulative absolute amount of drug released at time t,
- A - surface area of the controlled release device exposed to the release medium,
- D - drug diffusivity in the polymer,
- $C_0$  - initial drug concentration,
- $C_s$  - drug solubility in the polymer.

Equation (15) can be simplified to the following equation:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = K\sqrt{t} \quad (16)$$

where:

- $M_\infty$  - absolute cumulative amount of drug released at time t that should be equal to the initial amount of drug in the system at time t = 0,
- K - system constant.

Higuchi developed this model using the pseudo-steady state assumptions. A controlled drug delivery system must fulfil the following conditions:

- 1) The initial drug concentration must be much higher than the solubility of the drug ( $C_0 \gg C_s$ ).
- 2) The release is one-dimensional and thus the edge effects can be neglected.
- 3) The drug particles are much smaller than the thickness of drug delivery device.
- 4) The polymer matrix does not swell or dissolve.
- 5) The drug diffusivity is constant with the time and position.
- 6) Perfect sink conditions are maintained in the system.

The simplicity of Higuchi's model is its important advantage.

Peppas and co-workers developed another empirical equation which assumes a time-dependent power law function [8]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k \cdot t^n \quad (17)$$

where:

$\frac{M_t}{M_\infty}$  - fractional release,

- k - structural/geometric constant for a particular system,
- n - release exponent representing the release mechanism.

Table 1 gives values of n for delivery matrices with different geometries and release mechanisms.

Table 1

Release exponent values (n) in the Peppas equation [7]

| Exponent, n     |                   |                   | Drug release mechanism |
|-----------------|-------------------|-------------------|------------------------|
| Slab            | Cylinder          | Sphere            |                        |
| 0.5             | 0.45              | 0.43              | Controlled diffusion   |
| $0.5 < n < 1.0$ | $0.45 < n < 0.89$ | $0.43 < n < 0.85$ | Anomalous transport    |
| 1.0             | 0.89              | 0.85              | Controlled swelling    |

Fick's law equations cannot be solved analytically when more complex geometries or non-constant drug diffusivities are incorporated into the model. Moreover, in the case of swelling polymers diffusivities of encapsulated molecules will be strongly affected by the degree of swelling and cross-linking density of the gel. Thus D will be sensitive to environmental changes or degradation polymer matrix and might vary over the time-scale of release. Theoretical models for calculation of molecule diffusion coefficients can be described by the following general form [4]:

$$\frac{D_g}{D_0} = f(r_s, v_{2,s}, \xi) \quad (18)$$

where:

$D_g$  - drug diffusion coefficient in the swollen hydrogel network,

$D_0$  - drug diffusion coefficient in pure solvent,

$r_s$  - size of the drug to be delivered.

This expression takes into account factors which affect drug release, like the gel structure, the polymer composition, water content, and the size of molecules. In the case of degradable polymer  $D_g$  changes with the degradation of polymer network due to an increase in hydrogel mesh size and decrease in polymer volume fraction over time.

Several expressions have been developed to describe the relationship between drug diffusivity in the hydrogels and in the solution. For example, Lusting and Peppas proposed the following equation to correlate the relationship between drug diffusivity and network structure [4]:

$$\frac{D_g}{D_0} = \left(1 - \frac{r_s}{\xi}\right) \exp\left(-Y \left(\frac{v_{2,s}}{1-v_{2,s}}\right)\right) \quad (19)$$

where Y - ratio of the critical volume required for translation movement of the encapsulated drug molecule and the average free volume per solvent molecule.

Finally [10], the influence of pore size on diffusion coefficients should be mentioned.

If:

- 1) pore diameter is much bigger than average free length of molecules - effective diffusion coefficient ( $D_e$ ) can be calculated from the formula:

$$D_e = D \frac{v_{2,s}}{1} \quad (20)$$

$$N_A = -D_e \frac{dC_A}{dx} \quad (21)$$

- 2) pore diameter is lower than average free length of molecules - Knudsen's diffusion coefficient ( $D_k$ ) govern the law:

$$D_k = 9.7 \cdot 10^3 r \sqrt{\frac{T}{M_A}} \quad (22)$$

$$N_A = -D_k \frac{dC_A}{dx} \quad (23)$$

### Simultaneous diffusion and desorption of drug

Drug molecules can be adsorbed either chemically or physically on the pore surface [16]. In chemisorptions, the electronic structure (electronic density) of adsorbate molecule is strongly modified. In physical adsorption the adsorbate is weakly adherent by secondary interactions (eg van der Waals forces).

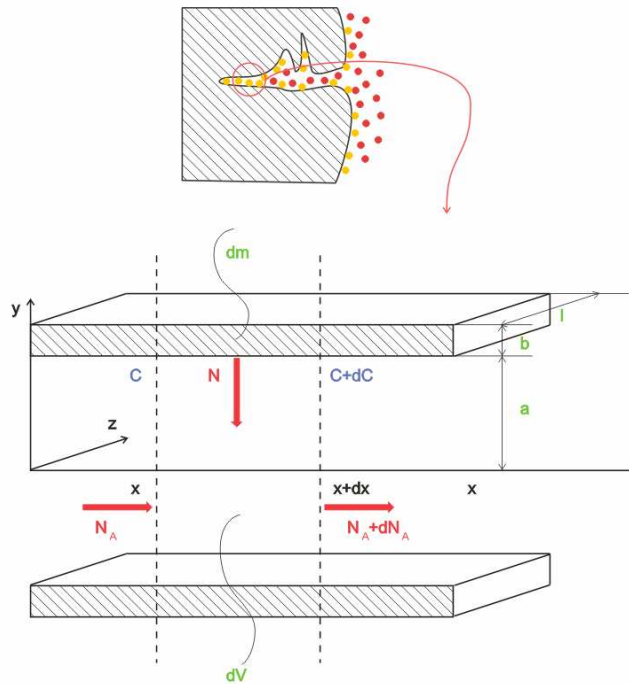


Fig. 5. Desorption and diffusion

The rate of mass transfer can be controlled by physical adsorption if the rate of desorption is finite (or is comparable to the rate of diffusion). In literature, a description of such processes is lacking. A simple model of drug release with desorption is described in the work [17]. The drug is desorbed from the hydrogel pore surface and then diffuses within the pore (Fig. 5). In the system with following conditions:

- 1) distribution of pores in the hydrogel is homogeneous,
- 2) movement of molecules is described by first Fick's law of diffusion,
- 3) diffusion coefficient is constant,
- 4) the release medium is ideally mixed - without exterior resistance,

the drug release can be described (Fig. 5) by the following equation:

$$dV \frac{dC}{dt} = [(N_A + dN_A) - N_A] a - r_A dV \quad (24)$$

This equation describes the differential volume of the medium that is in the pore between  $x$  and  $x+dx$ . The final results of the model can be found in the paper [17].

### Chemical reactions

In the case of release with a chemical reaction drugs and/or products of polymer degradation can react with the released medium inside its pores. The released medium molecules diffuse to hydrogel medium pores. During the contact with drugs or products of polymer degradation they undergo a chemical reaction. This reaction can be reversible or irreversible, simple or complex and slow or fast. Then, the products of chemical reactions undergo interior and exterior processes of diffusion.

### Change of shape

Hydrogel matrix can change of its shape during the release. Change of shape can be caused by following phenomena:

- 1) chain cleavage,
- 2) matrix swelling,
- 3) matrix erosion.

These processes are discussed below.

#### *Chain cleavage*

In the case of systems with pendant chain (prodrugs), the drug is covalently linked to the polymer network and its release depends on the rate of bond splitting [4]. The drug release is not mediated by diffusion in this system.

The prodrugs system is used to improve the therapeutic efficiency of the drug. In general, the release of covalently bound drugs depends by the degradation rate of the polymer-drug link. Most of these links are hydrolytically degradable. This causes that the rate of drug release is absolutely characterized by simple first-order kinetics.

Göpferich formulated [18-20] a theory of polymer degradation and erosion. He assumed that the rate of polymer degradation is identical in the whole polymer matrix. When the polymer is initially insoluble in water and hydrolysis is the only mechanism of polymer erosion, then erosion is controlled by:

- 1) rate of water diffusion into the bulk of polymer ( $t_{diff}$ ),
- 2) rate of the polymer backbone degradation by water ( $t_c$ ).

Water velocity inside hydrogel matrix pores can be described by diffusion. The rate of water diffusion into the polymer matrix can be expressed by the following equation:

$$t_{diff} = \frac{\langle x \rangle^2 \Pi}{4D_{eff}} \quad (25)$$

where:

$x$  - mean distance,

$D_{eff}$  - effective diffusion coefficient of water inside the polymer matrix.

The rate of chain cleavage by water can be expressed by the following equation:

$$t_c(n) = \frac{1}{\lambda} \left[ \ln(x) - \ln \left( \sqrt{\frac{\bar{M}_A}{N_A(N-1)\rho}} \right) \right] \quad (26)$$

where:

$n$  - number of polymer bonds,

$\lambda$  - rate constant that takes into account differences in the reactivity of hydrogel functional groups,

$\bar{M}_A$  - average molecular weight number,

$N_A$  - Avogadro's number,

$N$  - average degree of polymerization (the number of monomers per polymer chain),

$\rho$  - polymer density.

Erosion number is used to predict the erosion mechanism. It is a dimensionless number expressed by the ratio of the rate of water diffusion to the rate of chain cleavage by water:

$$\varepsilon = \frac{t_{\text{diff}}}{t_c(n)} \quad (27)$$

The values of erosion number can be divided into three ranges. For  $\varepsilon \gg 1$  water reacts with a polymer faster than the water diffuses. This system is controlled by surface erosion. For  $\varepsilon \sim 1$  the erosion mechanism is changed. For  $\varepsilon \ll 1$  water diffuses faster than it can react with the polymer. This system is controlled by bulk erosion.

#### *Matrix swelling*

The mechanism of hydrogel swelling is one of the most important factors in drug release phenomena. This mechanism of drug release occurs when diffusion of an active agent is faster than hydrogel swelling [4, 15 and 21]. In swelling-controlled system hydrogels may undergo a swelling-driven phase transition from a glassy state to rubbery state (Fig. 6). This transition occurs when the characteristic glass-rubber polymer transition temperature is lower than temperature of fluid which surrounds the drug delivery matrix. In the glassy state, entrapped molecules remain immobile. In the rubbery state dissolved drug molecules rapidly diffuse to the fluid through the swollen layer of polymer. Released fluid molecules contact the external layer of hydrogel. This forms a moving front that divides hydrogel matrix into a glassy and swollen region. In these systems the rate of molecule release depends on the rate of gel swelling.

In the swelling-controlled delivery system following phenomena take places [7]:

- 1) The length of drug diffusion way increases. This causes a decrease of drug concentration gradient (driving force of diffusion) and a decrease of drug release rates.
- 2) The mobility of drug molecules increases. This causes an increase of drug release rates.

Drug diffusion time and polymer chain relaxation time are two main parameters that determine drug delivery from swelling polymeric matrices. In this system the time-scale for polymer relaxation ( $\lambda$ ) is the rate-limiting step. In the diffusion-controlled delivery system, the time-scale of drug diffusion ( $t$ ) is the rate limiting step. The Deborah number ( $De$ ) is applied to compare these two time-scales:

$$De = \frac{\lambda}{t} = \frac{\lambda D}{\delta(t)^2} \quad (28)$$

where  $\delta(t)$  - time-dependent thickness of the swollen phase.

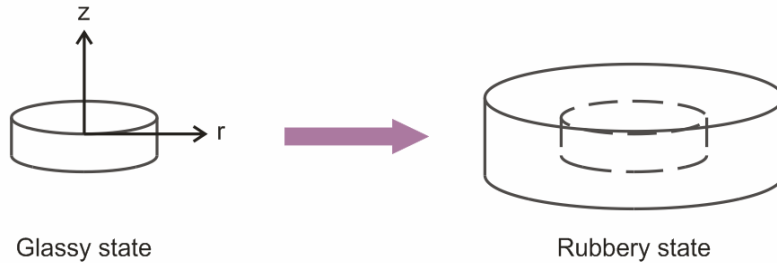


Fig. 6. Schematic illustration of drug delivery device in glassy and rubbery state matrix (adapted from [4])

In the case of diffusion-controlled systems ( $De \ll 1$ ) Fickian diffusion dominates the molecule release process. In the case of swelling-controlled systems ( $De \gg 1$ ) the rate of molecule release depends on the swelling rate of polymer networks.

In the swelling-controlled delivery systems to describe molecule release a modified empirical power law can be used. Peppas and Sahlin developed such a model taking into account the drug diffusion and polymer relaxation [22]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_1 t^m + k_2 t^{2m} \quad (29)$$

where:

- $k_1$  - constant that corresponds to the release rate of diffusion,
- $k_2$  - constant that corresponds to the release rate of polymer relaxation,
- $m$  - constant.

The first term on the right-hand side represents the diffusion and the second term represents polymer relaxation.

This empirical expression does not take into account „moving-boundary” conditions in which the gel expands heterogeneously as water penetrates and swells the gels. For this case Krosmeier and Peppas introduced an equation to correlate the moving boundary phenomena with hydrogel swelling:

$$Sw = \frac{V \delta(t)}{D} \quad (30)$$

where:

- $Sw$  - swelling interface number,
- $V$  - velocity of the hydrogel swelling front,
- $D$  - drug diffusion coefficient in the swollen state.

In a slab system with  $Sw \ll 1$  drug diffusion is much faster than the movement of glassy-rubbery interface and a drug release has a zero-order release profile.

Siepmann and Peppas [23-25] developed a more rigorous method to predict molecule release from SCDS, the so-called sequential layer model. This model takes into account

drug diffusion, polymer relaxation and dilution. For example, in the system with cylindrical geometry and concentration-dependent diffusion coefficients the following equation should be solved:

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left( D_k \frac{\partial C_k}{\partial r} \right) + \frac{D_k}{r} \frac{\partial C_k}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_k \frac{\partial C_k}{\partial z} \right) \quad (31)$$

where  $C_k$  and  $D_k$  are the concentration and diffusivity of the diffusible species, respectively.

#### Matrix erosion

##### Surface erosion

In systems with surface erosion (heterogeneous erosion) drug release is caused by degradation of the polymer surface (Fig. 7).

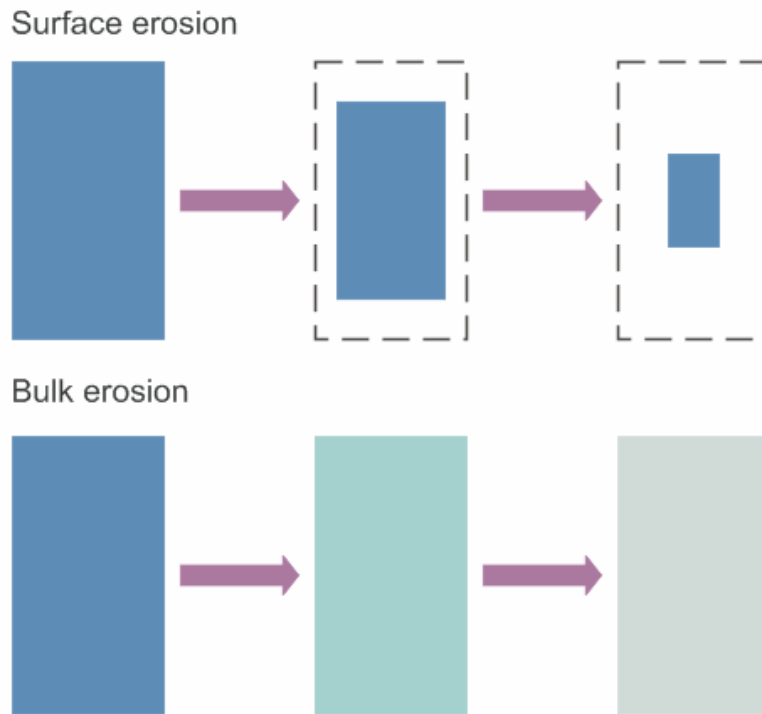


Fig. 7. Schematic illustration of surface and bulk erosion (adapted from [9])

The rate of bond hydrolysis of hydrophobic polymer networks is much faster than the rate of water transport into the polymer bulk. Erosion occurs mostly in the external layers of the polymer matrix. The degradation takes place only on the surface (heterogeneous process). This system of drug release occurs only in enzymatic-degrading systems in which the rate of enzymatic degradation is much faster than the transport of enzyme into the hydrogel [9, 15].

Most of the models with surface-erosion are based on hydrolytic- and enzymatic-degrading polymers.

Hopfenberg proposed a model for theoretical prediction of the molecule release from surface-eroding matrix in which the release depends only on matrix erosion rates [1, 13]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \left( 1 - \frac{k_a t}{C_0 a_0} \right)^n \quad (32)$$

In this equation  $k_a$  is the erosion-rate constant,  $a_0$  is the initial dimension of drug delivery device (radius for a spherical or cylindrical geometry and half-thickness for slab geometry) and  $C_0$  is the initial concentration of drug in the polymer matrix.  $n$  is the geometric shape factor (1 for a slab, 2 for a cylinder and 3 for a sphere). In the case of slab ( $n = 1$ ) drug release has a zero-order profile.

Katzhendler, Hoffman and co-workers described a general mathematical model for heterogeneous eroding networks [26]. In this model it is assumed that swelling of the polymer matrix is slower than its erosion. It can be applied for the hydrogel tablets with different rates of erosion in the radial and axial directions. The kinetics of drug release from erodible polymer matrix with two coordinates  $a$  in radial and  $b$  in axial directions can be described by the following equation:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \left( 1 - \frac{k_a t}{C_0 a_0} \right)^2 \left( 1 - \frac{2k_b t}{C_0 b_0} \right) \quad (33)$$

In this equation:

$k_a$  - radial erosion-rate constant,

$k_b$  - axial erosion-rate constant,

$a_0$  - initial radius of the tablet,

$b_0$  - initial thickness of the tablet.

Lee proposed another mathematical theory for surface-eroding hydrogel systems [7]. This model can be applied to film geometry devices with different "drug loading/drug solubility" ratios. Lee considered movements of the diffusion front and erosion front (Fig. 8). This model assumes that the front of erosion moves at constant velocity, edge effects can be neglected and there are perfect sink conditions throughout the test. The drug release can be expressed by the following equation:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \delta + \frac{Ba}{D} \tau - \delta \frac{C_s}{A} \left( \frac{1}{2} + \frac{a_3}{6} \right) \quad (34)$$

$$a_3 = \frac{A}{C_s} + \delta h - \sqrt{\left( \frac{A}{C_s} + \delta h \right)^2 - 1 - 2\delta h} \quad (35)$$

$$h = \frac{1}{2} \frac{Ba}{D} \left( 1 - \frac{A}{C_s} \right) \quad (36)$$

In the above equations:

$\delta$  - relative separation between the diffusion and erosion fronts,

$B$  - constant of surface erosion front,

$a$  - half-thickness of the film,



$D$  - drug diffusivity in the system,

$\tau$  - dimensionless time,

$\frac{Ba}{D}$  - measure of relative contribution of erosion and diffusion to drug release.

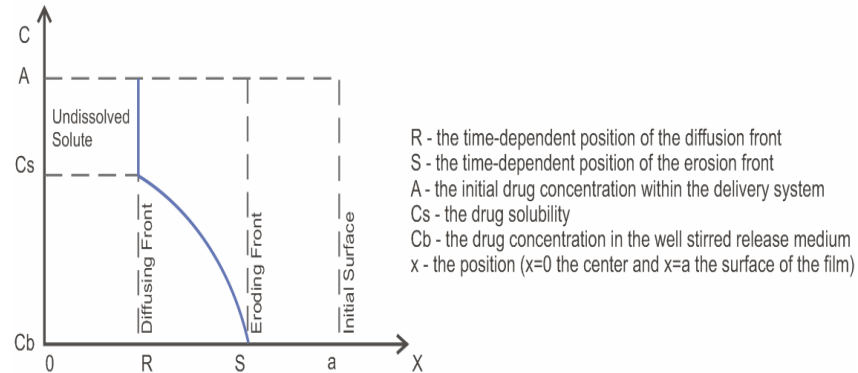


Fig. 8. Scheme of the drug concentration in the surface-eroding system (adapted from [7])

### Bulk erosion

In bulk degrading systems the drug release is governed by degradation of the network and molecule diffusion (Fig. 7). Bulk eroding polymers degrade slowly and water infusion into the system is much faster than the degradation of polymer [4, 9, 15]. Thus, the whole drug delivery device is rapidly hydrated and polymer chains break off throughout the system. Erosion takes place in the entire system (homogeneous process).

Heller and Baker developed a mathematical theory predicting drug release from waterinsoluble polymers that can be hydrolytically converted in water-soluble molecules [9]. This model assumes that the degradation of bulk eroding polymers can be described by first-order kinetics. Heller and Baker modified the classical Higuchi equation (Eq. (15)). They assumed that permeability of the drug in the biodegradable polymeric matrix is not constant and increases with time. In their model they applied the following ratio of the drug permeability at time  $t$  ( $P_t$ ) to the initial permeability ( $P_0$ ):

$$\frac{P_t}{P_0} = \frac{\text{initial number of bounds}}{\text{remaining number of bounds}} = \frac{N}{N - Z} \quad (37)$$

where:

$N$  - initial number of bonds,

$Z$  - number of cleavage during time interval  $[0, t]$ .

Polymer bonds are split with the first-order kinetics:

$$\frac{dZ}{dt} = K(N - Z) \quad (38)$$

where  $K$  - the first order rate constant.

After integration and rearrangement one can get the following equation which describes the drug release from thin slab with initial drug concentration above the drug solubility in hydrogel:

$$\frac{dM_t}{dt} = \frac{A}{2} \sqrt{\frac{2P_0 \exp(Kt) C_0}{t}} \quad (39)$$

Charlier and his co-workers described another mathematical model predicting drug release from bulk eroding polymer films [27]. They assumed that the polymer degradation and the drug diffusion are simultaneous. Experimental results of mifepristone release from poly(lactic-co-glycolic) (PLGA) matrices were compared with model predictions. They developed this model by the pseudo-steady state assumptions, similar to classical Higuchi equation (Eq. 15). Moreover, the model assumes that polymer chains split with first-order kinetics and drug diffusion coefficients are exponential functions of time:

$$D = D_0 \exp(kt) \quad (40)$$

In this equation:

$D_0$  - drug diffusion coefficient at time  $t = 0$ ,

$k$  - polymer degradation rate.

They got the following expression for the cumulative amount of drug release as a function of time:

$$Q = S \sqrt{\frac{2C_0 C_s D_0 [\exp(kt) - 1]}{k}} \quad (41)$$

where:

$S$  - surface area of film contacted with the release fluid,

$C_0$  - initial drug concentration,

$C_s$  - solubility of drug in the polymer.

### Surface phenomena

The rate of drug delivery can be affected by surface phenomena. Different surface phenomena can be distinguished:

- 1) desorption of species from surface,
- 2) surface reconstruction,
- 3) surface reactions.

The above phenomena significantly influence the resulting drug release kinetics. The species can be desorbed from the hydrogel surface. It is related to surface erosion and has been discussed above.

In surface reconstruction atomic or molecular rearrangement occurs on the surface of the device, thus the surface/interfacial tension is reduced. Surface reactions take place when drug molecules react with the release medium and new substances are formed.

### Conclusions

Mathematical modeling of drug release from the polymeric matrix has big academic and industrial importance. It is very difficult to accurately predict the mechanism of drug release from the hydrogel device in living organisms. The drug transport in various organs and in different cells should be described by different models. In the future mathematical

theories will attempt to take into account differences between *in vitro* and *in vivo* conditions.

## References

- [1] Li H., Luo R. and Lam K.Y.: *Modeling of environmentally sensitive hydrogels for drug delivery: An overview and recent developments*. Front. Drug Des. Discov., 2006, **2**, 295-331.
- [2] Van Tomme S.R., Storm G. and Hennink W.E.: *In situ gelling hydrogels for pharmaceutical and biomedical applications*. Int. J. Pharm., 2008, **355**, 1-18.
- [3] Barbucci R.: *Hydrogels: Biological properties and applications*. Springer, Milan 2009.
- [4] Lin C.C. and Metters A.T.: *Hydrogels in controlled release formulations: Network design and mathematical modeling*. Adv. Drug Deliv. Rev., 2006, **58**, 1379-1408.
- [5] Klouda L. and Mikos A.G.: *Thermoresponsive hydrogels in biomedical applications*. Eur. J. Pharm. Biopharm., 2008, **68**, 34-45.
- [6] Schuetz Y.B., Gurny R. and Jordan O.: *Novel thermoresponsive hydrogel based on chitosan*. Eur. J. Pharm. Biopharm., 2000, **49**, 177-182.
- [7] Siepmann J. and Siepmann F.: *Mathematical modeling of drug delivery*. Int. J. Pharm., 2008, **364**, 328-343.
- [8] Peppas N.A. et al: *Hydrogels in pharmaceutical formulations*. Eur. J. Pharm. Biopharm., 2000, **50**, 27-46.
- [9] Siepmann J. and Gopferich A.: *Mathematical modeling of bioerodible, polymeric drug delivery systems*. Adv. Drug Del. Rev., 2001, **48**, 229-247.
- [10] Zarzycki R.: *Wymiana ciepła i ruch masy w inżynierii środowiska*. WNT, Warszawa 2005.
- [11] Arifin D.Y., Lee L.Y. and Wang C.H.: *Mathematical modeling and simulation of drug release from microspheres: Implications to drug delivery systems*. Adv. Drug Deliv. Rev., 2006, **58**, 1247-1325.
- [12] Bajpai A.K. et al: *Responsive polymers in controlled drug delivery*. Progr. Polym. Sci., 2008, **33**, 1088-1118.
- [13] Costa P. and Sousa Lobo J.M.: *Modeling and comparison of dissolution profiles*. Eur. J. Pharm. Sci., 2001, **13**, 123-133.
- [14] Cooke N.E. and Chen C.: *A contribution to a mathematical theory for polymer-based controlled release devices*. Int. J. Pharm., 1995, **115**, 17-27.
- [15] Grassi M. and Grassi G.: *Mathematical modelling and controlled drug delivery: Matrix systems*. Curr. Drug Deliv., 2005, **2**, 97-116.
- [16] Berger J. et al: *Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications*. Eur. J. Pharm. Biopharm., 2004, **57**, 19-34.
- [17] Zarzycki R., Rogacki G. and Modrzejewska Z.: *Modeling of drug release from thermosensitive chitosan hydrogels*. J. Control Release, in press.
- [18] Gopferich A.: *Polymer degradation and erosion: Mechanisms and applications*. Eur. J. Pharm. Biopharm., 1996, **42**, 1-11.
- [19] Gopferich A.: *Mechanism of polymer degradation and erosion*. Biomaterials, 1996, **17**, 103-114.
- [20] von Burkersroda F., Schedl L. and Gopferich A.: *Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion*. Biomaterials, 2002, **23**, 4221-4231.
- [21] Colombo P., et al: *Analysis of the swelling and release mechanisms from drug delivery systems with emphasis on drug solubility and water transport*. J. Control. Release., 1996, **39**, 231-237.
- [22] Peppas N.A. and Sahlin J.J.: *A simple equation for the description of solute release. 3. Coupling of diffusion and relaxation*. Int. J. Pharm., 1989, **57**, 169-172.
- [23] Siepmann J., et al: *HPMC - Matrices for controlled drug delivery: A new model combining diffusion, swelling, and dissolution mechanism and predicting the release kinetics*. Pharm. Res., 1999, **16**, 1748-1756.
- [24] Siepmann J. and Peppas N.A.: *Hydrophilic matrices for controlled drug delivery: an improved mathematical model to predict the resulting drug release kinetics (the "sequential layer" model)*. Pharm. Res., 2000, **17**, 1290-1298.
- [25] Streubel A. et al: *Bimodal drug release achieved with multi-layer matrix tablets: transport mechanisms and device design*. J. Control Release, 2000, **69**, 455-468.
- [26] Katzhendler I. et al: *Modeling of drug release from erodible tablets*. J. Pharm. Sci., 1997, **86**, 110-115.
- [27] Charlier A., Leclerc B. and Couarraze G.: *Release of mifepristone from biodegradable matrices: Experimental and theoretical evaluations*. J. Pharm. Sci., 1997, **86**, 110-115.

## UWALNIANIE LEKÓW Z HYDROŻELI

Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka

**Abstrakt:** Zarówno z naukowego, jak i praktycznego punktu widzenia bardzo ważny jest opis kinetyki uwalniania leków z hydrożeli. Celem tego artykułu jest przegląd opisanych w literaturze modeli matematycznych uwalniania leków z matryc hydrożelowych. W pierwszej części omówiono parametry opisujące strukturę hydrożelu. Następnie opisano zjawiska wpływające na mechanizm uwalniania leków. W ostatniej części przeglądu literatury zostały przedstawione mechanizmy uwalniania. W tej części zebrano wyrażenia matematyczne stosowane do opisu profili uwalniania leków.

**Słowa kluczowe:** hydrożel, modelowanie matematyczne, kontrolowane uwalnianie, podawanie leków, dyfuzja, pęcznienie, erozja

Klaudiusz GRÜBEL<sup>1\*</sup> and Alicja MACHNICKA<sup>1</sup>

## HYDRODYNAMIC DISINTEGRATION OF FOAM BIOMASS TO UPGRADE OF WASTEWATER

### DEZINTEGRACJA PIANY OSADU CZYNNEGO W CELU POPRAWY OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW

**Abstract:** Filamentous microorganisms are responsible for foam formation and activated sludge bulking. Hydrodynamic disintegration process facility biodegradation of organic matter included in scum biomass. Hydrodynamic disintegration results in destruction and disruption of the scum microorganisms as well as increase concentration of organic matter, phosphorus, volatile fatty acids (VFA), ammonium nitrogen in liquid phase and biogas production. It was demonstrated that disintegration of foam biomass permits removal of a part of nutrients in the form of struvite. Disintegration by hydrodynamic cavitation foam has a positive effect on wastewater treatment.

**Keywords:** foam, hydrodynamic disintegration, fermentation, struvite, volatile fatty acids (VFA)

Disintegration by hydrodynamic cavitation foam has a positive effect on wastewater treatment. The literature defines 3 main objectives of disintegration of sewage sludge [1]:

- mechanical disintegration can be used for an accelerated and improved anaerobic digestion of excess sludge. The hydrolysis is the limiting step of this process. Mechanical disintegration can be used to disrupt the cell walls and to cause the release of the organic material from the cells;
- the use of organic matter from disintegrated surplus activated sludge as a source of organic carbon for wastewater treatment processes (ie denitrification);
- applied to disintegration for reduction of the sludge bulking in effluent treatment processes;
- applied for destruction of activated sludge foam [2].

The positive effect of sludge or foam disintegration is possible to achieve by physical (thermal), chemical (using eg acids; oxidation processes using ozone or hydrogen peroxide), mechanical (ball mill, ultrasonic, hydrodynamic cavitation), as well as biological treatment (using enzymes) [1-20].

<sup>1</sup> Institute of Engineering and Environmental Protection, Faculty of Materials and Environmental Sciences, University of Bielsko-Biala, ul. Willowa 2, 43-300 Bielsko-Biala

\* Corresponding author: kgrubel@ath.bielsko.pl

Although the methods are different in nature, the aim of all disintegrated methods is partial or complete bacteria cells disintegration, ie destruction and release of organic substances present inside cells to the liquid phase. The disrupted cells of microorganisms can be used to improve biodegradability of aerobic or anaerobic biological wastewater treatment processes.

The aim of carried out experiment was to show the possibilities of foam disintegration by hydrodynamic cavitation and to achieve biological wastewater treatment processes.

Hydrodynamic cavitation results in the formation of cavities (bubbles) filled with vapour - gas mixture inside the flowing liquid, or at the boundary of a constrictive device due to rapid local pressure drop. Downstream of the constriction (valve or nozzle) the pressure recovers and subsequently causes cavities to collapse. The collapse of the cavitation bubbles is defined as an implosion with associated forces causing mechanical and physico-chemical effects [21]. The physical effects include the production of shear forces and shock waves which in foam can change largeness of flocs, ability of sedimentation, form of water relate and surface load. Whereas the chemical effects result in the generation of radicals, eg formation of reactive hydrogen atoms and hydroxyl radicals. These radicals can convert to the hydrogen peroxide and achieve the COD and BOD value in foam, and concentration of two-valuable cations in a liquid phase. Besides hydrodynamic cavitation results biological changes in foam (eg decrease in survive of heterotrophic bacteria) [22-26].

The new concept described in this paper is based on combining foam hydrodynamic disintegration with own construction cavitation nozzle. The aim was to describe the effect of hydrodynamic cavitation on organic matter release and show the possibilities to improve the aerobic and anaerobic process.

## Materials and methods

The first phase of the study was related to construction of cavitation nozzles due to their optimization with respect to cavitation phenomenon. Numeric simulation was performed by means of TMG/MAYA Heat Transfer Technology, with is the element of simulating package FEMAP finite Element and Postprocessing. During analysis 3 possibilities for solution of the reducer were examined; those solutions for reducer are admittedly characterized with the same number of cavitation ( $\sigma = 0.249$ ), and as well with total length, however, they differ in throat localization, therefore in mutual dimensional proportions of confusor and diffuser. On the basis of static pressures distribution results of the performed numeric simulations it was noticed that the most efficient nozzle, with respect to cavitation phenomenon development, was the reducer in the configuration of the shortened confusor, subsequently short throat (the middle reducer in Figure 1). As the consequence this configuration was chosen for the further examination of the foam of activated sludge disintegration by hydrodynamic cavitation.

Foam samples were taken from an EBNR (*Enhance Biological Nutrient Removal*) full scale municipal sewage treatment plant. Mechanical disintegration was executed with a pressure pump (12 bar), which scums, from a 25 dm<sup>3</sup> container, through a 1.2 mm nozzle (Fig. 1). Disintegration was carried out for 15, 30, 45, 60, 75 and 90 minutes, which mean 3, 6, 9, 12, 15 and 18 multiplicity flow by cavitation nozzle. COD value was determined for samples before and after each time of disintegration according to [27].

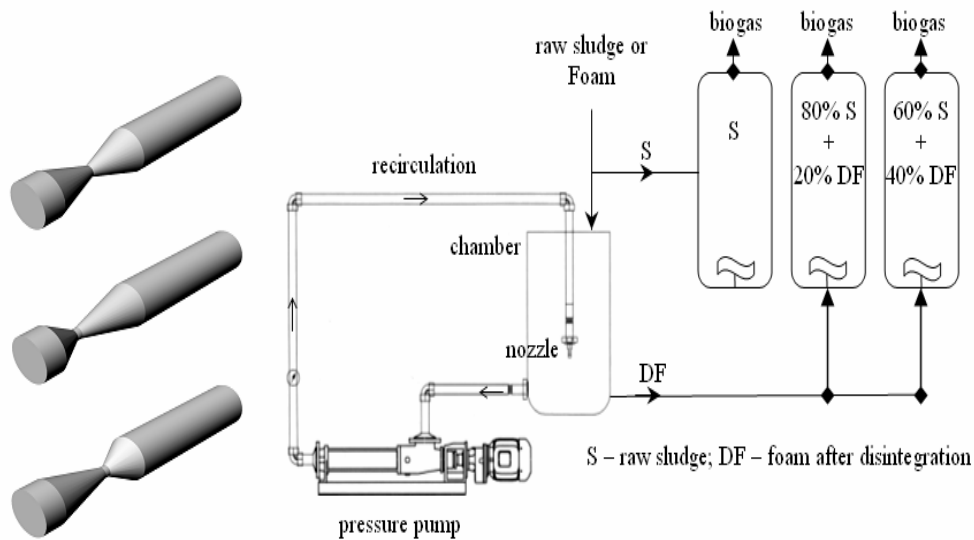


Fig. 1. Scheme of 3D cavitation nozzles and installation to foam disintegrations and fermentations

Samples of raw activated sludge and with a part of disintegrated foam taken directly from the full scale treatment plant have been digested in 25 dm<sup>3</sup> glass reactors at constant temperature of  $35 \pm 2^\circ\text{C}$ . The disintegrated scum constituted 20 and 40% in volume. During 22 days of digestion the amount of produced biogas was daily monitored.

Microscopic analyses were performed on samples before and after each time of disintegration. Microscopic investigations were carried out using a microscope of bright field and contrast phase coupled with a camera.

The microscope used - Nikon Alphaphot-2 YS2-H coupled with camera Panasonic GP-KR 222 allowed also for size measurements by a programme *Lucia - ScMeas Version 4.51*.

Volatile Fatty Acids (VFA) were determined according to Standard methods for the examination of water and wastewater [28].

Addition of magnesium oxide (150% concentrating of dose) was used in chemical precipitation of magnesium-ammonium-phosphate (MAP - struvite) processes. Magnesium oxide increased pH to optimum value and implement concentration of magnesium ions.

## Results and discussion

### Biological changes in foam

Hydrodynamic disintegration by cavitation results in biological changes in foam - disruption, destruction and lysis of microorganism cells.

The disintegration effect in connection with time is shown in a series of microphotographs (Fig. 2A-F). The microscopic observations confirm biological changes during the disintegration process.

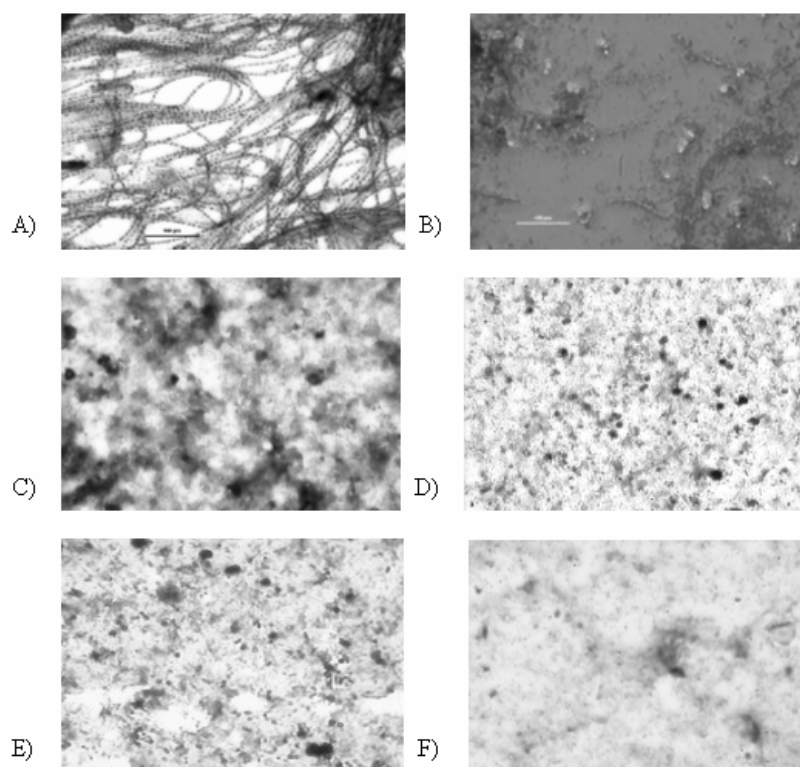


Fig. 2. Biological changes in foam structure during time of disintegration: A) foam without disintegration, B) foam after 15 min of hydrodynamic disintegration, C) foam after 30 min of hydrodynamic disintegration, D) foam after 45 min of hydrodynamic disintegration, E) foam after 60 min of hydrodynamic disintegration, F) foam after 90 min of hydrodynamic disintegration

### Physical changes in foam

Disruption microorganisms of foam during mechanical disintegration affects the physical changes. The measurable effect of this treatment was „selling” of foam (Fig. 3).

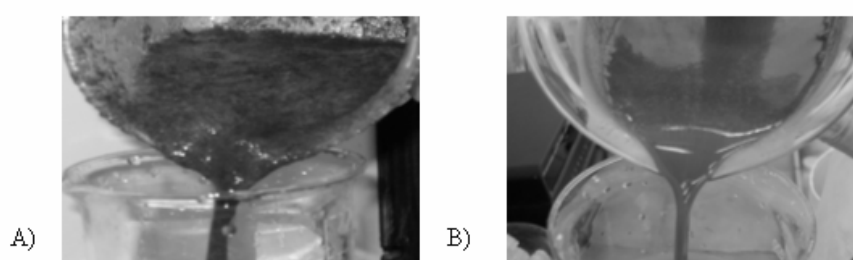


Fig. 3. Physical changes in foam during time disintegration: A) foam without disintegration, B) foam after hydrodynamic disintegration



### Chemical changes in foam

The release of organic substances (expressed here as COD and VFA) as an effect of microorganisms foam disintegration and lysis lead to a substantial increase of value COD and VFA (Fig. 4).

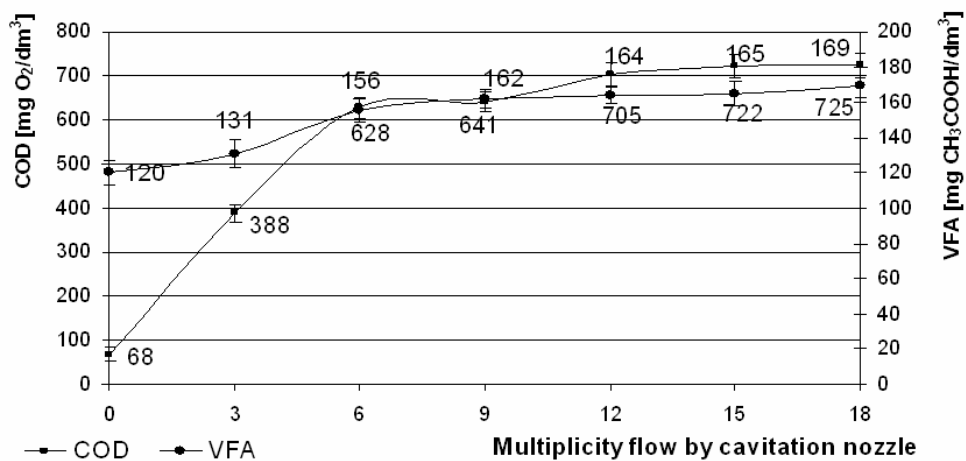


Fig. 4. Changes of COD and VFA value in relation to multiplicity flow by cavitation nozzle

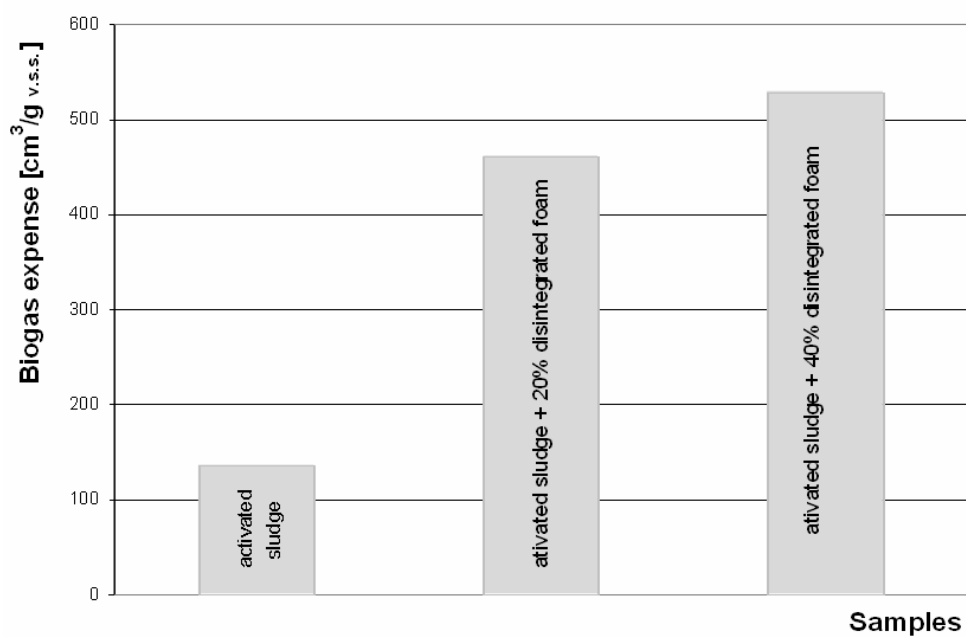


Fig. 5. Biogas expense from 1 g volatile suspended solids

Hydrodynamic decomposition of scum by cavitation processes and freed enzymes results in cells compounds release to liquid phase. Disintegrated by hydrodynamic cavitation has a positive effect on the degree and rate of excess sludge anaerobic digestion and biogas production.

The biogas production and expense is a measure of fermentation effectiveness and expresses amount biogas production from units organic matter removed (Fig. 5).

Biogas expense (expressed in  $\text{cm}^3/\text{g}_{\text{vss.}}$ ) from activated sludge with foam disintegrated was major comparison to express biogas expense from activated sludge without disintegration.

Significantly higher biogas expense was from the fermenters fed with disintegrated foam (20 or 40% volume of fermenter) - the biogas expense was 3.5 and 4 multiplicity higher, respectively (Fig. 5).

The presented examination results and those obtained before [29-31] regarding disintegrated foam feeding into raw sludge could indicate the further way for searching possibilities of intensification and optimization for fermentation process concerning the production of digested gas, as well as the amount of sludge developed.

In connection with the results obtained there was revealed as well possibility to implement disintegration to support the process of phosphorus elimination from the sludge - precipitation in the form of struvite [32, 33].

In result of phosphate tension increase and ammonia nitrogen after the process of disintegration (Fig. 6) conditions were created for easy chemical precipitation of magnesium-ammonia phosphate (MAP) (Fig. 7).

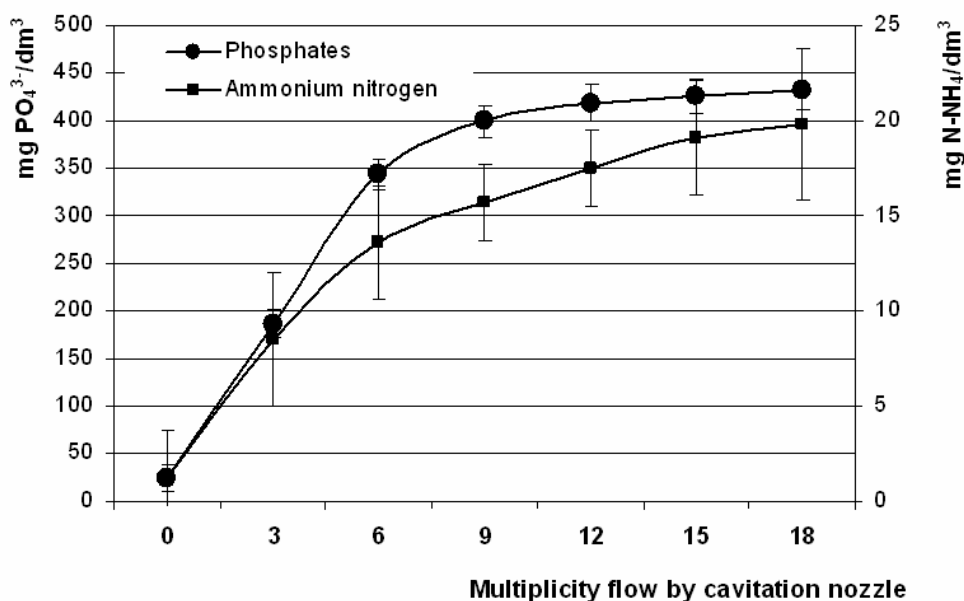


Fig. 6. Changes of phosphates and ammonium concentration in relation to multiplicity flow by cavitation nozzle

From the examination conducted it results that, it was possible to precipitate struvite already after six - time (30 min) flow of the foam through the cavitation nozzle.

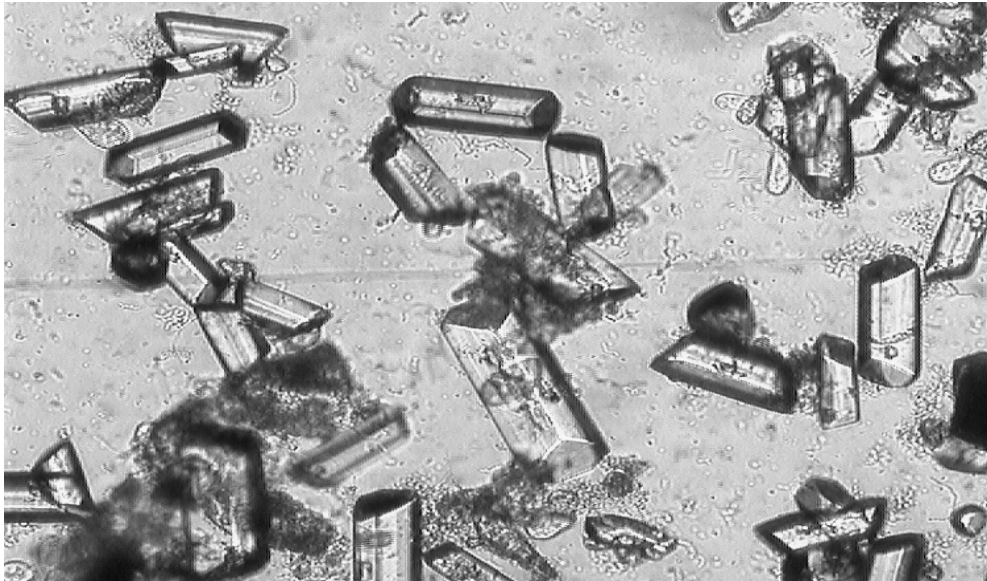


Fig. 7. Struvite crystals created in the foam liquid after six-time flow through cavitation nozzle

The advantage was the possibility to control the process by adding some (volumetric) amount of disintegrated foam, so that the concentration of freed phosphates and of ammonia nitrogen would increase in the way to establish easily the formula of struvite. Utilization of the part of disintegrated foam and/or activated sludge had as well the practical meaning with respect to the technology of sludge purification process.

The results of the examination concerning the possibility for phosphate accumulation by filamentous bacteria show that microorganisms can participate in the process of sludge dephosphatation [34, 35]. Intentional use of the capability of phosphate assimilation by filamentous microorganisms could be one of the ways to eliminate phosphate from its circulation in the water environment.

### **Other possibilities of utilization of disintegrated foam to improve aerobic and anaerobic processes to purify wastewater**

Wastewater introduced into water should not create physical, chemical and biological changes, which would obstruct the proper operating of water ecosystems and fulfillment of waters defined for them quality standards, connected with their utilization that is why, the ways to enable requested effects during wastewater purification are being searched.

The basic technological cycle of wastewater purification for complex biogenic and organic coal elimination with application of activated sludge is composed of anaerobic chamber, denitrification chamber, aeration chamber, secondary sedimentation tank, fermentation chamber (Fig. 8). In regards to wastewater purification cycle and to wastes

management potential places to apply mechanically disintegrated foam due to achieve wastewater purification and sludge modification presents Figure 8.

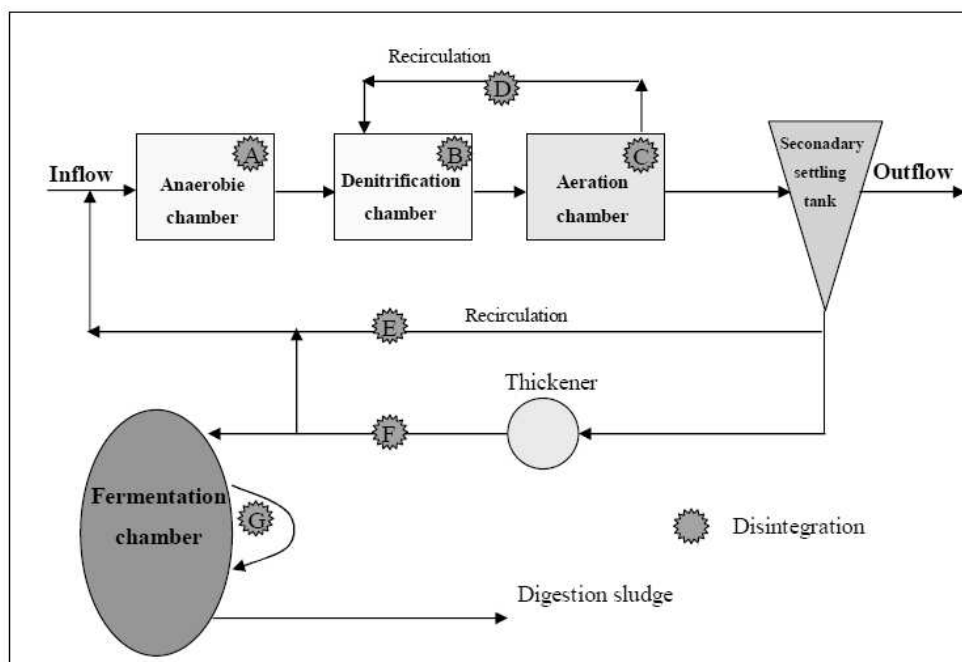


Fig. 8. Potential places of adding disintegrated foam to the process of wastewater

Foam Subject to destruction can be implemented in the process of internal (D) or external (E) recirculation together with the part sludge from secondary sedimentation tank to anaerobic zone (A), anoxic (B) and aerobic (C).

Operating efficiency of anaerobic zone depends from the speed of creation of volatile fatty acids by fermentative bacteria and VFA collection by bacteria accumulating phosphorus in the aeration chamber.

The velocity to create volatile fatty acids is usually insufficient in comparison to high speed consumption of VFA and phosphorus release by bacteria responsible for wastewater dephosphatation. That is why introduction into anaerobic zone of additional, easily utilized organic substrate in the form of disintegrated foam will contribute to increase digestion activity of microorganisms, and in this way to increase the concentration of VFA (Fig. 4). In the anoxic zone (B) disintegrated foam containing high concentration of easily digestible carbon compound will assure to the denitrification bacteria the intensity of the nitrate reduction process in the situation of shortage of organic matter in wastewater flowing into activated sludge reactor. On the other hand to the bacteria assimilate phosphorus in the oxygen zone (C) it will guarantee easier survival, reproduction and phosphorus(V) collection. Aerobic zone by means of oxygen metabolisms of heterotrophic microorganisms decreases above all the concentration of non-settling, soluble and colloid carbon compounds present in wastewater. Introduction of additional organic substrate (Fig. 4, Fig. 2 A-F) will

contribute to fast bacteria reproduction, increase of zoogical clusters and production of flocks of activated sludge. Growth of bacteria population will favor the development of feeding fauna. Continuous eating of the bacteria by *Protista*, *Rotifera*, *Nematoda* and sporadically *Oligochaeta* will not allow the excessive growth, will stimulate constant population resorting, which will result in increase of utilization of organic substances contained in wastewater. The effectiveness of biomass disintegration - due to mechanical disruption - will intensify microorganisms cells' lysis; as a result intra- and extracellular enzymes will be freed and introduced into environment and resolubilization of the created organic compounds will contribute to intensification of biodegradation of reaching (with wastewater) substrate. Furthermore, additional load of the activated sludge with organic charge will not stimulate the development of filamentous bacteria. The examination performed (on the laboratory scale) has demonstrated as well that addition of disintegrated sludge to activated sludge chamber does not lead to its reappearance [2]. In connection with that foam disintegration could be applied to limit the phenomenon of sludge foaming and foam creating, and that is due to the possibility of filamentous microorganisms destruction and big flocks disruption. The occurring processes would contribute as well to accelerate the sludge oxidation (endogenous respiration), which significant effect could be decrease of its amount.

In the aerobic zone next mineralization of organic matter nitrification processes occur. One of the parameters controlling nitrification is sludge charge. Introduction of additional load in the form of disintegrated foam can limit nitrifiers development, which on the other hand would cause limitation or inhibition of ammonium and nitrate(III) oxidation. That is why it is essential to convey to the oxygen zone bioreactors limited amount of disintegrated foam, which would not inhibit nitrification processes. The amount of biomass introduced into bioreactors zones (aerobic, anoxic, and anaerobic) would have to be evaluated practically by control of processes performed during activated sludge work.

Disintegrated foam introduced with condensed surplus activated sludge (F) or directly (G) to fermenter could successfully improve effectiveness of fermentation (Fig. 5). To maintain certain life activity, bacteria require suitable nutrients arriving to cells. That is why introduction into chambers of the foam previously submitted to destruction, would cause growth of biogas production due to flowing of additional organic substrate in the digestible form for the bacteria population and/or through increase of enzymatic activity of fermenting process.

The condition for effective anaerobic disintegration of organic compounds contained in sludge is also proper mixing of the fermenter content to enable intensive exchange between activated biomass and substrate at the same time without disturbing bacterial cometabolism and enabling elimination of metabolism products in the form of fermentative gas, which by creation of the layer around bacteria cell can inhibit diffusion of nutrient inside the cell. Feeding of liquid foam could contribute to more precise mixing of the fermenter content, assurance of sludge uniformity (lack of places overloaded with sludge) and temperature of the process, which in consequence would influence the improvement efficiency of biogas production.

Significant factors for the fermentation process is the amount of fed sludge during twenty-four hours and its hydration, as they decide also about time of sludge deposition in the fermenter, and so that about the fermentation time. Overloading hydraulic retention time causes reduction of fermentation time, which in consequence could cause total collapse of

anaerobic process. That is why the amount of sludge fed and its hydration should be controlled and evaluated.

To conduct disintegration process of the foam it is necessary to build a technical installation plus energy, which is connected with financial cost. Economic effects could be in this case compensated with higher production of fermentative gas, which could be modified into energy, savings on additional source of coal for denitrification, decrease of operating costs by limitation of sludge foaming and foam creation. Disintegration process of the foam would result in advantages for the environment due to obtaining of digested sludge with higher hydration level than raw sludge, which causes their better vulnerability dehydration, decrease amount of organic sludge produced, possibilities to recycle phosphorus in the form of struvite and its agricultural utilization, as well more effective limitation of pathogenic microorganisms and helminthes eggs.

## Conclusions

1. The results of physicochemical examination, microscope observations have demonstrated that, the process of hydrodynamic cavitation is an effective method of activated sludge foam disintegration.
2. As a result of multiplicity of biomass foam flow through cavitation nozzle, decrease of organic matter hydration, which is evidenced by COD values changes in the liquid accompanying the foam from the value 68 to 725 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. At the same time followed the concentration growth of VFA by 29%.
3. Causing the fermentation process of disintegrated foam biomass resulted in growth of gas production and at the same time output of biogas production. Comparing output of trials with 20% and 40% volume disintegrated foam, there was an increase of output respectively by 3.5 and 4 times.
4. In connection to results achieved of phosphate and nitrogen ammonium release in the hydrodynamic disintegration process appeared the possibility of elimination and recycling of phosphorus and nitrogen ammonium in the form of struvite.
5. Introduction of disintegrated foam into technological cycle of wastewater purification would efficiently influence the improvement of wastewater quality improvement.

## References

- [1] Lehne G., Müller A. and Schwedes J.: *Mechanical disintegration of sewage sludge*. Water Sci. Technol., 2001, **43**, 19-26.
- [2] Machnicka A.: *Asymilacja i uwalnianie fosforu przez mikroorganizmy nitkowate w procesach oczyszczania ścieków*. Rozprawa habilitacyjna. Wyd. Akad. Techniczno-Humanistycznej, Seria: Rozprawy Naukowe nr 17, Bielsko-Biała 2006.
- [3] Antoniadis A., Poulos I., Nikolakaki E. and Mantzavinos D.: *Sonochemical disinfection of municipal wastewater*. J. Hazard. Mater., 2007, **146**, 492-495.
- [4] Burgess J.E. and Pletschke B.I.: *Hydrolytic enzymes in sewage sludge treatment: A mini-review*. Water South Afric., 2008, **34**, 343-349.
- [5] Grübel K. and Machnicka A.: *The use hydrodynamic disintegration to accelerate anaerobic digestion of surplus activated sludge*. Water Environ. Res. (in press)
- [6] Kennedy K.J., Thibault G. and Droste R.L.: *Microwave enhanced digestion of aerobic SBR sludge*. Water South Afric., 2007, **33**, 261-270.
- [7] Kopp J., Müller J., Dichtl N. and Schwedes J.: *Anaerobic digestion and dewatering characteristics of mechanically disintegrated excess sludge*. Water Sci. Technol., 1997, **36**, 129-136.

- [8] Miah M.S., Tada Ch., Yang Y. and Sawayama S.: *Aerobic thermophilic bacteria enhance biogas production*. J. Mater. Cycles Waste Manage., 2005, **7**, 48-54.
- [9] Müller J.: *Mechanical disintegration of sewage sludge - Mechanischer Klärschlammaufschluß-, Schriftenreihe, „Berichte aus der Verfahrenstechnik“ der Fakultät für Maschinenbau und Elektrotechnik der Universität Braunschweig*. Shaker Verlag, Aachen 1996.
- [10] Müller J.: *Disintegration as key-stop in sewage sludge treatment*. Water Sci. Technol., 2000, **41**, 123-139.
- [11] Machnicka A., Grübel K. and Suschka J.: *The use disintegrated activated sludge to improve anaerobic digestion*. Water South Afric., 2009, **35**, 129-132.
- [12] Phothilangka P., Schoen M.A., Huber M., Luchetta P., Winkler T. and Wett B.: *Prediction of thermal hydrolysis pretreatment on anaerobic digestion of waste activated sludge*. Water Sci. Technol., 2008, **58**, 1467-1473.
- [13] Roman H.J., Burgess J.E. and Pletschke B.I.: *Enzyme treatment to decrease solids and improve digestion of primary sewage sludge*. African J. Biotech., 2006, **5**, 963-967.
- [14] Tanaka S., Kobayashi T., Kamiyama K.I. and Signey Bildan M.L.N.: *Effects of thermochemical pretreatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge*. Water Sci. Technol., 1997, **35**, 209-215.
- [15] Wang F., Lu S.H. and Ji M.: *Components of released liquid from ultrasonic waste activated sludge disintegration*. Ultrasonics Sonochem., 2004, **13**, 334-338.
- [16] Weemaes M., Grootaerd H., Simoens F. and Verstraete W.: *Anaerobic digestion of ozonized biosolids*. Water Res., 2000, **34**, 2330-2336.
- [17] Woodard S.E. and Wukasch R.F.: *A hydrolysis/thickening/filtration process for the treatment of waste activated sludge*. Water Sci. Technol., 1994, **30**, 29-38.
- [18] Yasui H. and Shibata M.: *An innovative approach to reduce excess sludge production in the activated sludge process*. Water Sci. Technol., 1994, **30**, 11-20.
- [19] Zhang P., Zhang G. and Wang W.: *Ultrasonic treatment of biological sludge: Floc disintegration, cell lysis and inactivation*. Bioresource Technol., 2007, **98**, 207-210.
- [20] Zhang G., Zhang P., Yang J. and Chena Y.: *Ultrasonic reduction of excess sludge from the activated sludge system*. J. Hazard. Mater., 2007, **145**, 515-519.
- [21] Polska Norma, PN-86/H-04426 Erozja kawitacyjna. Nazwy, określenia i symbole.
- [22] Chu C.P., Bea-Ven Ch., Liao G.S. and Lee D.J.: *Observations on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge*. Water Res., 2001, **35**, 1038-1046.
- [23] Fryźlewicz-Kozak B. and Tal-Figiel B.: *Influence of ultrasound on sludge structure*. Materials of IV International Student's Conference "Environment, Development, Engineering". Kraków 2002, 64-67.
- [24] Fryźlewicz-Kozak B. and Tal-Figiel B.: *Theoretical and experimental analysis of a structure and rheological properties of sludge in a function of parameters of ultrasound field intensity*. Mater. Conf. "Surfactants and dispersed systems in theory and practice", SURUZ. 2005, 659-662.
- [25] Grübel K.: *Przebieg i uwarunkowania lizy mikroorganizmów osadu czynnego w procesie hydrodynamicznej kawitacji*. Rozprawa doktorska. Politechnika Częstochowska, Częstochowa 2008.
- [26] Senthilkumar P., Sivakumar M. and Pandit A.B.: *Experimental quantification of chemical effects of hydrodynamic cavitation*. Chem. Eng. Sci., 2000, **55**, 1633-1639.
- [27] Polska Norma, PN-ISO 6060:2006 Jakość wody - Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu.
- [28] Eaton A.D., Clesceri L.S. and Greenberg A.E. (ed.): *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, Washington 1995.
- [29] Machnicka A., Suschka J. and Grübel K.: *The intensification of sewage sludge anaerobic digestion by partial disintegration of surplus activated sludge and foam*. Proc. Polish-Swedish Seminars "Integration and optimisation of urban sanitation systems". Kraków 2005, 87-94.
- [30] Grübel K., Suschka J. and Machnicka A.: *Dezintegracja osadu czynnego w procesie kawitacji mechanicznej celem intensyfikacji procesu fermentacji beztlenowej osadów ściekowych*. Zesz. Nauk. ATH, Bielsko-Biała 2006, **24**, 72-79.
- [31] Suschka J., Machnicka A. and Grübel K.: *Wykorzystanie bakterii nitkowatych w celu poprawy efektywności procesów oczyszczania ścieków, w szczególności do usuwania fosforu*. Ekol. Techn., 2006, **XIV**, 86-91.
- [32] Suschka J., Machnicka A. and Popławski S.: *Specific problems of phosphorous removal and recovery from waste waters*. Conf. Ecology and Eco-Technol. Vienna, 24-28.02.2002.
- [33] Suschka J., Kowalski E. and Popławski S.: *Study of the effects of the reactor hydraulics on struvite precipitation at municipal sewage works*. CEEP (Centre Européen d'Etudes des Polyphosphate), Bruxelles 2003.
- [34] Machnicka A., Grübel K. and Suschka J.: *Mikroorganizmy nitkowane w poprawie biologicznego usuwania i odzysku fosforu ze ścieków*. Przem. Chem., 2008, **5**, 509-511.

- [35] Machnicka A., Grübel K. and Suschka J.: *Enhanced biological phosphorus removal and recovery*. Water Environ. Res., 2008, **80**, 617-623.

### **DEZINTEGRACJA PIANY OSADU CZYNNEGO W CELU POPRAWY OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW**

Institut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Wydział Nauk o Materiałach i Środowisku  
Akademia Techniczno-Humanistyczna, Bielsko-Biała

**Abstrakt:** Mikroorganizmy nitkowate są odpowiedzialne za tworzenie się piany i pienienie osadu czynnego. Hydrodynamiczna dezintegracja może w znaczący sposób wpłynąć na biodegradację materii organicznej zawartej w biomacie mikroorganizmów piany. Hydrodynamiczna kawitacja skutkuje zniszczeniem i destrukcją drobnoustrojów piany, a tym samym wzrostem koncentracji w cieczy otaczającej ChZT, fosforanów, lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) i azotu amonowego. Ponadto, zwiększając dostępność materii organicznej, staje się przyczyną wzrostu produkcji biogazu. W artykule została również przedstawiona możliwość dezintegracji biomasy piany, a następnie usunięcia części substancji odżywczych w formie struwitu.

**Słowa kluczowe:** piana, hydrodynamiczna dezintegracja, fermentacja, struwit, lotne kwasy tłuszczowe (LKT)



Jolanta SOBIK-SZOŁTYSEK<sup>1\*</sup> and Beata JABŁOŃSKA<sup>1</sup>

## POSSIBILITIES OF JOINT MANAGEMENT OF SEWAGE SLUDGE AND DOLOMITE POST-FLOTATION WASTE

### MOŻLIWOŚCI WSPÓLNEGO ZAGOSPODAROWANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH I DOLOMITOWYCH ODPADÓW POFLOTACYJNYCH

**Abstract:** At present, the basic method of sewage sludge management is storage, especially when the sludge cannot be used for agricultural purposes due to a high content of heavy metals. At the same time, bioremediation of dolomite post-flotation waste which is permanently stored in the environment is difficult. In the research the possibilities of joint management of both waste types are examined. Five pot experiments were conducted, with synthetic substrata for flora with different participation of sewage sludge and post-flotation waste. The content of Zn and Pb was biggest in the materials applied. Additionally, the pH value was measured. *Argona* grass seeds were used in the experiment. This particular grass type is resistant to high metal concentration. The content of selected metals was measured in the collected plant matter. In order to quantify the Zn and Pb mobility in the prepared ground, bioaccumulation coefficients were determined. The experiment was aimed at selecting a proportion that would be most effective in blocking the transfer of metals to flora. The experiment results revealed that the ground composed of 75% post-flotation waste and 25% sewage sludge demonstrates the lowest availability of heavy metals for grass ie low bioaccumulation coefficient. The joint management of sewage sludge by means of creating soil mixtures with chemically active dolomite post-flotation waste allows for eliminating nuisance and threats resulting from the specificity of both waste types.

**Keywords:** sewage sludge, post-flotation waste, heavy metals, sorption, bioaccumulation coefficient, waste management

In recent years, the water quality in points of disposal has considerably improved due to the favourable changes in the Polish water and sewage economy. The amount of sewage sludge, formed in the process of sewage treatment, has substantially increased, which is illustrated in Table 1.

Because of the specific properties of this of type waste, its utilisation and final neutralisation constitute an ecological and economic problem for most sewage treatment plants. The most popular methods of final sewage sludge neutralisation include [3]:

---

<sup>1</sup>Institute of Environmental Engineering, Czestochowa University of Technology, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Czestochowa, tel. 34 32 50 917 ext. 37

\* Corresponding author: jszolysek@is.pcz.czest.pl

- natural use (including agricultural use);
- depositing at waste dumps;
- burning;
- under research: mineralisation of sludge and processing into construction materials and oil.

Table 1  
Amount of sewage sludge produced in Poland in the years 1999-2004 and the amount projected for the years 2010-2018 [1, 2]

| Amount of produced sludge per year<br>[Gg s.s. (sludge solids)] |      |      | Projected amount of produced sludge<br>[Gg s.s. (sludge solids)] |      |       |
|---|------|------|--|------|-------|
| 1999  | 2002 | 2004 | 2010   | 2015 | 2018  |
| 354   | 435  | 476  | 612  | 640  | > 700 |

The natural or agricultural use of the waste is the most justified method as regards ecology and economy. It allows for:

- limitation of the consumption of mineral fertilizers;
- vegetable stabilisation of the surface of dust waste dumps and dumps with waste that can be easily washed out;
- reclamation of non-soil ground and degraded soil;
- minimisation of costs of utilising waste which constitutes an environmental nuisance.

The content of organic matter and mineral fertilizer components (mainly N, P, K, Ca, Mg, Fe and S) has a great influence on soil formation and fertilizing properties of the sludge, which are relatively well-known and used more and more effectively. However, the content of heavy metals and pathogenic microorganisms which exceeds the acceptable levels [4, 5] often limits or even eliminates the non-industrial use of the sludge.

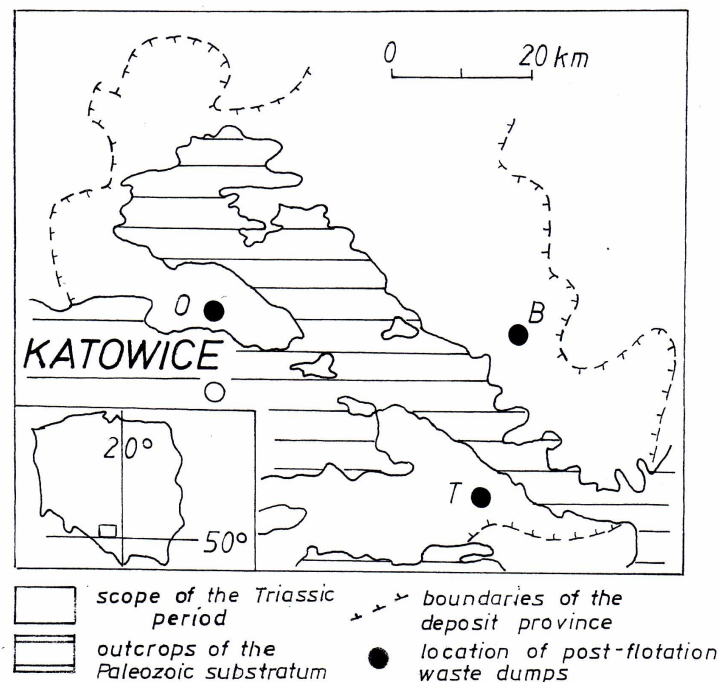
The microorganisms can be removed from the sludge by proper treatment in sanitation processes (fermentation, pasteurisation, drying, composting), whereas the elimination of heavy metals requires expensive technologies and is not used in practice [6, 7].

The alternative management methods for sewage sludge with the high content of heavy metals prevents the agricultural use are storage and thermal processing. Due to the social opposition to thermal disposal of sewage sludge, storage still remains one of the most significant methods in managing this type of waste.

Sewage sludge is a material which effectively consolidates the surface of dust waste dumps and dumps with a water erosion hazard. An example of such sludge is post-flotation waste from the processing of Zn-Pb ores, which is the main permanently stored waste of this industry. The total amount of post-flotation waste gathered in three Polish Zn-Pb exploitation regions reached almost 80 million Mg of sludge solids [8]. Such amount means a considerable problem, both as regards economic use and the effect on the environment. The scope of the zinc-lead industry is limited to two regions: the Silesia province and the Malopolska province. The distribution of post-flotation waste dumps is presented in Figure 1.

The advantage of flotation waste in terms of its management is homogeneity, defined composition and "point" accumulation. Depositing post-flotation sludge in sludge ponds

requires large spaces and there is a risk of polluting the surroundings as a result of erosion of the surface of the settling tanks [10]. Heavy metals contained in the waste may be introduced into the environment together with the dust. This problem was observed [11-13] eg in the Olkusz region of Zn-Pb ore exploitation. That is why it is very important to prevent erosion of the surface of the settling tanks by reclamation operations. Post-flotation waste dumps belong to the post-industrial wasteland that is most difficult to reclaim, also because they lack nutrients for plants, such as K, N, Na and P [14]. This lack may be compensated for by sludge. At the same time, the alkaline character of dolomite post-flotation waste and its good sorptive properties in relation to ions of heavy metals (confirmed in the research projects by Sobik-Szolytysek and Girczys [15-17]) allow for using sewage sludge (which cannot be used for agricultural purposes due to a high content of heavy metals) to reclaim waste dumps.



O - liquidated ZGH „Orzel Bialy” (regions of Bytom), B - ZGH „Boleslaw” (regions of Olkusz),  
T-ZG „Trzebionka” (regions of Chrzanow)

Fig. 1. Distribution of post-flotation waste dumps in the Silesia-Krakow deposit region [9]

Storing sewage sludge with excessive amounts of heavy metals on dust and eroded post-flotation waste dumps may facilitate elimination of nuisance for the natural environment, arising from the specific properties of those two waste types. Basing on the above deliberations, the research focus was to try to create an optimum mixture of post-flotation waste and sewage sludge in order to obtain ground that would effectively block the migration of heavy metals to the tested plants.

## Materials and methods

Two waste materials were used in the experiments:

- dolomite post-flotation waste from the processing of Zn-Pb ores, taken from an idle settling tank of the former “Orzel Biały” Mine in Bytom;
- sewage sludge from the “Warta” S.A. Sewage Treatment Plant in Czestochowa.

The average chemical composition of post-flotation waste is presented in Table 2.

Table 2

Average chemical composition of post-flotation waste

| Component                      | Contents<br>[mass %] |
|--------------------------------|----------------------|
| Zn                             | 2.56                 |
| Pb                             | 0.73                 |
| Fe                             | 7.33                 |
| SiO <sub>2</sub>               | 2.90                 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.62                 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  | 2.39                 |
| CaO                            | 27.71                |
| MgO                            | 15.39                |
| CO <sub>2</sub>                | 38.78                |

The main waste components are dolomite (up to 70% of the total composition), calcite and kaolinite. Other components include: bassanite, sphalerite, smithsonite, marcasite, hematite and goethite. This material is characterised by high capacity of heavy metal sorption. This capacity of dolomites, observed in own research of one of us [15], was also mentioned by other authors [18, 19]. The sorptive properties of waste dolomite were confirmed by research projects on changes of zinc ion concentration in water infiltrating into the post-flotation settling tank. The results of those studies are presented in Figure 2.

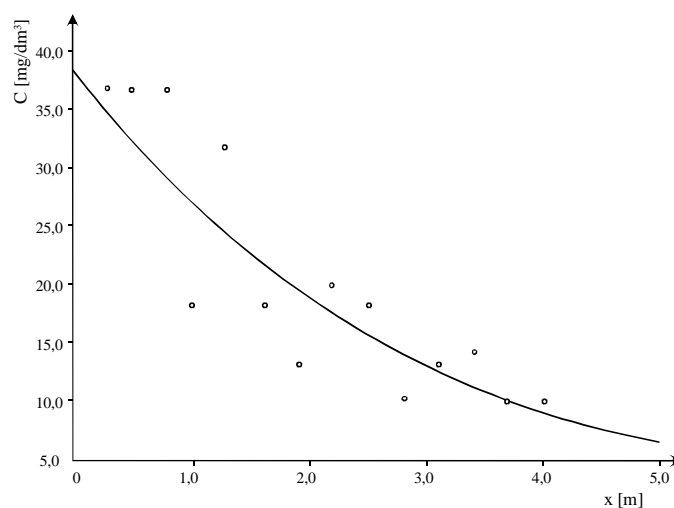


Fig. 2. Zinc concentration and infiltration depth [15]

The curve in Figure 2 can be described by the function:

$$C = 38.75 \exp(-0.362 x)$$

where:

C - zinc concentration [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],

x - filtration depth of solution in the settling tank [m].

The fall of concentration with infiltration into the stratum of post-flotation waste, which is observed for zinc, was also seen in the case of other heavy metals [20].

The dolomite waste is characterised by the grain composition shown in Figure 3.

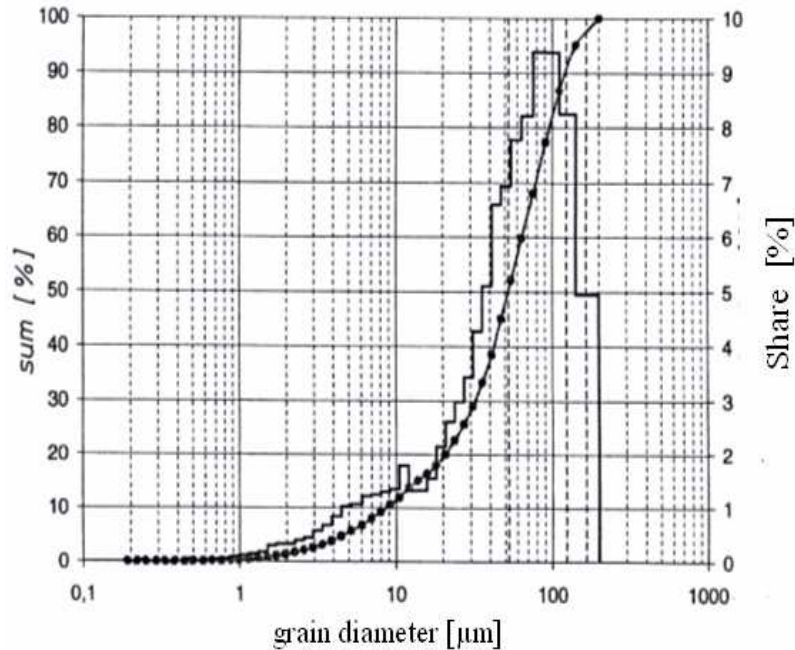


Fig. 3. Decomposition of grain categories for dolomite post-flotation waste

The analysis of composition of grain categories was conducted with the use of a laser analyser LAU-10, the operation of which is based on analysis of laser light, diffracted on the examined sample placed inside the apparatus in the form of suspension. The examined material is fine-grained - grains < 55 µm of diameter constitute almost 61%. The extent of sorption depends on material graining, which is connected with the active surface where sorption processes take place [21].

Table 3 presents chemical composition of the sewage sludge from the "Warta" S.A. Sewage Treatment Plant.

The content of organic matter in the sludge was about 60%. There was a lot of nitrogen and phosphorus, whereas the content of magnesium was low. The content of some heavy metals was exceeded the standards and is disqualified this material for the agricultural use. It should be noted that the composition of the sludge produced in treatment plants and the content of heavy metals are much diversified and depend on [22]:

- character of the inflowing sewage,
- manner of conducting the treatment process,
- methods of sludge processing.

Table 3

Chemical composition of sewage sludge

| Component                   | Unit            | Contents            |
|-----------------------------|-----------------|---------------------|
| N <sub>tot</sub>            | [% s.s.]        | 3.10                |
| N <sub>NH<sub>4</sub></sub> | [% s.s.]        | 0.052               |
| P                           | [% s.s.]        | 3.6                 |
| Ca                          | [% s.s.]        | 4.5                 |
| Mg                          | [% s.s.]        | 0.49                |
| Zn                          | [mg Zn/kg s.s.] | 2.9·10 <sup>3</sup> |
| Cu                          | [mg Cu/kg s.s.] | 7.4·10 <sup>2</sup> |
| Cd                          | [mg Cd/kg s.s.] | 5.6                 |
| Ni                          | [mg Ni/kg s.s.] | 5.2·10 <sup>2</sup> |
| Pb                          | [mg Pb/kg s.s.] | 99                  |
| Cr <sub>org.</sub>          | [mg Cr/kg s.s.] | 5.7·10 <sup>2</sup> |
| Hg                          | [mg Hg/kg s.s.] | 2.1                 |

In order to establish the degree to which plants uptake heavy metals from the soil substratum, pot experiments were conducted. 5 mixtures of sewage sludge and post-flotation waste were prepared, with the following mass [%]:

- **ground A** - 100 mass % of post-flotation waste
- **ground B** - 100 mass % of sewage sludge
- **ground C** - 50 mass % of post-flotation waste + 50 mass % of sewage sludge
- **ground D** - 75 mass % of post-flotation waste + 25 mass % of sewage sludge
- **ground E** - 25 mass % of post-flotation waste + 75 mass % of sewage sludge

Five containers with a capacity of 6 dm<sup>3</sup> and a crops surface of 0.04 m<sup>2</sup> each were filled with the ground prepared in such a way. Grass seeds of *Argona* type in the amount of 10 g per container were sown in the ground. The use of this type of grass was connected with its resistance to a high concentration of heavy metals and with other favourable features such as a rapid growth and a possibility of sowing in any season of the vegetation period. The same conditions for vegetation such as temperature, access of light and the same amount of water were provided to all prepared samples. Deionization water was used for feeding the crops. After four weeks the plant matter was gathered from all samples, weighed to determine biomass growth and subjected to mineralisation in a microwave mineralisator; the content of Zn and Pb in the obtained solutions was determined. Mineralisation of plant matter was made by means of "Plasmatic" microwave mineralisator, by a wet method under a higher pressure at the temperature of 400°C. The content of metals in the solutions obtained during the mineralisation, was determined by means of an emission atomic spectrometer with induced plasma (ICP). The two heavy metals were selected for the analysis due to their high content in both waste types used in the experiment.

The measure of mobility and availability of heavy metals for plants is bioaccumulation coefficient which depends on plant species and ground properties - particularly on pH value and sorptive capacity. The bioaccumulation coefficient is a quotient of content of a given

metal in plant to its content in the ground [23]. Mobility of heavy metals in soils and the bioaccumulation coefficient diminishes in the following order:  $Cd > Zn > Ni > Cu > Pb$ .

Determining the content of heavy metals in synthetic ground used in pot experiments was necessary to calculate the bioaccumulation coefficient. In order to do that, the samples of initial materials (ground A and B) were taken and subjected to mineralisation, and in the obtained solutions the concentration of Zn and Pb was determined. The content of the metals in ground C, D and E was determined empirically, using proper proportions. For all ground types, their pH value was also determined.

## Results and discussion

Figure 4 presents biomass growth depending on the type of ground used.

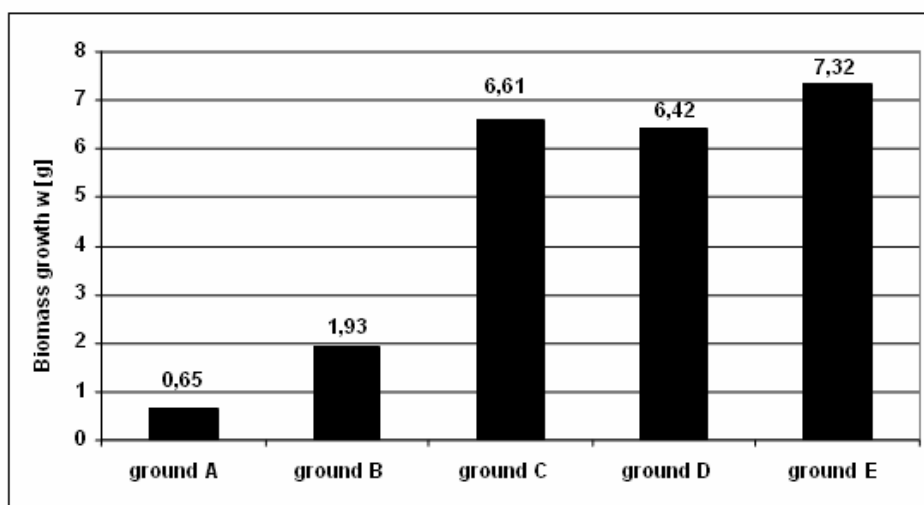


Fig. 4. Biomass growth depending on the type of ground

The highest biomass growth occurred in ground E (75 mass % of liquid sludge + 25 mass % of post-flotation waste). A slightly lower but comparable biomass growth was found in ground C and D. Yet, biomass obtained from ground A (100 mass % of post-flotation waste) and B (100 mass % of sewage sludge) was by over 11 and over 3 times smaller, respectively from the maximal growth obtained (ground E). Very weak growth in grass in ground A was caused by the lack of nutrients and humus in waste, and a fine-grained character of the ground caused the lack of discharge of excess water (colmatation), which could lead to the development of rotting process and lack of seed germination. Lower plants growth in ground B could have been caused by the presence of pathogens and a high content of zinc in waste. The analysis of biomass growth allows us to conclude that the use of mixtures of both waste as soil substratum definitely improves test plant vegetation conditions in comparison with single-component ground.

In general, plants are resistant even to high concentration of heavy metals in ground, which results from a different type of defense mechanisms of physiological or biochemical

character. After a certain level has been exceeded, a toxic effect of heavy metal is noticeable, showing itself among others in the following:

- disturbances in photosynthesis process;
- disturbances in protein metabolism;
- disturbances in the photosynthesis process;
- disturbances in protein metabolism;
- disturbances in absorbing, transporting and assimilating macro- and micro-components;
- disturbances in respiration;
- changes of properties of plasma membranes.

Small amounts of zinc are necessary for proper development of plants. 15÷30 mg Zn/kg of sludge solids suffice for covering their physiological needs. Excessive amounts of zinc lead to limitation of growth and seed germination because of disturbed activity of proteins and disturbed metabolism caused by binding necessary components, ie Ca, Cu and Fe [25, 26]. Lead belongs to very toxic elements, but plants' tolerance to its excess is great. This metal can cause disturbances in the photosynthesis process and degradation of RNA and DNA, which results in substantial limitation of plant growth and development. Table 4 presents the content of Zn and Pb in the applied substrata and in the gathered biomass. It also includes the pH values measured for different substrata and bioaccumulation coefficients for Zn and Pb.

Table 4

Content of Zn and Pb in the substrata and in the biomass

| Ground | pH ground | Content of metal [mg/kg s.s.] |         |                             |        |         |                             |
|--------|-----------|-------------------------------|---------|-----------------------------|--------|---------|-----------------------------|
|        |           | Zn                            |         |                             | Pb     |         |                             |
|        |           | Ground                        | Biomass | Bioaccumulation coefficient | Ground | Biomass | Bioaccumulation coefficient |
| A      | 7.32      | 25600                         | 4300.8  | 0.168                       | 6100   | 414.8   | 0.068                       |
| B      | 7.11      | 2850                          | 250.8   | 0.088                       | 128    | 19.46   | 0.152                       |
| C      | 7.23      | 14225                         | 753.93  | 0.053                       | 3114   | 189.95  | 0.061                       |
| D      | 7.26      | 19913                         | 856.26  | 0.043                       | 4607   | 202.71  | 0.044                       |
| E      | 7.21      | 8537.5                        | 435.41  | 0.051                       | 3146   | 229.66  | 0.073                       |

Figure 5 shows the relationship between the value of the zinc and lead bioaccumulation coefficient and the substratum.

The research results revealed that when the soil substratum is a mixture of both waste types it contributes to the limitation of zinc and lead mobility and to the decrease of availability of those metals to plants. The above results are confirmed by the calculated bioaccumulation coefficients. Applying a mixture with a mass proportion of 25% sewage sludge and 75% post-flotation waste (ground D) caused nearly a fourfold decrease in the



bioaccumulation coefficient for zinc in comparison with ground A (100% post-flotation waste). The same relationships were observed in the case of lead, comparing bioaccumulation coefficients for ground types B and D. An important role in blocking migration of Zn and Pb compounds in the soil environment is played by pH, for which the optimum value is  $6.9 \div 7.2$  [27]. When the pH value exceeds 6.5, it limits the amount of easily soluble forms of Zn and Pb in the soil and curbs their uptake and accumulation by plants. As a result, the bioaccumulation coefficients of those metals are lower. Applying dolomite waste in the soil leads to stabilisation of the pH value at an optimum level and to limitation of the Zn and Pb mobility in the remaining soil environment.

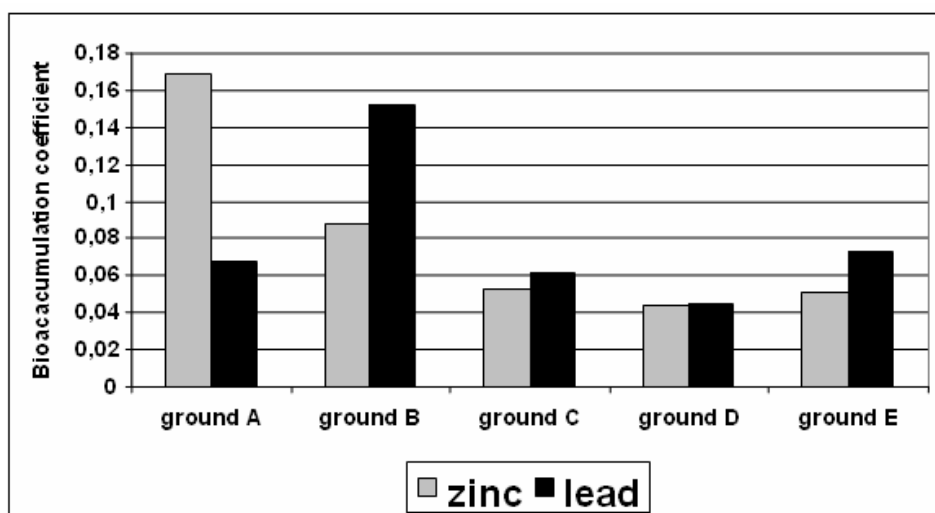


Fig. 5. Relationship between Zn and Pb bioaccumulation coefficient and the substratum

## Conclusion

At present, the basic method of sewage sludge management is storage, especially when the sludge cannot be used for agricultural purposes due to a high content of heavy metals. Excessive accumulation of heavy metals in plants growing in the ground composed of this particular waste may cause their infiltration into the trophic chain, which poses a potential threat for people and animals. At the same time, bioremediation of dolomite post-flotation waste which is permanently stored in the environment is difficult. The conducted research proved that creating mixtures of sewage sludge and dolomite post-flotation waste allows not only for solving the problem of managing such waste types but also helps stabilise the surface of dust waste dumps, ie dumps composed of post-flotation waste. Sewage sludge provides nutrients, improves vegetation conditions and facilitates biomass growth, whereas post-flotation waste (thanks to its good sorptive and buffering properties) blocks heavy metals contained in the sludge and limits their availability to plants. Moreover, the mineral character of dolomite waste is of great significance for soil creation processes and for forming permanent compounds with the organic matter of the sewage sludge. The pot experiments revealed that the optimum ground is a mixture with a weight proportion of 75%

post-flotation waste and 25% sewage sludge. Such ground is characterised by the lowest availability of heavy metals to the tested plants and by biomass growth sufficient for proper stabilisation of the surface of post-flotation waste dumps. The joint management of sewage sludge by means of creating soil mixtures with chemically active dolomite post-flotation waste allows for eliminating nuisance and threats resulting from the specificity of both waste types.

## Acknowledgment

The work was written as part of the BS-401/302/08 statutory research conducted at the Institute of Environmental Engineering of the Czestochowa University of Technology.

## References

- [1] Uchwała Rady Ministrów nr 233 z dnia 29 grudnia 2006 r. w sprawie Krajowego Planu Gospodarki Odpadami 2010. Monitor Polski 2007, Nr 90, poz. 946.
- [2] Kalisz M.: *Prognozy zmian w gospodarce osadami ściekowymi*. Wodociągi-Kanalizacja, 2007, **3**, 30-34.
- [3] Zielewicz-Madej E. and Fukas-Płonka Ł.: *Możliwości przyrodniczej utylizacji osadów ściekowych*. Mat. Konf. Nauk.-Techn. Osady ściekowe - odpad czy surowiec? Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1997, 139-150.
- [4] Ustawa o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001 r., jednolity tekst z dnia 5 marca 2007 r. DzU Nr 39, poz. 251.
- [5] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 sierpnia 2002 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych. DzU Nr 134, poz. 1140.
- [6] Wierzbicki T.L.: *Wykorzystanie komunalnych osadów ściekowych do celów rolniczych*. Mat. Konf. Nauk.-Techn. Nowe spojrzenie na osady ściekowe. Odnawialne źródła energii. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2003, 163-170.
- [7] Siuta J.: *Sposoby przyrodniczego użytkowania osadów ściekowych*. Mat. X Konf. Nauk.-Techn. Osady ściekowe - przepisy, rozporządzenia. Częstochowa-Ustroń 1999, 177-199.
- [8] Śmieszek Z. and Sobierajski S.: *Kierunki rozwoju przemysłu metali nieżelaznych*. Rudy i Met. Nieżel., 1998, **1**, 9-15.
- [9] Szuwarzyński M. and Kryza A.: *Problem odpadów flotacyjnych w górnictwie rud cynku i ołowiu na obszarze śląsko-krakowskiej prowincji złożowej*. Przegl. Geol., 1993, **9**, 629-633.
- [10] Sobik-Szołtysek J.: *Zieleń na...metal*. Ekoprofit, 2002, **4**, 144-151.
- [11] Janusz W. and Popiołek E.: *Środowisko w olkuskim okręgu eksploatacji rud cynku i ołowiu*. Rudy i Met. Nieżel., 1993, **1**, 6-9.
- [12] Lis J. and Piaseczna A.: *Anomalie geochemiczne Pb-Zn-Cd w glebach na Górnym Śląsku*. Przegl. Geol., 1997, **2**, 182-189.
- [13] Lis J. and Piaseczna A.: *Atlas geochemiczny Górnego Śląska 1:200000*. PIG, Warszawa 1995.
- [14] Krzaklewski W. and Pietrzykowski M.: *Problemy oraz możliwości biologicznej stabilizacji osadników odpadów po flotacji rud cynku i ołowiu*. Miesięcznik Wyższ. Urzędu Górn., 2001, **3**, 10-17.
- [15] Sobik-Szołtysek J.: *Metoda składowania odpadów na aktywnym podłożu szlamów flotacji blendy cynkowej*. PhD thesis. Główny Instytut Górnictwa, Katowice 2001.
- [16] Girczys J. and Sobik-Szołtysek J.: *Odpady przemysłu cynkowo-ołowiowego*. Seria Monografie 87. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002.
- [17] Girczys J. and Sobik-Szołtysek J.: *Uwalnianie i eliminacja metali ciężkich w osadnikach odpadów flotacji blendy*. Fyzykochem. Probl. Mineral., 1999, **33**, 33-44.
- [18] Dąbrowski K. and Zdybiewska K.: *Problemy wzbogacalności rud galmanowych i niektóre zagadnienia przeróbki tych rud metodami metalurgii chemicznej*. Pr. Nauk. Inst. Chem. Nieorg. i Met. Pierw. Rzadk., Konf. 6, Wrocław, 1976, 297-311.
- [19] Görlich E. and Görlich Z.: *O wpływie adsorpcji i wymiany chemicznej na wędrówkę roztworów cynku i ołowiu w wapieniach i dolomitach*. Arch. Mineral., 1956, **XX**, 214-229.
- [20] Sobik-Szołtysek J.: *Bezpieczniejsze składowanie odpadów toksycznych*. Ekoprofit, 2002, **3**, 64-68.

- [21] Sobik-Szołtysek J.: *Sorpcja kationów cynku na materiałach mineralno-węglowych*. Mat. Konf. Nauk.-Techn. Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2006, 412-420.
- [22] Obarska-Pempkowiak H., Butajło W. and Staniszewski A.: *Możliwość przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych ze względu na zawartość metali ciężkich*. Mat. Konf. Nauk.-Techn. Nowe spojrzenie na osady ściekowe. Odnawialne źródła energii. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2003, 143-153.
- [23] Kabata-Pendias A. and Pendias H.: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. WN PWN, Warszawa 1993.
- [24] Gruca-Królikowska S. and Waclawek W.: *Metale w środowisku. Cz. II. Wpływ metali ciężkich na rośliny*. Chem. Dydak. Ekol. Metrol., 2006, **11**(1-2), 41-54.
- [25] Fotyma M. and Mercik S.: *Chemia rolna*. WN PWN, Warszawa 1995.
- [26] Nowosielski O.: *Zasady opracowywania zaleceń nawozowych w ogrodnictwie*. PWRiL, Warszawa 1988.
- [27] Kabata-Pendias A. and Pendias H.: *Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym*. Wyd. Geol., Warszawa 1979.

## MOŻLIWOŚCI WSPÓLNEGO ZAGOSPODAROWANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH I DOLOMITOWYCH ODPADÓW POFLOTACYJNYCH

Instytut Ochrony Środowiska, Politechnika Częstochowska

**Abstrakt:** Składowanie osadów ściekowych jest obecnie podstawową metodą ich zagospodarowania, zwłaszcza gdy duża zawartość w nich metali ciężkich uniemożliwia ich wykorzystanie rolnicze. Dolomitowe odpady poflotacyjne, trwale składowane w środowisku, są trudne do rekultywacji biologicznej. Dlatego podjęto badania możliwości wspólnego zagospodarowania obu tych odpadów. Wykonano 5 doświadczeń wazonowych, tworząc syntetyczne podłoża dla roślinności z różnym udziałem osadu ściekowego i odpadu poflotacyjnego, w których oznaczono zawartość Zn i Pb, ponieważ ich koncentracja jest największa w stosowanych materiałach oraz zmierzono wartości pH. W doświadczeniu użyto nasion trawy z gatunku *Argona*, charakteryzującej się odpornością na duże stężenia metali. W zebranej masie roślinnej oznaczono zawartość wybranych metali. Dla określenia mobilności Zn i Pb w przygotowanych podłożach obliczono współczynniki bioakumulacji. Doświadczenie miało na celu wytypowanie proporcji najskuteczniej blokującej przemieszczanie się metali do roślinności. Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić, że podłoże złożone z 75% odpadu poflotacyjnego i 25% osadu ściekowego ma mniejszą dostępność badanych metali ciężkich dla traw, tj. ma mały współczynnik bioakumulacji. Metoda wspólnego zagospodarowania osadów ściekowych poprzez tworzenie mieszanek glebowych z aktywnymi chemicznie dolomitowymi odpadami poflotacyjnymi umożliwia skojarzone likwidowanie uciążliwości i zagrożeń, wynikających ze specyfiki obu tych odpadów.

**Słowa kluczowe:** osady ściekowe, odpady poflotacyjne, metale ciężkie, sorpcja, współczynnik bioakumulacji, zagospodarowanie odpadów



Maciej KRYZA<sup>1\*</sup>, Marek BŁAŚ<sup>1</sup>, Anthony J. DORE<sup>2</sup> and Mieczysław SOBIK<sup>1</sup>

## NATIONAL SCALE MODELLING OF THE CONCENTRATION AND DEPOSITION OF REDUCED NITROGEN AND ITS APPLICATION TO POLAND

### MODELOWANIE STĘŻEŃ I DEPOZYCJI AZOTU ZREDUKOWANEGO I PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ DLA POLSKI

**Abstract:** The relative contribution of reduced nitrogen in acid and eutrophic deposition in Europe has been recently increasing as a result of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> emissions abatements. For Poland, the main source of spatial information on dry and wet deposition of NH<sub>x</sub> is the EMEP model with a coarse 50 km x 50 km grid which may be insufficient for national scale studies, as the NH<sub>x</sub> emissions, concentrations and depositions vary considerably over a short distance. The FRAME model is used to calculate the spatial patterns of annual average NH<sub>x</sub> air concentrations and depositions with a 5 km x 5 km grid. The results correlate well with available measurement and with spatial patterns of concentrations and depositions of NH<sub>x</sub> reported with the EMEP, but show higher spatial variability. The differences in deposition budgets calculated with FRAME and EMEP are less than 17% for wet and 6% for dry deposition. The differences between FRAME and the Polish Chief Inspectorate of Environmental Protection interpolation based wet deposition budget is 3%. Up to 93% of dry and 53% of wet deposition of NH<sub>x</sub> comes from national activities. The western part of Poland and the mountains in the south are strongly influenced by the NH<sub>x</sub> deposition from transboundary transport.

**Keywords:** ammonia, reduced nitrogen, deposition, FRAME, Poland

## Introduction

Emissions of reduced nitrogen in Poland have fallen by 41% since 1985, compared with a 72% reduction of SO<sub>2</sub> and 46% reduction of NO<sub>x</sub> emissions [1]. While SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> emissions still show a downward trend, the NH<sub>3</sub> emission level has stabilized at about 320 Gg since the year 2000. The substantial reduction of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> emissions is a result of the successful application of abatement strategies in Poland [2]. The reduction of emissions resulted not only in decreased nitrogen and acid deposition but also the relative

<sup>1</sup> Department of Climatology and Atmosphere Protection, Institute of Geography and Regional Development, Wrocław University, ul. Kosiby 6/8, 51-670 Wrocław, tel. 71 348 54 41, fax 71 372 94 98

<sup>2</sup> Centre for Ecology and Hydrology, Edinburgh, Bush Estate, Penicuik, Midlothian, EH26 0QB UK, tel. +44 (0)131 4454343, fax +44 (0)131 4453943, email: todo@ceh.ac.uk

\* Corresponding author: kryzam@meteo.uni.wroc.pl

contribution of chemical species in acid and eutrophic deposition has changed, with the  $\text{NH}_x$  deposition gaining in importance [3, 4].

Reduced nitrogen air concentration and deposition may have a number of environmental impacts, including soil acidification, eutrophication of seminatural ecosystems, biodiversity decrease and formation of fine particulate matter in the atmosphere [5, 6]. Therefore detailed information on reduced nitrogen air concentration and deposition are necessary. Until recently, the main source of spatial information on atmospheric pollutants depositions and concentrations in Poland was the Unified EMEP model [7, 8], which works on a European scale with a 50 km x 50 km grid size. These data were used for the assessment of the critical loads exceedances and the environmental quality targets of the NEC Directive in Poland [2, 9]. The coarse resolution of the EMEP model is often insufficient for regional scale analysis, where detailed spatial information on atmospheric concentrations and deposition are necessary eg to calculate the critical levels and loads exceedances [10, 11]. This is especially important for reduced nitrogen, because of the very high spatial variation of its emission sources, concentrations and deposition [12, 13].

This study presents the results of applying a regional scale model, FRAME, to calculate spatial patterns of  $\text{NH}_3$  and  $\text{NH}_4^+$  air concentrations and deposition of reduced nitrogen for Poland. The FRAME model and input data are described and modelled results of annual average concentrations and annual depositions of reduced nitrogen are presented and compared with the available measurements. The FRAME deposition budgets for Poland are calculated and compared with EMEP data and CIEP (*Chief Inspectorate of Environmental Protection*) measurement-based estimates. The results of source-receptor analysis are also presented, to assess the fraction of reduced nitrogen deposition from national sources and the transboundary contribution.

## Data and methods

### Description of the FRAME model

A detailed description of the FRAME model can be found in [14-16]. The model was developed from an earlier European scale model, TERN (*Transport over Europe of Reduced Nitrogen* [17]).

The FRAME model is a statistical Lagrangian atmospheric transport model used to assess the annual mean air concentration and deposition of atmospheric pollutants. FRAME simulates an air column moving along straight-line trajectories. Trajectories are run at a  $1^\circ$  resolution for all grid squares at the edge of the model domain. The air column advection speed and frequency for a given wind direction is statistically derived from radio-sonde measurements [18]. The adoption of straight line trajectories was found to be successful in reproducing annual average measurements of gas and aerosol concentrations in air and wet deposition in the UK [15, 19-21].

The atmosphere is divided into 33 separate vertical layers extending from the ground to an altitude of 2500 m. Layer thicknesses vary from 1 m at the surface to 100 m at the top of the mixing layer. The high vertical resolution of the model makes it especially useful for reduced nitrogen assessment, as the anthropogenic emission sources of  $\text{NH}_3$  are usually located near the ground surface. In fact, FRAME was originally developed as the *Fine*

*Resolution Ammonia Exchange* model and was used to simulate transport and deposition of reduced nitrogen over the UK [14].

Vertical diffusion in the air column is calculated using K-theory eddy diffusivity and solved with the Finite Volume Method. Point source emissions are treated individually with a plume rise model. Additional information on stack height, temperature and velocity of the outflow gases are used to calculate an effective emissions height [22]. The plume reaches its maximum height when temperature is equal to the surrounding environment and its momentum is dissipated. Buoyancy forces dominate the plume rise, which is parameterized separately for stable conditions and for neutral and unstable conditions according to the Pasquill-Gifford stability classes. The depth of the boundary layer in FRAME is calculated using a mixed boundary layer model with constant potential temperature capped by an inversion layer with a discontinuity in potential temperature. Solar irradiance is calculated as a function of latitude, time of the year and time of the day. Initial gas and aerosol concentrations at the edge of the model domain are calculated with FRAME-Europe, a European scale model working with a 50 km x 50 km resolution. Trajectories in FRAME-Europe were initialised with global background concentrations of gases and aerosol based on measurements from remote sites. The model was run over the EMEP 50 km x 50 km domain and the directionally dependent gas and aerosol concentrations output to datafiles which, after performing a GIS grid transformation from the EMEP to the Polish national grid, were used to initialise concentrations in a FRAME Poland simulation.

FRAME assumes constant NH<sub>3</sub> emissions over the year. Recent studies have shown however that the application of the seasonally varying emissions of ammonia is of certain importance, as a result of eg increased volatilisation due to high temperature in the summer, manure spreading etc [12, 23]. Therefore development of the seasonal version of the FRAME model is needed and will be undertaken in the future.

The chemical scheme used in FRAME is similar to the one employed in the EMEP Lagrangian model [24]. The model chemistry includes gas phase and aqueous phase reactions of oxidized sulphur and oxidized nitrogen and conversion of NH<sub>3</sub> to ammonium sulphate and ammonium nitrate aerosol. The prognostic chemical variables calculated in FRAME are: NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, PAN, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, as well as NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> aerosol.

Dry deposition velocities of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> are ecosystem specific and are calculated individually to five different land cover categories (forest, grassland, moorland, urban and arable). For ammonia, the deposition velocity is generated from the sum of the aerodynamic resistance, the laminar boundary layer resistance and the surface resistance [14]. Information on wind speed needed for calculation of dry deposition is derived from climatological stations in Poland.

The model employs a constant drizzle approach using precipitation rates calculated from a climatological map of annual precipitation for Poland [25]. Wet deposition of chemical species is calculated using scavenging coefficients based on those applied in the EMEP model. An enhanced washout rate is assumed over mountainous areas due to the scavenging of cloud droplets by the seeder-feeder effect to calculate local scale orographic enhancement of precipitation and concentration [26]. The washout rate for the orographic component of rainfall is assumed to be twice that calculated for the non-orographic component. The factor of two for orographic enhancement is supported by the

measurements performed in Poland by [26, 27]. These measurements showed elevated concentrations of dissolved ions in rain water in hill areas due to the scavenging of polluted hill cloud droplets by precipitation.

The model code is written in High Performance Fortran 90 and executed in parallel on a Linux Beowulf cluster comprising of 60 dual processors. The run time for a simulation employing 100 processors to calculate average annual concentration and deposition is 25 minutes.

### **Emission data**

Total emission of  $\text{NH}_3$  from Poland was estimated to be 325.0 Gg in the year 2002, which is the year of interest in this paper. The national total emissions are given here according to the national emission inventory [1] and the year 2002 is chosen as a reference because the detailed census data, necessary to estimate spatial patterns of emissions, are available for this year, therefore reducing uncertainties.

Agriculture contributed 96.5% (313.8 Gg of  $\text{NH}_3$ ) of the total emission of  $\text{NH}_3$  in Poland in 2002, the remainder came from waste treatment (2.5%) and production processes (1.0%). The national totals of  $\text{NH}_3$  emissions from other sources, discussed by [28], including catalytic converters are not available. There are also large discrepancies in estimation of total agricultural emission of ammonia in Poland. This stems from different emission factors that are in use. Recently [29] it was suggested that emission factors for Poland are generally lower than those that are currently in use for Western Europe, and which are applied by [1]. This is because of differences in agricultural practice. The total ammonia emission from agriculture, estimated by [29], is about 10% lower than calculated by [1] with emission factors suitable for Western Europe. The differences in the estimated emission from fertilizer application are even higher and exceed 30% which means that the spatial patterns of emissions from various agricultural sources can differ significantly if different emission factors are used. In this paper, the emission factors proposed by [1] are applied, as they are also used in official national reports, including EMEP reports. Because the FRAME model results are compared here with the EMEP estimates, the application of the emission factors used by [1] is justified.

Spatial patterns of  $\text{NH}_3$  agricultural emission from animal breeding and fertilizer application for Poland were prepared with a 5 km x 5 km spatial resolution (Fig. 1) using the methodology similar to that proposed by [30]. Some modifications were necessary as the input data for spatial estimation of emissions were different from those used by [30]. Spatial data on the animal number and fertilizer consumption, provided by the [31], were combined with the emission factors [1] and Corine Land Cover data [32] to calculate the spatial patterns of yearly  $\text{NH}_3$  emission from different agricultural sources for the area of Poland with 5 km x 5 km grid size. The data on animal numbers were available at commune level (average size of 126 km<sup>2</sup>), while fertilizer consumption was only obtainable at province level. This should be considered as a drawback as the provinces are recognizable on the emission maps, but no other data on fertilizer application were available (Fig. 1). The emissions are gridded separately for cattle, pigs, poultry, sheep, horses and fertilizer consumption and mixed into the model lowest surface layers with a source-dependent emissions height. The rest of the model domain, ie countries bordering Poland, is covered with data from the EMEP expert emission inventory [33].



Spatial resolution of the  $\text{NH}_3$  emission is set to 5 km x 5 km to be in accordance with the FRAME model grid size. The same spatial resolution is, for example, used in the UK for the regional scale modelling of the reduced nitrogen (and further for the critical levels and loads assessment [30, 34]. The recent studies with the FRAME model, performed by [35], show the need for higher spatial resolution of the model and emissions data and suggest 400 m x 400 m resolution for ammonia emissions inventory [12, 13, 23]. But this is certainly not at present a realistic proposition in the case of Poland because of lack on necessary input data.

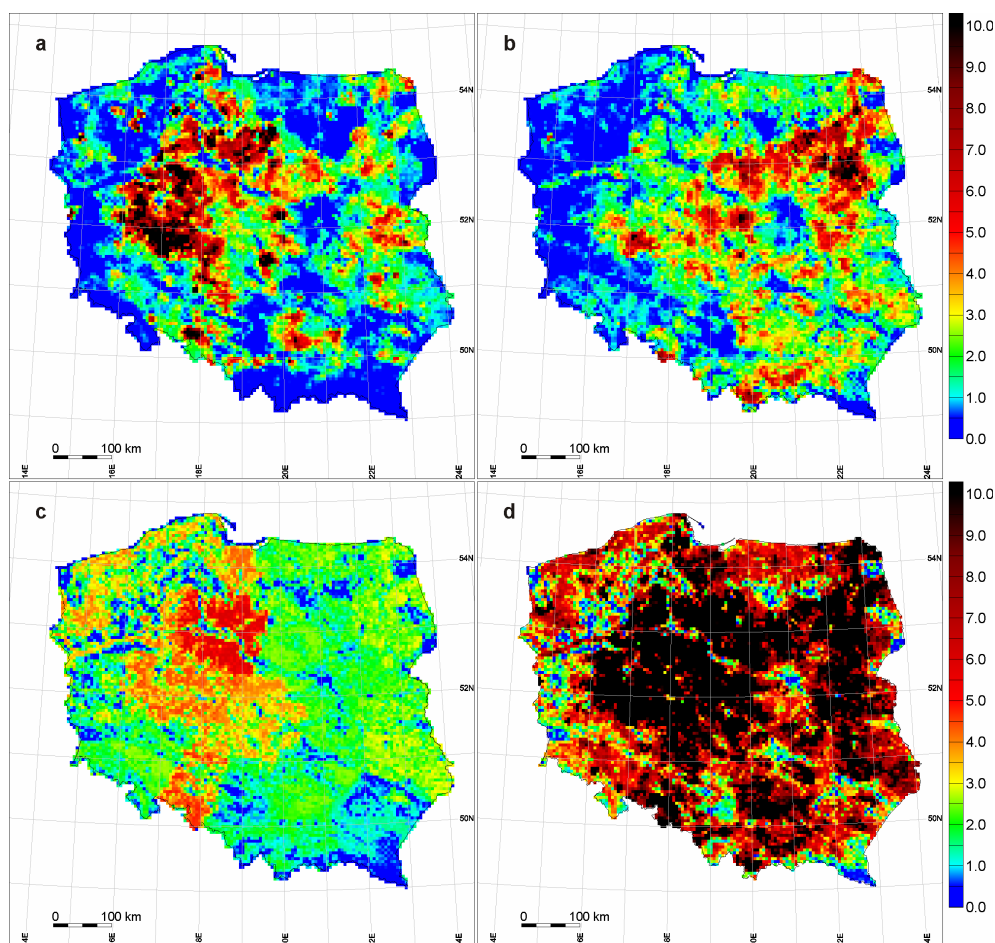


Fig. 1. Ammonia emission from three main sources in 2002 (units are  $\text{kg}(\text{N-NH}_3) \text{ ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$ ): a) pigs (95 Gg  $\text{NH}_3$  in 2002), b) cattle (80 Gg), c) fertilizer application (84 Gg) and d) total agricultural emission of  $\text{NH}_3$  (314 Gg of  $\text{NH}_3$ )

The uncertainty related with the aerial  $\text{NH}_3$  emissions inventories is usually higher than for  $\text{SO}_2$  or  $\text{NO}_x$ , as there is a large number of influencing factors [5, 12, 23, 34]. The emission factors may change according to the feeding and animal management practices.

Emission of ammonia depends also on meteorological conditions, that change both in space and time and, due to the input data limitations, were not considered in this paper. The other issue is related with the spatial allocation of the emission sources within a commune, which can be associated with considerable uncertainty in mapping emissions, particularly for intensively farmed livestock such as pigs and poultry. This issue has recently been discussed in detail by [34]. Recent studies have shown however that the application of the seasonally varying emissions of ammonia is of certain importance, as a result of eg increased volatilisation due to high temperature in the summer, manure speeding etc [12, 23]. These features are currently under development in FRAME and will be available in the forthcoming version of the model.

Point source emissions data for the European Union members were taken from the EPER database [36]. If available, additional information is provided to calculate the effective emission height. These include data on the stack height and diameter and temperature and exit velocity of the outflow gases. For the non-EU countries the EMEP expert emission data were used [33]. Exactly 43 large point sources from the area of the model domain were used for simulations, emitting over 4 Gg of  $\text{NH}_3$ . The point source emissions of  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_2$  were also taken from the EPER database. The  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_2$  emissions from area and line sources were spatially distributed using the method proposed by [37].

### Meteorological data

Wind frequency and wind speed roses employed in FRAME use 6-hourly operational radiosonde data from the stations of Wrocław, Legionowo, Leba, Greifswald, Lindenberg, Prague, Poprad and Kiev, spanning the whole 2002 year period (Fig. 2). The wind roses were calculated based on the methodology proposed by [18], which was previously successfully applied for the UK FRAME simulations. High resolution precipitation data for year 2002 were developed based on the methodology proposed by [25]. The data are based on the long-term precipitation measurements, spatially interpolated with the residual kriging. This is one of the multidimensional interpolation schemes, considering various atmospheric processes influencing spatial pattern of precipitation during the interpolation procedure.

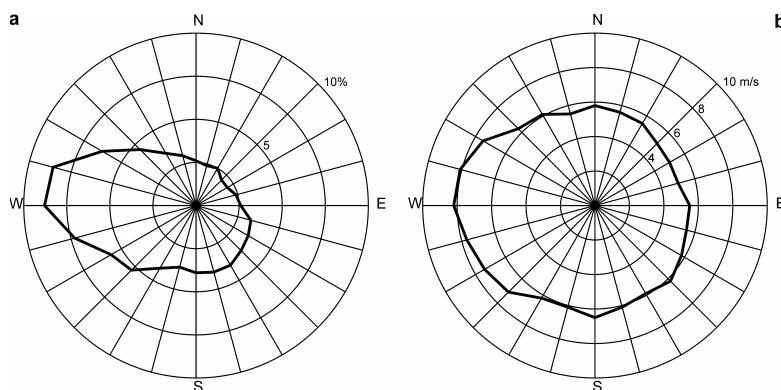


Fig. 2 Wind frequency rose (% per 15° radial band) (a) and wind speed rose used for FRAME simulations for year 2002 (b)

### Model evaluation

FRAME calculated spatial patterns of annual average air concentration and yearly deposition (dry, wet and total) for reduced nitrogen are compared with the EMEP model results. Wet, dry and total national deposition budgets are calculated for the FRAME model and compared with the estimates presented by EMEP and CIEP (wet deposition only [38]). It should be noticed that CIEP wet deposition budget estimates are based on 25 point measurements of ion concentrations in rainfall which are spatially interpolated to produce maps of wet deposition in Poland.

Ion concentrations of atmospheric pollutants in rainfall are measured at 25 stations in Poland and are used here to validate the FRAME modelled wet deposition of  $\text{NH}_4^+$ . Error statistics proposed by [39, 40] are calculated based on measured and modelled wet deposition data. The error metrics are: mean bias (MB), mean absolute gross error (MAGE), root mean square error (RMSE), mean normalized bias (MNB) and mean normalized absolute error (MNAE).

There are four stations, all operating in the EMEP network, which measure air concentrations of ammonia and ammonium (total mass of  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ ) with the filter pack samplers. A low number of sites that measure  $\text{NH}_3$  and  $\text{NH}_4^+$  concentrations in air is common also for other European countries, which makes model validation difficult. The EMEP measuring sites operating in Poland are Jarczew (51°49'N 21°59'E), Sniezka (50°44'N 15°44'E), Leba (54°45'N 17°32'E) and Diabla Gora (54°09'N 22°04'E) and these data are also used here as a complementary measure of model performance. A recently located fifth site has been running within the NitroEurope programme since the end of 2006 and therefore was not included.

It should be noticed that the FRAME model has been also extensively verified for the UK including comparison with an extensive monitoring network of over 90 sites for ammonia concentrations [15].

### Source-receptor analysis

The aim of the source-receptor analysis is to assess the influence of national emissions and the transboundary contribution on deposition of reduced nitrogen in Poland in 2002. Two FRAME simulations were undertaken, one (base simulation) with the emissions data from Poland and surrounding countries, as well as boundary concentrations from FRAME-Europe (50 km x 50 km) included. For the second simulation (PL-only), only the Polish-based emission sources were taken into account and boundary concentrations were set to zero.

The transboundary contribution of reduced nitrogen deposition was calculated by subtracting the PL-only simulation results from the base simulation. The resultant maps, showing the differences between base and PL-only simulation as well as fraction of reduced nitrogen deposition from transboundary contribution are presented.

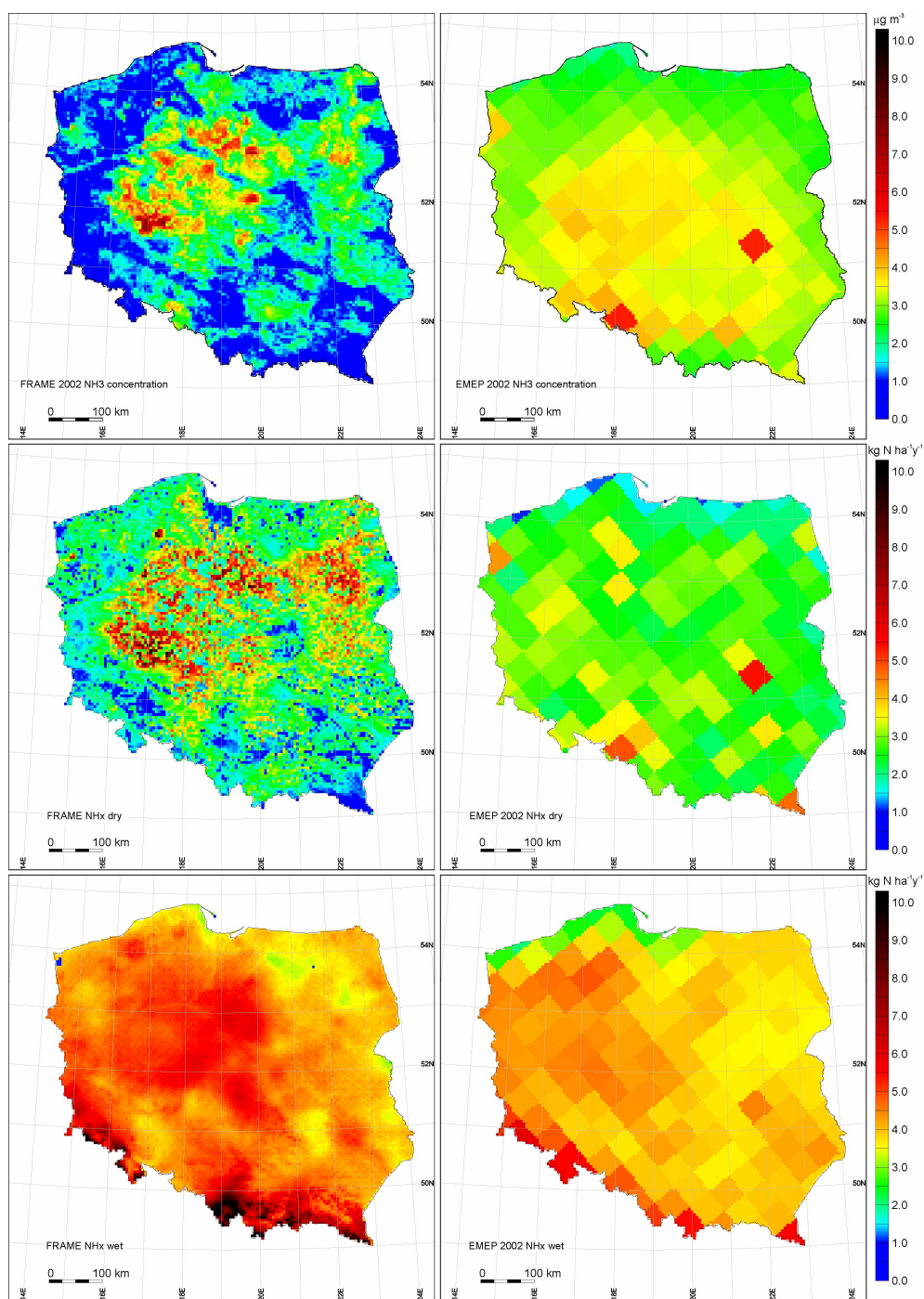


Fig. 3. FRAME (left column) and EMEP (right column)  $\text{NH}_3$  concentrations (upper row) and  $\text{NH}_x$  dry (middle row) and wet (bottom row) depositions

## Results and discussion

The highest  $\text{NH}_3$  air concentrations are estimated by the FRAME model for the areas of intensive agriculture production in central Poland, ie in the vicinity of high emission from fertilizer application and animal breeding. Also the EMEP model predicts the high concentrations for that area although the FRAME calculated spatial pattern is more complex due to the higher spatial resolution of the FRAME model. The highest estimated annual average concentration of  $\text{NH}_3$  exceeds  $7 \mu\text{g m}^{-3}$  of  $\text{NH}_3$  for the few  $5 \text{ km} \times 5 \text{ km}$  grid squares located in the area of high emission originating from pigs and cattle breeding ( $16^\circ 58' \text{E}$ ,  $51^\circ 41' \text{N}$ ). This means that the long-term critical level, suggested by [41] of  $3 \mu\text{g m}^{-3}$  of  $\text{NH}_3$  might be exceeded there and cause shifts in species composition and also species extinction. The recent findings, presented by [35], show that in some cases  $5 \text{ km} \times 5 \text{ km}$  resolution of the FRAME model is still insufficient and there might be strong sub-grid variations in ammonia concentrations in the vicinity of emissions sources.

FRAME calculated spatial pattern of annual  $\text{NH}_3$  air concentration is in general similar to that estimated by the EMEP model. The largest difference is located for the EMEP grid west from the  $22^\circ$  meridian and north from  $51^\circ$  parallel. In this area a large fertilizer production site is operating (Zakłady Azotowe "Pulawy"), with an annual  $\text{NH}_3$  emission exceeding 600 Mg of  $\text{NH}_3$  [34]. This emission source was included into the emission inventories used in FRAME (as a point source), but the EMEP emission inventory shows the high emission in this area from the agriculture (*Selected Nomenclature for Air Pollution* - SNAP sector 10) ie close to the surface, not production processes (SNAP sector 4) and this may be the cause of the observed discrepancies.

Monitoring of reduced nitrogen air concentrations in Poland occurs only at a small number of sites and provided as a total mass of  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$  (gas + aerosol) nitrogen. One station (Leba) is located on the sea shore while Sniezka (1603 m a.s.l.) is on the mountain top, therefore these stations are not optimal for model validation. The FRAME modelled air concentrations of  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$  are however in reasonable agreement with the measurements, with the MB of 0.32 and MAGE of 0.62 (error statistics for EMEP model are: 0.60 and 0.74, respectively).

Dry deposition, modelled with FRAME, is the highest in the source areas of central Poland, where large emission from animal breeding is combined with relatively high fertilizer consumption (Fig. 1). In contrary the EMEP model shows the highest dry deposition close to the fertilizer production site in south-east Poland. The possible explanation of these differences was previously discussed for concentrations. In general, FRAME modelled dry depositions are locally higher than those estimated by the EMEP model. This can be attributed to the finer grid resolution of the FRAME model, resulting in a larger spread in the range of modelled concentrations and depositions, particularly where high emissions are concentrated in small areas.

Remote mountainous areas in the south have dry deposition of reduced nitrogen well below  $1 \text{ kg N ha}^{-1} \text{y}^{-1}$ . In contrast, these areas suffer from high wet deposition (Fig. 3). This is due to higher precipitation and the influence of the seeder-feeder effect, which is represented in the FRAME model by an enhanced scavenging coefficient for orographic precipitation. Wet deposition of  $\text{NH}_4^+$ , calculated by the FRAME model can exceed  $15 \text{ kg N ha}^{-1} \text{y}^{-1}$  where the EMEP model estimates do not exceed  $8 \text{ kg N ha}^{-1} \text{y}^{-1}$ .

In general, spatial patterns of wet deposition, calculated with the FRAME and EMEP model are similar. Both models estimate the highest wet depositions over the mountainous areas in the south, which is caused by high precipitation supported by the enhanced washout rate in FRAME where the seeder-feeder effect is concerned. Central Poland is the second region of above average wet deposition, as this is the source region of emission, causing large air concentrations of both  $\text{NH}_3$  and  $\text{NH}_4^+$ .

The FRAME estimates of wet deposition are in good agreement with the measurements (Fig. 4), with a determination coefficient above 0.7. The FRAME model significantly overestimates the wet deposition for the Kasprowy station (Tatra Mts., 1987 m a.s.l.) for the year 2002. Simultaneously, for the other mountainous measuring site (Sniezka, 1607 m a.s.l.) the model calculates the wet deposition correctly. This might suggest that the seeder-feeder process parameterization is not accurate for the whole of Poland and this will be further investigated. In the more continental climate of the Tatra Mts., however, the air is on average less humid than in a more maritime climate so that we would expect the seeder-feeder effect to be less influential [27]. The problem might also be related to the specific meteorological conditions in 2002, for which a significant amount of yearly precipitation in the Tatra Mts. area (where Kasprowy station is located) was from summer convective rain. Ion concentrations in precipitation from convective clouds are usually low, therefore resulting in low wet deposition [26]. Here, for the seeder-feeder parameterization long-term climatological data were used.

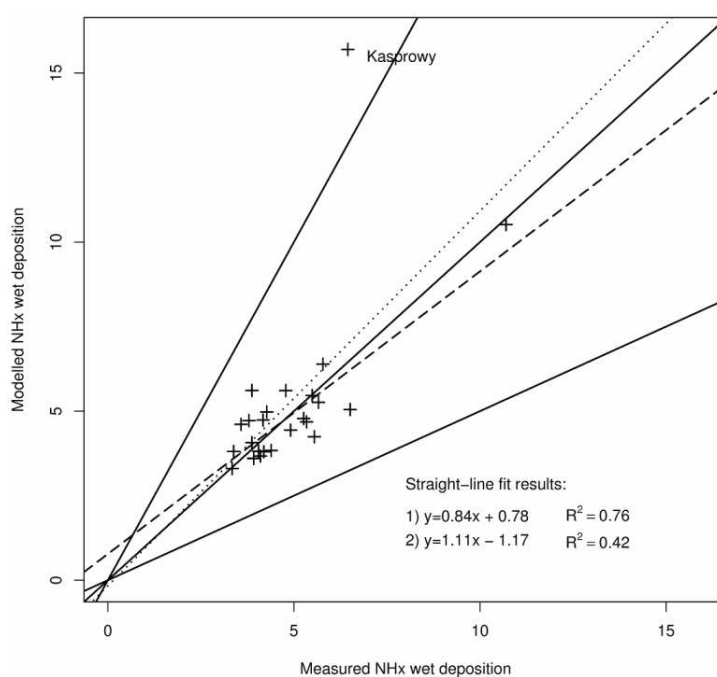


Fig. 4. FRAME vs measured wet deposition of reduced nitrogen [ $\text{kg N ha}^{-1}\text{y}^{-1}$ ]. Linear regressions are for 1) all measurement stations except Kasprowy (dashed line) and 2) all stations (dotted line). The 1:1, 2:1 and 1:2 lines (solid) are shown for reference

Table 1

Error statistics for wet deposition of reduced nitrogen (Kasprowy station excluded)

| Metrics | FRAME | EMEP  |
|---------|-------|-------|
| MB      | -0.01 | -0.77 |
| MAGE    | 0.60  | 1.08  |
| RMSE    | 0.73  | 1.46  |
| MNB     | 0.01  | -0.12 |
| MNAE    | 0.13  | 0.21  |

Error statistics calculated for the wet deposition of the reduced nitrogen are summarized in Table 1 for the FRAME and EMEP models. In case of the FRAME model, all statistics suggest that the modelled wet deposition is accurate, with relatively small mean errors. MB is close to zero, therefore there is no general under or overestimation of the FRAME modelled wet deposition, which is important for the critical loads assessment in Poland. The error statistics, calculated for the FRAME and EMEP model suggest that the former performs better and the estimated wet deposition is more reliable. The EMEP model tends to underestimate wet deposition of the reduced nitrogen, with the average error being two times larger than calculated for the FRAME data.

Total mass of reduced nitrogen deposited in the year 2002 in Poland, as estimated by the FRAME model, is close to 227 Gg of N (Table 2) and this is about 40 Gg of N less than was emitted. The FRAME estimated dry, wet and total deposition budgets of reduced nitrogen are in close agreement with the EMEP data. The FRAME dry deposition budget is smaller than that estimated by the EMEP model, while wet deposition is larger. This is in accordance with the error statistics described above, which suggest the EMEP model tends to underestimate the wet deposition, while the MB calculated for the FRAME model is close to zero. According to the FRAME model estimates,  $\text{NH}_3$  contributes to 86% of dry deposition within the domain. Simultaneously, FRAME wet deposition budget is close to the measurement-based estimates presented by CIEP [36] and the differences are smaller than 5%. The FRAME estimated wet deposition budget is 17% larger than estimated by the EMEP model. The wet deposition budget is dominated by  $\text{NH}_4^+$ , contributing 90%.

Table 2

Dry, wet and total deposition budget in Poland in 2002 (Gg of N)

|       | FRAME | EMEP  | CIEP          |
|-------|-------|-------|---------------|
| Dry   | 80.4  | 85.9  | Not available |
| Wet   | 146.5 | 125.1 | 151.3         |
| Total | 226.9 | 211.1 | Not available |

The differences between the FRAME and EMEP deposition budgets can be considered as small (approximately 6% for dry and 17% for wet deposition), taking into account different input data and model formulations. These include the emissions inventory and dissimilarities in models construction, particularly concerning the grid size and vertical resolution as well as chemical and physical parameterizations and the fundamental difference between a Eulerian model driven by a meteorological model and a statistical Lagrangian model employing simple representation of meteorological conditions. The effect of different grid size on modelled concentrations and depositions is summarized in Figure 5. While the mean concentrations and depositions, calculated for the area of Poland, are

similar for FRAME and EMEP, there are large discrepancies in the maximum values. FRAME predicts higher maxima of concentrations and depositions, which are averaged over the coarse grids of the EMEP model. The other differences between the FRAME and EMEP model, which may be of special importance in  $\text{NH}_3$  modelling, are related with high vertical resolution and assumed constant emission of  $\text{NH}_3$  over the year for FRAME. The first vertical layer of the FRAME model has 1 m, while for EMEP it is 90 m. This may be important as the most  $\text{NH}_3$  emissions come from sources located near the ground level.

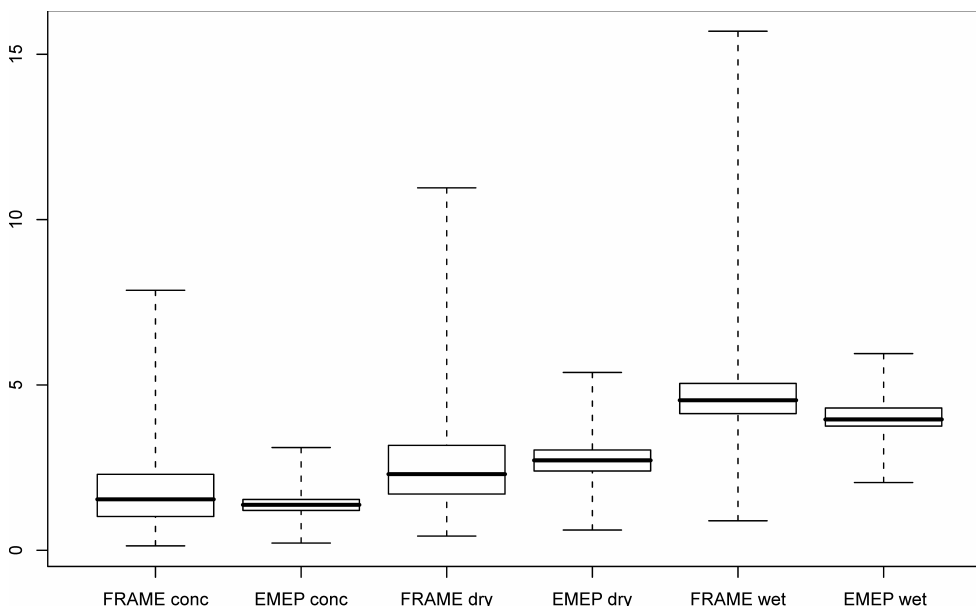


Fig. 5. Boxplots calculated from FRAME and EMEP estimates of  $\text{NH}_3$  concentrations [ $\mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$ ] and dry and wet depositions of reduced nitrogen [ $\text{kg N ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$ ] for the area of Poland. Statistics are: minimum, 1<sup>st</sup> quartile, mean, 3<sup>rd</sup> quartile and maximum

The source attribution analysis, performed with the FRAME model, shows that national emission of  $\text{NH}_3$  is responsible for almost 64% of total deposition of reduced nitrogen in Poland, while the EMEP estimates suggest that the 58% of the total deposition is from national emissions sources [42]. According to FRAME estimates, up to 93% of dry deposition in Poland comes from national activities, while the transboundary contribution reaches 53% of wet deposition. This is in agreement with the deposition maps presented earlier, where dry deposition is high close to the emission sources and wet deposition being related, in general, to the areas of high precipitation and, to a lesser extend, with high emission (central Poland).

The western part of Poland and the mountainous areas in the south are strongly influenced by the deposition of reduced nitrogen from transboundary transport (Fig. 6). In the mountains over 80% (locally over 90%) of the total  $\text{NH}_x$  deposition comes from sources located outside of Poland. Very similar spatial patterns, calculated with the EMEP model, were presented by [42].



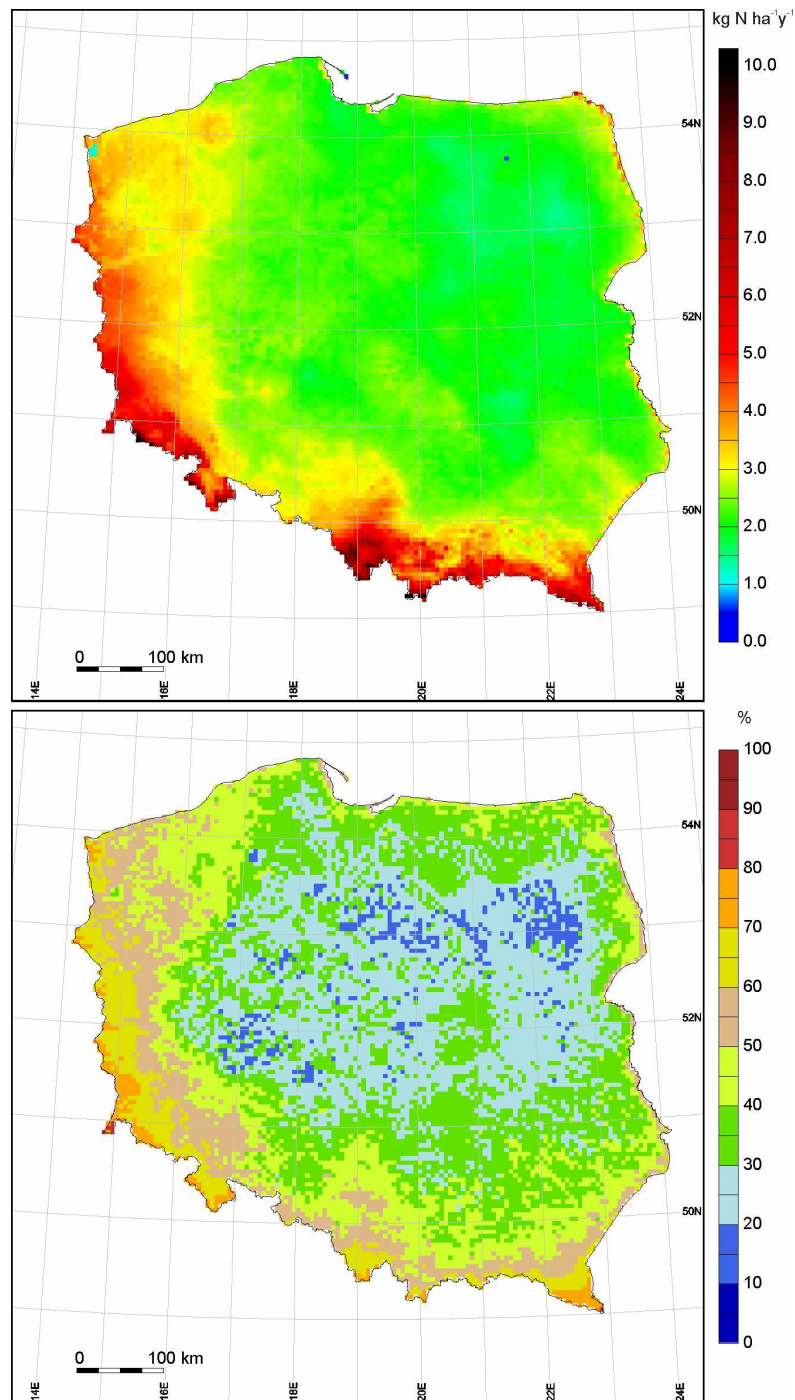


Fig. 6. Transboundary contribution to total reduced nitrogen deposition in Poland

## Summary and conclusions

Spatial patterns of air concentrations of  $\text{NH}_3$  and dry and wet deposition of reduced nitrogen were estimated at a 5 km x 5 km spatial resolution using the Fine Resolution Atmospheric Multi-pollutant Exchange model (FRAME). The model results show good agreement with the available measurements of wet deposition. For ammonia and ammonium concentrations only four measuring sites were available for comparison so a detailed verification of modelled concentrations could not be undertaken, although FRAME estimates were found to be in reasonable agreement with the measurements. As the reduced nitrogen is an issue of raising importance, the number of air concentration measuring sites should be increased.

Future improvements of the FRAME model should be focused on the seeder-feeder parameterization. The process is responsible for the prediction of high wet deposition over the mountainous regions in the south of Poland. This may lead to exceedance of critical loads for nitrogen deposition, therefore the reliable parameterization of the seeder-feeder process in the model is of importance. The other field of the future improvements is related with development of the seasonal version of the FRAME model. This may improve the modelling results, as suggested by [12, 23], as the ammonia emissions change within the year considerably.

The spatial patterns of concentrations and depositions, calculated with the FRAME model, are in general similar to those obtained by the Unified EMEP model. The high resolution of the FRAME model results however in locally higher concentrations and depositions estimates than in case of the EMEP model and leads to a better estimation of the wet deposition described by the error statistics. This might be crucial in critical levels and loads assessment as the higher concentrations and depositions calculated locally by FRAME can result in exceedances over the areas where the currently used EMEP deposition estimates are below the critical load threshold.

High spatial and vertical resolution, good correlations of results with measurements and with other data sources (EMEP, CIEP) are among the main advantages of the FRAME model. The short run time of the model, compared with complex Eulerian ones, is also a virtue especially if a large number of source-receptor simulations or emission scenarios have to be investigated. The Fine Resolution Atmospheric Multi-pollutant Exchange model, FRAME, can therefore be considered as a useful tool supporting government policy in assessing the effects of abatement of pollutant gas emissions, critical loads and levels exceedances and in Integrated Assessment Modelling in Poland.

## Acknowledgements

This work was supported by Polish Ministry of Science and Higher Education grant 2 P04E 057 30 and 2 P04G 068 30.

## References

- [1] Ołendrzyński K., Dębski B., Skośkiewicz J., Kargulewicz I., Fudała J., Hławiczka S. and Cenowski M.: Inwentaryzacja emisji do powietrza  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , CO, pyłów, metali ciężkich, NMLZO i TZO w Polsce za rok 2002. IOŚ, Warszawa 2005.
- [2] Mill W.: Environ. Sci. Policy, 2006, **9**, 563-567.
- [3] Erisman J.W., Grennfelt P. and Sutton M.: Environ. Int., 2003, **29**, 311-325.

- [4] Erisman J.W., Bleeker A., Hensen A. and Vermeulen A.: Atmos. Environ., 2008, **42**, 3209-3217.
- [5] Erisman J.W., Bleeker A., Galloway J. and Sutton M.S.: Environ. Pollut., 2007, **150**, 140-149.
- [6] Sutton M.A., Erisman J.W., Dentener F. and Möller D.: Environ. Pollut., 2008, doi:10.1016/j.envpol.2008.03.013.
- [7] Fagerli H., Simpson D. and Tsyro S.: Unified EMEP model: updates. [In:] Transboundary acidification, eutrophication and ground level ozone in Europe. The Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway 2004, 11-18.
- [8] Tarrasón L., Fagerli H., Eiof Jonson J., Klein H., van Loon M., Simpson D., Tsyro S., Vestreng V., Wind P., Posch M., Solberg S., Spranger T., Cuvelier K., Thunis P. and White L.: Transboundary acidification, eutrophication and ground level ozone in Europe. PART I Unified EMEP Model description. EMEP Status Report 2003.
- [9] Mill W. and Schlama A.: Ochr. Środ. i Zasob. Natur., 2007, **30**, 43-59.
- [10] Van Pul A., Hertel O., Geels C., Dore A.J., Vieno M., van Jaarsveld H.A., Bergstrom R., Schaap M., Fagerli H.: [In:] M.A. Sutton, S. Reis, S.M.H. Baker (Eds.): Atmospheric Ammonia - Detecting Emission Changes and Environmental Impacts. Springer Science + Business Media 2009.
- [11] Simpson D., Butterbach-Bahl K., Fagerli H., Kesik M., Skiba U. and Tang S.: Atmos. Environ., 2006, **40**(29), 5712-5726.
- [12] Hertel O., Skjøth C.A., Løfstrøm P., Geels C., Frohn L.M., Ellermann T. and Madsen P.V.: Environ. Chem., 2006, **3**, 317-337.
- [13] Hertel O., Ellermann T., Palmgren F., Berkowicz R., Løfstrøm P., Frohn L.M., Geels C., Skjøth C.A., Brandt J., Christensen J., Kemp K. and Ketzel M.: Environ. Chem., 2007, **4**, 65-74.
- [14] Singles R., Sutton M.A. and Weston K.J.: Atmos. Environ., 1998, **32**, 393-399.
- [15] Fournier N., Tang Y.S., Dragosits U., De Kluizenaar Y. and Sutton M.A.: Water, Air, Soil Pollut., 2005, **162**, 331-351.
- [16] Dore A.J., Vieno M., Tang Y.S., Dragosits U., Dosio A., Weston K.J. and Sutton M.A.: Atmos. Environ., 2007, **41**, 2355-2367.
- [17] ApSimon H.M., Barker B.M. and Kayin S.: Atmos. Environ., 1994, **28**(4), 665-678.
- [18] Dore A.J., Vieno M., Fournier N., Weston K. and Sutton M.A.: Quat. J. Royal. Meteor. Soc., 2006, **132**, 2769-2784.
- [19] Lee D.S., Kingdon R.D., Jenkin M.E. and Garland J.A.: Environ. Model. Asses., 2000, **5**, 83-104.
- [20] Metcalfe S.E., Whyatt J.D., Broughton R., Derwent R.G., Finnegan D., Hall J., Mineter M., O'Donoghue M. and Sutton M.A.: Environ. Sci. & Policy, 2001, **4**, 25-37.
- [21] Metcalfe S.E., Whyatt J.D., Nicholson J.P.G., Derwent R.G., Heywood E.: Atmos. Environ., 2005, **39**, 587-598.
- [22] Vieno M.: The use of an Atmospheric Chemistry-Transport Model (FRAME) over the UK and the development of its numerical and physical schemes. PhD thesis, University of Edinburgh 2005.
- [23] Skjøth C.A., Hertel O., Gyldenkerne S. and Ellermann T.: J. Geophys. Res., 2004, **109**, 1-13.
- [24] Barrett K. and Seland O.: European Transboundary Acidifying Air Pollution - Ten years calculated field and budgets to the end of the first Sulphur Protocol. EMEP 1/95, Norwegian Meteorological Institute Oslo, Norway 1995.
- [25] Kryza M. [In:] K. Migala and P. Ropuszyński (Eds.). Współczesna meteorologia i klimatologia w geografii i ochronie środowiska. PTG, Wrocław 2006.
- [26] Dore A.J., Sobik M. and Migala K.: Atmos. Environ., 1999, **33**, 3301-3312.
- [27] Błaś M., Dore A.J. and Sobik M.: Quat. J. Royal. Meteorol. Soc., 1999, **125**, 253-270.
- [28] Sutton M.A., Dragosits U., Tang Y.S. and Fowler D.: Atmos. Environ., 2000, **34**, 855-869.
- [29] Pietrzak S.: Water-Environ.-Rural Areas, 2006, **6**(16), 319-334.
- [30] Dragosits U., Sutton M.A., Place C.J. and Bayley A.A.: Environ. Pollut., 1998, **102**(S1), 195-203.
- [31] National Statistical Office: Regional Data Bank. www.stat.gov.pl. Accessed 20 June 2008.
- [32] Buettner G., Feranec J. and Jaffrain G.: Corine land cover update 2002. Technical guidelines. EEA.
- [33] Vestreng V. and Klein H.: Emission data reported to UNECE/EMEP: Quality assurance and trend analysis & presentation of WebDab. MSC-W Status Report 2002.
- [34] Hellsten S., Dragosits U., Place C.J., Vieno M., Dore A.J., Misselbrook T.H., Tang Y.S. and Sutton M.A.: Environ. Pollut., 2008, doi: 10.1016/j.envpol.2008.02.017.
- [35] Dore A.J., Theobald M.R., Kryza M., Vieno M., Tang S.Y. and Sutton M.A.: *Modelling the deposition of Reduced Nitrogen at different scales in the United Kingdom*. Air Pollution Modeling and Its Application XIX 2008.
- [36] EPER: The European Pollutant Emission Register. <http://eper.ec.europa.eu>. Accessed 15 June 2009.

- [37] De Kluizenaar Y., Aherne J. and Farrell E.P.: Environ. Pollut., 2001, **112**, 171-182.
- [38] GIOŚ: Monitoring jakości powietrza, www.gios.gov.pl. Accessed 15 June 2009.
- [39] Chang J.C. and Hanna S.R.: Meteor. Atmos. Phys., 2004, **87**, 167-196.
- [40] Yu S., Eder B., Dennis R., Chu S.H. and Schwartz E.: Atmos. Sci. Lett., 2006, **7**, 26-34.
- [41] Cape J.N., van der Eerden L.J., Sheppard L.J., Leith I.D. and Sutton M.A. [In:] M.A. Sutton, S. Reis, S.M.H. Baker (Eds.). Atmospheric Ammonia - Detecting Emission Changes and Environmental Impacts. Springer Science + Business Media 2009.
- [42] Klein H., Wind P. and van Loon M.: Transboundary air pollution by main pollutants (S, N, O<sub>3</sub>) and PM: Poland. MSC-W Data Note 1/2004.

## MODELOWANIE STĘŻEŃ I DEPOZYCJI AZOTU ZREDUKOWANEGO I PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ DLA POLSKI

Zakład Klimatologii i Ochrony Atmosfery, Instytut Geografii i Rozwoju Regionalnego, Uniwersytet Wrocławski  
Centrum Ekologii i Hydrologii, Edynburg

**Abstrakt:** W wyniku skutecznej redukcji emisji SO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub> wzrasta względny udział azotu zredukowanego w zakwaszaniu i eutrofizacji środowiska przyrodniczego w Polsce i całej Europie. Głównym źródłem przestrzennej informacji o suchej i mokrej depozycji NH<sub>x</sub> w Polsce jest model EMEP (*European Monitoring and Evaluation Programme*), pracujący z przestrzenną rozdzielczością 50 km x 50 km. Ze względu na dużą zmienność przestrzenną w emisji, koncentracji i depozycji NH<sub>x</sub> taka informacja może być niewystarczająca dla analiz w skali regionalnej. W pracy zastosowano model FRAME (*Fine Resolution Atmospheric Multi-pollutant Exchange*) do obliczenia średniorocznych stężeń azotu zredukowanego oraz jego suchej i mokrej depozycji w rozdzielczości przestrzennej 5 km x 5 km. Uzyskane wyniki wykazują dużą zgodność z dostępnymi danymi pomiarowymi oraz z przestrzenną informacją obliczoną za pomocą modelu EMEP, wykazując jednocześnie znacznie większą zmienność przestrzenną. Różnice w bilansie depozycji, obliczonym za pomocą szacunków FRAME i EMEP, nie przekraczają 17% dla depozycji mokrej i 6% dla suchej. Różnice między FRAME a szacunkami polskiego Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska są na poziomie 3% w przypadku mokrej depozycji. W pracy wykazano także, że 93% suchej i 53% mokrej depozycji azotu zredukowanego w Polsce pochodzi z emisji ze źródeł krajowych. Transgraniczny napływ zanieczyszczeń ma największe znaczenie na obszarze zachodniej Polski oraz w górach na południu kraju.

**Słowa kluczowe:** amoniak, azot zredukowany, depozycja, FRAME, Polska

Romuald GÓRSKI<sup>1\*</sup>, Krzysztof SOBIERALSKI<sup>2</sup>, Marek SIWULSKI<sup>2</sup>  
and Katarzyna GÓRA<sup>1</sup>

**EFFECT OF SELECTED NATURAL ESSENTIAL OILS  
ON *in vitro* DEVELOPMENT OF FUNGUS *Trichoderma harzianum*  
FOUND IN COMMON MUSHROOM  
(*Agaricus bisporus*) CULTIVATION**

**WPLYW WYBRANYCH NATURALNYCH OLEJKÓW ETERYCZNYCH  
NA ROZWÓJ *IN VITRO* GRZYBA *Trichoderma harzianum* WYSTĘPUJĄCEGO  
W UPRAWIE PIECZARKI DWUZARODNIKOWEJ (*Agaricus bisporus*)**

**Abstract:** Investigations on the effect of selected natural essential oils on the development (mycelium growth and sporulation) of fungus *Trichoderma harzianum* found in common mushroom (*Agaricus bisporus*) growing were conducted in 2008 at the Department of Plant Protection Methods, the Poznan University of Life Sciences. The following natural essential oils were analyzed: coriander oil (*Coriandrum sativum*), manuka oil (*Leptospermum scoparium*), lavender oil (*Lavandula officinalis*), peppermint oil (*Mentha piperita*) applied at concentrations of 250, 500 and 1000 µg/cm<sup>3</sup> of potato dextrose agar (PDA medium produced by Merck Co.). All essential oils used in the analyses were produced by "Pollena Aroma" Co. in Warsaw. The control combination was potato dextrose agar with no oils added. A strong inhibitory action reducing *in vitro* growth of *Trichoderma harzianum* was recorded in case of manuka oil at a concentration of 500 and 1000 µg/cm<sup>3</sup> PDA. Inhibition of fungal growth was statistically significant and 4 days after medium inoculation it amounted to 67.4 and 64.7% in relation to the control, respectively. After application of all tested natural essential oils sporulation of the fungus was significantly reduced at 6 days after medium inoculation, by 50.2-99.9%.

**Keywords:** common mushroom (*Agaricus bisporus*), *Trichoderma harzianum*, development, inhibition, natural essential oils

Within the last twenty years the production of common mushroom has been growing. However, for several years now considerable losses have been recorded in the growing of edible mushrooms, caused by the appearance of *Trichoderma* fungi. In plant protection these saprotrophic soil fungi were known before as agents of biological control of numerous pathogenic fungi [1-7]. They are used to produce biopreparations applied against pathogenic fungi found on plants [8-11].

<sup>1</sup> Department of Plant Protection Methods, Poznan University of Life Sciences, ul. Zgorzelecka 4, 60-198 Poznań

<sup>2</sup> Department of Vegetable Crops, Poznan University of Life Sciences, ul. Dąbrowskiego 159, 60-594 Poznań

\* Corresponding author: rgorski@up.poznan.pl

In edible mushroom crops fungi *Trichoderma* spp. cause green moulds attacking both the substrate with the developing mycelium of common mushroom, oyster mushroom and shiitake, and their fruiting bodies [12-19].

So far, effective methods of protecting mushrooms against green moulds have not been developed. Available chemicals are not very efficient and, at the same time, they pose a risk of toxic substance accumulation in fruiting bodies. Studies aiming at the development of an effective protection program of cultivated mushrooms using natural preparations are gaining in importance.

The aim of this study was to evaluate the effect of selected natural essential oils on the development of *Trichoderma harzianum* found in the common mushroom (*Agaricus bisporus*) crop.

## Materials and methods

Investigations on the effect of selected natural essential oils on the development of *Trichoderma harzianum* were conducted in 2008 at the Department of Plant Protection Methods, Poznan University of Life Sciences, Poland.

Table 1

A list of major chemical compounds found in natural essential oils used in the study and their contents (%) [36-40]

| Essential oil  | Monoterpenes  | Monoterpenols                     | Sesquiterpenes  | Esters               | Cinnamate                | Ketones                      | Oxides              |
|----------------|---|-----------------------------------|---|----------------------|--------------------------|------------------------------|---------------------|
| Manuka oil     | Alpha-pinene 4.9<br>Myrcene 2.1<br>Beta-pinene 1.6                            | Linalool 3.1                      | Alpha-selinene 7.7<br>Beta-caryophyllene 5.7<br>Alpha-humulene 5.6<br>Beta-elemene 2.9<br>Gamma-ylangene +Alpha-copaene 2.6 | Geranyl acetate 1.4  | Trans Methyl cinnamate 5 | -                            | 1.8 cineole 2.1     |
| Peppermint oil | Alpha-pinene 1-4  | Menthol 30-45<br>Linalool 0-2     | -   | Menthyl acetate 2-10 | -                        | Menthone 17-31<br>Pulegone 1 | 1.8 cineole 5       |
| Coriander oil  | Gamma-terpinene 0.3-11.2<br>Alpha-pinene 0.2-10.9<br><i>p</i> -cymene 0.1-8.1 | Linalool 58-80.3                  | -   | Geranyl acetate 8-12 | -                        | Camphor 3-5.1                | -                   |
| Lavender oil   | Myrcene 1-2<br>Beta-pinene 0.8-2.6<br>Alpha-pinene 0.6-1.9<br>Ocimene 0.5     | Linalool 18-42<br>Terpinen-4-ol 3 | Beta caryophyllene 0.5-1.9  | Linyl acetate 20-40  | -                        | -                            | 1.8 cineole 28-34.9 |

The following natural essential oils were analyzed: coriander oil (*Coriandrum sativum*), manuka oil (*Leptospermum scoparium*), lavender oil (*Lavandula officinalis*) and peppermint oil (*Mentha piperita*), which were applied at concentrations of 250, 500 and 1000 µg/cm<sup>3</sup> of potato dextrose agar (PDA medium produced by Merck Co.). All essential oils used in the analyses were produced by "Pollena Aroma" Co. in Warsaw. For comparison, effectiveness of an organic fungicide Bravo 500 SC (50% chlorothalonil) at a concentration of 2200 µg/cm<sup>3</sup> PDA was also estimated. Specified amounts of the above-mentioned preparations were added to the medium. The control combination was potato dextrose agar with no preparations added. The experiment was performed in six replications. The strain of *Trichoderma harzianum* used in the experiment was isolated on 12.05.2005 from the substrate based on straw and poultry dung, in the common mushroom farm in Mikulice near Turek. For the inoculation of media, 5-mm discs collected from the margin of a 7-day-old culture of *T. harzianum* were used. Petri dishes (85 mm) were incubated at 23°C in the dark. Fungal colonies were measured after 2, 3 and 4 days in two perpendicular directions and next their diameter was calculated. Six days after medium inoculation, the sporulation of fungus *T. harzianum* was determined using a hemocytometer, and the recorded data were calculated using the following formula:

$$S = \frac{X \cdot 1000}{0.004}$$

where: S - number of conidia in 1 cm<sup>3</sup> suspension, X - mean number of conidia in suspension over one large area.

Efficiency of the preparations was determined on the basis of a comparison of fungal colony diameters and concentrations of conidial suspensions in relation to the control combination. Results were analyzed statistically based on the t-Student's test at the significance level p = 0.05.

## Results and discussion

In Poland such fungicides as Sporgon 50 WP (prochloraz), Bravo 500 SC (chlorothalonil) and Bravo 75 WG (chlorothalonil) are recommended in the protection of common mushroom crops against diseases: wet bubble (*Mycogone perniciosa*) and verticillium spot and dry bubble (*Verticillium* spp.) [20]. However, there are no recommendations concerning chemical control of fungi from genus *Trichoderma*, causing cluster mould in common mushroom growing.

However, chemical protection agents, including fungicides, have a negative effect on mycelium growth in common mushroom, they reduced yields and pose a risk of the accumulation of toxic substances in fruiting bodies. This also pertains to preparations recommended in common mushroom farming [19]. This prompts researchers to search for alternative methods to control fungi from genus *Trichoderma*, as well as other pathogens found in common mushroom growing. A promising option is connected with the application of natural origin preparations, including essential oils, characterized by a complex chemical composition (Tab. 1), with many of their compounds exhibiting bactericidal and fungicidal properties.

The natural manuka oil used in this study at a concentration of 500 and 1000 µg/cm<sup>3</sup> medium strongly inhibited the development of fungus *T. harzianum*, similarly as the compared organic fungicide Bravo 500 SC (Tab. 2). The inhibition of mycelium growth

was statistically significant and at 4 days after inoculation amounted in case of the essential oil to 67.4 and 64.7%, while in the combination with the applied fungicide it was 68.8% in relation to the control.

Table 2

Growth of *Trichoderma harzianum* on PDA medium with an addition of natural essential oils or agent Bravo 500 SC

| Agents and their concentration in medium [ $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ] | No. of days from the date of medium inoculation |                              |                      |                              |                      |                |
|--|---|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|----------------|
|  | 2   |                              | 3                    |                              | 4                    |                |
|  | Colony diameter [mm]                            | % inhibition or increase (+) | Colony diameter [mm] | % inhibition or increase (+) | Colony diameter [mm] | [% inhibition] |
| Manuka oil   |   |                              |                      |                              |                      |                |
| 250  | 25.6 c*   | 38.8                         | 45.2 c               | 37.1                         | 61.2 c               | 28.0           |
| 500  | 10.0 a  | 76.1                         | 18.9 a               | 73.7                         | 27.7 a               | 67.4           |
| 1000   | 10.9 a  | 73.2                         | 19.4 a               | 73.0                         | 30.0 a               | 64.7           |
| Peppermint oil   |   |                              |                      |                              |                      |                |
| 250  | 38.4 e  | 8.1                          | 71.5 ef              | 0.4                          | 85.0 d               | 0              |
| 500  | 38.8 e  | 7.2                          | 70.0 e               | 2.5                          | 85.0 d               | 0              |
| 1000   | 18.6 b  | 55.5                         | 34.9 b               | 52.4                         | 52.7 b               | 38.0           |
| Coriander oil  |   |                              |                      |                              |                      |                |
| 250  | 43.0 h  | + 2.8                        | 75.2 g               | + 4.5                        | 85.0 d               | 0              |
| 500  | 40.6 efg  | 2.9                          | 70.6 e               | 1.7                          | 83.0 d               | 2.4            |
| 1000   | 35.2 d  | 15.8                         | 63.2 d               | 12.0                         | 84.4 d               | 0.7            |
| Lavender oil   |   |                              |                      |                              |                      |                |
| 250  | 41.6 fgh  | 0.5                          | 74.6 fg              | + 3.8                        | 85.0 d               | 0              |
| 500  | 39.4 ef   | 5.7                          | 71.8 efg             | 0                            | 85.0 d               | 0              |
| 1000   | 38.8 e  | 7.2                          | 69.4 e               | 3.3                          | 85.0 d               | 0              |
| Bravo 500 SC   |   |                              |                      |                              |                      |                |
| 2200   | 9.0 a   | 78.5                         | 20.0 a               | 72.1                         | 26.5 a               | 68.8           |
| Control  | 41.8 gh   | -                            | 71.8 efg             | -                            | 85.0 d               | -              |

\* Means in columns denoted with identical letters do not differ significantly ( $p = 0.05$ ) according to t-Student's test

A significant, although much lower reduction of mycelium growth of the investigated pathogen was observed also on media with an addition of manuka oil applied at a concentration of  $500 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  and peppermint oil at  $1000 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ , which on the last day of observations was 28 and 38%, respectively.

In all combinations of analyzed preparations a significant inhibition of sporulation in *T. harzianum* was found, amounting from 50.2% (coriander oil -  $250 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ ) to 99.9% (manuka oil - 500 and  $1000 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  and Bravo 500 SC -  $2200 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ ) (Tab. 3).

The above results of *in vitro* analyses conducted by the authors of this study indicate high efficiency of a natural origin preparation, ie essential manuka oil, in the reduction of growth in fungus *T. harzianum*, most frequently causing cluster mould in common mushroom farming. The analyzed essential oil is also likely to prove effective under common mushroom farming conditions.

In other studies conducted by Gorski et al [21] it was found that essential oils, such as geranium oil (*Pelargonum graveolens*) and thyme oil (*Thymus vulgaris*), completely inhibited growth and sporulation of fungus *T. harzianum*, irrespective of their concentration in the medium. A strong action limiting growth of the analyzed pathogen was also found for



basil oil (*Ocimum basilicum*), applied at a concentration of 1000  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ . Mycelium growth inhibition at 6 days after medium inoculation was 83.3%, while that of sporulation amounted to 93.7%.

Table 3  
Sporulation of *Trichoderma harzianum* on PDA medium with an addition of natural essential oils or agent Bravo 500 SC; observations at day 6 from the date of medium inoculation

| Agents and their concentration in medium [ $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ] | Concentration of conidia [no./ $\text{cm}^3$ ] | [% sporulation inhibition] |
|--|--|----------------------------|
| Manuka oil   |  |                            |
| 250  | $1.90 \times 10^5$ a                           | 99.8                       |
| 500  | $1.00 \times 10^5$ a                           | 99.9                       |
| 1000   | $1.00 \times 10^5$ a                           | 99.9                       |
| Peppermint oil   |  |                            |
| 250  | $2.41 \times 10^6$ bc                          | 70.0                       |
| 500  | $1.46 \times 10^6$ ab                          | 81.8                       |
| 1000   | $1.50 \times 10^5$ a                           | 98.1                       |
| Coriander oil  |  |                            |
| 250  | $4.00 \times 10^6$ c                           | 50.2                       |
| 500  | $6.30 \times 10^5$ ab                          | 92.2                       |
| 1000   | $6.70 \times 10^5$ ab                          | 91.7                       |
| Lavender oil   |  |                            |
| 250  | $3.78 \times 10^6$ c                           | 53.0                       |
| 500  | $3.60 \times 10^6$ c                           | 55.2                       |
| 1000   | $1.10 \times 10^6$ ab                          | 86.3                       |
| Bravo 500 SC   |  |                            |
| 2200   | $1.00 \times 10^5$ a                           | 99.9                       |
| Control  | $8.04 \times 10^6$ d                           | -                          |

\* Means in columns denoted with identical letters do not differ significantly ( $p = 0.05$ ) according to t-Student's test

There is no other information in literature concerning applicability of natural essential oils in the control of fungi from genus *Trichoderma* occurring in common mushroom growing. However, literature sources give data on the toxic action of essential oils in relation to other plant pathogens. It was shown that caraway oil (*Carvum carvi*), peppermint oil (*Mentha piperita*) and thyme oil (*Thymus vulgaris*) under *in vitro* conditions resulted in a total growth inhibition of *Pythium* spp. and *Fusarium sulphureum* [22]. Their activity is similar to that observed in the combination with the application of synthetic fungicides. Strong toxic properties of thyme oil and its active compounds, such as thymol and carvacrol, against a wide spectrum of microorganisms was found by Soliman and Badea [23]. In *in vitro* studies this oil reduced growth of *Aspergillus parasiticus*, *A. flavus*, *A. versicolor*, *A. ochraceus* and *Fusarium moniliforme*. At the same time volatile substances of thyme oil to a considerable degree reduced germination of spores of the above mentioned fungi. In another study Dorna et al [24] observed that soaking of carrot seeds in a thyme oil

solution to a considerable degree reduced their infestation by *Alternaria* spp. in comparison to untreated seeds. According to Reddy Bhaskar et al [25], a considerable effect on the efficiency of natural essential oils, including thyme oil, was observed not only for their chemical composition, but also the level of chemical compounds they contain. In the experiments conducted by the authors of this study essential oil produced from clonal type Laval 2 thyme exhibited a stronger action in relation to pathogens infecting strawberry, such as *Botrytis cinerae* and *Rhizopus stolonifer*, than oil produced from clonal type Laval 1 plants. It turned out that oil coming from thyme clonal type Laval 2 had higher contents of antimicrobial compounds, ie *p*-cymene, linalool, terpine and thymol, in comparison to oil produced from Laval 1. Shakarami et al [26] in *in vitro* studies observed a complete inhibition of mycelium growth in *Fusarium oxysporum*, *Pythium ultimum*, *Rhizoctonia solani* and *Gaeumannomyces graminis* after the application of not only thyme oil (*Thymus daenensis*), but also peppermint oil (*Mentha aquatica*). Hadizadeh et al [27] reported that equally strong fungicidal properties as those of thyme oil are exhibited by nettle oil (*Urtica dioica*), which completely inhibited the mycelium development of a pathogen *Alternaria alternata*, isolated from infected tomato fruits. A complete growth inhibition of *Alternaria alternata* infecting tomato fruits was reported by Feng and Zheng [28] after the application of cassia oil (*Cinnamomum cassia*). Also Necha et al [29] showed a strong fungicidal action of cinnamon oil (*Cinnamomum zeylanicum*) and at the same time clove oil (*Syzygium aromaticum*), which reduced growth and sporulation of a fungus *Colletotrichum gleosporioides* infecting papaya fruits. Analyses conducted by Bartynska and Budzikur-Ramza [30] indicated high toxicity of eucalyptus oil (*Eucalyptus globulus*), lavender oil (*Lavandula officinalis*) and rosemary oil (*Rosmarinus officinalis*) against *Fusarium* spp. Oxenham et al [31] in *in vitro* experiments observed the effect of basil oil (*Ocimum basilicum*) on growth inhibition of *Botrytis fabae*, while in field trials this oil reduced the incidence of this pathogen and *Uromyces fabae* on broad bean. Burgiel and Smagłowski [32] observed a complete growth inhibition of fungi *Fusarium culmorum* and *Botrytis cinerea* on media with a 0.5% addition of tea tree oil (*Melaleuca alternifolia*). This oil when sprayed on marigold (*Calendula officinalis*) reduced the development of powdery mildew (*Erysiphe* spp.). Applicability of Timorex, a preparation containing 60% tea tree oil, in protection of tomatoes against *Phytophthora infestans* was shown by Sobolewski et al [33].

Saniewska et al [34] stated that horseradish oil (*Armoracia rusticana*) strongly inhibited mycelium growth of pathogens *Alternaria alternata*, *Botrytis cinerea* and *Rhizoctonia solani*. In turn, Soylu et al [35] showed strong fungicidal properties of oil produced from leaves of *Artemisia annua*, which in laboratory experiments inhibited the growth and sporulation of common fungi, ie *Botrytis cinerea*, *Phytophthora infestans*, *Sclerotinia sclerotiorum* and *Verticillium dahliae*. In the opinion of the authors, fungicidal properties were probably exhibited by such chemical compounds as camphor (31.7%), 1,8-cineole (10.1%) and caryophyllene oxide (7.1%), which were found in large amounts.

## Conclusions

1. Natural manuka essential oil (*Leptospermum scoparium*) may be useful in the control of *Trichoderma harzianum* in the common mushroom (*Agaricus bisporus*) crop. Under

laboratory conditions this oil strongly inhibited mycelium growth and sporulation of the pathogen, similarly as the compared organic fungicide Bravo 500 SC.

- Natural essential oils have an effect on sporulation of *Trichoderma harzianum*. After the application of all tested natural essential oils sporulation of the fungus was significantly reduced.

## Acknowledgment

The study was financed from grant no. 2P06R08230.

## References

- Bochow H.: *Use of microbial antagonists to control soil-borne pathogens in greenhouse crops*. Acta Horticult., 1989, **255**, 271-280.
- Coosemans J.: *Antagonistic fungi and bacteria: an alternative or a necessary complement to soil disinfections*. Acta Horticult., 1989, **255**, 265-270.
- De Ceuster H. and Pauwels F.: *Soil disinfections in the Belgian horticulture. A practice view*. Acta Horticult., 1995, **382**, 37-50.
- Garibaldi A.: *Attempts to control Fusarium wilt of carnation by the use of suppressive soils*. Acta Horticult., 1983, **150**, 121-126.
- Pionnat J.C. and Tramier R.: *Résultats de quelques essais de lutte biologique contre La Fusariose de L'oeillet a L'aide de champignons*. Colloq. INRA, 1983, **18**, 169-177.
- Tramier R., Pionnat I.C. and Antonini C.: *Alteration on incidence of Fusarium wilt of carnation by suppressive soils*. Acta Horticult., 1983, **141**, 89-94.
- Vanachter A., Van Wambeke E. and Van Asshe C.: *In vitro* evaluation of the antagonistic properties of *Trichoderma* spp. against *Pyrenochaeta lycopersici* and *Phomopsis sclerotioides*. EPPO Bull., 1988, **18**, 1-7.
- Marcinkowska J.: *Oznaczenie grzybów ważnych w patologii roślin [Determination of fungi important for plant pathology]*. PWRiL, Warszawa 2003.
- Maszkiewicz J.: *Rola monitoringu w zwalczaniu „zielonej pleśni” Trichoderma [The role of monitoring in the control of cluster moulder Trichoderma]*. Biul. Pieczarki, 2004, **2**, 28-30.
- Weber Z., Grajek W., Werner M. and Frużyńska-Jóźwiak D.: *Influence of Trichoderma viride (85/1) and T. harzianum (658) on the growth of three plant species and their control effect against particular isolates of Fusarium oxysporum*. Phytopathol. Polon., 2000, **19**, 107-115.
- Weber Z., Orlikowski L., Grajek W., Werner M. and Frużyńska-Jóźwiak D.: *Trichoderma biopreparates in the control of Fusarium oxysporum Schlecht*. Bull. Polish. Acad. Sci. Biol. Sci., 2001, **49**(3), 223-230.
- Benhamou N. and Chet I.: *Hyphal interactions between Trichoderma harzianum and Rhizoctonia solani: ultrastructure and gold cytochemistry of the mycoparasitic process*. Phytopathology, 1993, **83**, 1062-1071.
- Górski R., Frużyńska-Jóźwiak D. and Andrzejak R.: *The effect of selected preparations on in vitro growth of Trichoderma harzianum and Trichoderma atroviride found in garden mushroom (Agaricus bisporus) crop*. Phytopathol. Polon., 2006, **42**, 29-35.
- Hermosa M.R., Grondona I., Iturriaga E.A., Diaz-Minguez J.M., Castro C., Monte E. and Garcia-Acha I.: *Molecular characterization and identification of biocontrol isolates of Trichoderma*. Appl. Environ. Microbiol., 2000, **66**, 1890-1898.
- Sakson N.: *Zielone pleśnie - próba podsumowania [Cluster moulds - an attempt at summary]*. Biul. Pieczarki, 2004, **1**, 33-38.
- Samuels G.J., Dodd S.L., Gams W., Castlebury L.A. and Petrini O.: *Trichoderma species associated with the green mold epidemic of commercially grown Agaricus bisporus*. Mycologia, 2002, **94**, 146-170.
- Szczeczek M.: *Identyfikacja grzybów wywołujących „zieloną pleśń” w pieczarkarniach [Identification of fungi causing green mould in mushroom farms]*. Biul. Pieczarki, 2005, **1**, 26-31.
- Ziombra M.: *Czynniki warunkujące wzrost grzybnii i plonowanie boczniaka [Conditions determining mycelial growth and yielding of oyster mushroom]*. National Conference “Novelties in mushroom growing” Poznań, 3-4 November 1995. Katedra Warzywnictwa Akad. Roln., Poznań 1995, 67-74.
- Ziombra M.: *Grzyby pleśniowe w uprawach boczniaka [Mould fungi in oyster mushroom growing]*. Biul. Pieczarki, 2001, **1**, 45-46.

- [20] Wolny S., (red.): Cz. III. Warzywa, sady. Zalecenia ochrony roślin na lata 2008/2009 [Part 3. Vegetables, orchards. Recommendations for plant protection for the years 2006/2007]. IOR, Poznań 2006.
- [21] Górski R., Frużyńska-Jóźwiak D. and Andrzejak R.: Wpływ naturalnych olejków eterycznych na rozwój *in vitro* grzyba *Trichoderma harzianum* występującego w uprawie pieczarki dwuzarodnikowej (*Agaricus bisporus*) [The effect of natural essential oils on *in vitro* development of a fungus *Trichoderma harzianum* found in garden mushroom *Agaricus bisporus* crops]. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2008, **529**, 19-26.
- [22] Góra J.: *Properties of the essential oils prospects of their application for plant protection*. The 7th Conference of the Section for Biological Control of Plant Diseases of the Polish Phytopathological Society, April 18-19 1996, Skierniewice 1996, 57-61.
- [23] Soliman K.M. and Badea R.I.: *Effect of oil extracted from some medicinal plants on different mycotoxigenic fungi*. Food. Chem. Toxic., 2002, **40**, 1669-1675.
- [24] Dorna H., Górski R., Szopińska D. and Tylkowska K.: *Zdrowotność nasion marchwi traktowanych naturalnymi olejkami eterycznymi* [Soundness of carrot seeds treated with natural essential oils]. Progr. Plant Protect./Post. Ochr. Rośl., 2008, **48**(2), 710-714.
- [25] Reddy Bhaskara M.V., Angers P., Gosselin A. and Arul J.: *Characterization and use of essential oil from *Thymus vulgaris* against *Botrytis cinerea* and *Rhizopus stolonifer* in strawberry fruits*. Phytochemistry, 1998, **47**(8), 1515-1520.
- [26] Shakarami J., Bazgir E. and Feizian M.: *Inhibition effect of five plant species essential oils on the *in vitro* mycelial growth of four plant pathogenic fungi*. J. Sci. Technol. Agric. Natur. Resour., 2006, **10**(3), 500-504.
- [27] Hadizadeh I., Peivastegan B. and Hamzehzarghani H.: *Antifungal activity of essential oils from some medicinal plants of Iran against *Alternaria alternata**. Amer. J. Appl. Sci., 2009, **6**(5), 744-788.
- [28] Feng W. and Zheng X.: *Essential oils to control *Alternaria alternata* *in vitro* and *in vivo**. Food Control, 2007, **18**(9), 1129-1130.
- [29] Necha L.L.B., Banos S.B., Moctezuma H.E.F. and Estudillo A.R.: *Efficacy of essential oils on the conidial germination, growth of *Colletotrichum gleosporioides* (Penz.) Penz. and Sacc. and control of postharvest diseases in papaya (*Carica papaya* L.)*. Plant Pathol. J., 2008, **7**(2), 174-178.
- [30] Bartyńska M. and Budzikur-Ramza R.: *The action of some essential oils on fungi*. Bull. Polish Acad. Sci. Biol. Sci., 2001, **49**(4), 327-331.
- [31] Oxenham S.K., Swoboda K.P. and Walters D.R.: *Antifungal activity of the essential oil of basil (*Ocimum basilicum*)*. J. Phytopathol., 2005, **153**, 174-180.
- [32] Burgiel Z.J. and Smagłowski M.: *Fungistatyczne właściwości olejku z drzewa herbacianego* [Fungistatic properties of tea tree oil]. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2008, **529**, 13-18.
- [33] Sobolewski J., Robak J. and Ostrowska A.: *Potencjalne możliwości środków organicznych w ograniczaniu *Phytophthora infestans* na pomidorach w uprawie polowej i pod osłonami* [Potential of organic preparations in control of *Phytophthora infestans* on tomatoes in field and indoor cultivation]. Progr. Plant Prot./Post. Ochr. Rośl., 2006, **46**(2), 704-707.
- [34] Saniewska A., Dąbrowska B., Majewska A. and Jarecka A.: *Antifungal activity of essential oil from roots of some Polish local type of horseradish (*Armoracia rusticana* Gaertn.)*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2005, **504**, 237-243.
- [35] Soylu E.M., Yigitbas H., Tok F.M., Soylu S., Kurt S., Baysal Ö. and Kaya A.D.: *Chemical composition and antifungal activity of the essential oil of *Artemisia annua* L. against foliar and soil-borne fungal pathogens*. J. Plant Diseases. Protect., 2005, **112**(3), 229-239.
- [36] Douglas M., Anderson R., van Klik J., Perry N. and Smallfield B.: *Defining the North Island manuka chemotype resources - a survey report*. Crop and Food Res. Report, 2001, **447**, 1-13.
- [37] Salido S., Altarejos J., Nogueras M., Sanchez A. and Luque P.: *Chemical composition and seasonal variations of spike lavender oil from Southern Spain*. J. Essent. Oil Res., 2004, **16**, 183-185.
- [38] Singh G., Maurya S., de Lampasone M.P. and Catalan C.A.N.: *Studies on essential oils, Part 41. Chemical composition, antifungal, antioxidant and sprout suppressant activities of coriander (*Coriandrum sativum*) essential oil and its oleoresin*. Flavour Fragrance J., 2006, **21**(3), 472-479.
- [39] <http://www.naturaltoucharomatherapy.com/monograpphs/lavender-monograph.pdf>
- [40] <http://www.naturaltoucharomatherapy.com/monograpphs/peppermint-monograph.pdf>

**WPLYW WYBRANYCH NATURALNYCH OLEJKÓW ETERYCZNYCH  
NA ROZWÓJ *IN VITRO* GRZYBA *Trichoderma harzianum* WYSTĘPUJĄCEGO  
W UPRAWIE PIECZARKI DWUZARODNIKOWEJ (*Agaricus bisporus*)**

Katedra Metod Ochrony Roślin, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

**Abstrakt:** Badania nad wpływem wybranych naturalnych olejków eterycznych na rozwój (wzrost grzybni i zarodnikowanie) grzyba *Trichoderma harzianum* występującego w uprawie pieczarki dwuzarodnikowej (*Agaricus bisporus*) przeprowadzono w 2008 roku w Katedrze Metod Ochrony Roślin Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu. Przetestowano następujące olejki eteryczne: kolendrowy (*Coriandrum sativum*), manuka (*Leptospermum scoparium*), lawendowy (*Lavandula officinalis*), mięty pieprzowej (*Mentha piperita*), które dodawano do pożywki ziemniaczano-glukozowej (pożywka PDA firmy Merck), w stężeniach 250; 500 i 1000  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ . Wszystkie badane olejki eteryczne były produkowane przez firmę „Pollena Aroma” z Warszawy. Kombinację kontrolną stanowiła pożywka PDA bez dodatku olejków. Stwierdzono silne działanie inhibujące wzrost *Trichoderma harzianum* po zastosowaniu olejku manuka w koncentracji 500 i 1000  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  PDA. Zahamowanie wzrostu grzybni było statystycznie istotne i po 4 dniach od inokulacji pożywki wynosiło ono w stosunku do kontroli odpowiednio 67,4 i 64,7%. Po zastosowaniu wszystkich testowanych olejków eterycznych zaobserwowano znaczącą redukcję zarodnikowania, wynoszącą w 6 dniu od inokulacji pożywki 50,2-99,9%.

**Słowa kluczowe:** pieczarka dwuzarodnikowa (*Agaricus bisporus*), *Trichoderma harzianum*, rozwój, zahamowanie, naturalne olejki eteryczne



Henryk MATUSIEWICZ<sup>1</sup>

## GENEROWANIE PAR RĘCI I LOTNYCH WODORKÓW BEZPOŚREDNIO Z ZAWIESIN W ANALITYCZNEJ SPEKTROMETRII ATOMOWEJ I SPEKTROMETRII MAS

### COLD VAPOR AND HYDRIDE GENERATION WITH SLURRY SAMPLING IN ATOMIC AND MASS SPECTROMETRY

**Abstrakt:** W pracy przedstawiono techniki analityczne (absorpcyjną spektrometrię atomową, optyczną spektrometrię emisyjną, atomową spektrometrię fluorescencyjną oraz spektrometrię mas) stosowane w połączeniu z generowaniem par bezpośrednio z zawiesin. Omówiono także możliwości praktycznego zastosowania techniki generowania par z zawiesin do oznaczania pierwiastków w próbkach biologicznych, środowiskowych i żywności.

**Słowa kluczowe:** generowanie zimnych par, generowanie wodorków, generowanie par, absorpcyjna spektrometria atomowa, optyczna spektrometria emisyjna, atomowa spektrometria fluorescencyjna, spektrometria mas, analiza specjacyjna, zawiesiny, próbki środowiskowe, próbki biologiczne, żywność

## Wprowadzenie

Technika generowania par (*chemical vapor generation*) w połączeniu z absorpcyjną spektrometrią atomową w dwóch odmianach: generowania zimnych par (CV AAS) (*Cold Vapor Generation*) do oznaczania Hg i Cd oraz generowania wodorków (HG AAS) (*Hydride Generation*), a także optyczną spektrometrią emisyjną (OES) (*optical emission spectrometry*), atomową spektrometrią fluorescencyjną (AFS) (*atomic fluorescence spectrometry*) i spektrometrią mas (MS) (*mass spectrometry*) dla pierwiastków tworzących lotne wodorki (As, Bi, Ge, In, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl) stała się podstawową techniką analityczną do oznaczania wymienionych pierwiastków. Przeprowadzenie oznaczanych pierwiastków w formę gazową i ich wprowadzanie do źródeł atomizacji, wzbudzenia czy jonizacji ma wiele zalet w porównaniu z konwencjonalnym, pneumatycznym rozpylaniem próbki w postaci roztworu. Wśród tych zalet należy wymienić wzrost efektywności transportu (blisko 100%), wyeliminowanie konieczności zastosowania układu rozpylacz/komora mgielna, większą selektywność ze względu na znaczne zmniejszenie

<sup>1</sup> Zakład Chemii Analitycznej, Politechnika Poznańska, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, tel. 61 665 23 12, fax 61 665 25 71, email: Henryk.Matusiewicz@put.poznan.pl

interferencji, niższe granice wykrywalności (na poziomie  $\mu\text{g dm}^{-3}$  lub niższym), automatyzację metod, możliwość badań specyjalnych oraz możliwość łączenia tej metody z innymi technikami. Stałe zainteresowanie tą techniką jest odzwierciedlone w pracach przeglądowych [1-3], książce [4] i w rozdziałach książek [5-7]. Zazwyczaj techniki AAS, OES, AFS i MS wymagają całkowitej mineralizacji i/lub rozтворzenia próbek przed analizą oraz ilościowego tworzenia pojedynczych, labilnych odmian specyjalnych z oznaczanymi pierwiastkami. Powoduje to wydłużenie czasu analizy i ryzyko zanieczyszczenia i/lub strat oznaczanego pierwiastka. Zastosowanie dużych ilości odczynników podczas wstępnego przygotowania próbek prowadzi do zwiększonych wartości ślepej próby i wyższych granic wykrywalności. Wstępne przygotowanie próbek stałych, poprzez utworzenie zawiesin w ośrodkach ciekłych, a tym samym uniknięcie stosowania metod rozkładu na mokro lub na sucho, ma następujące zalety: skrócenie czasu analizy, obniżenie wartości ślepej próby i uniknięcie strat oznaczanych pierwiastków.

W ostatnich latach rozwiązanie wykorzystujące próbki zawiesinowe w połączeniu z techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją elektrotermiczną (ET AAS) i płomieniową (FAAS), OES, AFS i MS było szeroko stosowane do analiz próbek w celu uproszczenia metod przygotowania próbek do analizy i uniknięcia niedogodności związanych z technikami rozkładu na mokro i/lub na sucho. Zaletą wprowadzania próbek zawiesinowych jest bezpośrednie wprowadzanie próbek stałych (zmniejszenie czasu przygotowania próbek, zmniejszenie zanieczyszczenia, zmniejszenie strat pierwiastka przed analizą i/lub związane z zatrzymywaniem w nierozpuszczalnych osadach) oraz możliwość wprowadzania próbek ciekłych (wprowadzanie próbek za pomocą konwencjonalnych technik stosowanych dla próbek ciekłych, łatwa automatyzacja, łatwość dostosowania do etapu przygotowania zawiesin oraz możliwość wstępnego przygotowania zawiesin). Prace przeglądowe opublikowane w ostatnim dziesięcioleciu [8, 9] potwierdziły użyteczność techniki „zawiesinowej”. Bezpośrednie zastosowanie technik CV/HG AAS, HG OES, HG AFS i HG MS dla próbek zawiesinowych zostało ostatnio zaproponowane w celu wyeliminowania etapu przygotowania próbek z wykorzystaniem techniki rozkładu z udziałem kwasów. Ta technika analityczna polega na efektywnej ekstrakcji oznaczanego pierwiastka do fazy ciekłej.

### **Metoda generowania wodorków w absorpcyjnej spektrometrii atomowej (HG AAS)**

Analiza utworzonych zawiesin (np. ciało stałe w cieczy) jest znacznie prostsza niż bezpośrednia analiza ciał stałych. Metoda ta została zastosowana do oznaczania wielu pierwiastków za pomocą FAAS i ET AAS. Podobnie rozwinęła się analiza zawiesin metodami emisyjnymi z wykorzystaniem źródeł plazmowych. W porównaniu z konwencjonalnymi metodami zawiesiny umożliwiają stosowanie techniki generowania wodorków, która umożliwia szybsze i łatwiejsze wstępne przygotowanie próbki. Technika generowania wodorków jest wystarczająco selektywna i czuła do oznaczeń małych ilości pierwiastków w złożonych matrycach; jest tania i łatwa w obsłudze.

### **Generowanie lotnych wodorków bezpośrednio z próbek zawiesinowych**

Technikę generowania lotnych wodorków bezpośrednio z próbek zawiesinowych i następującą po niej atomizację opisano, po raz pierwszy, w pracy [10]. Została ona



zastosowana do oznaczania arsenu w złożonych matrycach, takich jak stałe próbki środowiskowe. Próbki były odważane bezpośrednio w naczyniach szklanych, w których generowane były wodorki, dodawano 10 cm<sup>3</sup> 4 M HCl, a arsenowódor był generowany przez dodanie 1% (m/v) tetrahydroboranu sodu(III) (NaBH<sub>4</sub>). Badano wpływ rozmiarów cząstek, homogenności matrycy i pierwiastków przeszkadzających na odtwarzalność i ilość uwalnianego arsenu. Następne prace stanowią kontynuację pomysłu opisanego w wyżej wymienionej publikacji (Tabele).

#### **Metoda zimnych par w absorpcyjnej spektrometrii atomowej (CV AAS)**

W ostatnim czasie pojawiło się wiele publikacji poświęconych oznaczaniu As, Bi, Cd, Ge, Hg i Se z wykorzystaniem techniki generowania zimnych par (Tabele). Technika ta stosowana jest do oznaczania Hg metodą CV AAS w próbkach analitycznych, a generowanie rtęci odbywało się w środowisku HCl i NaBH<sub>4</sub> lub SnCl<sub>2</sub>.

#### **Metoda generowania wodorków w optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w źródłach plazmowych (HG ICP/MIP OES)**

Zastosowanie klasycznych rozpylaczy pneumatycznych w technice optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP OES) (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) pociąga za sobą małe wydajności wprowadzania próbki (<10%). Dodatkowym problemem jest występowanie szeregu interferencji spektralnych przy oznaczaniu pierwiastków z zastosowaniem techniki ICP OES (np. wpływ pierwiastków łatwo jonizujących, powodujących zmiany czułości oznaczanych pierwiastków poprzez naruszenie równowagi jonizacji w plazmie).

W związku z tym, że metoda generowania wodorków i par pozwala praktycznie oddzielić matrycę próbki od pierwiastka, możliwe jest uniknięcie większości interferencji. Dodatkowo poprzez zwiększenie wydajności wprowadzania próbki (ok. 90÷100%) możliwe jest obniżenie uzyskiwanych granic wykrywalności o 1-2 rzędy wielkości.

Pierwszą pracę związaną z użyciem metody generowania wodorków bezpośrednio z zawiesin w połączeniu z detekcją ICP OES opublikowano w 2004 roku [11]. Układ do generowania wodorków, wykorzystujący system przepływowy ciągły z rozdzielaczem faz (gaz-ciecz), zastosowano do oznaczania rtęci.

Asfaw i Wibetoe [12] zaproponowali układ do generowania wodorków bez rozdzielania faz (system MSIS), który zastosowano do jednoczesnego oznaczania pierwiastków tworzących (Se) i nietworzących lotnych wodorków (Ca, Mg, K, P, S, Zn) metodą ICP OES z dozowaniem zawiesiny. Metoda została użyta do oznaczania wyżej wymienionych pierwiastków w rzeczywistych próbkach: mleka, kawy i piwa.

Z powodzeniem powyższy system MSIS zastosowano później do jednoczesnego oznaczania pierwiastków tworzących (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn) oraz Hg i nietworzących lotnych wodorków (Ca, Fe, Mg, Mn, Zn) metodą OES ze wzbudzeniem w plazmie mikrofalowej (MIP) (*microwave induced plasma*) z dozowaniem zawiesiny [13, 14]. Wodorki generowano w sposób nieciągły [13] i ciągły [14] w naczyniach reakcyjnych spełniających jednocześnie funkcję rozdzielacza faz. Zastosowano kalibrację z użyciem metody dodatku wzorca. Dokładność metody została potwierdzona przez porównanie uzyskanych wyników z wynikami analizy certyfikowanych materiałów odniesienia.

### **Metoda generowania wodorków w atomowej spektrometrii fluorescencyjnej (HG AFS)**

W metodzie AFS po wstępnej atomizacji wodorku mierzy się natężenie emisji określonych linii pierwiastka, wzbudzonych promieniowaniem pochodzącym z pomocniczego źródła światła (fluorescencja atomowa).

Cava-Montesinos i współprac. [15,16] opisali wykorzystanie AFS do oznaczania Hg [15] oraz As, Sb, Se, Te, Bi [16], wydzielonych w postaci wodorków po redukcji  $\text{NaBH}_4$  i par rtęci po redukcji  $\text{SnCl}_2$  w próbkach zawiesinowych mleka.

### **Metoda generowania wodorków w spektrometrii mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (HG ICP MS)**

W przypadku techniki ICP MS (*inductively coupled plasma mass spectrometry*) stosowane układy generowania wodorków są analogiczne do tych współpracujących w połączeniu z techniką ICP OES. Dzięki blisko 100% wydajności wprowadzania pierwiastków do plazmy metoda generowania wodorków prowadzi do zwiększenia uzyskiwanej czułości techniki ICP MS, umożliwiając obniżenie granicy wykrywalności pierwiastków do poziomu kilku  $\text{ng dm}^{-3}$ .

Ribeiro i współprac. [17] zastosowali plazmę ICP spektrometru mas do jednoczesnego oznaczania As, Sb, Se, Sn i Hg po wydzieleniu ich z zawiesin w postaci wodorków. Wodorki generowali, stosując układ przepływowy ciągły ze wstrzykiwaniem próbki (*flow injection*), w naczyniu reakcyjnym spełniającym funkcję rozdzielacza faz (gaz/ciecz) i system osuszający (wychwytywanie pary wodnej). Aby prawidłowo wykonać analizę zawiesiny, konieczna była jej homogenizacja przed każdorazowym pomiarem przez 30 s za pomocą sondy ultradźwiękowej. Średni rozmiar cząstek, mniejszy niż 50  $\mu\text{m}$ , umożliwia osiągnięcie odpowiedniej efektywności generowania wodorków pierwiastków i par rtęci. Dokonano kalibracji z użyciem wodnych roztworów standardowych. W celu sprawdzenia metody zostały użyte certyfikowane materiały odniesienia.

### **Chemiczna analiza specjacyjna**

Technika generowania wodorków w połączeniu z metodą AAS umożliwia prowadzenie analizy specjacyjnej (nieorganicznej i/lub organicznej) niektórych pierwiastków tworzących lotne wodorki. Opublikowano niewiele prac dotyczących zastosowania techniki generowania wodorków i par w analizie specjacyjnej w połączeniu z techniką AAS.

Analizę specjacyjną Sb(III) i Sb(V) w zawiesinach próbek osadu morskiego przeprowadzono, po raz pierwszy, oznaczając całkowitą zawartość antymonu i Sb(III) [18], stosując technikę HG AAS. Większość Sb(III) jest uwalniana z próbki podczas generowania wodorków, a utworzenie zawiesin jest obiecującą techniką oznaczania Sb(III) i Sb(V).

### **Charakterystyka techniki**

Możliwości analityczne techniki generowania wodorków z zawiesin w połączeniu z analityczną spektrometrią atomową i spektrometrią mas są charakteryzowane przez: granicę wykrywalności i oznaczalności, zakres liniowości, precyzję i dokładność pomiarów. Często cytuje się granice wykrywalności odnoszące się do danej techniki lub metody

i porównuje się granice wykrywalności otrzymane w przypadku stosowania innych technik. Ze względu na różnorodność technik generowania wodorków, różnorodność źródeł atomizacji, wzbudzenia i jonizacji i różnic optymalnych warunków doświadczeń dokładne porównanie analitycznych możliwości techniki SS HG AAS/OES/AFS/MS jest bardzo trudne. Ponadto termin „granica wykrywalności” wprowadza wiele nieporozumień, dlatego też analitycy powinni sprawdzać definicję stosowaną w oryginalnych pracach.

Akceptowalne wartości precyzji, przedstawiane jako wartość procentowa parametru RSD, mieszczą się w zakresie od 1% do nieznacznie powyżej 10%; najczęściej powtarzającą się wartością jest ok. 5% RSD. Uogólniając, można przyjąć, że pierwiastki, które tworzą lotne wodorki generowane bezpośrednio z zawiesin, mogą być oznaczane w zakresie stężeń poniżej 500 ng/g, a stężenia, które są 10-krotnie (lub więcej) większe niż granica wykrywalności, mogą być oznaczane z precyzją mniejszą niż 10% RSD.

Dokładność prezentowanej metodyki analitycznej została sprawdzona na wiele sposobów: przez badanie odzysku i zastosowanie metody dodatku wzorca, użycie niezależnych metod analitycznych o sprawdzonej charakterystyce oraz weryfikację metody z zastosowaniem wzorców lub certyfikowanych materiałów odniesienia, dwa podejścia są najczęściej stosowane. W przypadku analizy próbek biologicznych i środowiskowych istnieje duża różnorodność materiałów odniesienia produkowanych przez NIST, BCR i IAEA. W konsekwencji dokładność omawianej techniki została głównie sprawdzona przez zastosowanie materiałów odniesienia. Z przeglądu literatury wynika, że dokładność techniki generowania wodorków z zawiesin jest porównywalna z dokładnością innych technik stosowanych dla próbek o podobnej matrycy.

Zakres liniowości dla techniki SS HG AAS/OES/AFS/MS mieści się w granicach od dwóch do czterech rzędów wielkości w zależności od rodzaju użytej metody. Ponieważ parametry techniki rozpylania roztworów są porównywalne z prostszymi w wykonaniu technikami rozpylania zawiesin, można stwierdzić, że metoda generowania wodorków z zawiesin jest obecnie preferowaną metodą wprowadzania próbek zawieszonych w celu oznaczania pierwiastków.

## **Zastosowania praktyczne, perspektywy i uwagi**

Zastosowanie techniki SS HG AAS/OES/AFS/MS zostało przedstawione w tabelach 1-5. W tabelach wymieniono rodzaje próbek (matrycy) i oznaczane pierwiastki, procedury analityczne oraz odchylenie standardowe. Wartość RSD jest jedynie wartością informacyjną. Metodyka wykorzystująca proces generowania wodorków i par z zawiesin jest szeroko stosowana w analizie próbek biologicznych i środowiskowych oraz w analizie żywności. Różnorodność i liczba próbek wskazuje, że przyszłe badania technik generowania wodorków i par w zawiesinach znajdą zastosowanie w analizie bardziej złożonych próbek (matryc).

W ostatnim dziesięcioleciu przeprowadzono wiele badań w dziedzinie wykorzystania wstępnie przygotowanych zawiesin w połączeniu z techniką generowania wodorków i par w analitycznej spektrometrii atomowej i spektrometrii mas. Największą zaletą tej metody jest uzyskanie wiarygodnych wyników analitycznych i krótszy czas analizy ze względu na pominięcie etapu całkowitego rozkładu (mineralizacji/roztwarzania) próbki.

Tabela 1

Zastosowanie techniki generowania par rtęci i lotnych wodorków bezpośrednio z zawiesin w połączeniu z absorpcyjną spektrometrią atomową w analizie materiałów środowiskowych, mineralnych i produktów technicznych

| Pierwiastek | Matryca  | Technika analityczna | Masa próbki <sup>a</sup> [g] | Technika generowania par rtęci i wodorków  |
|-------------|--|----------------------|------------------------------|--|
| As          | Gleba BCR 142, szlamy ściekowe BCR 144, popioły lotne BCR 38, popioły ze spalarni śmieci BCR 176 | HG AAS               | > 0,025                      | Technika rozkładu na mokro (temperatura pokojowa), krzywa kalibracyjna, 7% RSD <sup>b</sup>  |
| Hg          | Pigmenty (tlenek żelaza(III) i tlenek tytanu)  | CV AAS               | 1÷5                          | Próbki zdyspergowane w wodzie zawierającej 0,02% sześciometafosforan sodu (HMP), pary rtęci generowane w środowisku HCl i NaBH <sub>4</sub> , 1÷7% RSD <sup>b</sup>  |
| Sb          | Osady morskie, gleby   | HG AAS               | 3                            | Próbki zawieszinowe przygotowane za pomocą ultradźwięków. Wodorek antymonu generowany w środowisku HCl i KI, po dodaniu NaBH <sub>4</sub> . Kalibracja metodą dodatku wzorca   |
| As          | Popioły lotne  | HG AAS               | 0,01                         | Próbki zawieszinowe przygotowane przez mieszanie (ok. 1 min). Próbkę (1 cm <sup>3</sup> ) zawiesziny popiołów lotnych była umieszczona w naczyniu reakcyjnym (0,4 M HCl, 3% NaBH <sub>4</sub> ) w celu generowania wodorków. Kalibracja metodą dodatku wzorca. Sprawdzenie (walidacja) popioły lotne, materiał odniesienia BCR 38, ok. 5% RSD <sup>b</sup> |
| Sb          | Osady, gleby   | HG AAS               | 0,5                          | Próbki zawieszinowe przygotowane przez zmieszanie 0,5 g próbki z 5 cm <sup>3</sup> 1% Triton X-100 i kilku kropel siłkonu, rozcieńczone do 25 cm <sup>3</sup> wodą lub 4 M HCl. Wodorek antymonu był generowany poprzez dodanie NaBH <sub>4</sub> , ok. 5% RSD <sup>b</sup>  |
| Pb          | Pigmenty (tlenki żelaza)   | HG AAS               | 1                            | Próbki zawieszinowe przygotowane przez umieszczenie 1 g próbki w 50 cm <sup>3</sup> wody zawierającej 0,01% HMP. Wodorek ołowiu generowany w środowisku 0,7 M HNO <sub>3</sub> przez dodanie 10% NaBH <sub>4</sub> . Kalibracja metodą dodatku wzorca, 3,2% RSD <sup>b</sup>   |
| As, Hg      | Popioły lotne, ziemia krzemkowa  | HG AAS               | 0,1÷1,5                      | Zawiesziny przygotowane z nieprzesiewanych zmieszanych próbek, zdyspergowanych w 3 M HCl (As) lub 5 M HCl (Hg). Zawiesziny były ultradźwiękowane, roztwór NaBH <sub>4</sub> był używany jako reduktor. Krzywa kalibracyjna   |
| As          | Osady  | HG AAS               | 0,05÷0,35                    | Zawiesziny wstępnie przygotowywane z udziałem ultradźwięków i ekstrakcji z udziałem energii mikrofalowej (0,75 M HNO <sub>3</sub> , 0,04% L-cysteina, 0,005% Triton X-100) i mieszane przez ok. 30 s przed każdym pomiarem. Wodorek arsenu generowany za pomocą 1,25% NaBH <sub>4</sub> . Krzywa kalibracyjna, 8,5% RSD <sup>b</sup>                       |

|                |                              |                     |           |  |
|----------------|------------------------------|---------------------|-----------|--|
| As, Bi, Sb, Sn | Cząstki powietrza            | HG AAS <sup>c</sup> |           | Próbki stałe osadzone na filtrze (PM <sub>10</sub> ; PM <sub>2,5</sub> ), generowanie wodorzków bezpośrednio z próbek stałych, były przenoszone i zatężane w kuwecie grafitowej z modyfikatorem (Ir)   |
| Sn             | Osady, węgiel                | HGET AAS            | 0,05      | Zawiesiny dyspergowane w HCl (osady) lub w HCl, HF, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (węgiel) poddawane działaniu ultradźwięków przez 30 min. Wodorek Sn generowany przez dodanie NaBH <sub>4</sub> . Sprawdzenie metody wobec 5 materiałów odniesienia  |
| Sb             | Gleby                        | HG AAS              | 0,5       | Zawiesiny przygotowane przez mieszanie mechaniczne w HCl. Wodorek Sb generowany przez dodanie 2,5% NaBH <sub>4</sub> . Sprawdzenie metody wobec 9 materiałów odniesienia   |
| Hg             | Tkanka małża                 | FI CV AAS           | 0,4       | Zawiesiny dyspergowane w 15% HNO <sub>3</sub> , zawierającym 0,02% Triton X-100, poddawane działaniu ultradźwięków przez 2 min. Pary rtęci generowane przez dodanie 0,25% NaBH <sub>4</sub> . Kalibracja z zastosowaniem metody dodatku wzorca. Weryfikacja metody wobec materiałów odniesienia: BCR 278 tkanka małża, BCR roślina wodna, BCR 320 osad rzeczny, BCR 145R szlam ściekowy, 4±7% RSD <sup>b</sup> |
| As             | Gleby                        | HG AAS              | 0,6       | Zawiesiny (25 cm <sup>3</sup> ) przygotowane przez mieszanie, oznaczanie arsenu ekstrahowanego za pomocą kwasu z udziałem energii mikrofalowej dokonywane było metodą generowania wodorzków (NaBH <sub>4</sub> ). Krzywa kalibracyjna, 5% RSD <sup>b</sup>   |
| Hg             | Węgiel                       | CV AAS <sup>c</sup> | 0,02;-0,1 | Zawiesiny wytrąsane ręcznie, pary rtęci przenoszone z naczynia reakcyjnego i wzbogacanie we wstępnie ogrzanej kuwecie grafitowej (z modyfikatorem) przez 60 s. Sprawdzenie metody wobec materiałów odniesienia (węgiel): NIST SRM 1630a, 1632b, SACCRM SARM 19, 20, BCR CRM 40, 180, 181   |
| As             | Osady                        | HG AAS              | 0,05      | Zawiesiny dyspergowane w wodzie królewskiej i HF, poddawane działaniu ultradźwięków przez 30 min. Wodorek As generowany przez dodanie NaBH <sub>4</sub> w środowisku HCl. Krzywa kalibracyjna, 13% RSD. Sprawdzenie metody wobec materiałów odniesienia (PACS-2, MESS-2, SRM 1646a: osady)   |
| As, Bi, Se     | Osady morskie, gleba, węgiel | HG AAS <sup>c</sup> | 0,25      | Wodorki As, Bi i Se generowane (system okresowy) z zawiesin w środowisku HNO <sub>3</sub> i HCl. Pary przenoszone i wzbogacanie we wstępnie ogrzanej kuwecie grafitowej z modyfikatorem (Ir). Wymagana metoda dodatku wzorca. Sprawdzenie metody wobec NRCC PACS-1 osad morski, GBW 07401 gleba, NIST SRM 1632c węgiel, <10% RSD <sup>b</sup>  |

|                        |  |                     |           |  |
|------------------------|--|---------------------|-----------|--|
| Hg                     | Osady morskie, węgiel, ludzkie włosy, żywność pochodzenia morskigo | CV AAS <sup>c</sup> | 0,25      | Zawiesiny mieszanne mechanicznie, pary rtęci generowane z zawiesin (bez wstępnego przygotowania za pomocą kwasów) przenoszone z naczynia reakcyjnego i wzbogacanie w kuwecie z modyfikatorem (Ir). Sprawdzenie metody wobec materiałów odniesienia: PACS-1 osad morski, DORM-2 mięsien foki, GBW-07401 gleba, NIST-1632a węgiel, BCR CRM-397 włosy ludzkie, < 15% RSD <sup>b</sup>   |
| Hg                     | Osady, węgiel  | CV AAS              | 0,05÷0,35 | Zawiesiny przygotowane przez mieszanie za pomocą ultradźwięków w HNO <sub>3</sub> lub w wodzie królewskiej i HF przez 30 min. Sprawdzenie metody wobec 8 materiałów odniesienia  |
| Sn                     | Osady morskie, gleba, popioły lotny, węgiel                        | HG AAS <sup>c</sup> | 0,25      | Zawiesiny mieszanne mechanicznie, generowane wodorki cyny (system okresowy) z zawiesin wodnych lub zakwaszonych, przenoszone i wzbogacone we wstępnie ograniczonej kuwecie grafitowej z modyfikatorem (Ir). Konieczna jest metoda dodatku wzorca. Sprawdzenie metody wobec materiałów odniesienia: NRCC PACS-1 osad morski, GBW-07401 gleba, NIST-1633b popioły lotne z węgla kamiennego, NIST-1632c węgiel, < 8% RSD <sup>b</sup>   |
| As, Bi, Ge, Hg, Se(IV) | Popioły lotne  | CV AAS <sup>c</sup> | 0,25      | Zawiesiny mieszanne mechanicznie, generowane wodorki (system okresowy) z zawiesin wodnych, były przenoszone i wzbogacone we wstępnie ograniczonej kuwecie grafitowej z modyfikatorem (Ir). Sprawdzenie metody wobec materiałów odniesienia: NIST SRM-1633a popioły lotne, < 8% RSD <sup>b</sup>  |
| As, Sb, Sn             | Kurz uliczny   | HGAAS <sup>c</sup>  | 0,25      | Zawiesiny przygotowane przez zmieszanie próbek z 0,2% gliceryną i 4M HNO <sub>3</sub> . Sprawdzenie metody wobec materiału odniesienia NIST CRM 1649 a kurz uliczny. Krzywa kalibracyjna, <10% RSD <sup>b</sup>  |
| As                     | Osady, węgiel, popioły lotne                                       | HG AAS <sup>c</sup> | 0,05      | Zawiesiny mieszanne z wodą królewską i HF za pomocą ultradźwięków. Wodorek arsenu generowany przez dodanie NaBH <sub>4</sub> , przenoszony i wzbogacany we wstępnie ograniczonej kuwecie grafitowej modyfikowanej irydem. Sprawdzenie metody wobec materiałów odniesienia: NRCC MESS-2, PACS-2, HISS-1 osady morskie, NIST SRM 2704 osad rzeki Buffalo, SRM 1646a sediment z ujścia rzek, SRM 1632b węgiel bitumiczny, SRM 1633b popioły lotne, BCR 181 węgiel koksujący, BCR 180 węgiel gazowy, SARM 19 węgiel, SARM 20 węgiel. Kalibracja dokonana z użyciem roztworów wzorcowych, zawierających takie same stężenia kwasów jak w zawiesinach, < 3,5% RSD <sup>b</sup> |

<sup>a</sup> Masa próbki w odniesieniu do wyjściowej porcji użytej w analitycznej procedurze.

<sup>b</sup> Względne odchylenie standardowe.

<sup>c</sup> Zateżanie *in situ*.

Tabela 2

Zastosowanie techniki generowania par rtęci i lotnych wodorków bezpośrednio z zawiesin w połączeniu z absorpcyjną spektrometrią atomową w analizie próbek biologicznych i żywności

| Pierwiastek | Matryca                              | Technika analityczna | Masa próbki <sup>a</sup> [g] | Techniki generowania par rtęci i wodorków  |
|-------------|--------------------------------------|----------------------|------------------------------|--|
| As          | Tytoń                                | HG AAS               | 0,05±0,25                    | Zawiesiny przygotowane przez zmieszanie próbki z 0,005% Triton X-100, następnie poddawano działaniu ultradźwięków i mikrofal. Arsen oznaczany metodą generowania wodorków (NaBH <sub>4</sub> ). Sprawdzenie techniki wobec materiałów odniesienia: CRM CTA-OTL-1 liście tytoniu. Krzywa kalibracyjna, <7,6% RSD <sup>b</sup>   |
| As          | Brzeczka, żel, ścieki                | HG AAS <sup>c</sup>  | 10 cm <sup>3</sup>           | Próbki zawieszono w poddanej procedurze ultradźwiękowań i ozonowania. Generowane wodorki (system ciągłego przepływu) z zawiesin wodnych były przenoszone i wzbogacane we wstępnie ogrzanej kucecie grafitowej z modyfikatorem (Ir). Sprawdzenie metody wobec dziewięciu materiałów odniesienia. Kalibracja z użyciem metody dodatku wzorca, 7,8% RSD <sup>b</sup>        |
| Cd          | Szlamy ściekowe, krył, ludzkie włosy | FI CV AAS            | 0,25±0,50                    | Tworzenie zawiesiny z użyciem ultradźwięków. Tworzenie lotnych form Cd (HCl i NaBH <sub>4</sub> ) przez dodanie 4% NaBH <sub>4</sub> (0,5% KCN). Sprawdzenie metody wobec materiałów odniesienia: CRM BCR 176 popioły ze spalarni odpadów, MURST-ISS-A2 krył antarktyczny, CRM BCR 397 włosy ludzkie. Zastosowanie metody zewnętrznej kalibracji, 6±12% RSD <sup>b</sup> |
| Hg          | Żyjące komórki bakterii              | CV AAS               | 0,006                        | Pary rtęci generowane z zawiesiny biomasy poprzez zastosowanie Sn(II) lub NaBH <sub>4</sub> jako reduktora. Kalibracja z użyciem wzorców o składzie podobnym do próbek, 2,2±5,3% RSD <sup>b</sup>  |
| Pb          | Salata, małż, pomidor                | HG AAS               | 0,25±1,0                     | Sproszkowane próbki dyspergowane za pomocą Tritonu X-100. Wodorek ołowiu generowany przez użycie nadsiarczanu amonowego i kwasu azotowego z dodatkiem 8% NaBH <sub>4</sub> . Sprawdzenie techniki wobec IAEA H-9 dieta żywnościowa. Kalibracja z użyciem metody dodatku wzorca   |
| Pb          | Warzywa, ryba                        | HG AAS               | 0,25±1,0                     | Sproszkowane próbki dyspergowane za pomocą Tritonu X-100. Wodorek ołowiu generowany przez użycie dichromianu potasu i kwasu mlekowego oraz dodatek 4% NaBH <sub>4</sub> . Sprawdzenie techniki wobec IAEA V10 siano, CRM BCR 281 żdźbło ryżu. Kalibracja z użyciem metody dodatku wzorca, 5,1% RSD <sup>b</sup>  |
| Pb          | Owoce                                | FI HG AAS            | 1,0                          | Wodorek ołowiu generowany w środowisku HNO <sub>3</sub> i H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oraz NaBH <sub>4</sub> jako reduktora  |

|                    |                |                     |                    |   |
|--------------------|----------------|---------------------|--------------------|---|
| Sb                 | Tkanka wątroby | HG AAS              | 0,5                | Zawiesiny przygotowywane z udziałem ultradźwięków i mikrofal, ekstrakcja antymonu z udziałem kwasów. Wodorek antymonu generowany z próbek zawieszinowych przez dodanie 0,1% NaBH <sub>4</sub> . Kalibracja z użyciem metody dodatku wzorca, ok. 3% RSD <sup>b</sup>   |
| Se                 | Osady, czosnek | HG AAS              |                    | Selen oznaczany z próbek zawieszinowych metodą generowania wodorków (HCl, NaBH <sub>4</sub> )   |
| Hg                 | Tkanka rybna   | FI CV AAS           | 0,2÷2,5            | Zawiesiny dyspergowane w HCl zawierającym 0,02% Tryton X-100, poddawane mieszanii przez 10 min. Oznaczono różne formy nieorganiczne rtęci. Sprawdzenie metody wobec NRC DOLT-2 i DORM-2 (tkanki ryb)  |
| As, Sb, Se, Sn, Hg | Brzeczka       | HG AAS <sup>c</sup> | 10 cm <sup>3</sup> | Zawiesina brzeczki poddawana działaniu ultradźwięków z dodatkiem 50 mm <sup>3</sup> dekanolu. Pierwiastki „wodorkotwórcze” oznaczane w systemie okresowym techniką wzbogacania <i>in situ</i> w kuwecie grafitowej pokrywanej palladem (dla As, Sb, Se, Sn) lub złotem (dla Hg). Sprawdzenie techniki wobec: NRCC CASS-2 wody morskie przybrzeżne, NASS-2 wody morskie otwarte, TORT-1 homiar hepatopancreas, IAEA W4 woda pitna, Seronorm moczn. (materiał odniesienia). Kalibracja z użyciem metody dodatku wzorca, ok. 5% RSD <sup>b</sup> |

<sup>a</sup> Masa próbki w odniesieniu do wyjściowej porcji użytej w analitycznej procedurze.

<sup>b</sup> Względne odchylenie standardowe.

<sup>c</sup> Zatężanie *in situ*.



Tabela 3

Zastosowanie techniki generowania par rtęci i lotnych wodorków bezpośrednio z zawiesin w połączeniu z optyczną spektrometrią emisyjną w analizie próbek analitycznych

| Pierwiastek                | Matryca   | Technika analityczna | Masa próbki <sup>a</sup> [g]                 | Techniki generowania par rtęci i wodorków  |
|----------------------------|---|----------------------|--|--|
| Hg                         | Osady, tkanki biologiczne, ścieki                       | HG ICP OES           | 0,013÷0,3                                    | Zawiesiny przygotowane przez zmieszanie próbek z mieszaniną różnych kwasów, następnie poddawano działaniu ultradźwięków (30 min). Rtęć oznaczano metodą generowania wodorków (1% NaBH <sub>4</sub> ) w środowisku 6 M HCl. Sprawdzenie techniki wobec 11 materiałów odniesienia                        |
| Hg, Se                     | Tkanki biologiczne                                      | HG ICP OES           | 0,05÷0,03                                    | Zawiesiny przygotowane przez zmieszanie próbek z mieszaniną różnych kwasów, następnie poddawano działaniu ultradźwięków (30 min). Rtęć i selen oznaczano metodą generowania wodorków (1,5% NaBH <sub>4</sub> ) w środowisku 6 M HCl. Sprawdzenie techniki wobec 5 materiałów odniesienia               |
| As, Hg, Sb, Sn, Se         | Osady   | CVG ICP OES          | 0,15÷0,03                                    | Zawiesiny przygotowane przez zmieszanie próbek z mieszaniną różnych kwasów, następnie poddawano działaniu ultradźwięków (30 min). Pierwiastki oznaczano metodą generowania wodorków (1,5% NaBH <sub>4</sub> ) w środowisku 6 M HCl. Sprawdzenie techniki wobec 4 materiałów odniesienia                |
| Pb                         | Osady, ścieki   | HG ICP OES           | 0,02÷0,05                                    | Zawiesiny przygotowane przez zmieszanie próbek z wodą królewską (1 cm <sup>3</sup> ), następnie poddawano działaniu ultradźwięków (60 min). Ołów oznaczano metodą generowania wodorków (2,5% NaBH <sub>4</sub> ) w środowisku 0,5% kwasu winowego. Sprawdzenie techniki wobec 6 materiałów odniesienia |
| Se                         | Kawa, mleko, piwo                                       | HG ICP OES           | 0,5÷2 (kawa)<br>2,5÷4 cm <sup>3</sup> (piwo) | Próbki rozcieńczano wodą z dodatkiem HNO <sub>3</sub> . Selen oznaczano metodą generowania wodorków (1% NaBH <sub>4</sub> ) w środowisku 5 M HCl. Sprawdzenie metody wobec materiału odniesienia SRM 1549 (mleko w proszku)  |
| As, Sb, Se, Sn, Hg         | Tkanki biologiczne, osady                               | HG MIP OES           | 0,3  | Zawiesiny przygotowane przez zmieszanie próbek z 10% HCl, następnie poddawano działaniu ultradźwięków (90 s). Pierwiastki oznaczano metodą generowania wodorków (1,5% NaBH <sub>4</sub> ). Sprawdzenie metody wobec materiałów odniesienia (LUTS-1, DOLT-2, PACS-1)                                    |
| As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn, Hg | Tkanki biologiczne, osady, gleba, popioły lotne, ścieki | HG MIP OES           | 0,3  | Zawiesiny przygotowane przez zmieszanie próbek z 10% HNO <sub>3</sub> , następnie poddawano działaniu ultradźwięków (90 s). Pierwiastki oznaczano metodą generowania wodorków (1,5% NaBH <sub>4</sub> ). Sprawdzenie metody wobec 6 materiałów odniesienia   |

<sup>a</sup> Masa próbki w odniesieniu do wyjściowej porcji użytej w analitycznej procedurze.

Tabela 4

Zastosowanie techniki generowania par rtęci i lotnych wodorków bezpośrednio z zawiesin w połączeniu z atomową spektrometrią fluorescencyjną w analizie próbek analitycznych

| Pierwiastek        | Matryca              | Technika analityczna | Masa próbki <sup>a</sup> [g] | Techniki generowania par rtęci i wodorków   |
|--------------------|----------------------|----------------------|------------------------------|---|
| Hg                 | Mleko (sproszkowane) | CV AFS               | 1                            | Zawiesiny przygotowane przez zmieszanie próbki z 8% wodą królewską (10 min). Pary rtęci były generowane poprzez dodanie SnCl <sub>2</sub> w 50% HCl. Sprawdzenie techniki wobec materiału odniesienia NIST 1459 (mleko w proszku)                         |
| As, Sb, Se, Te, Bi | Mleko                | HG AFS               | 1                            | Zawiesiny mieszane z wodą królewską (10 min). Wodorki były generowane poprzez dodanie NaBH <sub>4</sub> w środowisku HCl. Oznaczono pierwiastki „wodorko-twórcze” w handlowo dostępnych próbkach mleka  |
| As, Sb, Se         | Popioły lotne        | HG AFS               | 0,125                        | Zawiesiny (50 cm <sup>3</sup> ) przygotowane przez mechaniczne mieszanie z 0,2% gliceryną w środowisku wodnym. Wodorki były generowane poprzez dodanie NaBH <sub>4</sub> i HCl. Sprawdzenie metody wobec materiału odniesienia NIST 1633b (popioły lotne) |
| Se, Te             | Mleko                | HG AFS               | 2                            | Zawiesiny mieszane z wodą królewską, stosując ultradźwiękowanie przez 10 min. Wodorki Se i Te były generowane poprzez dodanie 1,2% NaBH <sub>4</sub> w środowisku 4,5 M HCl. Oznaczono Se(IV) i Te(IV)  |
| Te                 | Mleko                | HG AFS               | 1                            | Zawiesiny mieszane z wodą królewską przez 10 min, stosując ultradźwiękowanie. Wodorki Te były generowane poprzez dodanie NaBH <sub>4</sub> w środowisku HCl. Oznaczono Te(VI), Te(IV) i Te <sub>calc</sub> .  |

<sup>a</sup> Masa próbki w odniesieniu do wyjściowej porcji użytej w analitycznej procedurze.

Tabela 5

Zastosowanie techniki generowania par rtęci i lotnych wodoroków bezpośrednio z zawiesin w połączeniu ze spektrometrią mas w analizie próbek analitycznych

| Izotop pier-wiastka   | Matryca                                 | Technika analityczna | Masa próbki <sup>a</sup> [g] | Techniki generowania par rtęci i wodoroków   |
|---|---|----------------------|------------------------------|--|
| <sup>75</sup> As, <sup>202</sup> Hg,<br><sup>121</sup> Sb, <sup>77</sup> Se,<br><sup>120</sup> Sn | Osady, ścieki, węgiel,<br>popioły lotne | HG ICP MS            | 0,05                         | Zawiesiny mieszano z wodą królewską i HCl, stosując ultradźwiękowanie przez 30 min. Wodorki pierwiastków były generowane poprzez dodanie NaBH <sub>4</sub> . Sprawdzenie metody wobec 10 certyfikowanych materiałów odniesienia  |
| <sup>75</sup> As, <sup>202</sup> Hg,<br><sup>82</sup> Se, <sup>120</sup> Sn                       | Osady                                   | CVG ETV ICP MS       | 0,05                         | Zawiesiny mieszano z wodą królewską i HF, stosując ultradźwiękowanie przez 30 min. Wodorki pierwiastków były generowane poprzez dodanie NaBH <sub>4</sub> w środowisku HCl. Lotne indywiduala były zateżane <i>in situ</i> na kucecie grafitowej pokrytej Ir. Sprawdzenie metody wobec 4 materiałów odniesienia      |
| <sup>111/114</sup> Cd,<br><sup>198/199</sup> Hg,<br><sup>206/208</sup> Pb,<br><sup>77/82</sup> Se | Osady                                   | CVG ID ICP MS        | 0,1                          | Zawiesiny mieszano z wodą królewską, HF i HCl, stosując ultradźwiękowanie przez 30 min. Wodorki pierwiastków były generowane poprzez dodanie NaBH <sub>4</sub> w środowisku HCl. Lotne indywiduala były zateżane <i>in situ</i> na kucecie grafitowej pokrytej Ir. Sprawdzenie metody wobec 5 materiałów odniesienia |

<sup>a</sup> Masa próbki w odniesieniu do wyjściowej porcji użytej w analitycznej procedurze.

W konsekwencji przygotowanie próbki jest zredukowane do procedury przygotowania zawiesiny. Tak więc połączona metoda wprowadzania próbek i oznaczania powinna uzupełniać „konwencjonalne” generowanie wodorków z materiałów stałych, wstępnie przygotowywanych za pomocą niebezpiecznych mieszanin kwasów. Ponieważ technika ta jest stosunkowo niedroga i obiecująca, wymaga dalszych prac. Poddawanie próbek działaniu ultradźwięków jest najważniejszą częścią etapu wstępnego przygotowania próbek, a dodatkowy etap ekstrakcji wspomaganą energią mikrofalową był ważny dla poprawy efektywności ekstrakcji oznaczanych pierwiastków. Chociaż jednorodność próbki jest bardzo ważnym parametrem wpływającym na precyzję, nie jest najważniejszym czynnikiem określającym dokładność metody. Dostępne są wiarygodne procedury homogenizacji, takie jak mieszanie magnetyczne i ultradźwiękowe, mieszanie z udziałem gazu i mieszanie z rozdrabnianiem. Większość podstawowych parametrów techniki generowania wodorków została wcześniej ustalona.

Opublikowano stosunkowo niewielką liczbę prac dotyczących analizy specjacyjnej próbek zawiesinowych, dlatego też utrudnione jest dokonanie podsumowania w tej dziedzinie, pomimo tego otrzymano wstępne wyniki analizy specjacyjnej pierwiastków w próbkach zawiesinowych.

Stosowanie omawianej techniki może być związane z występowaniem błędów systematycznych, które zależą od stosowanej techniki AAS, OES, AFS, MS, składu matrycy i innych czynników. Na podstawie zebranych informacji (tabele 1-5) można stwierdzić, że metoda dodatku wzorca w celu wyeliminowania ewentualnych efektów matrycowych i zapewnienia dokładności metody jest najczęściej stosowaną techniką. Z przeglądu literatury wynika, że technika generowania wodorków z zawiesin jest porównywalna (jeśli pod uwagę wzięta będzie dokładność metody) z innymi wariantami analitycznej spektrometrii atomowej i spektrometrii mas w celu oznaczania pierwiastków śladowych w próbkach analitycznych.

Technika generowania wodorków i par z zawiesin powinna zachęcić do jej dalszego rozwijania i stosowania w praktyce. Wymagana jest kontynuacja badań dla poprawy możliwości analitycznych technik, takich jak granice wykrywalności, precyzja i dokładność.

Rośnie również zainteresowanie specjacją pierwiastków, która stanowi uzupełnienie informacji dotyczących całkowitej zawartości pierwiastków w próbce. Procedury wykorzystujące generowanie wodorków z etapem wzbogacania *in situ* są odpowiednie w celu uzyskania danych dotyczących specjacji, ponieważ rozwiązania te umożliwiają bezpośrednią analizę próbek zawiesinowych z pominięciem etapu przygotowania próbki (rozkładu matrycy), a tym samym realizowana jest analiza specjacyjna pierwiastków. Byłoby celowe wprowadzenie metod generowania wodorków z zawiesin w połączeniu z analityczną spektrometrią atomową i spektrometrią mas do kontroli jakości i/lub monitoringu różnych procesów (środowiskowych, biologicznych, dotyczących żywności). Należy zwrócić uwagę na zalety tej metody: mniejszą pracochłonność, krótszy czas i mały koszt jej zaadaptowania. Należy wspomnieć o zrealizowanym połączeniu generowania wodorków z próbek zawiesinowych z technikami optycznej spektrometrii emisyjnej (ICP, MIP); wprowadzenie tego rozwiązania w celu równoczesnego (jednoczesnego) oznaczania pierwiastków tworzących lotne wodorki wydaje się proste i nieskomplikowane.

## Literatura

- [1] Yan X.-P. i Ni Z.-M.: *Vapour generation atomic absorption spectrometry*. Anal. Chim. Acta, 1994, **291**, 89-105.
- [2] Tsalev D.L.: *Hyphenated vapour generation atomic absorption spectrometric techniques*. J. Anal. At. Spectrom., 1999, **14**, 147-162.
- [3] Sturgeon R.E. i Mester Z.: *Analytical applications of volatile metal derivatives*. Appl. Spectrosc., 2002, **56**, 202A-213A.
- [4] Dědina J. i Tsalev D.L.: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*. Wiley, Chichester 1995.
- [5] Nakahara T.: *Hydride Generation*. [In:] Sample Introduction in Atomic Spectroscopy. J. Sneddon (ed.), vol. 4. Elsevier, Amsterdam 1990, 255-272.
- [6] Nakahara T.: *Hydride Generation Techniques in Atomic Spectroscopy*. [In:] Advances in Atomic Spectroscopy. J. Sneddon (ed.), vol. 2. JAI Press Inc., Greenwich 1995, 139-153.
- [7] Narasaki H.: *Hydride Generation Sample Introduction for Spectroscopic Analysis in Environmental Samples*. [In:] Encyclopedia of Analytical Chemistry. R.A. Meyers (ed.). Wiley, Chichester 2000, 2643-2665.
- [8] Kurfürst U.: *Solid Sample Analysis. Direct and Slurry Sampling Using GF-AAS and ETV-ICP*. Springer, Berlin 1998.
- [9] Matusiewicz H.: *Slurry Sample Introduction in Atomic Spectrometry: Application in Clinical and Biological Analysis*. [In:] Advances in Atomic Spectroscopy. J. Sneddon (ed). Elsevier, Amsterdam 2002, 237-259.
- [10] Haswell S.J., Mendham J., Butler M.J. i Smith D.C.: *Determination of arsenic in solid samples by cold acid solubilisation-hydride generation atomic absorption spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom., 1988, **3**, 731-734.
- [11] Ribeiro A.S., Vieira M.A. i Curtius A.J.: *Slurry sampling for Hg determination in sediments, sewage sludge and coal samples by cold vapor atomic absorption spectrometry*. J. Braz. Chem. Soc., 2004, **15**, 825-831.
- [12] Asfaw A. i Wibetoe G.: *Simultaneous determination of hydride (Se) and non-hydride-forming (Ca, Mg, K, P, S and Zn) elements in various beverages (beer, coffee, and milk), with minimum sample preparation, by ICP-AES and use of a dual-mode sample-introduction system*. Anal. Bioanal. Chem., 2005, **382**, 173-179.
- [13] Matusiewicz H. i Ślachciński M.: *Simultaneous determination of hydride forming elements (As, Sb, Se, Sn) and Hg in sonicate slurries of biological and environmental reference materials by hydride generation microwave induced plasma optical emission spectrometry (SS-HG-MIP-OES)*. Microchem. J., 2006, **82**, 78-85.
- [14] Matusiewicz H. i Ślachciński M.: *Simultaneous determination of hydride forming (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn) and Hg and non-hydride forming (Ca, Fe, Mg, Mn, Zn) elements in sonicate slurries of analytical samples by microwave induced plasma optical emission spectrometry with dual-mode sample introduction system*. Microchem. J., 2007, **86**, 102-111.
- [15] Cava-Montesinos P., Ródenas-Torralba E., Morales-Rubio A., Cervera M.L. i de la Guardia M.: *Cold vapour atomic fluorescence determination of mercury in milk by slurry sampling using multicommution*. Anal. Chim. Acta, 2004, **506**, 145-153.
- [16] Cava-Montesinos P., Cervera M.L., Pastor A. i de la Guardia M.: *Determination of As, Sb, Se, Te and Bi in milk by slurry sampling hydride generation atomic fluorescence spectrometry*. Talanta, 2004, **62**, 175-184.
- [17] Moreda-Piñeiro J., Moscoso-Pérez C., López-Mahía P., Muniategui-Lorenzo S., Fernández-Fernández E. i Prada-Rodríguez D.: *Use of aqueous slurries of coal fly ash samples for the direct determination of As, Sb, and Se by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry*. At. Spectrosc., 2006, **27**, 19-25.
- [18] de la Calle Guntiñas M.B., Madrid Y. i Cámara C.: *Determination of total available antimony in marine sediments by slurry formation-hydride generation atomic absorption spectrometry. Applicability to the selective determination of antimony(III) and antimony(V)*. Analyst, 1991, **116**, 1029-1032.

## COLD VAPOR AND HYDRIDE GENERATION WITH SLURRY SAMPLING IN ATOMIC AND MASS SPECTROMETRY

Department of Analytical Chemistry, Poznan University of Technology, Poznań

**Abstract:** The evaluation of the analytical techniques (atomic absorption spectrometry, optical emission spectrometry, atomic fluorescence spectrometry and mass spectrometry) for chemical vapor generation in slurry samples was presented in the work. The practical application of the slurry chemical vapor generation to biological, environmental and food samples was discussed.

**Keywords:** cold vapor generation, hydride generation, chemical vapor generation, atomic absorption spectrometry, optical emission spectrometry, atomic fluorescence spectrometry, mass spectrometry, speciation analysis, slurry samples, environmental samples, biological samples, food

Żaneta POLKOWSKA<sup>1\*</sup>, Ilona DEMKOWSKA<sup>1</sup>, Katarzyna CICHAŁA-KAMROWSKA<sup>1</sup>  
i Jacek NAMIEŚNIK<sup>1</sup>

## ZANIECZYSZCZENIA OBECNE W PRÓBKACH ŚNIEGU POBRANEGO Z WARSTW JAKO ŹRÓDŁO INFORMACJI O STANIE ŚRODOWISKA W DUŻEJ AGLOMERACJI MIEJSKIEJ

### POLLUTANTS PRESENT IN SNOW SAMPLES COLLECTED FROM VARIOUS LAYERS OF SNOW COVER AS A SOURCE OF INFORMATION ABOUT THE STATE OF ENVIRONMENT IN A BIG URBAN AGGLOMERATION

**Abstrakt:** Próbkę śniegu pobierano przez okres około miesiąca z 12 miejsc zlokalizowanych na terenie Trójmiasta. Sześć z nich znajdowało się w pobliżu dróg komunikacyjnych o różnym natężeniu ruchu. Każde z nich miało swój punkt odniesienia oddalony od niego o około 200 m. W próbkach śniegu oznaczano pH, przewodność, zawartość wybranych anionów i kationów. Wartości pH wyznaczono przy użyciu elektrody szklanej połączonej z pH/tlenomierzem mikrokomputerowym, a przewodność konduktometrycznie. Zawartość wybranych jonów oznaczano przy użyciu metod chromatograficznych (chromatografia jonowa). W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono obecność ww. związków w próbkach śniegu na różnych poziomach stężeń, zależnie od czasu oraz miejsca pobierania próbek i warstwy.

**Słowa kluczowe:** śnieg, zanieczyszczenia, warstwy śniegu, korelacje

## Wprowadzenie

Pokrywa śniegowa jest dynamicznym medium. Zarówno fizyczne, jak i chemiczne procesy mogą zmieniać jej skład chemiczny, dlatego powinny być prowadzone wszechstronne badania składu zanieczyszczeń zawartych w śniegu. Skład chemiczny warstw śniegowych jest odbiciem składu ich rodzimych aerozoli atmosferycznych, suchego opadu oraz powierzchni adsorbującej. Akumulacja atmosferycznych zasobów w pokrywie śniegowej zależy od warunków pogodowych oraz od właściwości powierzchni, na której ta pokrywa leży. Na podstawie składu chemicznego śniegu można uzyskać wiele przydatnych informacji na temat poziomu zanieczyszczeń atmosfery i ich zmian w czasie, a także na temat mechanizmu ich transportu i depozycji. Zmiany składu chemicznego atmosfery

<sup>1</sup> Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, tel. 58 347 21 10, fax 58 347 26 94

\* Corresponding author: zaneta@chem.pg.gda.pl

znajdują odbicie w zmianach składu chemicznego śniegu i należy powiązać je z różnymi źródłami i ścieżkami transportu.

W ostatnich latach bardzo często prowadzi się monitoring jakości powietrza na podstawie badań opadów atmosferycznych, w tym także śniegu. Literatura poświęcona temu zagadnieniu jest bardzo obszerna.

### **Powstawanie śniegu i formy jego występowania**

Śnieg jest to opad atmosferyczny w postaci kryształków lodu. Może on przybierać różne formy. Różnorodność płatków śniegu jest bardzo duża i zależy przede wszystkim od dwóch czynników: temperatury i wilgotności. Podstawową postacią kryształków jest gwiazdka sześcioramienna. Średnice padających śnieżynek mają na ogół kilka milimetrów. Jeśli temperatura powietrza jest wyższa niż  $-5^{\circ}\text{C}$ , pojedyncze śnieżynki często łączą się w duże płyty. Przy temperaturach zbliżonych do zera i wyższych od zera śnieg jest określany terminem „mokrego śniegu” lub stanowi mieszaninę śniegu z deszczem. Śnieg nie pada, jeśli temperatura jest wyższa niż  $+3^{\circ}\text{C}$ .

*Śnieg ziarnisty* ma postać małych białych, nieprzeświecających ziarenek lodu o średnicy mniejszej od 1 mm. Śnieg ziarnisty przypomina kaszę mannę. Jest to odpowiednik mżawki występującej w cieplej porze roku. Podczas bardzo silnych mrozów powstają słupki lodowe. Są to kryształki lodu w postaci sześciokątnych prostopadłościanów. Słupki lodowe są doskonale widoczne podczas słonecznej pogody, gdy ścianki ich lśnią, odbijając promienie słoneczne. Ze słupków lodowych zbudowane są chmury pierzaste (cirrus).

*Krupa śnieżna* ma wygląd kulistych ziarenek o średnicy powyżej 1 mm. Ziarenka krupy śnieżnej mają budowę podobną do cząstek śniegu ziarnistego (ziarenka krupy łatwo ulegają zgnieceniu). Jeżeli takie ziarenko jest otoczone warstwą lodu - mówimy o krupie lodowej. Skorupka lodu jest na tyle twarda, że nie ulega zniszczeniu przy zderzeniu z ziemią, ziarna krupy odbijają się. Dlatego czasami krupa lodowa jest mylona z gradem.

*Deszcz lodowy* ma postać przezroczystych ziaren lodu o średnicy od 1 do 3 mm. Interesujący jest sposób powstawania deszczu lodowego. Są to krople deszczu, które zamarły w powietrzu, zanim dotarły do powierzchni ziemi. Dzieje się to wtedy, gdy przy powierzchni ziemi mamy ujemne temperatury, a na pewnej wysokości występuje ciepła warstwa powietrza o temperaturze dodatniej.

Badania śnieżynek dowiodły, że są one dużymi kryształkami lodu lub zrostami kryształków. Proces ich powstawania nazywany jest również procesem zlodzenia chmur. Ponieważ jest on spowodowany współistnieniem kryształków lodu i kropelek przechłodzonej wody, przy temperaturze ujemnej kryształki rosną, kropelki zaś parują. Prężność pary nasyconej nad wodą jest większa niż nad lodem przy tej samej temperaturze ujemnej. Wskutek tego występuje siła ciśnienia przenosząca molekuly pary wodnej z kropelek na kryształki. W atmosferze chmury przechłodzone występują dość często. Pojawienie się w takiej chmurze kryształków lodu gwałtownie narusza stabilność chmury. Kryształki lodu szybko rosną, a kropelki parują. Duże kryształki po osiągnięciu odpowiednich rozmiarów zaczynają wypadać z chmur, zderzając się z przechłodzonymi kropelkami i innymi kryształkami. Przez zetknięcie się z lodem kropelki mogą zamarzać, a kryształki zlepić się. W ten sposób tworzą się płatki śniegu.



Przy dostatecznie niskiej temperaturze powietrza śnieżynki mogą osiągać grunt. Często jednak powietrze po drodze jest na tyle ciepłe, że śnieżynki topnieją, w rezultacie dając opad deszczu. Dlatego w górach nieraz obserwujemy śnieg w ich wyższych partiach, a deszcz w niższych. Tworzące się płatki mogą mieć, w zależności od temperatury i wilgotności powietrza, różne kształty. Powietrze stanowi na ogół 90% ich masy, dzięki czemu są one doskonałymi izolatorami i świetnie tłumią dźwięk.

### **Źródła zanieczyszczeń występujących w śniegu**

Obserwowany poziom zanieczyszczenia środowiska jest poważnym problemem w wielu państwach. Rozwój przemysłu, komunikacji i rolnictwa przyczynia się do zwiększania zanieczyszczenia wszystkich składowych środowiska, w tym także atmosfery. Ponieważ najważniejszą drogą usuwania zanieczyszczeń z atmosfery są opady atmosferyczne, ich skład jest odbiciem składu atmosfery. Zanieczyszczenia zawarte w śniegu mogą pochodzić zarówno ze źródeł antropogennych, jak i naturalnych.

Podstawowym zagrożeniem dla środowiska jest emisja substancji szkodliwych zawartych w spalinach. Wzrost ruchu drogowego wymaga rozwoju i modernizacji sieci drogowej, głównie ze względu na konieczność oszczędności paliw i pozostałych kosztów eksploatacji pojazdów, wzrost płynności ruchu i skracanie czasu jazdy, zwiększanie się bezpieczeństwa ruchu drogowego. Te korzyści osiąga się jednak z reguły kosztem zajmowania terenu.

Całkowity poziom poszczególnych rodzajów zagrożeń jest uzależniony od wielu parametrów, takich jak wielkość i struktura parku pojazdów (w Polsce duża jednorodność, duży udział samochodów małolitrażowych), struktura wiekowo-jakościowa parku pojazdów (stosunkowo długi okres użytkowania, dłuższy niż w Europie Zachodniej), średnie przebiegi poszczególnych kategorii pojazdów. Niestety nie wszystkie z tych danych są objęte statystyką, dlatego występują duże utrudnienia w określeniu poziomu emisji. Również oszacowanie strat ekologicznych i ekonomicznych, spowodowanych niszczeniem środowiska przez transport, jest zagadnieniem złożonym [1].

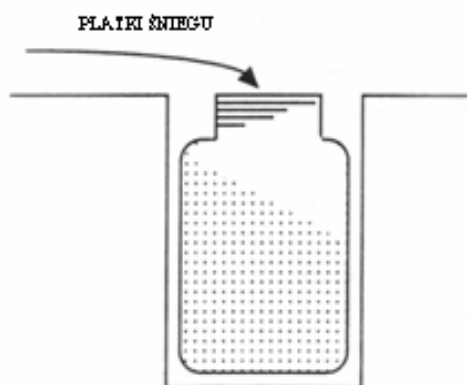
### **Techniki pobierania próbek śniegu**

Pobieranie próbek warstw śniegu pozwala zarówno na uzupełnienie danych uzyskanych z pobierania próbek mokrych opadów, jak i na uzyskanie danych na temat miejsc, gdzie zebranie tych drugich jest utrudnione. Studium literaturowe wskazuje na różnorodne techniki pobierania próbek śniegu.

Aby otrzymać wiarygodne dane, muszą być zachowane specjalne środki ostrożności podczas całej procedury analitycznej oraz jest konieczne stosowanie czułych metodyk analitycznych.

### **Próbniki służące do pobierania próbek śniegu opisane w literaturze**

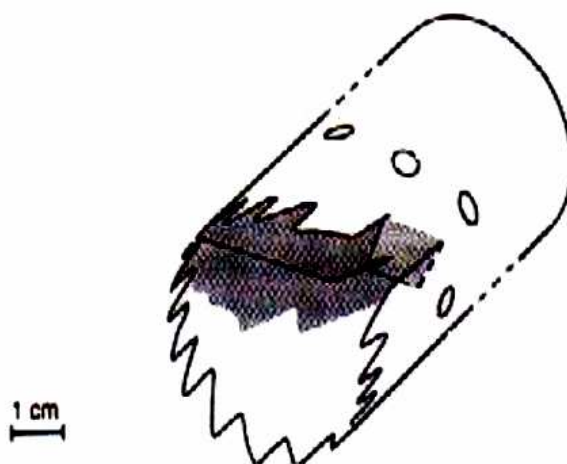
W celu uzyskania reprezentatywnej próbki śniegu najczęściej stosuje się butelki z szeroką szyjką (rys. 1) wykonane z polietylenu oraz plastikową łopatkę względnie linijkę. Przyrządy te przed pobieraniem próbek są w odpowiedni sposób przygotowywane - myte (najczęściej za pomocą kwasu i wody dejonizowanej) i przechowywane w zaplombowanych torbach z tworzywa sztucznego [2-12].



Rys. 1. Polietylenowa butelka służąca do pobierania próbek śniegu [7]

Fig. 1. Polypropylene bottle for snow sample collection [7]

Próbki śniegu również można pobierać za pomocą polipropylenowej rury (rys. 2). Zawartość rury przenosi się następnie do polietylenowego pojemnika, w którym śnieg się topi. Wszystkie materiały myje się dokładnie kwasem azotowym i wodą dejonizowaną [13, 14].



Rys. 2. Polipropylenowa rura służąca do pobierania próbek śniegu [14]

Fig. 2. Polypropylene tube for snow sample collection [14]

Kolejna technika pobierania próbek śniegu korzysta ze stożkowego próbnika wykonanego z chemicznie obojętnego materiału. Przyrząd ten wyposażony jest w podziałkę i otwór o średnicy 1,7 cm, umieszczony na wysokości około 0,65 m nad podłożem [15].

Innym próbnikiem opisanym w literaturze jest cylindryczny kolektor o średnicy 40 cm wykonany z polichlorku winylu, wyposażony w zbiorniczek na śnieg [16].

Próbki śniegu pobiera się również za pomocą próbnika Aerochem Metrics, a następnie przenosi się je przy użyciu plastikowej łopatką do butelek z polietylenu [17].

W literaturze opisano także pasywny próbnik z polietylenu (LDPE) wyposażony w sito, które ma otwory o średnicy wewnętrznej 12 mm, a zewnętrznej 14 mm, a jego całkowite rozmiary wynoszą 60×60 cm [18].

Innym sposobem pobierania próbek śniegu jest zastosowanie pojemnika ze stali nierdzewnej o odpowiednich wymiarach, wyposażonego czasem w ręcznie zamykaną pokrywę, aby uniknąć suchej depozycji. Przed użyciem myje się go wodą dejonizowaną i acetonem. Próbkę umieszcza się w czystych szklanych butelkach, transportuje do laboratorium i przechowuje w temperaturze 4°C aż do czasu wykonania analizy [19-21].

Kolejne próbki opisane w literaturze wykonane są z teflonu ( $d_z = 5$  cm,  $d_w = 4$  cm, długość 35 cm, przykręcana pokrywa), przed pobieraniem próbki próbki myje się za pomocą kwasu. Umieszcza się je poziomo w ścianie zasy na wymaganej głębokości. Przed przystąpieniem do pobierania próbki usuwa się warstwę powierzchniową za pomocą szufli.

### Próbki śniegu jako źródło informacji o stanie środowiska

Literatura poświęcona zagadnieniu pokrywy śnieżnej jest bardzo obszerna. Wyniki badań wybranych parametrów związków występujących w próbkach śniegu przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Wyniki badań wybranych parametrów w próbkach śniegu na terenach wiejskich, miejskich i przemysłowych

Table 1

Concentration levels of selected parameters determined in snow samples collected from rural, urban and industrial areas

| Rok  | Opis terenu wokół punktów pobierania próbek                                  | Oznaczany parametr/analit                                  | Stężenie bądź przedział stężeń | Literatura |
|--|--|--|--------------------------------|------------|
| <b>Tereny wiejskie, miejskie i przemysłowe</b> |  |  |                                |            |
| <b>Estonia</b>                                 |  |  |                                |            |
| 1996   | Północno-wschodnia część Estonii (nieдалеко terenu wysoko uprzemysłowionego) | Ca <sup>2+</sup> [mg/dm <sup>3</sup> ]                     | 0,5÷22,5                       | [22]       |
|  |  | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                              | 2,2÷30,7                       |            |
|  |  | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                               | 1,4÷4,3                        |            |
| <b>Japonia</b>                                 |  |  |                                |            |
| 1981   | Sapporo - teren wysoko uprzemysłowiony i zurbanizowany                       | Na [mg/dm <sup>3</sup> ]                                   | 4,44÷6,09                      | [23]       |
|  |  | K  | 1,35÷5,92                      |            |
|  |  | Mg   | 0,09÷0,31                      |            |
|  |  | Ca   | 0,21÷0,80                      |            |
|  |  | Cl   | 0,25÷1,26                      |            |
|  |  | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                              | 2,24÷11,0                      |            |
|  |  | pH   | 3,37÷4,74                      |            |
| 1992   | Mitoi - podmiejski teren w północnej Japonii                                 | nss - SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [μeq/dm <sup>3</sup> ] | n.w. - 100                     | [24]       |
|  |  | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                               | 6,67÷134                       |            |
|  |  | nss - Cl <sup>-</sup>                                      | 32÷109,33                      |            |
|  |  | H <sup>+</sup>   | n.w. - 97,33                   |            |
|  |  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                               | 30,67÷120                      |            |
|  |  | nss - Ca <sup>2+</sup>                                     | 38,67÷140                      |            |

| Rok                  | Opis terenu wokół punktów pobierania próbek   | Oznaczany parametr/analit  | Stężenie bądź przedział stężeń  | Literatura |
|----------------------|---|--|---|------------|
| 1992                 | Tokio - Teren miejski, dach uniwersytetu  | TOC [mg C/dm <sup>3</sup> ]  | 23,1÷26,7   | [21]       |
| 1993                 | Centrum Hokkaido  | nss - SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [µeq/dm <sup>3</sup> ]<br>NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>nss - Cl <sup>-</sup><br>NH <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>nss - Ca <sup>2+</sup>  | n.w. - 278<br>8÷294<br>33,3÷84<br>n.w. - 160<br>17,3÷388                                      | [25]       |
| 1995                 | Yuzawa Heights, Niigata Prefektura  | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/dm <sup>3</sup> ]<br>NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>Cl <sup>-</sup>   | 2,04<br>0,97<br>9,02  | [25]       |
| <b>Półwysep Kola</b> |   |  |   |            |
| 1986-1989            | Miasto Monchegorsk. Teren leśny, niedaleko otwartego morza, w pobliżu zakładu metalurgicznego | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [µg/dm <sup>3</sup> ]  | 1000÷8200   | [26]       |
| <b>Rosja</b>         |   |  |   |            |
| 1992-1994            | Okolice Chernogolovki, Moskwa<br>Tereny przemysłowe   | Na [ng/cm <sup>3</sup> ]<br>Mg   | 214±70<br>510±5   | [27]       |
| 1996                 | Północna Rosja, Półwysep Kola<br>Tereny wysoko uprzemysłowiony                                | K [µg/dm <sup>3</sup> ]<br>Mg<br>Na  | 149÷226<br>371÷3745<br>922÷2466   | [28]       |
| <b>USA</b>           |   |  |   |            |
| Od 1983              | Colorado, okolice Leadville, rzeka Halfmoon, jezioro Ned Wilson<br>Tereny miejskie            | Ca <sup>2+</sup> [meq/dm <sup>3</sup> ]<br>Mg <sup>2+</sup><br>Na <sup>+</sup><br>K <sup>+</sup><br>NH <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>Cl <sup>-</sup><br>NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 10,2÷20,0<br>2,4÷3,9<br>2,6÷3,5<br>1,3÷1,8<br>n.w. - 7,0<br>3,0÷3,1<br>11,4÷14,4<br>11,8÷14,1 | [12]       |

## Metodyki oznaczania wybranych analitów i ich parametrów w próbkach śniegu

W tabeli 2 zestawiono aparaturę stosowaną podczas badań.

Tabela 2

Aparatura stosowana podczas badań

Table 2

Measurement apparatus used during the research study

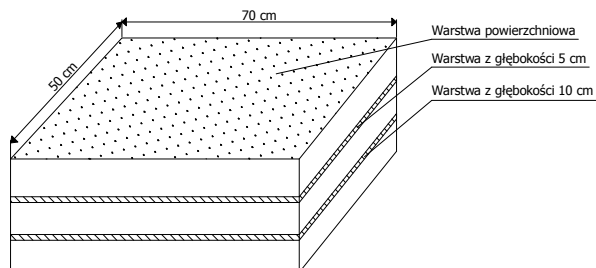
| Analit lub parametr     | Aparatura  |
|-------------------------|--|
| pH                      | pH / tlenomierz mikrokomputerowy CX - 315 firmy Elmetron |
| Przewodność elektryczna | Konduktometr mikrokomputerowy CC - 317 firmy Elmetron    |
| Kationy                 | Chromatograf jonowy Dionex 500 firmy Dionex              |
| Aniony                  | Chromatograf jonowy Dionex 500 firmy Dionex              |

### Pobieranie próbek śniegu

Próbki śniegu były pobierane za pomocą łopaty wykonanej z polipropylenu i umieszczane w szklanej butelce o pojemności 250 cm<sup>3</sup>. Próbki przewożono do laboratorium i przechowywano w temperaturze 4°C do czasu analizy. Próbki śniegu pobierano z trzech warstw (rys. 3):

- powierzchniowej
- z głębokości około 5 cm
- z głębokości około 10 cm

Próbki pobierano z obszaru prostokąta o wymiarach 50×70 cm.



Rys. 3. Schemat pobierania próbek śniegu

Fig. 3. Schematic presentation of the snow sample collection

### Punkty pobierania próbek śniegu

Próbki śniegu pobierano z 12 miejsc zlokalizowanych na terenie Trójmiasta. Sześć punktów pobierania próbek było w pobliżu dróg komunikacyjnych. Każde z nich miało swój odnośnik położony z dala od szlaków komunikacyjnych. Taka lokalizacja punktów pobierania próbek miała ułatwić ocenę wpływu transportu ulicznego na skład i ilość zanieczyszczeń obecnych w śniegu.



Rys. 4. Mapa Gdańska-Moreny z zaznaczonymi punktami pobierania próbek, \* - miejsca pobierania próbek

Fig. 4. Map of the sampling sites located in the area of Gdańsk-Morena, \* - sampling sites



Rys. 5. Mapa Sopotu z zaznaczonymi punktami pobierania próbek, \* - miejsca pobierania próbek  
 Fig. 5. Map of the sampling sites located in the area of Sopot, \* - sampling sites

Opis otoczenia punktów pobierania próbek śniegu

Tabela 3

Description of the surroundings of the sampling sites

Table 3

| Punkty pobierania próbek śniegu | Opis miejsca   |
|---------------------------------|--|
| 1                               | Gdańsk-Morena - skrzyżowanie ul. Bulońskiej i Myśliwskiej, przy przystanku autobusowym   |
| 2                               | Gdańsk-Morena - punkt położony w odległości około 200 m od punktu nr 1, znajdujący się za czteropiętrowym budynkiem                      |
| 3                               | Gdańsk-Morena - ul. Bulońska, przy przystanku autobusowym, niedaleko postoju taksówek  |
| 4                               | Gdańsk-Morena - punkt położony w odległości około 200 m od punktu nr 3, znajdujący się za czteropiętrowym budynkiem                      |
| 5                               | Gdańsk-Morena - ul. Rakoczego, pas zieleni pomiędzy dwiema dwupasmowymi jezdniami, po obydwu stronach znajdują się przystanki autobusowe |
| 6                               | Gdańsk-Morena - punkt położony w odległości około 200 m od punktu nr 5, znajdujący się za dziesięciopiętrowym budynkiem                  |
| 7                               | Sopot - ul. Moniuszki, przy ulicy naprzeciwko pomnika  |
| 8                               | Sopot - punkt położony w odległości około 200 m od punktu nr 7, korty tenisowe   |
| 9                               | Sopot - ul. Armii Krajowej, przy ulicy naprzeciwko Uniwersytetu Gdańskiego   |
| 10                              | Sopot - punkt położony w odległości około 200 m od punktu nr 9, zaplecze supermarketu Elea   |
| 11                              | Sopot - al. Niepodległości, pas zieleni między dwiema jezdniami  |
| 12                              | Sopot - punkt położony w odległości około 200 m od punktu nr 11, naprzeciwko hurtowni  |

Próbki śniegu pobierano w grudniu 2003 r. i styczniu 2004 r. Sześć punktów było umiejscowionych na osiedlu Morena w Gdańsku, a sześć pozostałych w centrum Sopotu. Lokalizację poszczególnych punktów pobierania próbek śniegu przedstawiono na rysunkach 4 i 5.

Opis otoczenia punktów pobierania próbek śniegu przedstawiono w tabeli 3.

Lokalizacja punktów pobierania próbek nie była przypadkowa. Próbki były pobierane z miejsc, które umożliwiły wyznaczenie zależności pomiędzy zawartością zanieczyszczeń w śniegu a głównym źródłem tych zanieczyszczeń, to jest ruchem komunikacyjnym.

## Wyniki oznaczeń

Przeprowadzone prace obejmowały oznaczenie przewodności elektrycznej (konduktancji), pH, zawartości wybranych kationów i anionów. W tabeli 4 przedstawiono zakresy stężeń i liczbę próbek, w których wykryto dany analit we wszystkich warstwach, w których pobierane były próbki na wszystkich poziomach stężeń.

Tabela 4

Zestawienie zakresów stężeń i liczby próbek, w których wykryto dany analit

Table 4

The concentration ranges of selected parameters and the number of snow samples, in which a given analyte was detected and determined

| Analit lub oznaczany parametr [mg/dm <sup>3</sup> ] | Gdańsk-Morena                   |     |                  |    |                  |    |
|---|---------------------------------|-----|------------------|----|------------------|----|
|   | punkty pobierania próbek Nr 1-6 |     |                  |    |                  |    |
|   | Warstwa                         |     |                  |    |                  |    |
|   | powierzchniowa                  | n   | 5 cm             | n  | 10 cm            | n  |
| pH  | 3,70÷7,53 (5,67)                | 120 | 4,38÷7,51 (5,70) | 60 | 4,22÷6,67 (5,59) | 24 |
| Przewodność [S/cm*10 <sup>-6</sup> ]                | 9÷5000 (167)                    | 119 | 15÷850 (107)     | 60 | 31,0÷900 (173)   | 24 |
| Na <sup>+</sup>                                     | 0,45÷638 (20,0)                 | 113 | 0,61÷150 (9,84)  | 59 | 0,45÷101 (15,4)  | 23 |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                        | 0,38÷4,60 (1,21)                | 61  | 0,59÷5,19 (1,45) | 28 | 0,72÷78,7 (7,00) | 17 |
| K <sup>+</sup>                                      | 0,15÷9,09 (1,02)                | 112 | 0,12÷9,84 (1,25) | 52 | 0,27÷3,67 (0,82) | 20 |
| Mg <sup>2+</sup>                                    | 0,13÷3,27 (0,56)                | 68  | 0,11÷1,09 (0,39) | 24 | 0,24÷0,27 (0,26) | 2  |
| Ca <sup>2+</sup>                                    | 0,84÷25,7 (4,14)                | 73  | 0,98÷24,5 (4,61) | 25 | 2,30÷2,44 (2,37) | 2  |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                        | 0,22÷6,51 (1,16)                | 112 | 0,16÷4,41 (1,20) | 59 | 0,43÷2,52 (1,74) | 24 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                       | 0,12÷51,5 (3,63)                | 116 | 0,53÷9,29 (3,18) | 60 | 1,22÷21,7 (3,75) | 24 |
| F <sup>-</sup>                                      | 0,01÷0,29 (0,04)                | 35  | 0,01÷0,71 (0,08) | 13 | 0,01÷0,13 (0,05) | 6  |
| Cl <sup>-</sup>                                     | 0,08÷1598 (40,8)                | 116 | 0,98÷309 (21,0)  | 60 | 0,88÷207 (27,9)  | 24 |
| Analit lub oznaczany parametr                       | Sopot                           |     |                  |    |                  |    |
|   | punkty pobierania próbek Nr 7-8 |     |                  |    |                  |    |
|   | Warstwa                         |     |                  |    |                  |    |
|   | powierzchniowa                  | n   | 5 cm             | n  |                  |    |
| pH  | 3,82÷7,33 (6,22)                | 24  | 4,00÷6,95 (6,01) |    | 6                |    |
| Przewodność [S/cm*10 <sup>-6</sup> ]                | 13÷2780 (479)                   | 24  | 19÷1270 (281)    |    | 6                |    |
| Na <sup>+</sup>                                     | 0,96÷251 (45,7)                 | 22  | 0,77÷410 (82,8)  |    | 6                |    |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                        | 0,73÷964 (234)                  | 8   | 0,73÷0,94 (0,85) |    | 2                |    |
| K <sup>+</sup>                                      | 0,20÷9,7 (2,40)                 | 24  | 0,77÷5,18 (2,01) |    | 6                |    |
| Mg <sup>2+</sup>                                    | 0,18÷0,79 (0,37)                | 10  | 0,19÷0,49 (0,37) |    | 3                |    |
| Ca <sup>2+</sup>                                    | 0,78÷15,6 (4,42)                | 10  | 0,95÷5,01 (2,75) |    | 3                |    |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                        | 0,37÷4,43 (1,23)                | 24  | 0,47÷2,89 (1,81) |    | 6                |    |

| Analit lub oznaczany parametr        | Sopot                             |    |                  |   |
|--------------------------------------|-----------------------------------|----|------------------|---|
|                                      | punkty pobierania próbek Nr 7-8   |    |                  |   |
|                                      | Warstwa                           |    |                  |   |
|                                      | powierzchniowa                    | n  | 5 cm             | n |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>        | 1,08÷52,8 (11,5)                  | 24 | 2,01÷30,2 (8,77) | 6 |
| F <sup>-</sup>                       | 0,01÷1,02 (0,14)                  | 8  | 0,01÷0,03 (0,02) | 2 |
| Cl <sup>-</sup>                      | 1,76÷2250 (268)                   | 24 | 2,74÷902 (177)   | 6 |
| Analit lub oznaczany parametr        | Sopot                             |    |                  |   |
|                                      | punkty pobierania próbek Nr 9-10  |    |                  |   |
|                                      | Warstwa                           |    |                  |   |
|                                      | powierzchniowa                    | n  | 5 cm             | n |
| pH                                   | 5,47÷7,21 (6,41)                  | 24 | 3,99÷6,75 (5,83) | 4 |
| Przewodność [S/cm*10 <sup>-6</sup> ] | 13,5÷1420 (199)                   | 24 | 17÷800 (251)     | 4 |
| Na <sup>+</sup>                      | 1,52÷485 (39,9)                   | 24 | 1,96÷216 (67,0)  | 4 |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>         | 0,88÷1,70 (1,28)                  | 9  | 0,95÷1,38 (1,16) | 2 |
| K <sup>+</sup>                       | 0,37÷7,74 (2,02)                  | 24 | 1,39÷3,91 (2,16) | 4 |
| Mg <sup>2+</sup>                     | 0,20÷1,00 (0,52)                  | 13 | 0,22÷0,46 (0,38) | 3 |
| Ca <sup>2+</sup>                     | 1,78÷30,3 (6,70)                  | 13 | 1,03÷13,5 (6,13) | 3 |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>         | 0,32÷4,86 (1,53)                  | 24 | 2,18÷2,97 (2,56) | 4 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>        | 1,48÷54,1 (9,64)                  | 24 | 3,00÷31,9 (11,4) | 4 |
| F <sup>-</sup>                       | 0,01                              | 5  | 0,46             | 1 |
| Cl <sup>-</sup>                      | 3,91÷1152 (117)                   | 24 | 3,30÷506 (150)   | 4 |
| Analit lub oznaczany parametr        | Sopot                             |    |                  |   |
|                                      | punkty pobierania próbek Nr 11-12 |    |                  |   |
|                                      | Warstwa                           |    |                  |   |
|                                      | powierzchniowa                    | n  | 5 cm             | n |
| pH                                   | 3,12÷8,02 (6,03)                  | 24 | 4,61÷7,93 (6,18) | 6 |
| Przewodność [S/cm*10 <sup>-6</sup> ] | 0,20÷480 (141)                    | 24 | 22,5÷600 (170)   | 6 |
| Na <sup>+</sup>                      | 1,87÷67,2 (18,8)                  | 24 | 2,29÷16,1 (10,0) | 6 |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>         | 0,85÷3,13 (1,35)                  | 10 | 0,61÷0,98 (0,79) | 2 |
| K <sup>+</sup>                       | 0,15÷3,12 (1,24)                  | 24 | 0,48÷2,44 (1,13) | 6 |
| Mg <sup>2+</sup>                     | 0,21÷0,78 (0,42)                  | 11 | 0,70             | 1 |
| Ca <sup>2+</sup>                     | 1,70÷7,06 (4,09)                  | 11 | 7,51             | 1 |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>         | 0,37÷14,4 (1,74)                  | 23 | 0,50÷2,72 (1,62) | 6 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>        | 1,10÷43,3 (9,29)                  | 24 | 2,78÷7,40 (5,07) | 6 |
| F <sup>-</sup>                       | 0,01                              | 4  |                  |   |
| Cl <sup>-</sup>                      | 2,73÷1036 (70,2)                  | 24 | 4,34÷32,2 (17,9) | 6 |

### Wyniki pomiarów przewodności

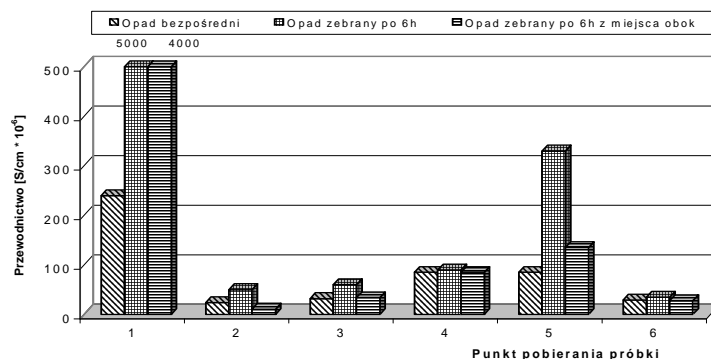
Przykładowe wyniki pomiarów przewodności dla próbek śniegu zebranych w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie Gdańska-Moreny zamieszczono na rysunku 6.

#### Gdańsk-Morena

W dniu 19.01.2004 największe wartości przewodności miały próbki śniegu zebrane w punkcie pobierania próbek Nr 1 i wynosiły one odpowiednio 4000 i 5000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  dla warstwy powierzchniowej zebranej po 6 h z miejsca obok i dla warstwy powierzchniowej zebranej po 6 h. Wartości przewodności dla próbek śniegu zebranych z pozostałych



punktów pobierania próbek wykazywały zbliżone wartości i były dużo mniejsze od tych dwóch wymienionych powyżej. Natomiast w dniu 20.01.2004 największe wartości przewodności odnotowano dla próbek śniegu zebranych z punktu pobierania próbek Nr 1 i wynosiły one odpowiednio 345, 450, 650 i 900  $\mu\text{S}/\text{cm}$  dla warstwy powierzchniowej śniegu (opad bezpośredni), dla warstwy powierzchniowej śniegu zebranej po 4 h z miejsca obok, dla warstwy z głębokości 5 cm (opad bezpośredni) i dla warstwy powierzchniowej zebranej po 4 h z miejsca obok. W próbkach śniegu zebranych z pozostałych punktów pobierania próbek wartości przewodności były porównywalne i wahały się w zakresie od 17 do 135  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .



Rys. 6. Przewodność próbek śniegu zebranych w dniu 19.01.2004 w punktach pobierania próbek Nr 1-6 zlokalizowanych na terenie Gdańska-Moreny

Fig. 6. The conductivity values of snow samples collected on 19<sup>th</sup> January 2004 from the sampling sites numbered 1-6 located in the area of Gdańsk-Morena

Wartości przewodności zarówno dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu, jak i tych z głębokości 5 i 10 cm wahały się w zakresach odpowiednio 9÷5000, 15÷850, 31÷900  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Spowodowane było to zawartością poszczególnych jonów w śniegu.

#### Sopot

Największą wartość przewodności odnotowano dnia 08.01.2004 dla próbki śniegu zebranej z warstwy powierzchniowej z punktu pobierania próbek śniegu 7 i wynosiła ona 2850  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Największe wartości przewodności dla punktu pobierania próbek najbardziej oddalonego od działalności ludzkiej odnotowano dla próbki śniegu zebranej z warstwy powierzchniowej śniegu 08.01.2004 i wynosiły one 130  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , a dla próbki śniegu zebranej z warstwy z głębokości 5 cm 20.01.2004 i wynosiły one odpowiednio 54  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Największe wartości przewodności dla punktu pobierania próbek położonego na terenie najbardziej narażonym na antropopresję odnotowano 09.01.2004 dla próbki śniegu zebranej z warstwy powierzchniowej śniegu i z warstwy z głębokości 5 cm i wynosiły one odpowiednio 480 i 600  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

W większości przypadków przewodność była większa w próbkach śniegu zebranych z punktów pobierania próbek śniegu zlokalizowanych na terenie miasta Sopot i zawierała się w przedziale od 0,20 do 2780  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

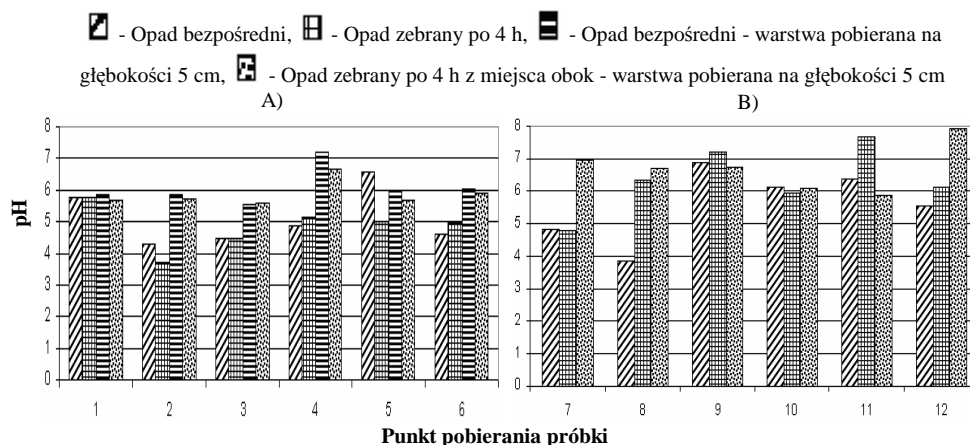
## Wyniki pomiarów pH

Wartości pH dla próbek śniegu zebranych z punktów pobierania próbek Nr 1-12 z dnia 20.01.2004 dla Gdańska-Moreny i Sopotu przedstawiono w formie graficznej na rysunku 7.

### Gdańsk-Morena

Wartość pH próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej z punktów pobierania próbek Nr 1-6 wykazywała tendencję malejącą (wzrastała kwasowość śniegu).

W dniu 19.01.2004 największe pH odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 4 z warstwy powierzchniowej zebranej po 6 h i wynosiło ono 6,87. Tego dnia pH próbek zebranych ze wszystkich warstw dla punktów pobierania próbek Nr 1-6 zlokalizowanych na osiedlu Morena w Gdańsku miało wartość większą niż 5,00. Natomiast w dniu 20.01.2004 największe pH odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 4 z warstwy powierzchniowej (opad bezpośredni) i wynosiło ono 7,15. Tego dnia pH próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu było zazwyczaj niższe niż próbek śniegu zebranych z warstwy z głębokości 5 cm zarówno dla opadu bezpośredniego, jak i opadu zebranego po 4 h.



Rys. 7. Wartości pH próbek śniegu zebranych dnia 20.01.2004 w punktach pobierania próbek 1-12 zlokalizowanych: A) na osiedlu Morena w Gdańsku B) na terenie miasta Sopot

Fig. 7. The pH values of snow samples collected on 20<sup>th</sup> January 2004 from the sampling sites numbered 1-12 located in the area of: A) Gdańsk-Morena, B) Sopot

### Sopot

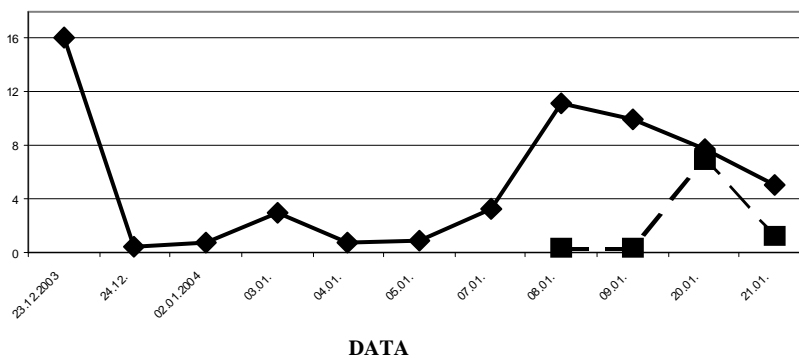
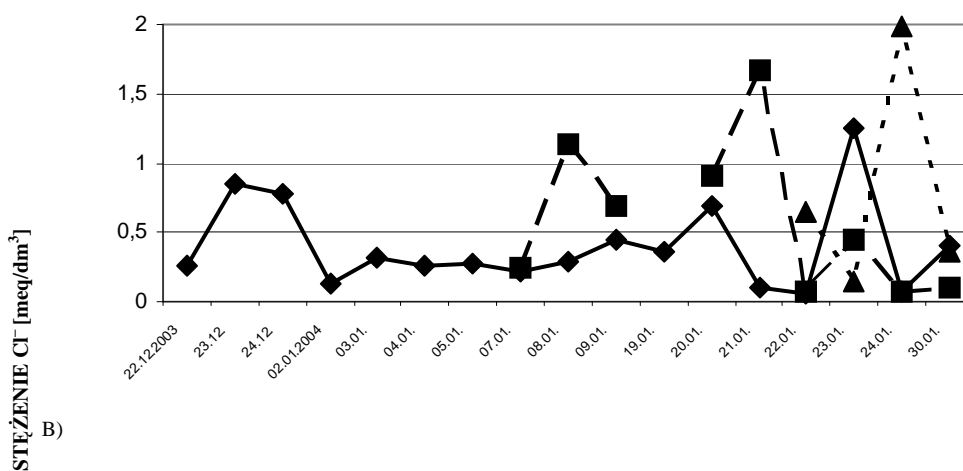
Wartość pH próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej z punktów pobierania próbek śniegu zlokalizowanych na terenach bardziej narażonych na antropopresję miała wartości bardziej zasadowe, a dla próbek pobieranych z punktów położonych na terenie oddalonym od działalności ludzkiej miała wartości bardziej kwasowe. Na terenie oddalonym od działalności ludzkiej pH próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu było bardziej zasadowe, a z warstwy z głębokości 5 cm - bardziej kwasowe. Dla terenu najbardziej narażonego na antropopresję pH próbek śniegu

zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu i warstwy z głębokości 5 cm było bardziej zasadowe, jednak dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej tendencja ta była bardziej wyraźna.

### Wyniki pomiarów zawartości wybranych anionów i kationów

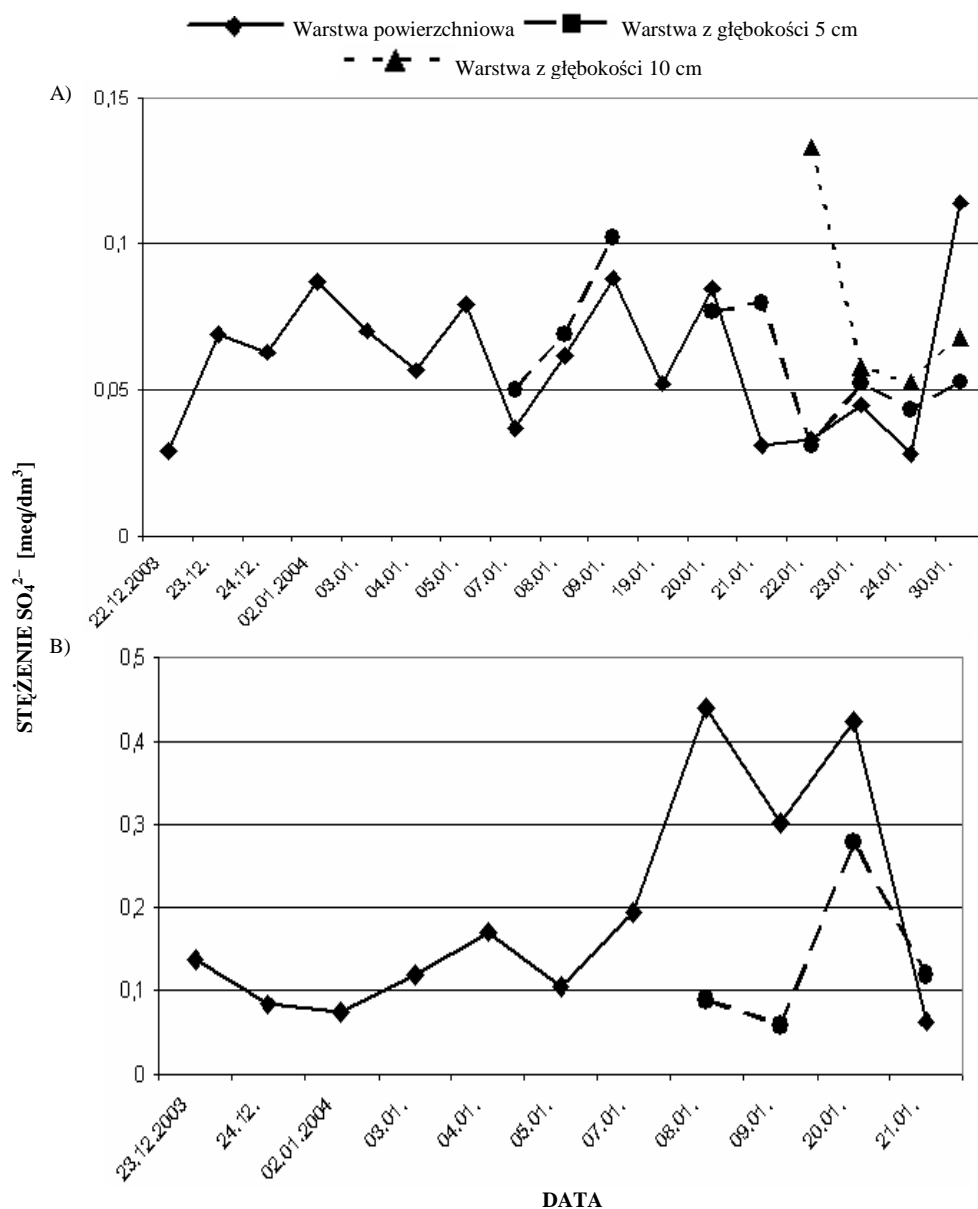
Zmiany średniego stężenia jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  dla całego okresu pobierania próbek śniegu dla próbek śniegu zebranych na terenie Gdańska-Moreny i na terenie miasta Sopot przedstawiono w formie graficznej odpowiednio na rysunkach 8 i 9.

—◆— - Warstwa powierzchniowa, —■— - Warstwa z głębokości 5 cm,  
- -▲- - Warstwa z głębokości 10 cm  
A)



Rys. 8. Zmiany średniego stężenia jonu chlorkowego w próbkach śniegu pobieranych w całym okresie badawczym w punktach zlokalizowanych na terenie: A) Gdańska-Moreny; B) Sopot

Fig. 8. Average chloride concentration determined in snow samples collected during the whole sampling period from the sampling sites located in the area of: A) Gdańsk-Morena; B) Sopot

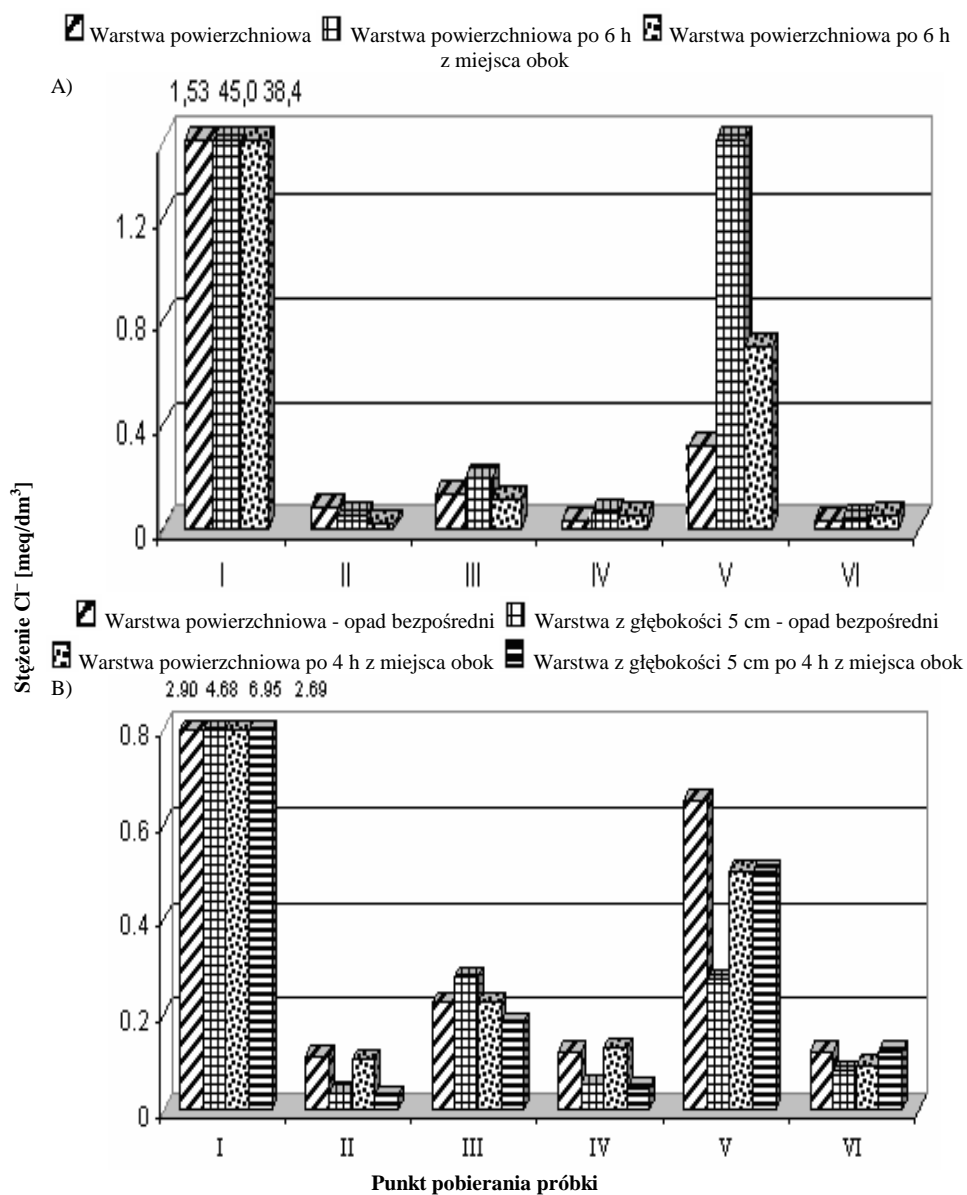


Rys. 9. Zmiany średniego stężenia jonu siarczanowego w próbkach śniegu pobieranych w całym okresie badawczym w punktach zlokalizowanych na terenie: A) Gdańska-Moreny; B) Sopotu

Fig. 9. Average sulphate concentration determined in snow samples collected during the whole sampling period from the sampling sites located in the area of: A) Gdańsk-Morena; B) Sopot

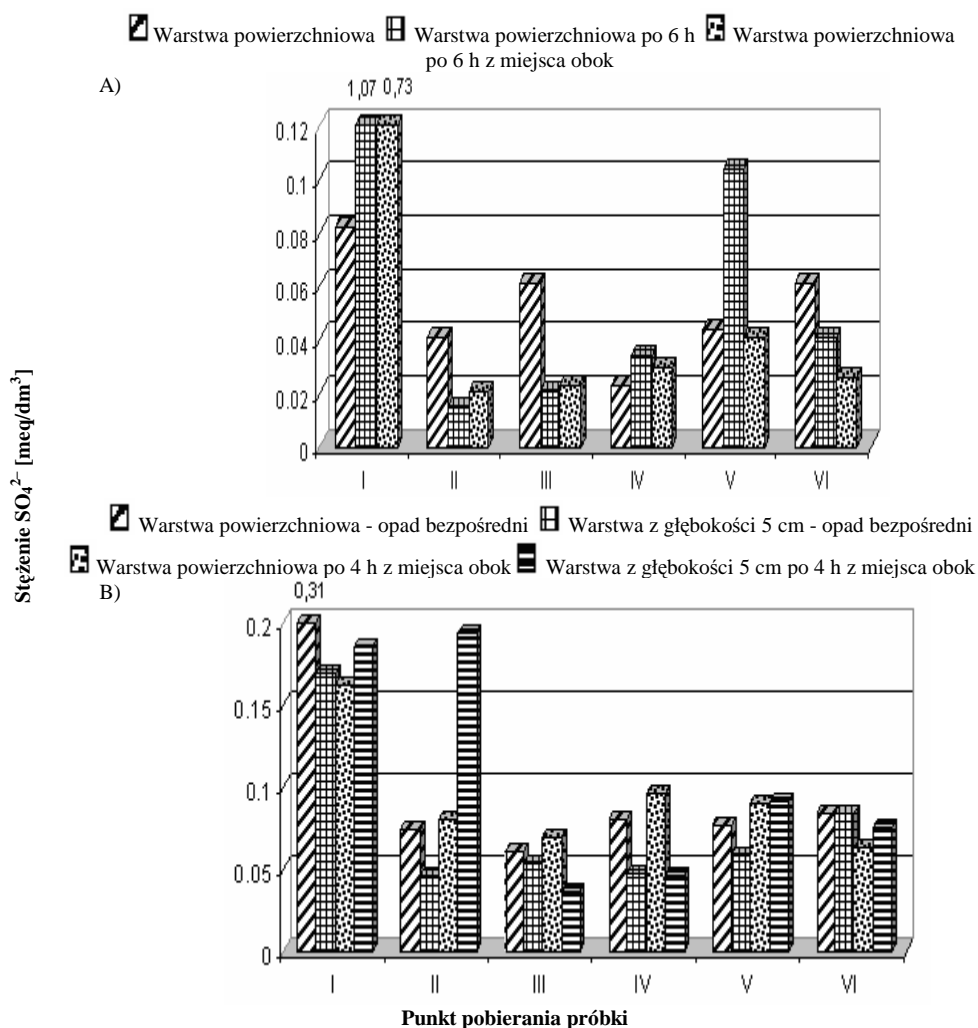
Stężenia jonów  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{Cl}^-$  dla próbek śniegu zebranych z punktów pobierania próbek Nr 1-6 z dnia 19.01.2004 na terenie Gdańsk-Moreny i dla próbek śniegu zebranych

z punktów pobierania próbek 1-12 z dnia 20.01.2004 na terenie Gdańska-Moreny i Sopotu przedstawiono odpowiednio na rysunkach 10 i 11.



Rys. 10. Stężenie jonu chlorkowego dla próbek śniegu zebranych w dniu: A) 19.01.2004 i B) 20.01.2004 w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie osiedla Gdańsk-Morena

Fig. 10. Chloride concentration determined in snow samples collected on: A) 19<sup>th</sup> January 2004 and B) 20<sup>th</sup> January 2004 from the sampling sites located in the area of Gdańsk-Morena



Rys. 11. Stężenie jonu siarczanowego dla próbek śniegu zebranych w dniu: A) 19.01.2004 i B) 20.01.2004 w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie osiedla Gdańsk-Morena

Fig. 11. Sulphate concentration determined in snow samples collected on: A) 19<sup>th</sup> January 2004 and B) 20<sup>th</sup> January 2004 from the sampling sites located in the area of Gdańsk-Morena

### Gdańsk-Morena

Największe średnie stężenie jonów chlorkowych dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło  $1,99 \text{ meq/dm}^3$  (24.01.2004), a dla tych z warstwy z głębokości 5 cm -  $1,67 \text{ meq/dm}^3$  (22.01.2004), natomiast dla próbek śniegu zebranych z warstwy z głębokości 10 cm -  $1,24 \text{ meq/dm}^3$  (23.01.2004). W dniu 19.01.2004 największe stężenia jonów chlorkowych odnotowano dla próbek śniegu zebranych w punkcie pobierania próbek Nr 1 i wynosiły one  $45,0$  i  $38,4 \text{ meq/dm}^3$  odpowiednio dla

warstwy powierzchniowej zebranej po 6 h i dla warstwy powierzchniowej zebranej po 6 h z miejsca obok. Natomiast w dniu 20.01.2004 największe stężenia jonów chlorkowych odnotowano dla próbek śniegu zebranych w punkcie pobierania próbek Nr 1 i wynosiły one 6,95; 4,69; 2,90 i 2,69 meq/dm<sup>3</sup> odpowiednio dla warstwy powierzchniowej śniegu zebranej po 4 h z miejsca obok, dla warstwy z głębokości 5 cm (opad bezpośredni), dla warstwy powierzchniowej (opad bezpośredni) oraz dla warstwy z głębokości 5 cm zebranej po 4 h z miejsca obok.

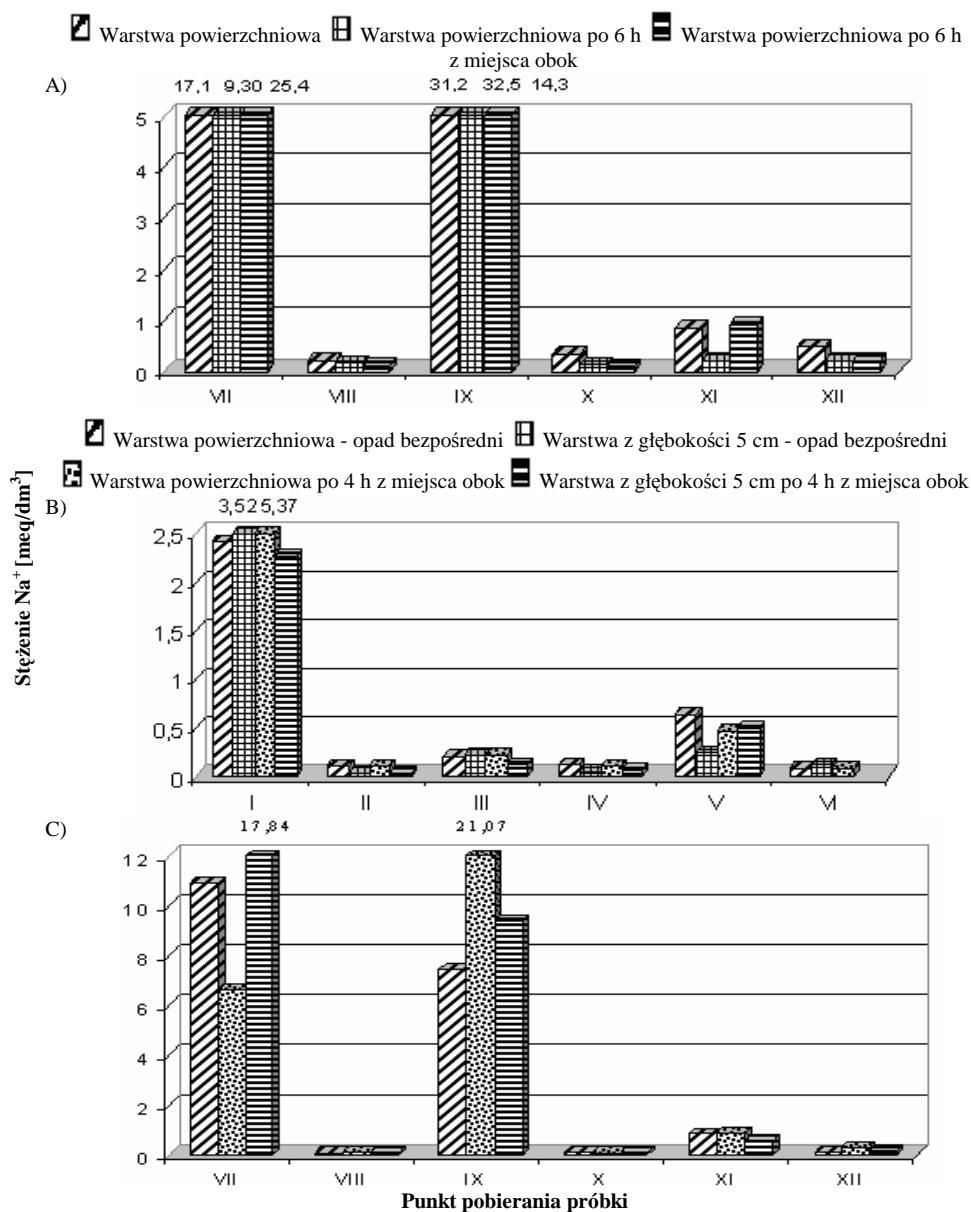
Największe średnie stężenie jonów siarczanowych dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło 0,11 meq/dm<sup>3</sup> (30.01.2004), a dla próbek zebranych z warstwy z głębokości 5 cm - 0,10 meq/dm<sup>3</sup> (19.01.2004), natomiast dla próbek śniegu zebranych z warstwy z głębokości 10 cm - 0,13 meq/dm<sup>3</sup> (24.01.2004). W dniu 19.01.2004 największe stężenia jonów siarczanowych odnotowano dla próbek śniegu zebranych w punkcie pobierania próbek Nr 1 i wynosiły one 1,07 i 0,73 meq/dm<sup>3</sup> odpowiednio dla warstwy powierzchniowej zebranej po 6 h i dla warstwy powierzchniowej zebranej po 6 h z miejsca obok. Natomiast w dniu 20.01.2004 największe stężenie jonów siarczanowych odnotowano dla próbki zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 1 i wynosiło ono 0,31 meq/dm<sup>3</sup>, a w pozostałych punktach stężenie jonów siarczanowych było w zakresie 0,04÷0,19 meq/dm<sup>3</sup>.

Największe średnie stężenie jonów azotanowych dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło 0,13 meq/dm<sup>3</sup> (08.01.2004), a dla próbek zebranych z warstwy z głębokości 5 cm - 0,08 meq/dm<sup>3</sup> (22.01.2004), natomiast dla próbek śniegu zebranych z warstwy z głębokości 10 cm - 0,03 meq/dm<sup>3</sup> (30.01.2004). W dniu 19.01.2004 największe stężenia jonów azotanowych odnotowano dla próbek śniegu zebranych w punkcie pobierania próbek Nr 1 dla warstwy powierzchniowej zebranej po 6 h oraz w punkcie pobierania próbek Nr 5 dla warstwy z głębokości 5 cm i wynosiły one odpowiednio 0,27 i 0,13 meq/dm<sup>3</sup>. Natomiast w dniu 20.01.2004 największe stężenie jonów azotanowych odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 4 dla warstwy powierzchniowej (opad bezpośredni) i miało ono wartość 0,07 meq/dm<sup>3</sup>.

#### *Sopot*

Największe średnie stężenie jonów chlorkowych dla próbek zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło 16,1 meq/dm<sup>3</sup> (23.12.2003), a dla próbek zebranych z warstwy z głębokości 5 cm - 0,84 meq/dm<sup>3</sup> (20.01.2004). W dniu 20.01.2004 największe stężenie jonów chlorkowych odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 9 dla warstwy powierzchniowej zebranej po 4 h z miejsca obok i miało ono wartość 32,5 meq/dm<sup>3</sup>. W próbkach śniegu zebranych w punktach pobierania próbek Nr 7 i 9 stężenie jonów chlorkowych było dużo większe niż w pozostałych zebranych tego dnia próbkach.

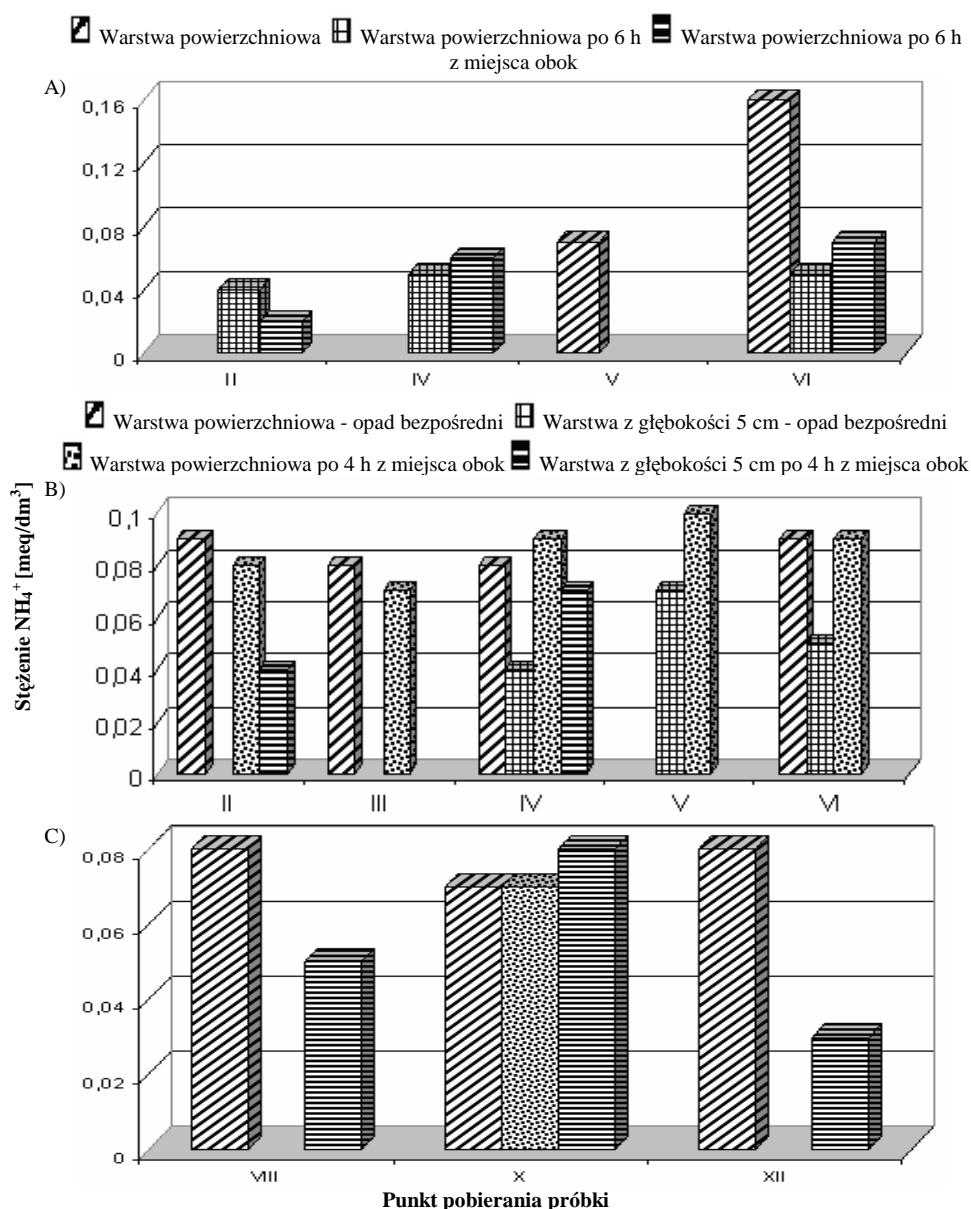
Największe średnie stężenie jonów siarczanowych dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło 0,44 meq/dm<sup>3</sup> (08.01.2004), a dla próbek zebranych z warstwy z głębokości 5 cm - 0,28 meq/dm<sup>3</sup> (20.01.2004). W dniu 20.01.2004 największe stężenie jonów siarczanowych odnotowano dla próbki zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 9 dla warstwy powierzchniowej zebranej po 4 h z miejsca obok i miało ono wartość 1,13 meq/dm<sup>3</sup>. W próbkach zebranych w punktach pobierania próbek Nr 7, 9 i 11 we wszystkich warstwach śniegu stężenie jonów siarczanowych było dużo większe niż w pozostałych zebranych tego dnia próbkach.



Rys. 12. Średnie stężenie jonu sodowego dla próbek śniegu zebranych w dniu: A) 19.01.2004 w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie osiedla Gdańsk-Morena; B) 20.01.2004 w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie osiedla Gdańsk-Morena; C) 20.01.2004 w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie miasta Sopot

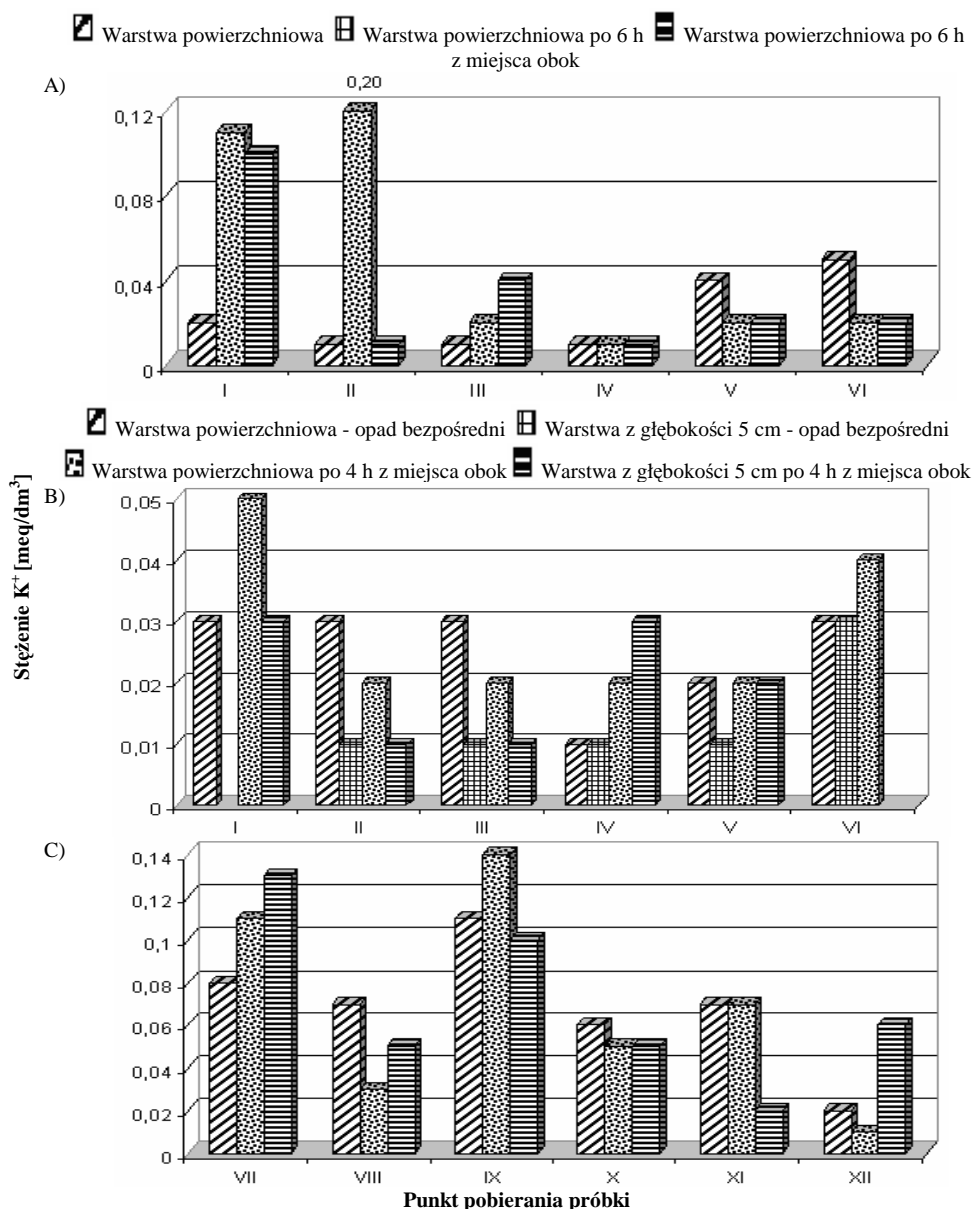
Fig. 12. Average sodium concentration determined in snow samples collected on: A) 19<sup>th</sup> January 2004 from the sampling sites located in the area of Gdańsk-Morena; B) 20<sup>th</sup> January 2004 from the sampling sites located in the area of Gdańsk-Morena; C) 20<sup>th</sup> January 2004 from the sampling sites located in the area of Sopot





Rys. 13. Średnie stężenie jonu amonowego dla próbek śniegu zebranych w dniu: A) 19.01.2004 w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie osiedla Gdańsk-Morena; B) 20.01.2004 w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie osiedla Gdańsk-Morena; C) 20.01.2004 w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie miasta Sopot

Fig. 13. Average ammonium concentration determined in snow samples collected on: A) 19<sup>th</sup> January 2004 from the sampling sites located in the area of Gdańsk-Morena; B) 20<sup>th</sup> January 2004 from the sampling sites located in the area of Gdańsk-Morena; C) 20<sup>th</sup> January 2004 from the sampling sites located in the area of Sopot



Rys. 14. Średnie stężenie jonu potasowego dla próbek śniegu zebranych w dniu: A) 19.01.2004 w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie osiedla Gdańsk-Morena; B) 20.01.2004 w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie osiedla Gdańsk-Morena; C) 20.01.2004 w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie miasta Sopot

Fig. 14. Average potassium concentration determined in snow samples collected on: A) 19<sup>th</sup> January 2004 from the sampling sites located in the area of Gdańsk-Morena; B) 20<sup>th</sup> January 2004 from the sampling sites located in the area of Gdańsk-Morena; C) 20<sup>th</sup> January 2004 from the sampling sites located in the area of Sopot

Największe średnie stężenie jonów azotanowych dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło  $0,05 \text{ meq/dm}^3$  (04.01.2004 i 20.01.2004), a dla próbek zebranych z warstwy z głębokości 5 cm -  $0,04 \text{ meq/dm}^3$  (20.01.2004). W dniu 20.01.2004 największe stężenie jonów azotanowych odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 7 z warstwy powierzchniowej (opad bezpośredni) i wynosiło ono  $0,07 \text{ meq/dm}^3$ .

Stężenia jonów  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{K}^+$  obecnych w próbkach śniegu zebranych dnia 19.01.2004 z punktów pobierania próbek Nr 1-6 zlokalizowanych na terenie osiedla Gdańsk-Morena oraz dla próbek śniegu zebranych dnia 20.01.2004 z punktów pobierania próbek Nr 1-12 zlokalizowanych na terenie Gdańska-Moreny i Sopotu przedstawiono na rysunkach 12-14.

#### *Gdańsk-Morena*

Największe średnie stężenie jonów sodowych dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło  $0,99 \text{ meq/dm}^3$  (24.12.2003), a dla próbek zebranych z warstwy z głębokości 5 cm -  $1,30 \text{ meq/dm}^3$  (22.01.2004), natomiast dla próbek śniegu zebranych z warstwy z głębokości 10 cm -  $1,55 \text{ meq/dm}^3$  (30.01.2004). W dniu 19.01.2004 największe stężenia jonów sodowych odnotowano dla próbek śniegu zebranych w punkcie pobierania próbek 1 i wynosiły one 22,7 i 25,1  $\text{meq/dm}^3$  odpowiednio dla warstwy powierzchniowej zebranej po 6 h i dla warstwy powierzchniowej zebranej po 6 h z miejsca obok. Natomiast w dniu 20.01.2004 największe stężenie jonów sodowych odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 1 z warstwy powierzchniowej zebranej po 4 h z miejsca obok i miało ono wartość  $5,37 \text{ meq/dm}^3$ . W próbkach śniegu zebranych tego dnia w punkcie pobierania próbek Nr 1 również odnotowano większe stężenia sodu w porównaniu do próbek pobranych w innych punktach.

Największe średnie stężenie jonów potasowych dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło  $0,07 \text{ meq/dm}^3$  (24.12.2003), a dla zebranych z warstwy z głębokości 5 cm -  $0,09 \text{ meq/dm}^3$  (09.01.2004), natomiast dla próbek zebranych z warstwy z głębokości 10 cm -  $0,03 \text{ meq/dm}^3$  (23.01.2004). W próbkach śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej jonów potasowych było najmniej. W dniu 19.01.2004 największe stężenia jonów potasowych odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek 2 dla warstwy powierzchniowej zebranej po 6 h i miało ono wartość  $0,20 \text{ meq/dm}^3$ . Natomiast w dniu 20.01.2004 największe stężenie jonów potasowych odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 1 dla warstwy powierzchniowej zebranej po 4 h z miejsca obok i miało ono wartość  $0,05 \text{ meq/dm}^3$ .

Największe średnie stężenie jonów amonowych dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło  $0,11 \text{ meq/dm}^3$  (19.01.2004), a dla próbek zebranych z warstwy z głębokości 5 cm -  $0,14 \text{ meq/dm}^3$  (09.01.2004), natomiast dla próbek śniegu zebranych z warstwy z głębokości 10 cm -  $0,93 \text{ meq/dm}^3$  (23.01.2004). W dniu 19.01.2004 największe stężenie jonów amonowych odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 6 w warstwie powierzchniowej (opad bezpośredni) i wynosiło ono  $0,16 \text{ meq/dm}^3$ . Natomiast w dniu 20.01.2004 największe stężenie jonów amonowych odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 5 w warstwie powierzchniowej zebranej po 4 h i miało ono wartość  $0,10 \text{ meq/dm}^3$ . W tym dniu stężenie jonów amonowych było większe w próbkach śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej we wszystkich punktach pobierania próbek, a dla próbek śniegu zebranych z warstwy

z głębokości 5 cm w niektórych punktach pobierania próbek stężenie to było poniżej granicy oznaczalności.

#### *Sopot*

Największe średnie stężenie jonów sodowych dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło  $4,05 \text{ meq/dm}^3$  (20.01.2004), a dla próbek zebranych z warstwy z głębokości 5 cm -  $4,69 \text{ meq/dm}^3$  (20.01.2004). W dniu 20.01.2004 największe stężenie jonów sodowych odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 9 w warstwie powierzchniowej zebranej po 4 h z miejsc obok i wynosiło ono  $21,1 \text{ meq/dm}^3$ . W próbkach śniegu zebranych w punktach pobierania próbek Nr 7 i 9 zawartość jonu sodowego we wszystkich warstwach śniegu była większa w porównaniu z próbkami zebranymi w pozostałych punktach pobierania próbek.

Największe średnie stężenie jonów potasowych dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło  $0,09 \text{ meq/dm}^3$  (08.01.2004), a dla próbek zebranych z warstwy z głębokości 5 cm -  $0,07 \text{ meq/dm}^3$  (20.01.2004). W dniu 20.01.2004 największe stężenie jonów potasowych odnotowano dla próbki śniegu zebranej w punkcie pobierania próbek Nr 9 w warstwie powierzchniowej zebranej po 4 h z miejsca obok i wynosiło ono  $0,14 \text{ meq/dm}^3$ . W próbkach śniegu zebranych w punktach pobierania próbek Nr 7 i 9 zawartość jonu sodowego we wszystkich warstwach śniegu była większa w porównaniu z próbkami śniegu zebranymi w pozostałych punktach pobierania próbek.

Największe średnie stężenie jonów amonowych dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej śniegu wynosiło  $16,7 \text{ meq/dm}^3$  (09.01.2004), a dla próbek zebranych z warstwy z głębokości 5 cm -  $0,08 \text{ meq/dm}^3$  (20.01.2004). W dniu 20.01.2004 największe stężenie jonów amonowych odnotowano dla próbek śniegu zebranych w punktach pobierania próbek Nr 8, 10 i 12 odpowiednio w warstwie powierzchniowej śniegu, w warstwie z głębokości 5 cm zebranej po 4 h z miejsca obok oraz w warstwie powierzchniowej i wynosiło ono  $0,08 \text{ meq/dm}^3$ .

Na podstawie porównania wyników otrzymanych podczas badań stwierdzono, że stężenie jonów azotanowych, siarczanowych, chlorkowych, sodowych i potasowych było większe w próbkach śniegu zebranych z punktów pobierania próbek zlokalizowanych na terenie Sopotu; natomiast stężenie jonów amonowych było większe w próbkach śniegu zebranych z punktów pobierania próbek zlokalizowanych na terenie Gdańska-Moreny.

#### **Korelacje pomiędzy wybranymi jonami**

W tabeli 5 przedstawiono wzajemne zależności pomiędzy poszczególnymi jonami wchodzącymi w skład zanieczyszczeń występujących w warstwie powierzchniowej śniegu na terenie Sopotu.

W tabeli 6 przedstawiono wzajemne zależności pomiędzy poszczególnymi jonami wchodzącymi w skład zanieczyszczeń występujących w warstwie powierzchniowej śniegu na terenie Gdańska-Moreny.

W tabeli 7 przedstawiono wzajemne zależności pomiędzy poszczególnymi jonami wchodzącymi w skład zanieczyszczeń występujących w warstwie śniegu pobieranej z głębokości 5 cm na terenie Sopotu.

Tabela 5

Wartości współczynników korelacji dla analitów oznaczanych w próbkach śniegu pobranych z warstwy powierzchniowej na terenie Sopotu

Table 5

The values of correlation coefficients between analytes determined in snow samples collected from surface layer in the area of Sopot

| Zmienna                       | Korelacje (Sopot warstwa powierzchniowa)                  |                               |                               |                |                 |                 |                              |                |                  |                  |
|-------------------------------|---|-------------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|
|                               | Oznaczone współczynniki korelacji są istotne z $p < 0,05$ |                               |                               |                |                 |                 |                              |                |                  |                  |
|                               | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                              | SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | F <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | Na <sup>+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 1,00  |                               |                               |                |                 |                 |                              |                |                  |                  |
| SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 0,16  | 1,00                          |                               |                |                 |                 |                              |                |                  |                  |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | <b>0,60</b>   | <b>0,66</b>                   | 1,00                          |                |                 |                 |                              |                |                  |                  |
| F <sup>-</sup>                | -0,12   | -0,06                         | -0,10                         | 1,00           |                 |                 |                              |                |                  |                  |
| Cl <sup>-</sup>               | 0,26  | <b>0,66</b>                   | <b>0,90</b>                   | -0,14          | 1,00            |                 |                              |                |                  |                  |
| Na <sup>+</sup>               | 0,43  | -0,22                         | 0,35                          | 0,29           | 0,12            | 1,00            |                              |                |                  |                  |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | -0,02   | <b>0,56</b>                   | <b>0,58</b>                   | -0,22          | <b>0,83</b>     | -0,41           | 1,00                         |                |                  |                  |
| K <sup>+</sup>                | 0,31  | <b>0,64</b>                   | <b>0,81</b>                   | 0,33           | <b>0,83</b>     | 0,32            | <b>0,58</b>                  | 1,00           |                  |                  |
| Mg <sup>2+</sup>              | 0,47  | -0,09                         | <b>0,55</b>                   | -0,49          | <b>0,53</b>     | 0,29            | 0,39                         | 0,26           | 1,00             |                  |
| Ca <sup>2+</sup>              | <b>0,70</b>   | -0,07                         | <b>0,60</b>                   | -0,12          | 0,33            | <b>0,86</b>     | -0,16                        | 0,29           | <b>0,61</b>      | 1,00             |

Tabela 6

Wartości współczynników korelacji dla analitów oznaczanych w próbkach śniegu pobranych z warstwy powierzchniowej na terenie Gdańska-Moreny

Table 6

The values of correlation coefficients between analytes determined in snow samples collected from surface layer from in the area of Gdańsk-Morena

| Zmienna                       | Korelacje (Gdańsk-Morena warstwa powierzchniowa)          |                               |                               |                |                 |                 |                              |                |                  |                  |
|-------------------------------|---|-------------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|
|                               | Oznaczone współczynniki korelacji są istotne z $p < 0,05$ |                               |                               |                |                 |                 |                              |                |                  |                  |
|                               | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                              | SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | F <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | Na <sup>+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 1,00  |                               |                               |                |                 |                 |                              |                |                  |                  |
| SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | -0,28   | 1,00                          |                               |                |                 |                 |                              |                |                  |                  |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | <b>0,88</b>   | -0,52                         | 1,00                          |                |                 |                 |                              |                |                  |                  |
| F <sup>-</sup>                | -0,58   | <b>0,69</b>                   | -0,67                         | 1,00           |                 |                 |                              |                |                  |                  |
| Cl <sup>-</sup>               | <b>1,00</b>   | -0,27                         | <b>0,89</b>                   | -0,59          | 1,00            |                 |                              |                |                  |                  |
| Na <sup>+</sup>               | <b>1,00</b>   | -0,22                         | <b>0,88</b>                   | -0,57          | <b>1,00</b>     | 1,00            |                              |                |                  |                  |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 0,07  | -0,29                         | 0,30                          | -0,70          | 0,09            | 0,10            | 1,00                         |                |                  |                  |
| K <sup>+</sup>                | <b>0,52</b>   | <b>0,65</b>                   | 0,26                          | 0,04           | <b>0,54</b>     | <b>0,58</b>     | -0,01                        | 1,00           |                  |                  |
| Mg <sup>2+</sup>              | -0,30   | <b>0,95</b>                   | -0,42                         | <b>0,56</b>    | -0,28           | -0,23           | -0,01                        | <b>0,64</b>    | 1,00             |                  |
| Ca <sup>2+</sup>              | 0,11  | <b>0,88</b>                   | -0,08                         | 0,34           | 0,13            | 0,18            | -0,00                        | <b>0,90</b>    | <b>0,91</b>      | 1,00             |

Tabela 7

Wartości współczynników korelacji dla analitów oznaczanych w próbkach śniegu pobranych z warstwy z głębokości 5 cm na terenie Sopotu

Table 7

The values of correlation coefficients between analytes determined in snow samples collected from the depth of 5 cm in the area of Sopot

| Zmienna            | Korelacje (Sopot warstwa z głębokości 5 cm)<br>Oznaczone współczynniki korelacji są istotne z $p < 0,05$ |                    |               |               |                 |              |
|--------------------|--|--------------------|---------------|---------------|-----------------|--------------|
|                    | $\text{NO}_3^-$  | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{Na}^+$ | $\text{NH}_4^+$ | $\text{K}^+$ |
| $\text{NO}_3^-$    | 1,00   |                    |               |               |                 |              |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | <b>0,80</b>  | 1,00               |               |               |                 |              |
| $\text{Cl}^-$      | <b>0,79</b>  | <b>1,00</b>        | 1,00          |               |                 |              |
| $\text{Na}^+$      | <b>0,81</b>  | <b>1,00</b>        | <b>1,00</b>   | 1,00          |                 |              |
| $\text{NH}_4^+$    | 0,25   | <b>0,78</b>        | <b>0,79</b>   | <b>0,77</b>   | 1,00            |              |
| $\text{K}^+$       | 0,33   | <b>0,83</b>        | <b>0,84</b>   | <b>0,82</b>   | <b>1,00</b>     | 1,00         |

W tabeli 8 przedstawiono wzajemne zależności pomiędzy poszczególnymi jonami wchodzącymi w skład zanieczyszczeń występujących w warstwie śniegu pobieranej z głębokości 5 cm na terenie Gdańska-Moreny.

Tabela 8

Wartości współczynników korelacji dla analitów oznaczanych w próbkach śniegu pobranych z warstwy z głębokości 5 cm na terenie Gdańska-Moreny

Table 8

The values of correlation coefficients between analytes determined in snow samples collected from the depth of 5 cm in the area of Gdańsk-Morena

| Zmienna            | Korelacje (Gdańsk-Morena warstwa z głębokości 5 cm)<br>Oznaczone współczynniki korelacji są istotne z $p < 0,05$ |                    |              |               |               |                 |              |                  |                  |
|--------------------|--|--------------------|--------------|---------------|---------------|-----------------|--------------|------------------|------------------|
|                    | $\text{NO}_3^-$  | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{F}^-$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{Na}^+$ | $\text{NH}_4^+$ | $\text{K}^+$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Ca}^{2+}$ |
| $\text{NO}_3^-$    | 1,00   |                    |              |               |               |                 |              |                  |                  |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | <b>0,57</b>  | 1,00               |              |               |               |                 |              |                  |                  |
| $\text{F}^-$       | -0,64  | -0,67              | 1,00         |               |               |                 |              |                  |                  |
| $\text{Cl}^-$      | <b>0,94</b>  | <b>0,65</b>        | -0,51        | 1,00          |               |                 |              |                  |                  |
| $\text{Na}^+$      | -0,45  | -0,45              | <b>0,89</b>  | -0,39         | 1,00          |                 |              |                  |                  |
| $\text{NH}_4^+$    | -0,01  | <b>0,70</b>        | -0,20        | 0,24          | -0,27         | 1,00            |              |                  |                  |
| $\text{K}^+$       | -0,03  | <b>0,75</b>        | -0,32        | 0,17          | -0,34         | <b>0,97</b>     | 1,00         |                  |                  |
| $\text{Mg}^{2+}$   | -0,01  | <b>0,52</b>        | -0,43        | 0,17          | -0,66         | <b>0,84</b>     | <b>0,85</b>  | 1,00             |                  |
| $\text{Ca}^{2+}$   | 0,14   | 0,38               | -0,23        | 0,38          | -0,54         | <b>0,75</b>     | <b>0,65</b>  | <b>0,89</b>      | 1,00             |

W tabeli 9 przedstawiono wzajemne zależności pomiędzy poszczególnymi jonami wchodzącymi w skład zanieczyszczeń występujących w warstwie śniegu pobieranej z głębokości 10 cm na terenie Gdańska-Moreny.

Tabela 9

Wartości współczynników korelacji dla analitów oznaczanych w próbkach śniegu pobranych z warstwy z głębokości 10 cm na terenie Gdańska-Moreny

Table 9

The values of correlation coefficients between analytes determined in snow samples collected from the depth of 10 cm in the area of Gdańsk-Morena

| Zmienna                       | Korelacje (Gdańsk-Morena warstwa z głębokości 10 cm)<br>Oznaczone współczynniki korelacji są istotne z $p < 0,05$ |                               |                |                 |                 |                              |                |
|-------------------------------|---|-------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------------------|----------------|
|                               | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | F <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | Na <sup>+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 1,00  |                               |                |                 |                 |                              |                |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | -0,11   | 1,00                          |                |                 |                 |                              |                |
| F <sup>-</sup>                | -0,79   | 0,70                          | 1,00           |                 |                 |                              |                |
| Cl <sup>-</sup>               | 0,45  | -0,23                         | -0,49          | 1,00            |                 |                              |                |
| Na <sup>+</sup>               | 0,48  | -0,18                         | -0,47          | <b>1,00</b>     | 1,00            |                              |                |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | -0,85   | -0,36                         | 0,40           | -0,53           | -0,57           | 1,00                         |                |
| K <sup>+</sup>                | -0,81   | -0,46                         | 0,31           | -0,43           | -0,48           | <b>0,99</b>                  | 1,00           |

## Wnioski

Próbki śniegu pobierano przez okres od 22.12.2003 do 30.01.2004. Badania przeprowadzono dla 272 próbek śniegu i wartości pH, przewodności oraz zawartości wybranych jonów. Otrzymane wyniki stężeń i wartości oznaczanych parametrów pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

### Przewodność

Przewodność zmieniała się w zależności od zawartości poszczególnych jonów w śniegu i przeważnie była ona mniejsza dla świeżego śniegu. Im dłużej śnieg utrzymywał się na powierzchni ziemi, tym większa była jego przewodność, co wynikało z absorpcji zanieczyszczeń pochodzących z procesów spalania paliw. Zależność tę potwierdza również fakt, że dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej przewodność była mniejsza niż dla próbek zebranych z warstw z głębokości 5 i 10 cm. Wyjątkiem od tej reguły były dni, podczas których wystąpiły bardzo intensywne opady śniegu. Dla tych dni w próbkach śniegu zebranych w punktach pobierania próbek zlokalizowanych przy ulicach przewodność była większa w warstwie powierzchniowej śniegu. Spowodowane było to wzrostem zawartości jonów chlorkowych w warstwie powierzchniowej śniegu, co związane było ze stosowaniem NaCl, CaCl<sub>2</sub> lub MgCl<sub>2</sub> do usuwania lodu z ulic i chodników. Przewodność była większa dla próbek śniegu zebranych w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie Sopotu w porównaniu z próbkami zebranymi w punktach pobierania próbek zlokalizowanymi na terenie Gdańska-Moreny. Spowodowane to było większą zawartością prawie wszystkich oznaczanych jonów w próbkach śniegu zebranych na terenie Sopotu.

### Wartość pH

Wartości pH dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie Gdańska-Moreny wykazywały tendencję

malejącą, czyli zwiększała się kwasowość śniegu. Spowodowane było to wzrostem zawartości kwaśnych tlenków pochodzących z procesów spalania i z transportu. Na terenie Sopotu tendencję malejącą zaobserwowano dla próbek zebranych z warstwy powierzchniowej w punkcie pobierania próbek zlokalizowanym przy ulicy o najmniejszym natężeniu ruchu komunikacyjnego. Mogło być to wynikiem zarówno gorszej wymiany powietrza na tym terenie, jak i wzrostem zawartości kwaśnych tlenków pochodzących z emisji z palenisk domowych. Dla próbek śniegu zebranych w punktach pobierania próbek zlokalizowanych przy ulicach o większym natężeniu ruchu zaobserwowano wzrost wartości pH, co można wytłumaczyć tym, że na tych terenach była lepsza cyrkulacja powietrza i większa zawartość substancji zobojętniających kwaśne tlenki.

Dla próbek śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie osiedla Gdańsk-Morena i na terenie Sopotu wartość pH wykazywała tendencję do przybierania wartości bardziej kwaśnych, a dla próbek śniegu zebranych z warstwy z głębokości 5 cm wykazywała tendencję do przybierania wartości bardziej zasadowych.

Dla próbek śniegu zebranych z warstwy z głębokości 10 cm zlokalizowanych na terenie osiedla Morena w Gdańsku pH wykazywało tendencję do przybierania wartości bardziej kwaśnych w przeciwieństwie do próbek śniegu zebranych z warstwy z głębokości 5 cm i z warstwy powierzchniowej. Tak jak w poprzednim przypadku można to wytłumaczyć większą zawartością kwaśnych tlenków w tych warstwach śniegu.

## **Aniony**

### *Jony chlorkowe*

Podobnie jak dla jonu sodowego zauważono większą zawartość jonu chlorkowego w próbkach śniegu zebranych w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie Sopotu. Jest to wynikiem wpływu atmosfery nasączonej aerozolami unoszącymi się nad Zatoką Gdańską. Zawartość jonu chlorkowego w próbkach śniegu zebranych z poszczególnych warstw zmieniała się w analogiczny sposób jak zawartość jonu sodowego.

### *Jony siarczanowe i azotanowe*

Zawartość jonu siarczanowego i azotanowego była większa w próbkach śniegu zebranych w punktach położonych w pobliżu dróg komunikacyjnych, co wynikało ze zwiększonej emisji tych jonów związanej z ruchem pojazdów samochodowych. W próbkach śniegu zebranych na terenie Sopotu zawartość jonu siarczanowego i azotanowego była znacznie większa niż w próbkach śniegu zebranych na terenie osiedla Morena w Gdańsku. Spowodowane było to większym natężeniem ruchu komunikacyjnego na terenie Sopotu oraz gorszą cyrkulacją powietrza wynikającą z gęstszej zabudowy tego obszaru. W próbkach śniegu zebranych w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie Sopotu zawartość jonu siarczanowego i azotanowego malała wraz ze wzrostem głębokości. Dla próbek śniegu zebranych w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie Gdańska-Moreny zaobserwowano zależność odwrotną. Wynikać to mogło zarówno z migracji tych jonów w głąb warstwy, jak również z lepszej cyrkulacji powietrza na terenie Gdańska-Moreny.



## Kationy

### *Jony sodowe*

W próbkach śniegu zebranych w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie Gdańska-Moreny zawartość jonów sodowych była mniejsza niż w próbkach śniegu zebranych w punktach zlokalizowanych na terenie Sopotu. Jest to wynikiem tego, że na terenie Sopotu dużą rolę odgrywa wpływ atmosfery nasączonej aerozolami unoszącymi się nad Zatoką Gdańską. Na terenie Sopotu zawartość sodu była zazwyczaj większa w próbkach śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej w porównaniu z próbkami śniegu zebranymi z warstwy z głębokości 5 cm. Było to wynikiem stosowania NaCl do usuwania lodu z dróg komunikacyjnych, co wpływało na zwiększenie zawartości obydwu tych jonów w próbkach śniegu zebranych z warstwy powierzchniowej. Dla próbek śniegu zebranych na terenie Gdańska-Moreny można zauważyć taką zależność, że wraz ze wzrostem głębokości wzrastała zawartość sodu w próbkach śniegu. Wy tłumaczyć to można migracją jonu sodowego w głąb warstwy śniegu. W dniach, podczas których wystąpiły obfite opady śniegu, zawartość jonu sodowego była największa w próbkach zebranych z warstwy powierzchniowej, co wynikało z zastosowania NaCl do usuwania lodu z dróg komunikacyjnych.

### *Jony potasowe*

Zawartość jonów potasowych była dużo większa w próbkach śniegu zebranych w punktach pobierania próbek zlokalizowanych na terenie Sopotu, co wytłumaczyć można wpływem aerozoli morskich i położeniem geograficznym tego miasta.

### *Jony amonowe*

Zawartość tego jonu była zazwyczaj dużo większa w próbkach śniegu zebranych w punktach pobierania próbek położonych w pewnym oddaleniu od dróg komunikacyjnych. Ważny wpływ na to miała lokalizacja tych punktów pobierania próbek. Były to tereny rekreacyjno-sportowe, w sąsiedztwie których znajdowały się ścieżki spacerowe uczęszczane głównie przez właścicieli wraz z psami. W próbkach śniegu zebranych w punktach położonych w pobliżu dróg komunikacyjnych stężenie jonu amonowego znajdowało się często poniżej granicy oznaczalności.

### *Jony magnezowe i wapniowe*

Zwiększone zawartości jonu magnezowego i wapniowego zaobserwowano dla próbek zebranych podczas dni, gdy temperatury powietrza były na tyle niskie, że do usuwania lodu z dróg komunikacyjnych zastosowano  $\text{CaCl}_2$  lub  $\text{MgCl}_2$ .

## **Korelacje pomiędzy poszczególnymi jonami**

Korelacje pomiędzy kwaśnymi anionami: azotanowym i siarczanowym a kationami: amonowym, wapniowym, magnezowym i potasowym wskazywały, że kwasowość śniegu była zubożniana. Duże wartości współczynników korelacji pomiędzy jonem azotanowym i siarczanowym a chlorkowym i sodowym potwierdziły zależność pomiędzy składem zanieczyszczeń w śniegu a położeniem geograficznym Trójmiasta (Zatoka Gdańska).

## Literatura

- [1] Deluga W.: Współczesne trendy w motoryzacji ograniczające zagrożenie środowiska. Politechnika Koszalińska, Koszalin 1999.
- [2] de Velde K. Van, Barbante C., Cozzi G., Moret I., Bellomi T., Ferrari C. i Boutron C.: *Changes in the occurrence of silver, gold, platinum, palladium and rhodium in Mont Blanc ice and snow since the 18th century*. Atmos. Environ., 2000, **34**, 3117-3127.
- [3] Barbante C., Cozzi G., Capodaglio G., Van de Velde K., Ferrari Ch., Barbante C. i Cescon P.: *Trace element determination in alpine snow and ice by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry with microconcentric nebulization*. J. Anal. At. Spectrom., 1999, **14**, 1433-1439.
- [4] Veyseyre A., Moutard K., Ferrari C., Van de Velde K., Barbante C., Cozzi G., Capodaglio G. i Boutron C.: *Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys, French Alps: initial results*. Atmos. Environ., 2001, **35**, 415-425.
- [5] Barbaris B. i Betterton E.A.: *Initial snow chemistry survey of the Mogollon rim in Arizona*. Atmos. Environ., 1996, **30**, 3093-3103.
- [6] Dahe Q., Mayewski P. A., Lyons W. B., Junyong S. i Shugui H.: *Lead pollution in Antarctic surface snow revealed along the route of the International Trans-Antarctic Expedition*. Ann. Glaciol., 1999, **29**, 94-98.
- [7] Ikegawa M., Kimura M., Honda K., Makita K., Motoyama H., Fujii Y. i Itokawa Y.: *Spring peaks of major and trace elements in snow at Asuka station, East Antarctica*. Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue, 1998, **52**, 135-148.
- [8] Ikegawa M., Kimura M., Honda K., Akabane I., Makita K., Motoyama H., Fujii Y. i Itokawa Y.: *Geographical variations of major and trace elements in East Antarctica*. Atmos. Environ., 1999, **33**, 1457-1467.
- [9] Suttie E.D. i Wolff E.W.: *The local deposition of heavy metal emissions from point sources in Antarctica*. Atmos. Environ., 1993, **27A**, 1833-1841.
- [10] Boutron C.F., Ducroz F.M., Grolach U., Jaffrezo J-L., Davidson C.I. i Bolshov M.A.: *Variations in heavy metal concentrations in fresh Greenland snow from January to August 1989*. Atmos. Environ., 1993, **27A**, 2773-2779.
- [11] Postupolski A. i Golimowski J.: *Trace determination of antimony and bismuth in snow and water samples by stripping voltammetry*. Electroanalysis, 1991, **3**, 793-797.
- [12] Ranalli A.J., Turk J.T. i Campbell D.H.: *The use of bulk collectors in monitoring wet deposition at high-altitude sites in winter*. Water, Air, Soil Pollut., 1997, **95**, 237-256.
- [13] Van de Velde K., Ferrari Ch., Barbante C., Moret I., Bellomi T., Hong S. i Boutron C.: *A 200 year record of atmospheric cobalt, chromium, molybdenum, and antimony in high altitude alpine firn and ice*. Environ. Sci. Technol., 1999, **33**, 3495-3501.
- [14] Atteia O.: *Major and trace elements in precipitation on western Switzerland*. Atmos. Environ., 1994, **28**, 3617-3624.
- [15] DeFelice T.P.: *Chemical composition on fresh snowfalls at Palmer Station, Antarctica*. Atmos. Environ., 1999, **33**, 155-161.
- [16] Yamaguchi T., Taguchi Y., Gup J. i Ohkawa A.: *Elution phenomena of acidic ions from granular snow and spherical ice*. J. Chem. Eng. Jap., 2003, **36**, 471-476.
- [17] Cadle S.H., VandeKopple R., Mulawa P.A. i Dasch J.M.: *Ambient concentrations, scavenging ratios, and source regions of acid related compounds and trace metals during winter in Northern Michigan*. Atmos. Environ., 1990, **24A**, 2981-2989.
- [18] Berg N., Dunn P. i Fenn M.: *Spatial and temporal variability of rime ice and snow chemistry at five sites in California*. Atmos. Environ., 1991, **25A**, 915-926.
- [19] Schwikowski M., Novo A., Baltensperger U., Delmas R., Gaggeler H.W., Kasper A., Kuhn M., Maupetit F., Nickus U., Preunkert S., Puxbaum H., Rossi G.C., Schoner W. i Wagenbach D.: *Intercomparison of snow sampling and analysis within the alpine-wide snowpack investigation*. Water, Air, Soil Pollut., 1997, **93**, 67-91.
- [20] Satsumabayashi H., Nishizawa H., Yokouchi Y. i Ueda H.: *Pinonaldehyde and some other organics in rain and snow in Central Japan*. Chemosphere, 2001, **45**, 887-891.
- [21] Sempere R. i Kawamura K.: *Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere*. Atmos. Environ., 1994, **28**, 449-459.
- [22] Kaasik M. i Kaasik H.: *Elemental and base anions deposition in the snow cover of North-Eastern Estonia*. Water, Air, Soil Pollut., 2000, **121**, 349-366.

- [23] Suzuki K.: *Spatial distribution of chloride and sulfate in the snow cover in Sapporo, Japan*. Atmos. Environ., 1990, **21**, 1773-1778.
- [24] Takahashi T., Endoh T., Muramoto K., Nakagawa Ch. i Noguchi I.: *Influence of the growth mechanism of snow particles on their chemical composition*. Atmos. Environ., 1996, **30**, 1683-1692.
- [25] Fukuzaki N., Oshio T., Noguchi I., Matsumoto M., Morisaki S., Oohara M., Tamaki M. i Hiraki T.: *Spatial differences of chemical features of atmospheric deposition between rainy season and winter the areas facing to the Japan Sea, Japan*. Chemosphere, 1999, **38**, 411-423.
- [26] Barcan V. i Sylina A.: *The appraisal of snow sampling for environmental pollution valuation*. Water, Air, Soil Pollut., 1996, **89**, 49-65.
- [27] Hoffmann P., Karandashev V.K. i Sinner T.: *Chemical analysis of rain and snow samples from Chernogolovka/Russia by IC, TXRF and ICP-MS*. J. Anal. Chem., 1997, **357**, 1142-1148.
- [28] Gregurek D., Reimann C. i Stumpfl E.F.: *Trace elements and precious metals in snow samples from the immediate vicinity of nickel processing plants, Kola Peninsula, Northwest Russia*. Environ. Pollut., 1998, **102**, 221-232.

### **POLLUTANTS PRESENT IN SNOW SAMPLES COLLECTED FROM VARIOUS LAYERS OF SNOW COVER AS A SOURCE OF INFORMATION ABOUT THE STATE OF ENVIRONMENT IN A BIG URBAN AGGLOMERATION**

Chemical Faculty, Gdansk University of Technology

**Abstract:** Snow samples were collected within one month from 12 sampling sites located in the area of Gdansk-Sopot. Six of them were in the vicinity of communication arteries characterized by different traffic intensity. Each sampling site had its reference point, which was located within a distance of about 200 m from the road. pH, conductivity, selected anions and cations were determined in snow samples. pH measurements were carried out by means of a pH glass electrode, whereas conductivity by applying conductometric methods. The concentration levels of selected ions were determined by means of chromatographic techniques (ion chromatography). The conducted research studies confirmed presence of the above-mentioned compounds in snow samples at different concentration levels depending on time, sampling site, layer of snow cover and type of compound.

**Keywords:** snow, pollution, layers of snow cover, correlation matrices



**VARIA**





# 15<sup>th</sup> ICHMET



## 15<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENT

SEPTEMBER 19-23, 2010  
GDAŃSK, POLAND

ORGANIZED BY  
CHEMICAL FACULTY, GDANSK UNIVERSITY OF TECHNOLOGY (GUT)  
TOGETHER WITH  
COMMITTEE ON ANALYTICAL CHEMISTRY  
OF THE POLISH ACADEMY OF SCIENCES (PAS)

15<sup>th</sup> ICHMET- is a continuation of a series of highly successful conferences that have been held in major cities of the world since 1975. These conferences typically draw 500-1000 participants from countries in many parts of the world. Well over 5000 scientists have taken part in this series of conferences including most leaders in the field. Apart from the city's natural beauty, Gdańsk is logical choice for the 15<sup>th</sup> Conference to highlight the outstanding work that is being done on heavy metals in Central Europe. The venue for the meeting will be the Gdansk University of Technology (GUT) which features many tourist attractions.

The Conference will include a number of invited lectures treating frontier topics prepared by specialist with international reputation, oral presentation and poster sessions. ICHMET welcomes contributions on all aspects of any heavy metal in the environment. All presentation will be connected with such topics as:

- Risk assessment and risk management pertaining to toxic metals in the environment
- Susceptibility and protection of children from toxic metals in their environment
- Measurement and exposure assessment
- Biomarkers of exposure and effects of heavy metals
- Gene-environment-metal interactions
- Trend tracking/analysis of heavy metal data - spatial and temporal
- Risk communication pertaining to heavy metals
- Life cycle analysis for metalliferous consumer products
- Soil quality criteria
- Remediation technologies
- Control strategies for heavy metal emissions and deposition
- Metal mixtures - mechanistic and epidemiological studies
- Nutrient-metal interactions
- Advancements in analytical tools (procedures and measurement devices)
- Toxicology of heavy metals, from cellular and genomic to ecosystem levels

- Heavy metals in foods
- Impact of global change on heavy metal cycle

For further information on the conference, please contact:

Professor Jacek Namieśnik (Conference Chairman)  
Gdansk University of Technology, Chemical Faculty  
Department of Analytical Chemistry  
G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk (Poland)  
email: [chemanal@pg.gda.pl](mailto:chemanal@pg.gda.pl)  
homepage: <http://www.pg.gda.pl/chem/ichmet/>



## INVITATION FOR ECOpole'10 CONFERENCE

### CHEMICAL SUBSTANCES IN ENVIRONMENT



We have the honour to invite you to take part in the 19th annual Central European Conference ECOpole'10, which will be held in **13-16 X 2010** (Thursday-Saturday) on Wilhelms Hill at Uroczyisko in Piechowice, the Sudety Mts., Lower Silesia, PL.

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

- **SI Chemical Pollution of Natural Environment and its Monitoring**
- **SII Environment Friendly Production and Use of Energy**
- **SIII Risk, Crisis and Security Management**
- **SIV Forum of Young Scientists and Environmental Education**
- **SV 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)
- extended Abstracts (4-6 pages) in the semi-annual journal *Proceedings of ECOpole*
- full papers will be published in successive issues of the *Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna* (Ecol. Chem. Eng.) ser. A and S.

Additional information one could find on the Conference website:

[ecopole.uni.opole.pl](http://ecopole.uni.opole.pl)

The deadline for sending the Abstracts is **15.07.2010** and for the Extended Abstracts: **1.10.2010**. The actualised list (and the Abstracts) of the Conference contributions accepted for presentation by the Scientific Board, one can find (starting from 15.07.2010) 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 300 € (covering hotel, meals and transportation during the Conference). It could be reduced (to 170 €) for young people actively participating

in the Forum of Young Scientists. But the colleague has to deliver earlier the Extended Abstract (4-6 pages) of his/her contribution (deadline is on **15.08.2010**), and a recommendation of his/her Professor.

At the Reception Desk each participant will obtain a CD-ROM with abstracts of the Conference contributions as well as Conference Programme (the Programme will be also published on the Conference website).

*Maria Waclawek*

Further information is available from:

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek  
Chairperson of the Organising Committee  
of ECOpole'10 Conference  
Opole University  
email: Maria.Waclawek@o2.pl  
and mrajfur@o2.pl  
phone +48 77 455 91 49 and +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

**ZAPRASZAMY  
DO UDZIAŁU W ŚRODKOWOEUROPEJSKIEJ KONFERENCJI  
ECOpole'10  
W DNIACH 13-16 X 2010**

**SUBSTANCJE CHEMICZNE W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM**



Będzie to dziewiętnasta z rzędu konferencja poświęcona badaniom podstawowym oraz działaniom praktycznym dotycząca różnych aspektów ochrony środowiska przyrodniczego. Odbędzie się ona w ośrodku „Uroczysko” na Wzgórzu Wilhelma w Piechowicach koło Szklarskiej Poręby. Doroczne konferencje ECOpole mają charakter międzynarodowy i za takie są uznane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Obrady konferencji ECOpole'10 będą zgrupowane w pięciu Sekcjach:

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

Materiały konferencyjne będą opublikowane w postaci:

- abstraktów (0,5 strony formatu A4) na CD-ROM-ie;
- rozszerzonych streszczeń o objętości 4-6 stron w półroczniku *Proceedings of ECOpole*;
- artykułów: w abstraktowanych czasopismach: *Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna (Ecol. Chem. Eng.)* ser. A i S oraz niektórych w półroczniku *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*.

**Termin nadsyłania angielskiego i polskiego streszczenia o objętości 0,5-1,0 strony (wersja cyfrowa + wydruk) planowanych wystąpień upływa w dniu 15 lipca 2010 r.** Lista prac zakwalifikowanych przez Radę Naukową Konferencji do prezentacji będzie sukcesywnie publikowana od 15 lipca 2010 r. na stronie internetowej

[ecopole.uni.opole.pl](http://ecopole.uni.opole.pl)

Aby praca (dotyczy to także streszczenia, które powinno mieć tytuł, treść i słowa kluczowe w języku angielskim) przedstawiona w czasie konferencji mogła być

opublikowana, jej tekst winien być przygotowany zgodnie z wymaganiami stawianymi artykułom drukowanym w czasopiśmie *Ecological Chemistry and Engineering* ser. A oraz S, które są dostępne w wielu bibliotekach naukowych w Polsce i za granicą. Są one takie same dla prac drukowanych w półroczniku *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*.

Koszt uczestnictwa w całej konferencji wynosi 1000 zł i pokrywa opłatę za udział, koszt noclegów i żywienia oraz rocznej prenumeraty *Ecol. Chem. Eng.* (razem blisko 2000 ss.) łącznie z materiałami Konferencji. Jest możliwość udziału tylko w jednym wybranym przez siebie dniu, wówczas opłata wyniesie 650 zł i będzie upoważniała do uzyskania wszystkich materiałów konferencyjnych, jednego noclegu i trzech posiłków (śniadanie, obiad, kolacja), natomiast osoby zainteresowane udziałem w dwóch dniach, tj. w pierwszym i drugim lub drugim i trzecim, winny wnieść opłatę w wysokości 800 zł. Opłata dla magistrantów i doktorantów oraz młodych doktorów biorących aktywny udział w Forum Młodych może być zmniejszona do 600 zł przy zachowaniu takich samych świadczeń. Osoby te winny dodatkowo dostarczyć: rozszerzone streszczenia (4-6 stron) swoich wystąpień (**do 15.08.2010 r.**). Jest także wymagana opinia opiekuna naukowego.

Sprawy te będą rozpatrywane indywidualnie przez Radę Naukową oraz Komitet Organizacyjny Konferencji. Członkowie Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej (z opłaconymi na bieżąco składkami) mają prawo do obniżonej opłaty konferencyjnej o 25 zł. Opłaty wnoszone po 15 września 2010 r. są większe o 10% od kwot podanych powyżej. Wszystkie wpłaty powinny być dokonane na konto w Banku Śląskim:

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

i mieć dopisek ECOpole'10 oraz nazwisko uczestnika konferencji.

Po konferencji zostaną wydane 4-6-stronicowe rozszerzone streszczenia wystąpień w półroczniku *Proceedings of ECOpole*. Artykuły te winny być przesłane do **1 października 2010 r.** Wszystkie nadsyłane prace podlegają zwykłej procedurze recenzyjnej. Wszystkie streszczenia oraz program Konferencji zostaną wydane na CD-ROM-ie, który otrzyma każdy z uczestników podczas rejestracji. Program będzie także umieszczony na stronie internetowej Konferencji.

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek  
Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego  
Konferencji ECOpole'10

Wszelkie uwagi i zapytania można kierować na adres:

Maria.Waclawek@o2.pl

lub mrajfur@o2.pl

tel. 77 401 60 42

tel. 77 455 91 49

fax 77 401 60 51

---

**Kalendarium**

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 ŚEK ECOpole'98 Kędzierzyn-Koźle
8. 1999 ŚEK ECOpole'99 Duszniki Zdrój
9. 2000 ŚEK ECOpole 2000 Duszniki Zdrój
10. 2001 ŚEK ECOpole'01 Duszniki Zdrój
11. 2002 ŚEK ECOpole'02 Duszniki Zdrój
12. 2003 ŚEK ECOpole'03 Duszniki Zdrój
13. 2004 ŚEK ECOpole'04 Duszniki Zdrój
14. 2005 ŚEK ECOpole'05 Duszniki Zdrój
15. 2006 ŚEK ECOpole'06 Duszniki Zdrój
16. 2007 ŚEK ECOpole'07 Duszniki Zdrój
17. 2008 ŚEK ECOpole'08 Piechowice
18. 2009 ŚEK ECOpole'09 Piechowice

## GUIDE FOR AUTHORS ON SUBMISSION OF MANUSCRIPTS

A digital version of the Manuscript addressed:

Professor Witold Waclawek  
Editor-in-chief  
*Ecological Chemistry and Engineering* (Ecol. Chem. Eng.)  
Uniwersytet Opolski  
ul. Oleska 48, 45-951 Opole, Poland  
tel. +48 77 452 71 34, fax +48 77 455 91 49  
email: [waclawek@uni.opole.pl](mailto:waclawek@uni.opole.pl)

should be sent by email to the Editorial Office Secretariat - [mralfur@o2.pl](mailto:mralfur@o2.pl)

The Editor assumes, that an author submitting a paper for publication has been authorised to do that. It is understood 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 *Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej* (*Society for Ecological Chemistry and Engineering*). In preparation of the manuscript please follow the general outline of papers published in the most recent issues of *Ecol. Chem. Eng.*, a sample copy can be sent, if requested. Papers submitted are supposed to be written in English language and should include a summary and keywords, if possible also in Polish language. If not then the Polish summary and keywords will be provided by the Editorial Office. All authors are requested to inform of their current addresses, phone and fax numbers and their email addresses.

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

Symbols recommended by the International Union of Pure and Applied Chemistry (Pure and 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, Grapher for Windows or at least in a bitmap format (TIF, JPG, PCX, BMP). In the case of any query please feel free to contact with the Editorial Office. Footnotes, tables and graphs should be prepared as separate files. References cited chronologically should follow the examples given below:

[1] Kowalski J. and Malinowski A.: *Polish J. Chem.*, 1990, **40**(3), 2080-2085.

[2] Nowak S.: *Chemia nieorganiczna*. WNT, Warszawa 1990.

Journal titles should preferably follow the Chem. Abst. Service recommended abbreviations. 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.

## ZALECENIA DOTYCZĄCE PRZYGOTOWANIA MANUSKRYPTÓW

Praca przeznaczona do druku w czasopiśmie *Ecological Chemistry and Engineering S/Chemia i Inżynieria Ekologiczna S (Ecol. Chem. Eng. S)* powinna być przesłana na adres Redakcji:

Profesor Witold Waclawek  
Redakcja  
*Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna*  
Uniwersytet Opolski  
ul. Oleska 48, 45-951 Opole  
tel. 77 452 71 34, fax 77 455 91 49  
email: [waclawek@uni.opole.pl](mailto:waclawek@uni.opole.pl)

w postaci cyfrowej w formacie Microsoft Word (ver. XP dla Windows) emailem ([mrajfur@o2.pl](mailto:mrajfur@o2.pl)) lub na dyskietce.

Redakcja przyjmuje, że autor, przysyłając artykułu 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. W przygotowaniu manuskryptu należy przede wszystkim wzorować się na postaci artykułów w możliwie najnowszych zeszytach *Ecol. Chem. Eng.* Prace przesyłane do publikacji winny być napisane w języku angielskim lub polskim oraz zaopatrzone w streszczenia oraz słowa kluczowe w obydwu tych językach. Zalecamy, aby artykuł zawierał adresy i emaile oraz numery telefonów i faksów wszystkich autorów danej pracy, szczególnie głównego autora, którego nazwisko wyróżniamy gwiazdką.

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, Ossolineum, Wrocław 1989; *Pure Appl. Chem.*, 1979, **51**, 1-41).

Materiał graficzny (rysunki, wykresy), obok wersji na papierze, powinien również być dostarczony w postaci cyfrowych plików wektorowych, np. za pomocą programów: CorelDraw wersja 9.0, Grafer dla Windows lub przynajmniej bitowe (TIF, JPG, PCX, BMP).

Przypisy i tabele, podobnie jak rysunki, zapisujemy jako osobne pliki.

Literaturę prosimy zamieszczać wg poniższych przykładów:

- [1] Kowalski J. i Malinowski A.: *Polish J. Chem.*, 1990, **40**(3), 2080-2085.
- [2] Nowak S.: *Chemia nieorganiczna*. WNT, Warszawa 1990.

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 (który będzie składany kursywą) oraz numer zeszytu danego woluminu (w nawiasie, po numerze woluminu).

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  
Aleksander Zaremba*

PROJEKT OKŁADKI

*Marian Wojewoda*

---

Druk: „Drukarnia Smolarski”, Józef Smolarski  
ul. Sandomierska 1, 45-326 Opole  
Objętość: ark. wyd. 11,5, ark. druk. 8,75