



ŚRODKOWOPOMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE
OCHRONY ŚRODOWISKA

Rocznik
Ochrona Środowiska
Tom 6. Rok 2004

Koszalin 2004



ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE
OCHRONY ŚRODOWISKA

Rocznik
Ochrona Środowiska
Tom 6. Rok 2004

Koszalin 2004

Komitet Naukowy – Wydawniczy – Rada Programowa

| | | |
|----------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|
| <i>Anna M. Anielak,</i> | <i>Lesław Macieik</i> | <i>Tadeusz Piecuch</i> |
| <i>Waldemar Borjaniec</i> | <i>(z-ca Sekretarza),</i> | <i>(Przewodniczący),</i> |
| <i>(Sekretarz Naukowy),</i> | <i>Józef Malej,</i> | <i>Jacek Piekarski</i> |
| <i>Włodzimierz Deluga,</i> | <i>Andrzej Mianowski,</i> | <i>(z-ca Sekretarza),</i> |
| <i>Zdzisław Harabin,</i> | <i>Hanna Obarska-</i> | <i>Wojciech Piotrowski</i> |
| <i>(z-ca Przewodniczącego),</i> | <i>Pempkowiak,</i> | <i>(z-ca Przewodniczącego),</i> |
| <i>Tadeusz Hryniewicz,</i> | <i>Michał Palica,</i> | <i>Aleksander Szkarowski (Rosja),</i> |
| <i>Seweryn Jurgielanec,</i> | <i>Tadeusz Pałosz,</i> | <i>Mirostław Szklarczyk,</i> |
| <i>Karl E. Lorber (Austria),</i> | <i>Janusz Pempkowiak,</i> | <i>Edward Wojtalik.</i> |

Recenzenci

Anna M. Anielak Politechnika Koszalińska, Bronisław Bartkiewicz Politechnika Warszawska, Stanisław Biedugnis Politechnika Warszawska, Marzenna Dudzińska Politechnika Lubelska, Anna Grabińska-Łoniewska Politechnika Warszawska, Zbigniew Heidrich Politechnika Warszawska, Zygmunt Klusek PAN, Sopot, Alicja Kosakowska PAN, Sopot, Andrzej Królikowski Politechnika Białostocka, Maria Łebkowska Politechnika Warszawska, Jerzy Madej Politechnika Koszalińska, Józef Malej Politechnika Koszalińska, Hanna Obarska-Pempkowiak Politechnika Gdańska, Michał Palica Politechnika Śląska, Gliwice, Tadeusz Paryjczak Politechnika Łódzka, Lucjan Pawłowski Politechnika Lubelska, Janusz Pempkowiak PAN, Sopot, Tadeusz Piecuch Politechnika Koszalińska, Gorzysław Poleszczuk Uniwersytet Szczeciński, Mikołaj Protasowicki Akademia Rolnicza, Szczecin, Edward Ratuszniak Pomorska Akademia Pedagogiczna, Słupsk, Czesława Rosik-Dulewska PAN, Zabrze, Zofia Sadecka Uniwersytet Zielonogórski, Jerzy Siepak Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań, Leszek Styszko Politechnika Koszalińska, Kazimierz Szymański Politechnika Koszalińska, Jan Thullie Politechnika Śląska, Gliwice, Tomasz Winnicki Politechnika Wroclawska

Redaktor Naukowy*Tadeusz Piecuch***Redaktor Techniczny***Janusz Dąbrowski***Tłumaczenia***Tomasz Dąbrowski*

Dofinansowano ze środków WFOŚiGW woj. zachodniopomorskiego

Wydawnictwo Środkowo-Pomorskiego Towarzystwa
Naukowego Ochrony Środowiska

Koszalin tel. +48 94 3478524, 3478526 lub tel. kom. 609800439, 603658573



MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY
OF THE ENVIRONMENT PROTECTION

Annual Set
The Environment Protection
Volume 6. Year 2004

Koszalin 2004

Scientific Committee – Editorial – Programming Board

| | | |
|---------------------------------|---------------------------|--|
| <i>Anna M., Anielak,</i> | <i>Lesław Macieik</i> | <i>Tadeusz Piecuch</i> |
| <i>Waldemar Borjaniec</i> | (vice Secretary), | (Chairman), |
| (Scientific Secretary), | <i>Józef Malej,</i> | <i>Jacek Piekarski</i> |
| <i>Włodzimierz Deluga,</i> | <i>Andrzej Mianowski,</i> | (vice Secretary), |
| <i>Zdzisław Harabin,</i> | <i>Hanna Obarska-</i> | <i>Wojciech Piotrowski</i> |
| (vice Chairman), | <i>Pempkowiak,</i> | (vice Chairman), |
| <i>Tadeusz Hryniewicz,</i> | <i>Michał Palica,</i> | <i>Aleksander Szkarowski (Russia),</i> |
| <i>Seweryn Jurgielaniec,</i> | <i>Tadeusz Pałosz,</i> | <i>Mirostaw Szklarczyk,</i> |
| <i>Karl E. Lorber (Austria)</i> | <i>Janusz Pempkowiak,</i> | <i>Edward Wojtalik.</i> |

Reviewers

Anna M. Anielak Technical University of Koszalin, Bronisław Bartkiewicz Warsaw University of Technology, Stanisław Biedugnis Warsaw University of Technology, Marzenna Dudzińska Lublin University of Technology, Anna Grabińska-Łoniewska Warsaw University of Technology, Zbigniew Heidrich Warsaw University of Technology, Zygmunt Klusek PAS, Sopot, Alicja Kosakowska PAS, Sopot, Andrzej Królikowski Białystok Technical University, Maria Łebkowska Warsaw University of Technology, Jerzy Madej Technical University of Koszalin, Józef Malej Technical University of Koszalin, Hanna Obarska-Pempkowiak Gdansk University of Technology, Michał Palica Silesian University of Technology, Gliwice, Tadeusz Paryjczak Lodz University of Technology, Lucjan Pawłowski Lublin University of Technology, Janusz Pempkowiak PAS, Sopot, Tadeusz Piecuch Technical University of Koszalin, Gorzysław Poleszczuk Szczecin University, Mikołaj Protasowicki Agricultural University of Szczecin, Edward Ratuszniak Pomeranian Pedagogical University, Slupsk, Czesława Rosik-Dulewska PAS, Zabrze, Zofia Sadecka University of Zielona Góra, Jerzy Siepak Adam Mickiewicz University, Poznan, Leszek Styszko Technical University of Koszalin, Kazimierz Szymański Technical University of Koszalin, Jan Thullie Silesian University of Technology, Gliwice, Tomasz Winnicki Wroclaw University of Technology

Editor

Tadeusz Piecuch

Technical Editor

Janusz Dąbrowski

Translations

Tomasz Dąbrowski

Publication of Middle Pomeranian Scientific Society
Of The Environment Protection
Koszalin phone +48 94 3478524, 3478526 or 609800439, 603658573

Edition 300 copies, 11 publishing sheets, format B-5
Printed by: INTRO-DRUK, Koszalin

Spis treści

1. **Asit R. Sarkar, Jawarlal Goswami, Aparna Banerjee, Partha P. Pramanick, Mitali Sarkar** *Lateryt jako medium filtracyjne do usuwania niektórych priorytetowych nieorganicznych zanieczyszczeń z wody* _____ 9
2. **Panagiotis Anastasiadis** *Zanieczyszczenie wód gruntowych w wyniku działalności rolniczej: podejście zintegrowane* _____ 19
3. **Renata Świdorska, Anna M. Anielak** *Znaczenie potencjału elektrokinetycznego w procesie adsorpcji substancji humusowych* _____ 31
4. **Mitali Sarkar, Sucharita Manna, Aparna Banerjee, Partha Pratim Pramanick** *Wpływ geośrodowiskowych zagrożeń na wody gruntowe i zdrowie ludzkie: mechanizm i zarządzanie* _____ 51
5. **Ksenia Pazdro** *Trwałe zanieczyszczenia organiczne w osadach Zatoki Gdańskiej* _____ 63
6. **Bronisława Sas-Piotrowska, Wojciech Piotrowski, Roksana Kaczmarek-Cichosz** *Wyciągi roślinne i ich oddziaływanie na niektóre cechy nasion roślin uprawnych – rośliny zbożowe* _____ 77
7. **Mikołaj Protasowicki, Edward Niedźwiecki** *Próba oszacowania ładunku metali ciężkich w czasie procesu sedymentacji osadów w Zalewie Szczecińskim* _____ 91
8. **Justyna Kopecka, Janusz Pempkowiak** *AChE jako biomarker skażenia chemikaliami małży i ryb z Zatoki Gdańskiej* _____ 99
9. **Andrej Morozow** *Metoda prognozowania sejsmiczności Ziemi w zależności od aktywności Słońca* _____ 107
10. **Agnieszka Tuszyńska, Matthias Worst, Hanna Obarska-Pempkowiak** *Efektywność usuwania zanieczyszczeń w filtrach hydrofitowych z sekwencyjnym pionowym i poziomym przepływem ścieków* _____ 115
11. **Jacek Majewski, Danuta Matysek-Majewska, Andrzej M. Grossman** *Oznaczanie składników głównych oraz wybranych zanieczyszczeń śladowych w materiale odpadowym z produkcji filcu kapeluszniczego* _____ 131
12. **Renata Świdorska, Anna M. Anielak** *Koagulacja wód powierzchniowych z udziałem substancji wspomagających* _____ 139
13. **Klaudia Chmiel, Michał Palica** *Stopień odwodnienia zneutralizowanych zawiesin pogalwanicznych na drodze dekantacji wirowej* _____ 159
14. **Zofia Sadecka, Sylwia Myszograj** *Toksyczność i rozkład fenitrotonu w procesie fermentacji metanowej osadów ściekowych* _____ 171

| | |
|---|-----|
| 15. Katarzyna Ignatowicz, Joanna Struk-Sokołowska <i>Sezonowe wahania zanieczyszczeń agrotechnicznych w rzece Narwi ze szczególnym uwzględnieniem herbicydów fenoksyoctowych</i> _____ | 189 |
| 16. Andrzej M. Grossman, Paweł Kasproski, Jacek Majewski <i>Zasada działania i funkcje komputerowego systemu ewidencji i informacji o chemikaliach w szkołach wyższych – iChem</i> _____ | 207 |
| 17. Tomasz Borowski, Tadeusz Hryniewicz <i>Spadek zasolenia Morza Bałtyckiego jako naturalne zjawisko</i> _____ | 223 |
| 18. Sylwia Myszograj, Zofia Sadecka <i>Fracje ChZT w procesach mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków na przykładzie oczyszczalni ścieków w Sulechowie</i> _____ | 233 |
| 19. Iwona Skoczko <i>Analiza wybranych dopływów zanieczyszczających rzekę Biebrzę</i> _____ | 245 |
| 20. Barbara Juraszka, Tadeusz Piecuch <i>Analiza możliwości odwadniania osadów pokoagulacyjnych pochodzących ze ścieków produkcyjnych Przedsiębiorstwa DREWEXiM</i> _____ | 265 |
| Adresy kontaktowe członków Komitetu Redakcyjnego, Redaktorzy Działowi _____ | 291 |
| Wykaz Instytucji – Bibliotek, do których zawsze przekazywano wydawnictwo _____ | 295 |

Table of contents

| | | |
|-----|---|-----|
| 1. | Asit R. Sarkar, Jawarlal Goswami, Aparna Banerjee, Partha P. Pramanick, Mitali Sarkar <i>Laterite as a Filter Media for Reducing Some priority Inorganic Contaminants in Surface and Groundwater</i> _____ | 9 |
| 2. | Panagiotis Anastasiadis <i>Groundwater Pollution from Agricultural Activities: an Integrated Approach</i> _____ | 19 |
| 3. | Renata Świdorska, Anna M. Anielak <i>The Significance of Electrokinetic Potential in the Adsorption Process of Humic Substances</i> _____ | 31 |
| 4. | Mitali Sarkar, Sucharita Manna, Aparna Banerjee, Partha Pratim Pramanick <i>Impact of Geoenvironmental Hazards on Ground Water and Human Health: the Mechanism and Management</i> _____ | 51 |
| 5. | Ksenia Pazdro <i>Persistent Organic Pollutants in Sediments from the Gulf of Gdańsk</i> _____ | 63 |
| 6. | Bronisława Sas-Piotrowska, Wojciech Piotrowski, Roksana Kaczmarek-Cichosz <i>Plant Extracts and Their Influence on Some Properties of Seeds of Cultivated Plants – Grain Plants</i> _____ | 77 |
| 7. | Mikołaj Protasowicki, Edward Niedźwiecki <i>An Attempt of Heavy Metals Load Estimation During Sedimentation of Sludges in the Szczecin Lagoon</i> _____ | 91 |
| 8. | Justyna Kopecka, Janusz Pempkowiak <i>AChE as biomarker of mussels and fish contamination with chemicals in the Gulf of Gdańsk</i> _____ | 99 |
| 9. | Andrzej Morozow <i>The Method of the Earth Seismicity Forecasting in Dependence of the Sun Activity</i> _____ | 107 |
| 10. | Agnieszka Tuszyńska, Matthias Worst, Hanna Obarska-Pempkowiak <i>Efficiency of Contaminants Removal on Hygdrophyte Beds with Sequential Vertical and Horizontal Wastewater Flow</i> _____ | 115 |
| 11. | Jacek Majewski, Danuta Matysek-Majewska, Andrzej M. Grossman <i>Determination of Main Components and Selected Pollutants in Waste Material from the Hat Felt Production</i> _____ | 131 |
| 12. | Renata Świdorska, Anna M. Anielak <i>Surface Water Coagulation with Presence of Aiding Substances</i> _____ | 139 |
| 13. | Klaudia Chmiel, Michał Palica <i>Degree of Dewatering in Centrifugal Decantation of Neutralized Post-galvanic Suspensions</i> _____ | 159 |
| 14. | Zofia Sadecka, Sylwia Myszograj <i>Toxicity and degradation of fenitrothion in methane digestion of wastewater sludges</i> _____ | 171 |

| | |
|---|-----|
| 15. Katarzyna Ignatowicz, Joanna Struk-Sokołowska <i>Seasonal Oscillation of Agrotechnical Pollutants in the Narew River with Especial Consideration of Phenoxyacetic Herbicides</i> _____ | 189 |
| 16. Andrzej M. Grossman, Paweł Kasprowski, Jacek Majewski <i>Rules of Work and Functions of the Computer System Accounting and Information about Chemicals in Universities – iChem</i> _____ | 207 |
| 17. Tomasz Borowski, Tadeusz Hryniewicz <i>Decrease of Salinity of the Baltic Sea as Natural Phenomenon</i> _____ | 223 |
| 18. Sylwia Myszograj, Zofia Sadecka <i>Cod Fractions In Mechanical-Biological Sewage Treatment On The Basis Of Sewage Treatment Plant In Sulechów</i> _____ | 233 |
| 19. Iwona Skoczko <i>Analysis of Selected Tributaries Polluting Biebrza River</i> _____ | 245 |
| 20. Barbara Juraszka, Tadeusz Piecuch <i>Analysis of post coagulation sludge form production wastewater in DREWEXiM company dewatering possibility</i> _____ | 265 |
| Adresses of Editorial Committee members, Section's editors _____ | 293 |
| The list of Institutions – Libraries where this publication has been always passed on _____ | 296 |

Laterite as a Filter Media for Reducing Some Priority Inorganic Contaminants in Water

*Asit R. Sarkar, Jawarlal Goswami, Aparna Banerjee,
Partha P. Pramanick and Mitali Sarkar
University of Kalyani, India*

1. Introduction

Occurrence of elevated concentration of different inorganic pollutants in surface and/or ground water has created immense social problems. Among the various toxicants, heavy metal ions and fluoride are the priority contaminants, considering their magnitude, time of residence and human health hazards. While the heavy metals enter the water bodies primarily through industrial discharge (1), fluoride may come both from industries as well as via geological sources (2). All these toxicants are of serious concerns to the environmentalists due to their non-biodegradable character (3). Occurrence of excessive fluoride in ground water, causes serious and irreversible health damage, known as fluorosis. At present twenty nine countries including India are facing the problem due to excess fluoride in ground water (4). A conservative estimate of fluoride victims around the globe, at present is 67 million while 64 million people are at risk (5).

In many cases the water users in India have completely or partially rejected the source or are compelled to use it with reluctance. Different technologies are available for removing or reducing the excess level of toxicants so that the water quality may be brought to acceptable levels as per the recommendation of WHO (6). These include ion exchange, reverse osmosis, precipitation and adsorption (7). The choice and utility of a particular technique is judged from its simplicity, efficiency and cost effectiveness. Considering the above facts adsorption has several advantages and a wide variety of adsorbents ranging from natural to waste materials, as well as synthetic substances are reported (8÷10).

The present study is intended to use laterite for effective removal of heavy metals viz., copper, nickel, zinc and iron as well as fluoride from water. Laterite is a weathered rock available abundantly in several parts of the country. It is therefore a readily available, low cost material. Moreover the operation process is simple and can be used by rural people also.

2. Experimental

All the chemicals were of analytical-reagent grade. Stock solutions (1000 ppm) of Cu(II), Ni(II), Zn(II), Fe(II) were prepared by dissolving the respective metal salts in doubly distilled water. Fluoride solution (stock) of 100 ppm was prepared by dissolving potassium fluoride in doubly distilled water, kept in plastic container. Laterite obtained from Bankura, (West Bengal, India) was washed with doubly distilled water, air-dried and sieved at different size fractions.

2.1. Apparatus

Perkin-Elmer atomic absorption spectrophotometer and UV-VIS spectrophotometer were used for determination of metal ions and fluoride respectively. Systronics pH meter was used to measure the pH of the aqueous solutions. In AAS an air-acetylene flame was used with the observation at 10 cm above the burner with the following wavelengths; Cu: 327.4, Ni: 232.0, Fe: 372.0 and Zn: 213.9 nm (11).

2.2. Procedure for adsorption experiment

The sorption behaviour of various metals was examined under both static and dynamic conditions. The operational variables were optimized through the static process. The static method was used to determine the capacity of laterite, as well as the kinetics of adsorption process. The dynamic method was used to determine the influence of flow rate and sample volume on the column operation.

Static process: 50 ml of solute solution after pH adjustment was equilibrated with 1.0 g of laterite in a batch reactor and shaken till the equilibrium is attained. Solute concentration in the supernatant was measured (11) for the calculation of percent uptake.

Dynamic process: The chromatographic column used was a glass tube (30×1.0 cm) with a coarse sintered-glass disc and a tap at the bottom that was prepared by careful filling of laterite, the bed length being about 20 cm. A fixed volume of solute solution was allowed to pass through the column at a flow rate of 5.0 ml/min. A definite volume of effluent was collected at regular interval and the concentration was measured following the standard method.

3. Results and Discussion

The physico-chemical composition of laterite was determined following standard method (12) and presented in Table 1. Major components are silica, alumina and iron (III) oxide with minor components of different metal oxides viz. sodium, potassium, calcium, magnesium, manganese and titanium.

Table 1. Physico-chemical composition of Laterite

Tabela 1. Skład fizyko-chemiczny laterytu

| Constituent | Percentage by weight |
|--------------------------------|----------------------|
| SiO ₂ | 67.200 |
| Al ₂ O ₃ | 9.350 |
| Fe ₂ O ₃ | 10.000 |
| Na ₂ O | 0.200 |
| K ₂ O | 2.730 |
| CaO | 0.030 |
| MgO | 1.000 |
| MnO ₂ | 0.052 |
| TiO ₂ | 1.270 |
| Loss on ignition | 6.100 |

3.1. Optimisation of operational variables in static process

Suitable applications of laterite for the adsorption of solutes demand the process to be both thermodynamically and kinetically favourable. To achieve the maximum efficiency, it is necessary to optimise the operational variables. Equilibrium shaking time, dose, temperature and pH, are the major guiding factors for batch process, while volume of sample solution and flow rate are important for column study.

Adsorption as a function of shaking time: The time taken for the adsorption of solutes and the attainment of the equilibrium condition is of considerable importance. It is observed that different solutes required different times for attaining equilibrium with different extent of uptake. Within the series of studied metal ions, equilibrium time (t_{eq}) for copper ion is shortest. The observed order is found to be: Cu(II)>Zn(II)>Ni(II)>Fe(II). Ferrous ion shows highest uptake of 93% while that for copper, nickel and zinc are 86, 79 and 71% respectively for an initial concentration of 20 ppm (Fig. 1). It is further observed

that as the initial concentration is varied from 100 to 20 ppm, the uptake increases significantly for all the metal ions (Table 2). Adsorption efficiency of laterite was tested for fluoride concentration in the range of 10 to 50 ppm. A maximum uptake of 78.2% (corresponding to 10 ppm) is observed at the equilibrium time of 195 minutes.

Table 2. Adsorption characteristics of the solute ions

Tabela 2. Charakterystyka adsorpcji jonów z roztworu

| Solute | t_{eq} , min | $t_{1/2}$, min | Uptake at various experimental conditions (%) | | | |
|----------------|----------------|-----------------|---|--------------------|----------------------|-------------------|
| | | | Dose, g (0.3÷1.0) | Size, mm (0.3÷0.8) | Speed, rpm (400÷100) | Temp, K (313÷293) |
| Cu(II) | 45 | 20 | 39-86 | 86-32 | 86-46 | 91-77 |
| Zn(II) | 80 | 29 | 30-71 | 70-27 | 70-41 | 79-59 |
| Ni(II) | 90 | 35 | 37-79 | 78-30 | 78-51 | 85-67 |
| Fe(II) | 120 | 45 | 51-93 | 93-44 | 93-63 | 98-81 |
| F ⁻ | 195 | 40 | 21-78.2 | 78.2-30 | 78.2-33 | 64-41 |

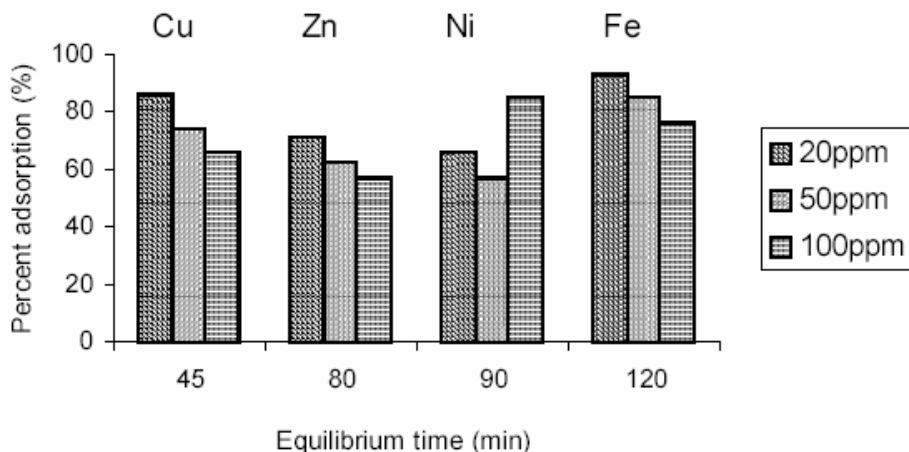


Fig. 1. Influence of initial metal concentration on adsorption

Rys. 1. Wpływ początkowego stężenia metalu na adsorpcję

Adsorption as a function of dose of laterite: The minimum amount of laterite corresponding to the maximum solute sorption at a definite solute concentration is taken as the optimum dose. Laterite dose was varied from 0.3 to 1.0 g and there is increase in the percent uptake of metal ions (Fig. 2). Highest adsorption was observed for 0.8 g for all the metal ions, while optimum dose for fluoride was found to be 1.0 g. Hence, for all subsequent experiments laterite dose of 1.0 g was maintained.

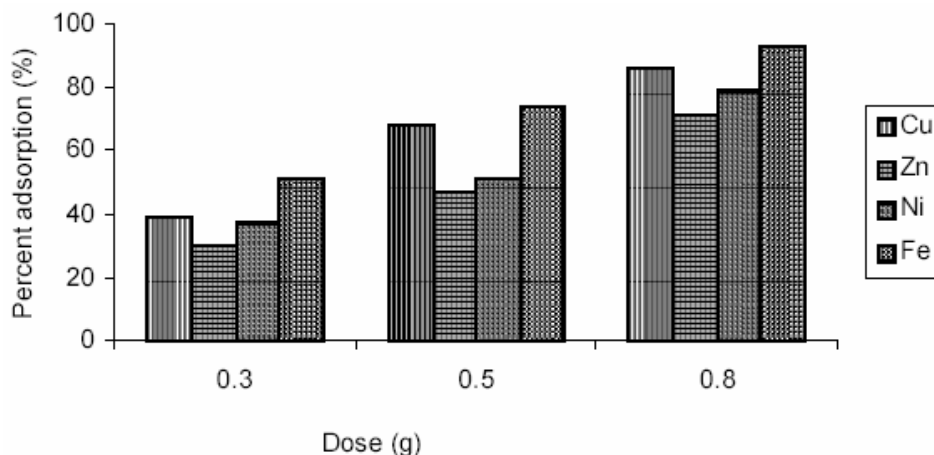


Fig. 2. Influence of dose on adsorption

Rys. 2. Wpływ dawki na adsorpcję

Adsorption as a function of particle size of laterite: Adsorption of solutes was performed with laterite of different particle sizes, viz. 0.8, 0.5 and 0.3 mm. The increase in the extent of percent adsorption of metal ions with decreased particle size is presented in Fig. 3. Similar behaviour was observed for fluoride also and an increase from 30 to 78.2% was observed.

Adsorption as a function of agitation speed: The effect of agitation speed on the solute uptake was studied within the range 100 to 400 rpm, for a definite concentration of solute and pH. The percent uptake increases as the agitation speed is increased. It is possibly due to the different rate of solute-laterite interaction (13). Influence of agitation speed on the uptake of metal ions is presented in Fig. 4.

Adsorption as a function of temperature: Temperature is an important parameter in the context of adsorption on solid phase. An increase in the percent adsorption was observed corresponding to the increase in temperature from 293 to 313 K. For fluoride (50 ppm) the increase was found from 41 to 64%. Adsorption behaviour of different metal ions is presented in Fig. 5.

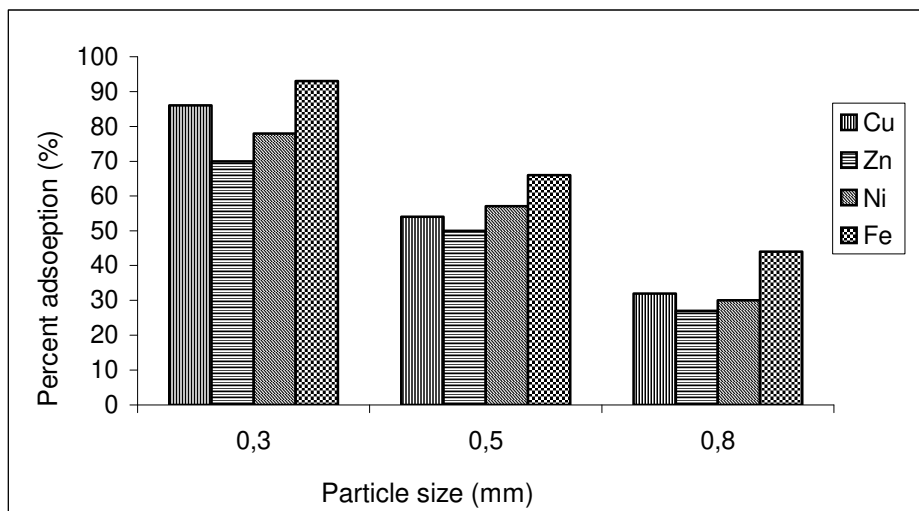


Fig. 3. Influence of particle size on adsorption

Rys. 3. Wpływ rozmiaru cząsteczki na adsorpcję

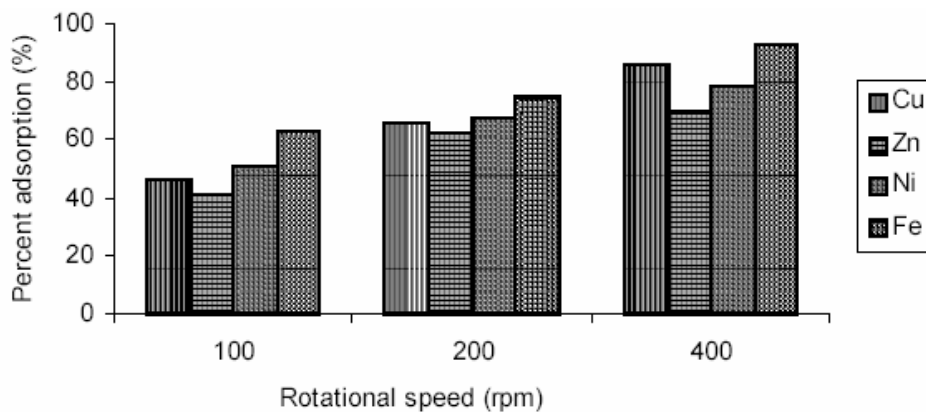


Fig. 4. Influence of rotational speed on adsorption

Rys. 4. Wpływ prędkości obrotowej na adsorpcję

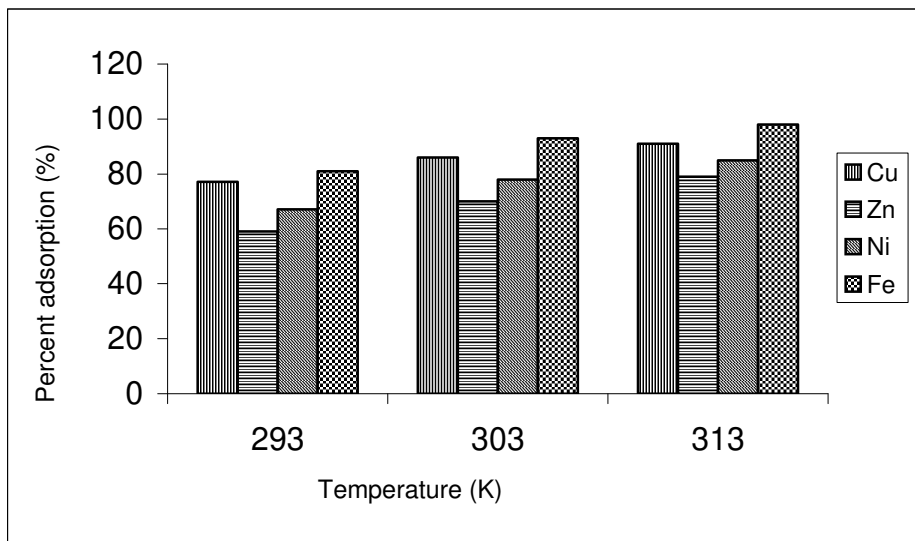


Fig. 5. Influence of temperature on adsorption

Rys. 5. Wpływ temperatury na adsorpcję

Adsorption as a function of pH: Adsorption of solute on a solid surface is known to be dependent on the pH of the solution as the surface charge, characterized by pHZPC of an adsorbent vary with pH. It is expected that at $\text{pH} > \text{pHZPC}$ the negative charge density on laterite surface increases, leading to increased adsorption of cationic solute and decreased adsorption of anionic solute. Simultaneously the pH dependent speciation of solutes play important role (14). In order to avoid the hydrolysis of metal ions and complexity in speciation all the experiment were performed in the pH 6.8. However the detailed study on the mechanism of pH dependent adsorption on laterite will be taken up in future communication.

3.2. Adsorption equilibrium and adsorption isotherm

The ability of laterite to extract solutes from aqueous solution was evaluated by measuring adsorption isotherm, correlating the equilibrium adsorption amount on laterite and equilibrium concentration in solution. The L-type adsorption behaviour, predicted from the equilibrium data in the present system suggests favourable adsorption and also a strong tendency of monolayer formation (13).

3.3. Optimisation of the column operation

Solute solution (1000 ml) at optimum pH was passed through the filter column loaded with the laterite in a down flow manner. The flow rate was varied between 1.0 to 10.0 ml/min and there was no significant difference due to change in flow rate. It is found the removal efficiency of different metal ions follow the order: Fe(II) > Cu(II) > Ni(II) > Zn(II). Fluoride removal efficiency was more than 96% during column operation.

3.4. Kinetic feasibility of the process:

From the equilibrium data, the loading half time ($t_{1/2}$), the time required to reach 50% sorption of the total capacity was calculated. It is found that while $t_{1/2}$ value lies between 20 to 45 minutes for the metal ions (Table 2), it is 40 minutes for the fluoride adsorption. The lower value of $t_{1/2}$ indicates that the kinetics of solute-laterite interaction is sufficiently rapid (13).

3.5. Mechanism of solute-laterite interaction

Laterite is primarily composed of silica, alumina and iron (III) oxides (Table 1). When it is soaked in water for several hours the oxides get converted to oxohydroxides of silica, aluminium and iron. The Si-O and Al-O bonds are much stronger than Fe-O bonds. The governing interaction for metal ion-laterite is expected to be of ion exchange type (probably through replacement of weak Fe (III) sites). The fluoride-laterite interaction can be explained from the fact that ionic radius (15) of fluoride ion (1.40 \AA) and hydroxyl ion (1.36 \AA) are similar and these could be easily exchangeable effecting fluoride adsorption on metal hydroxides.

3.6. Cost viability of the laterite filter media and conclusion

Activated carbon is considered as a universal and most efficient adsorbent for treatment of water contaminated by a wide range of pollutants (16). But its higher cost limits its use. Therefore, more research is directed towards the search of alternative adsorbents. In India laterite is readily available in plenty, as a large area is covered by laterite. Therefore laterite filter media can be used as an alternative, for some metal ions and fluoride removal. Moreover the capacity of laterite filter media in suitable experimental conditions is more or less comparable to activated carbon, at least for some solutes. Further the laterite media can be extended for development of a simple household filter.

References

1. **Sarkar M., Dutta P.K.:** *Sorption Recovery of Copper Ion in Aqueous Solution* Jr. Indust. Poll. Control, 17, 179–190. 2001.
2. **Sarkar M., Chakrabarty S., Banerjee A.:** *Fluoride Contamination in Groundwater in Birbhum District of West Bengal – A Geoenvironmental Hazard* Ed. A. G. Paithankar, P. K. Jha, R. K. Agarwal, Oxford IBH Publishing Co. Pvt. Ltd., New Delhi 2000. p.191–194.
3. **Horwarth D. J.:** *The Substances and Health – A Handbook* Marcel Dekker Inc., New York 1996.
4. *Fluoride Research and Rural Development Foundation Report* Ministry of Rural Developments, Government of India. 1999.
5. **Sarkar M.:** *Occurrence of High Fluoride in Ground Water of Birbhum District of West Bengal* Proc. 5th All Poland Conf. 2001.
6. *WHO Guidelines for Drinking Water Quality* Vol. I: World Health Organisation, Geneva 1984.
7. **Gupta V.K.:** *Equilibrium Uptake, Sorption Dynamics, Process Development and Column Operations for Removal of Copper and Nickel from Aqueous Solution and Waste Water Using Activated Slag, A Low Cost Adsorbent* Ind. Eng. Chem. Res., 37, 192–202. 1998.
8. **Jeon B.H., Dempseis B.A., Burgos D., Royer R.A.:** *Sorption Kinetics of Fe(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) and Fe(IV) / Me(II) onto Hematite* Wat. Res., 37, 4135–4142. 2002.
9. **Sarkar M., Dutta P.K., Das M.:** *Solid Phase Extraction for Decontamination of Alkali Metal, Alkaline Earth Metal and Ammonium Salts from Heavy Metal Ions* J. Colloid Interface Sc., 246, 263–269. 2002.
10. **Sarkar M., Dutta P.K.:** *Equilibrium Studies on the Optimization of Solid Phase Extraction Using Modified Silica Gel for Removal, Recovery and Preconcentration Prior to Determination of Some Metal Ions from Aqueous Samples of Different Origin* Ind. Eng. Chem. Res., 41(26), 6745–6750. 2003.
11. APHA, AWWA, WPCF: *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* 19th ed.: APHA, Washington 1999.
12. *Method of Soil Analysis* Pt I & II: Ed. C. A. Black; Am. Soc. Argon., Madison 1965.
13. **Sarkar M., Dutta P.K.:** *Sorption Aided Process for Removal and Recovery of Zinc(II) Using Salicylaldoxime Immobilized Silica Gel* Ind. J. Chem. Tech., 9, 245–250. 2002.
14. **Sarkar M., Banerjee A., Pramanick P.P.:** *Defluoridation of Fluoride Rich Drinking Water – an Ecotechnological Approach* Proc. National Symposium on Recent Advances In The Methods Of Chemical Analysis In Industry And Environment, 2003.
15. **Cotton F.A., Wilkinson G., Gaus P.:** *Basic Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons. N.Y. 1976.
16. **Swamy M.M., Mall J.D., Prasad B., Mishra J.M.:** *Removal of Phenol by Adsorption on Coal Fly Ash and Activated Carbon* Poll. Res., 16, 170–175. 1997.

Lateryt jako medium filtracyjne do usuwania niektórych priorytetowych nieorganicznych zanieczyszczeń z wody

Streszczenie

Pojawienie się podwyższonych stężeń różnych nieorganicznych zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych i/lub gruntowych spowodowało pojawienie się ogromnych problemów społecznych. Spośród wielu różnych substancji toksycznych, metale jony metali ciężkich oraz fluor są zanieczyszczeniami priorytetowymi, biorąc pod uwagę ich rozpowszechnienie, czas pozostawania w środowisku oraz zagrożenie jakie niosą dla życia i zdrowia ludzkiego. Podczas gdy metale ciężkie trafiają do środowiska głównie poprzez zrzut ścieków przemysłowych, to fluor może pochodzić zarówno ze źródeł przemysłowych jak również ze źródeł geologicznych. Wszystkie te związki stanowią bardzo poważny problem z powodu ich trudno biodegradowalnego charakteru.

W badaniach, których wyniki przedstawiono w niniejszym referacie, zastosowano lateryt do efektywnego usuwania metali ciężkich: miedzi, niklu, cynku i żelaza oraz fluoru z wody. Lateryt jest zwietrzałą skałą dostępną w dużych ilościach w wielu częściach Indii. Jest to więc materiał łatwo dostępny i tani. Co więcej proces adsorpcji jest prosty w prowadzeniu i może być stosowany nawet przez ludzi mieszkających na wsi. Główne składniki laterytu to: krzemionka, tlenek glinu, oraz tlenek żelazowy. Pozostałe składniki to różne tlenki metali: sodu, potasu, wapnia, magnezu manganu i tytanu.

Proces sorpcji wybranych metali na laterycie badano zarówno w warunkach statycznych jak i dynamicznych. Metoda statyczna służyła do określenia pojemności sorpcyjnej oraz kinetykę procesu adsorpcji. Metodę dynamiczną zastosowano do określenia wpływu prędkości przepływu i objętości próbki na wyniki adsorpcji w kolumnie.

Badania wykazały, że usuwanie poszczególnych metali zachodziło według następującego szeregu powinowactwa: $\text{Fe(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)}$. Efektywność usuwania fluoru w czasie adsorpcji w kolumnie przekraczała 96%.

Na podstawie danych równowagi obliczono czas połowicznego wyczerpania złoża, czyli czas potrzebny na wyczerpanie połowy całkowitej pojemności sorpcyjnej laterytu. Z badań wynika, że wartość ta waha się od 20 do 45 minut dla jonów poszczególnych metali (tabela 2), oraz wynosi 40 minut podczas adsorpcji fluoru. Niższe wartości $t_{1/2}$ wskazują, że kinetyka interakcji pomiędzy laterytem a usuwanym składnikiem jest wystarczająco szybka.

Wyniki badań pokazują, że pojemność sorpcyjna laterytu jako medium filtracyjnego, w odpowiednich doświadczalnych warunkach jest mniej więcej porównywalna z pojemnością węgla aktywnego, przynajmniej dla niektórych usuwanych substancji. W związku z tym celowe są dalsze badania nad zastępowaniem węgla aktywnego laterytem w prostych domowych filtrach oczyszczających wodę.

Groundwater Pollution from Agricultural Activities: an Integrated Approach

Panagiotis Anastasiadis

Technological Educational Institute of Serres, Greece

1. Introduction

Non-point pollution is the most widely spread water contaminant on earth. Nitrate pollution is a serious problem in all European countries (Spalding and Exuer 1993, European Com. Report 1991, Anastasiadis 1994, Xeferis 2000). Nitrate contamination originates mainly from agriculture applications, particularly from the extensive use of nitrogen fertilizer and manure, which leads to nitrate leaching from large land areas in the soil and eventually into the groundwater. This-non point contamination cannot be delineated or controlled. The analysis and prediction of diffuse sources of groundwater pollution, as in case of nitrates, is a very difficult task, due to a variety of reasons such as a) the complex physical process of flow and transport, b) the large scale of the problem and c) the inherent difficulties of efficient sampling. All kinds of processes occur in both the unsaturated and saturated zones and it is, therefore practically infeasible to couple all individual models in order to understand the phenomenon as a whole.

Nitrate in soil and groundwater also derived from nature. Natural concentrations of nitrate in groundwater exist in many ecosystems, such as forest and grassland, which are nitrate conserving. This kind of concentration does not exceed 3 mg NO₃-N/l and is not available for leaching and transport to groundwater unless the ecosystems are disturbed by human activities (Bouchard et al., 1992). In European Union a slightly higher value of 11.3 mg NO₃-N/l is used, which is equivalent to 50 mg NO₃/l.

High nitrate contamination in drinking water has adverse effects on human health, mainly because they can cause a potentially fatal disease to infants called methemoglobinemia. Apart from that there is epidemiological evidence based mainly on correlation studies, that chronic exposure to nitrate can be related to hypertension, central nervous system defects and certain cancers (Dourson et al., 1991, NRC 1985, ECETOP 1988, Mirrish 1991).

As groundwater is the only source of potable water in many places on earth, assessing the health risks from chemicals and protecting humans are given priority in government decisions. For this purpose a complex procedure is required that integrates research and technical expertise from various scientific disciplines. An approach to face the nitrate problem would certainly include the study of the fate of nitrate in soil and groundwater, as affected by a variety of environmental and anthropogenic processes and the evaluation of existing and the development of new agricultural practices relating to quality control and management.

For Greece, a member state of European Union, agriculture is a very important sector for the economy and thus the cost of groundwater pollution is an inevitable consequence of its development. Agricultural activities in Greece employ 27% of active population when at the same time the average in European Union is 8%. (N. S. S., 1995). Additionally the 80-90% of total water consumption is used for agricultural activities.

2. The study area

The contaminant plume considered in this paper occurs in a coastal, shallow, phreatic aquifer which is located in the south-west part of Chalkidiki Peninsula in Northern Greece (Fig. 1). The aquifer under study is a part of a large watershed which drains to Thermaikos Gulf. A large part of the area is used as agricultural land. Intense agricultural activity during the last decades sustained by heavy nitrogen fertilization has caused severe nitrate contamination in groundwater removed from shallow irrigation wells and deeper boreholes.

The structure and hydrogeology of the system are typical of a coastal multiaquifer system in Greece. The upper part, which is the object of this study is characterized by alternating sands and gravels with small pebbles in some places. These formations are underlain by clayey layers at depths that vary from 5 to 25 meters. A geophysical prospecting method was used in connection with lithological data from various wells, in order to estimate the thickness of various layers and the consistency of the geological deposits. The groundwater flow direction is towards the coast and the average gradient of the water table

has been found by recent groundwater level measurements to be an order of 0.006. A number of pumping tests performed in the aquifer lead to a range of hydraulic conductivity values between 4 and 45 m/d in the permeable strata. Recharge calculations using precipitation data of the last two decades gave result of an annual average of 150 mm.

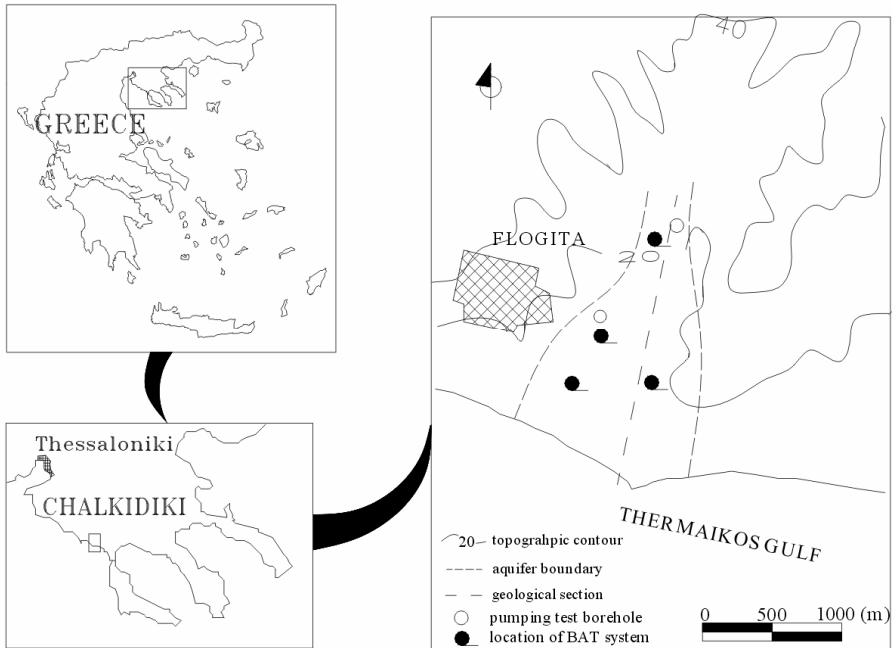


Fig. 1. Location of study area

Rys. 1. Położenie badanego terenu

Visual in-situ observations and land use data by a farmer interview survey were collected in the study area. The main observation was a definite rotation of crops throughout the year and that the cereals (mainly wheat) and vegetables dominate among other crops. The data was taken into account in the numerical simulations by applying the annual nitrate concentrations of groundwater recharge. Figure 2 presents land uses and the distribution of nitrogen fertilizer in various crops.

Finally, additional data, particularly from geology, hydrogeology and land use can be found in previous publications (Latinopoulos et al., 1994, Xeferis et al., 1992)

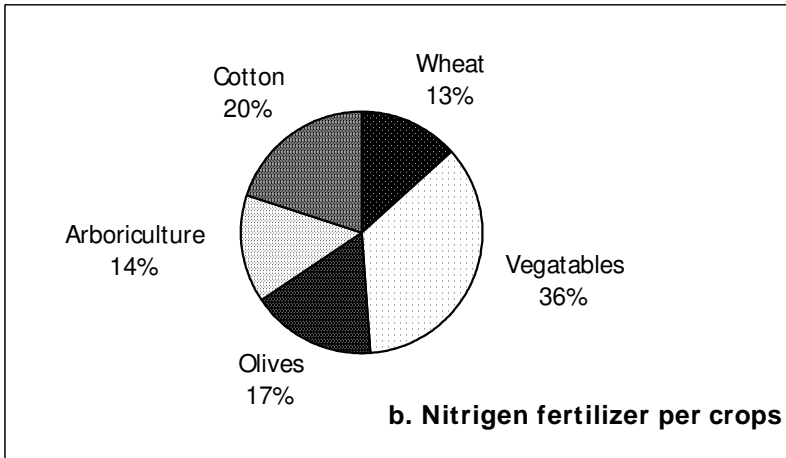
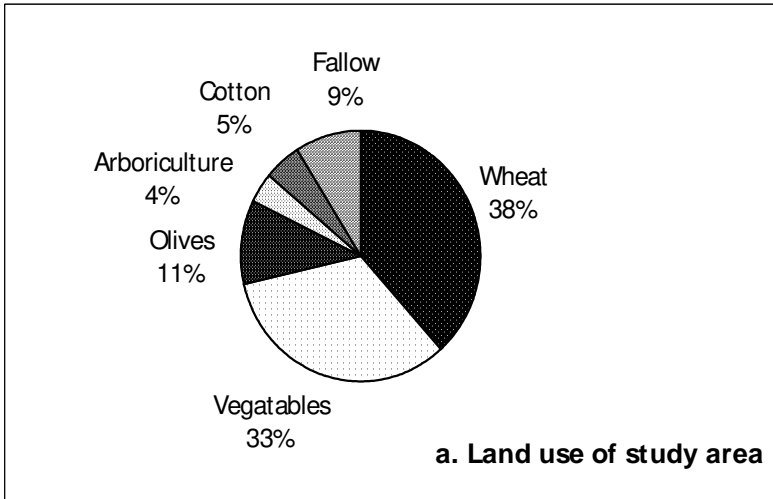


Fig. 2. a) Land uses, b) Annual distribution of nitrogen fertilizer for various crops

Rys. 2. a) sposób użytkowania terenu, b) roczne zużycie nawozów azotowych na różne uprawy

Groundwater samples collected during the period 1993-1996 from shallow wells. Samples have been collected from an innovative system for groundwater sampling and monitoring called “BAT system” (Fig. 1). This technique is well adapted to collect accurate and representative data without the necessity of pre-sampling, from different strata. This system guarantees a vertical sampling with no need of pumping from different depths, in contrast to

traditional techniques of groundwater sampling that lead to vertically mixed samples by pumping from the existing standard wells. The major advantage of the BAT system is that only that small amount contained in the filter tip itself, must be purged from the system prior to sampling (Blegen et al., 1988, Latinopoulos et al., 1996).

3. Flow system simulation based

The field data indicate that the water level has been changing during the years. Figure 3 shows the water table contours for 1995. This map was produced by applying geostatistical methods. The flow system can therefore be assumed to be temporarily at steady state at some point within those periods. We assume that the hydraulic data for those periods represent steady-state conditions in the phreatic aquifer.

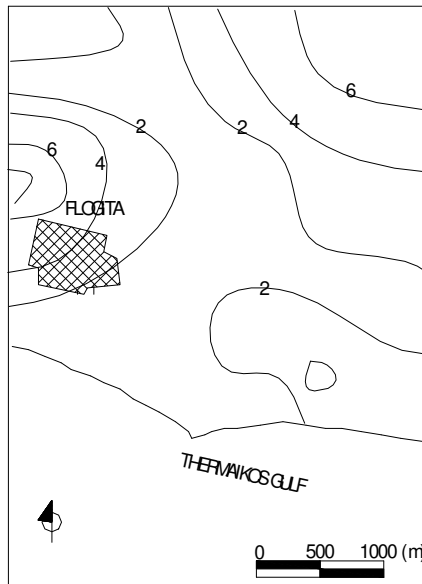


Fig. 3. Water table elevations (meters above sea level)

Rys. 3. Wysokość zwierciadła wody (metry nad poziomem morza)

The simulation domain (Fig. 4) is bounded by an impermeable base representing the top of a clay deposit and above by the water table. At the southern end is the sea and the potential is equal to the sea level. At the northern end of the geological section we assume an inflow boundary. The available hydrogeology data was used to prepare input data for the flow model which was solved for a representative section. We assumed two different

homogeneous zones of hydraulic conductivities equal to 4.0 and 40.0 m/d for sand and gravel layers respectively, and the long-term precipitation leads to an estimation of annual uniform recharge of 100 mm. We also assumed a anisotropy ratio 10:1 in the two principal directions x and z.

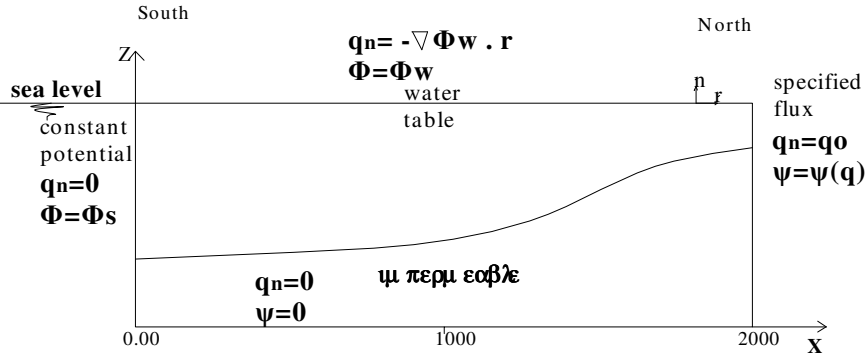


Fig. 4. Simulation domain with dual boundary conditions

Rys. 4. Domena symulacji z podwójnymi warunkami brzegowymi

A well-proven model named FLONET, which is based on the principal direction formulation for ground water flow was selected to solve the dual problem for potentials and stream functions (Frind and Matanga 1985, Leismann and Frind 1989, Frind et al., 1990). The large length-to-depth ratio of the aquifer dimensions favours the application of this model at a representative vertical section in the direction of the flow.

4. Statistical approach of nitrates

The nitrate pollution was first detected in 1991 by a systematic collection of water quality data (Latinopoulos et al., 1993). Within the period 1991-1996, which is reported herein, a lot of water samples were obtained by pumping from existing boreholes and without pumping with the BAT system, and routine chemical analyses were performed. Nitrate concentrations higher than 50 mg/l were found in about 40% of the sampled boreholes and for this the present analysis is restricted to the study of nitrate variation. It should be noted that the local scale of the detected problem does not allow for direct comparisons with the results of other large scale-studies (Kelly et al., 1991, Pedersen et al., 1991). Summary statistics for the nitrate data are given in figure 5. Inspection of seven boxplots in this figure rises some questions on central values, distributions and temporal variations, which are answered in the next paragraphs.

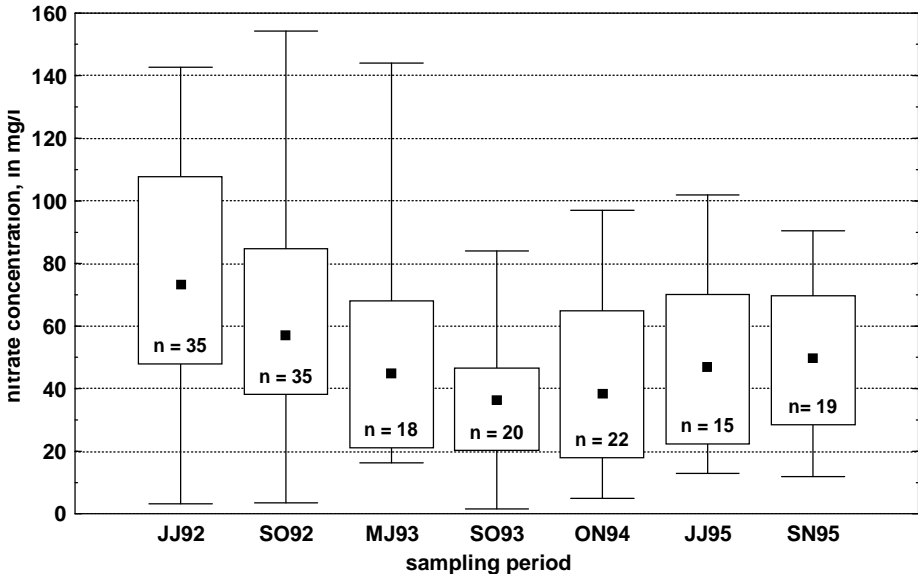


Fig. 5. Boxplots of nitrate concentrations

Rys. 5. Wykres skrzynkowy stężenia azotanów

The primary reason to test whether data follow a normal distribution is to determine if parametric test procedures may be employed. The null hypothesis for tests of normality is that the data are normally distributed. The most common test for normality is the Shapiro-Wilk test (Helsel and Hirsch 1992). Normality of all seven distributions is tested with the Shapiro-Wilk test and is rejected at $\alpha = 0.05$ for the nitrate concentrations of the five campaigns in the period 1993-1995. In contrast to these five sets the calculated p-values for the two large sets of data are a little greater than 0.2 and thus the normality of their distributions can be accepted.

The distribution of nitrate concentrations is also examined to detect any significant temporal variation. A Kruskal-Wallis test on nitrates for the whole period shows that the seven groups are significantly different from each other. Application of the same test for five sampling campaigns in the period 1993-1995 shows no significant differences at 95% level. The Kruskal-Wallis test, like other non parametric tests, is computed by an exact method used for small sample sizes on a large sample ranks (Helsel and Hirsch 1992).

As far as the variation of nitrate with depth is concerned a nonparametric regression analysis shows that nitrate concentration does not correlate significantly with an increasing borehole depth to 50 m (Spearman p-

value = 0.04). The Spearman ρ -value correlation is based on ranks and measure of all monotonic relationships. It is also resistant to effects of outliers.

5. Solute transport model application

The flow net obtained from numerical solution of the dual problem was used to generate the grid for the transport problem. Solute transport simulations were performed with an efficient finite element code based on Galerkin finite element formulation (Pinder and Gray 1977, Pinder and Frind 1972) and was combined with a coordinate transformation which forms the common basis of the principal direction method (Frind and Germain 1986, Burnett and Frind 1987, Leismann and Frind 1989).

The model solves the transport equation in the vertical plan which reads

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D_{xx} \frac{\partial C}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial z} (D_{zz} \frac{\partial C}{\partial z}) - (V \frac{\partial C}{\partial x}) - \lambda C \quad (1)$$

where:

C – the nitrate concentration,

D_{xx} and D_{zz} – the dispersion coefficients in the two principal directions,

V – the velocity in the flow direction,

λ – the decay coefficient (assumed to represent denitrification as a first-order reaction, $\lambda = \ln 2/t^*$ where t^* is the half-life for denitrification).

The dispersion coefficients are expressed as:

$$D_{xx} = aL \cdot V \quad D_{zz} = aT \cdot V \quad (2)$$

where

aL and aT – the longitudinal and transverse dispersivities, respectively.

Using information taken from available literature for similar geologic formation and hydrogeologic conditions the dispersivities are given the values of $aL = 10$ m and $aT = 0.001$ m while the decay coefficient λ is calculated by $t^* = 1.0$ year. The applied fertilizers lead to an uniform influx nitrate concentration of 150 mg/l along the whole cross section of the aquifer.

Steady-state conditions of the transport phenomena are reached in about five to six years from the beginning of the simulation. This means that any change in the land use will be noticeable within this period and that recent

solute influx concentrations can be safely used for short-term predictions. The results given in figure 6 concern the nitrate variation in the representative vertical section.

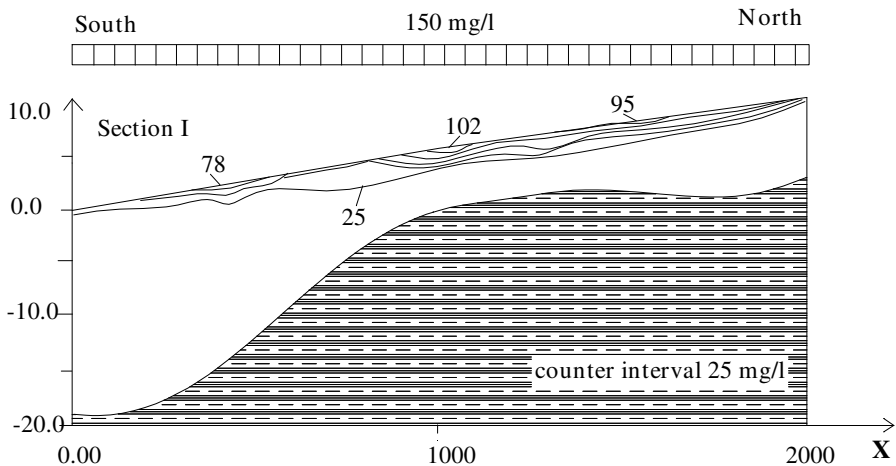


Fig. 6. Nitrate distribution in a vertical section
Rys. 6. Rozkład azotanów w przekroju pionowym

6. Conclusion

Groundwater nitrate contamination from agricultural activities will be a matter of concern for many years to come. In this work a wide range of models have been applied in a study case in Northern Greece. The value of each particular model relates directly to the amount of information and more generally of knowledge we have of every phenomenon, which means that even the more sophisticated models should be validated with reference to specific cases to which they are going to be applied. Due to the diffuse nature of non-point contamination field data are required that can describe to the highest possible level of accuracy the spatial and temporal variations of quite a number of parameters. Statistical and spatial models are very useful in obtaining average values and also in identifying the structure of parameters, variables and their relationships.

References

1. **Anastasiadis P.:** *Investigation of nitrate pollution of groundwater with application to a phreatic aquifer in Chalkidiki Peninsula*. Phd Thesis, Dep. Civil Engr. A.U.TH. (In Greek). 1994.
2. **Anastasiadis P.:** *Modeling techniques in the control of non-point sources pollution of groundwater*. 5th Conference on Environmental Science and Technology, (ed.T. Lekkas), Molyvos, Lesvos, Greece, pp.118÷125. 1997.
3. **Anastasiadis P., Latinopoulos P.:** *Prediction of nitrate contamination of an aquifer by numerical modeling*. 3th Conference on Environmental Science and Technology, (ed. T Lekkas), Molyvos, Lesvos, Greece, pp.97÷104. 1993.
4. **Anastasiadis P., Latinopoulos P.:** *Comparison between aquifer solute concentration and monitoring wells*. Annual Journal of Environmental Protection, vol.4, pp.207÷217. 2002.
5. **Anastasiadis P.:** *Relationship between aquifer nitrate concentration and monitoring boreholes*. Fresenius Environmental Bulletin, vol. 12, No 10, pp. 1246÷1251. 2003.
6. **Bear J.:** *Hydraulics of Groundwater*. McGraw-Hill, New York. 1979.
7. **Blegen R., Hess J., Denne J.:** *Field comparison of groundwater sampling devices*. NWWA Second Annual Outdoor Action Conference, Las Vegas USA 1988.
8. **Bouchard C.D., Willams M.K., Surampalli R.Y.:** *Nitrate contamination of groundwaters sources and potential health effects*. J. of AWWA, 82÷90. 1992.
9. **Burnett R., Frind O.E.:** *Simulation of contaminant transport in three dimension 2.Dimensionality effects*. Water Resour. Res., vol. 25(4), 695÷705. 1987.
10. **Daus A.D., Frind E.O.:** *An Alternating direction Galerkin technique for simulation of contaminant transport in complex groundwater systems*. Water Resour. Res., Vol. 21(5), 653-664. 1985.
11. **Dourson M., Stern B., Griffin S., Baily K.:** *Impact of risk-related concerns on U.S. Environmental Protection Agency programs*. Nitrate Contamination, NATO ASI Series vol., G30, eds. I. Bogardi and R.D. Kuzelka, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 477÷487. 1991.
12. ECETOP, Nitrate and Drinking Water, European Chemical Industry, Ecology and Toxicology Center, Technical Report No 27, Brussels Belgium 1988.
13. European Economic Community. Council directive on the protection of waters from agricultural nitrate pollution, Official J. No. 91/676/EECL, 375, 1÷8. 1991.
14. **Frind E.O., Matanga G.B.:** *The dual formulation of flow for contaminant transport modeling: 1. Review of theory and accuracy aspects*. Water Resour. Res., 21(2), 159÷169. 1985.
15. **Frind, E.O., Matanga G.B., Cherry J.A.:** *The dual formulation of flow for contaminant transport modeling: 2. The Borden aquifer*. Water Resour. Res., 21(2), 170÷182. 1985.
16. **Frind, E.O.:** *The principal direction technique: A new approach to groundwater transport modeling, in Proceedings*. Fourth International Conference on Finite Elements in Water Resources, Technical University Hannover, Germany, June 1982.

17. **Frind, E.O. Pinder G.F.:** *The principal direction technique for solution of the advection-dispersion equation*. Scientific Computing, pp. 305÷313, North-Holland, Amsterdam. 1982.
18. **Frind E.O., Germain D.:** *Simulation of contaminant plumes with large dispersivity contrast: Evaluation of alternating direction Galerkin models*. Water Resour. Res., 22(13), pp. 1857-1873. 1986.
19. **Helsel R.D., Hirsch R.M.:** *Statistical methods in water resources*. U.S. Geological Survey, Water Resources Division, 22092 USA, Elsevier. 1992.
20. **Kelly W.E., Curtis B. Adelman D.:** *Nitrate ground-water modeling for agricultural and other non-point sources*. In "Nitrate Contamination", NATO ASI Series, Vol. G 30, I. Bogardi and R.D. Kuzelka, Springer-Verlag, 97÷113. 1991.
21. **Kinzelbach W.K.H., Frind E.O.:** *Accuracy criteria for advection-dispersion models*. Proc. VI Inter. Conf. on Finite Elements in Water Resources, Lisbon, pp. 489÷501. 1986.
22. **Latinopoulos P., Anastasiadis P., Xeferis A.:** *Modeling of groundwater contamination from agricultural activities: A Greek experience*. In press: 5th International Conference, "Hydrosoft 94", 21÷23 September 1994, Porto Carras, Greece 1994.
23. **Latinopoulos P., Anastasiadis P., Xeferis A.:** *Nitrate pollution from agricultural activities of a shallow aquifer in Chalkidiki peninsula, Greece*. Proc. Second Inter. Confer. on Water Pollution, Milan, 631÷638, 1993.
24. **Leisman M.H., Frind E.O.:** *A symmetric-matrix time integration scheme for the efficient solution of advective-dispersion problems*. Water Resour. Res., vol. 25(6), 1133÷1139. 1989.
25. **Latinopoulos P., Xerteris A., Anastasiadis P.:** *Installation and operation system for groundwater sampling and monitoring*. Inter. Conference "Water Resources Management" Larisa Greece, pp. (In Greek). 1996.
26. **Mirvish S.S.:** *The significance for human health of nitrate, nitrite and N-nitroso compounds*. Nitrate Contamination, NATO ASI Series vol., G30, eds. I. Bogardi and R.D. Kuzelka, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 253÷265. 1991.
27. **Spalding R.F., Exner M.E.:** *Occurrence of nitrate in groundwater – A review*. Journal of Environmental Quality, vol. 22, pp. 392÷402. 1993.
28. **Pedersen K.J., Bjerg P.L., Christensen T.H.:** *Correlation of nitrate profiles with groundwater and sediment characteristics in a shallow sandy aquifer*. Journal of Hydrology, vol. 124, 263÷277. 1991.
29. **Pinder F., Frind E.:** *Application of Galerkin's procedure to aquifer analysis*. Water Res. Res., 8(1), 108÷120. 1972.
30. **Pinder F., Gray W.:** *Finite element simulation in surface and subsurface hydrology*. Academic, Orlando, Flo. 1977.
31. National Statistical Services of Greece: *Distribution of Greek area by the land use, Inventory of agriculture and cattle-breeding*. G:71, Athens, 1995.
32. **Xeferis A., Darakas E. Latinopoulos P.:** *Fertilizers pollution on aquifer in Chalkidiki*. 5th Hel. Conference of Hellenic Hydr. Union, Larisa, Greece pp. 320÷327. (In Greek). 1992.

33. **Xeferis A.:** *Investigation of groundwater quality degradation in Kalamaria plain with emphasis to nitrate contamination.* Ph.D. Thesis, Dep. Civil Engn. A.U.TH Greece. (In Greek). 2000.

Zanieczyszczenie wód gruntowych w wyniku działalności rolniczej: podejście zintegrowane

Streszczenie

Ponieważ woda gruntowa jest jedynym źródłem wody do picia w wielu miejscach na ziemi, priorytetową sprawą w decyzjach rządów musi być oszacowywanie ryzyka zdrowotnego spowodowanego przez substancji chemicznych oraz ochrona ludzi. W tym celu potrzebna jest złożona procedura, która łączy badania i specjalistyczną wiedzę techniczną z różnych dyscyplin naukowych. Podejście, które pomoże rozwiązać problem azotanów na pewno powinno zawierać badanie zachowania azotanów w glebie i wodach gruntowych, które podlegają różnym procesom środowiskowym i antropogenicznym a także ocena istniejących i rozwijających się nowych praktyk rolniczych, wiążąca się z kontrolą jakości i zarządzaniem.

Największe antropogeniczne źródło azotanów w wodach gruntowych to rolnictwo. Wysokie stężenia azotanów w wodzie, które często przekraczają normy dla wody pitnej, są głównie spowodowane intensywnym nawożeniem. Wysokie stężenia azotanów w wodzie pitnej mogą spowodować poważne problemy zdrowotne, szczególnie u niemowląt. Istnieje wiele sposobów modelowania i różnych typów metod, które są używane w wszystkich badaniach nad zanieczyszczeniem wód gruntowych azotanami. Stosowany jest szeroki zakres modeli, od prostych statystycznych do złożonych symulacyjnych i zarządzających. Będące w toku badania obejmują pomiary hydrogeologiczne in-situ, pobieranie próbek wody gruntowej jak również pracę teoretyczną rozszerzoną przez zastosowanie numerycznego modelowania zanieczyszczenia azotanami w płytkich formacjach wodonośnych; wciąż jest to jedno z niewielu zintegrowanych badań w Grecji. Wypracowanie modelu symulacyjnego równoległe z dostępną informacją z badań polowych ułatwia zarówno poprawę modeli oraz planowanie w przyszłości badań in-situ.

Rozpatrywana w tym referacie struga zanieczyszczeń pojawiła się w przybrzeżnej, płytkiej, nasyconej formacji wodonośna, która jest położona w południowo-zachodniej części Półwyspu Chalkidiki w północnej Grecji (rys. 1). Badana formacja wodonośna jest częścią dużego działu wodnego, który spływa do Zatoki Thermaikos. Duża część terenu jest używana jako ziemia rolnicza. Intensywna działalność rolnicza podczas ostatnich dekad wspomagana intensywnym nawożeniem spowodowała poważne zanieczyszczenie wód gruntowych azotanami.

The Significance of Electrokinetic Potential in the Adsorption Process of Humic Substances

Renata Świdarska, Anna M. Anielak
Technical University of Koszalin

1. Introduction

Humic substances (HS) commonly found in ground waters give the ground waters colour and until recently, have been treated as being totally harmless and having no ill effects on human and animal health. However, research carried out in recent years has shown that those substances when undergoing the chlorination process are precursors of halogen-organic pollutants, including mutagenic and cancerogenous compounds such as trihalomethans (a derivative of short chained aliphatic carbohydrates like chloroform) and 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX). Besides, humic substances, because of their structure which gives them hydrophilic character [1] are good sorbents for both organic and inorganic substances including toxic compounds too, such as pesticides, phthalates and polychlorinated biphenyls. On account of these properties, it is necessary to undertake the total removal of humic substances from water intended for public supply. A commonly used process to get rid of water colour is coagulation together with less effective processes such as sorption or ion-exchange [2]. Coagulation may be supported by substances showing sorption features. Those substances are usually added to water being treated. The amount added is usually between 2 to 15 g/m³, but this varies and sometimes the maximum amount of 100 g/m³ is necessary. For both the humic substances and the sorbent particles the reaction mechanism is strongly connected to their surface charge and the structure of the double electric layer. A determinable factor characterizing the double electrical layer is its electrokinetic potential. That potential characterizes moving particles and occurs

in the place where shear plane forms. To make it clearer, it is assumed that the electrokinetic potential dominates on the border of the adsorptive layer and the diffuse layer. When we know the value of the electrokinetic potential (called ζ potential) we can explain the phenomena taking place between the phases in the physico-chemical processes [3].

That is why the electrokinetic potential was used to examine and explain the mechanism of humic substances removal in the adsorption process and a hypothetical model of that process was developed for defining the optimum process conditions.

2. Materials and methods

2.1. Preparation of adsorbents

First an investigation into the sorption process of humic substances was carried out using batch experiments. The following sorbents were applied: natural bentonite, activated bentonite, hydrophilic powdered activated carbon Norit CN 1, hydrophilic powdered activated carbon Norit S.A. Super.

Activated bentonite was obtained by the exchange of interpack cations against protons. 100 g of natural bentonite was mixed with 500 mL of 6 n HCl and heated for 2 hours to a temperature of 100°C. After two hours the supernatant was separated from the residue by decanting and then the bentonite was purified. This process was repeated twice. Then, the bentonite was dried at 105°C until its weight stabilised.

Before the investigation began the natural bentonite and the activated carbons were mixed with distilled water until a 20 g/L concentration was achieved. This mixture was thoroughly stirred. After 24 hours the water was decanted. This process was repeated once and then the sorbent was dried at 105°C until its weight stabilised. The suspension of sorbent in distilled water was prepared one day before its use.

2.2. Preparation of stock solution

Water samples from which humic substances were adsorbed were prepared from tap water whose average composition is given in table 1.

In order to give the water turbidity and colour, silica (10 mg/L) and HS were added. The silica was prepared in the following way: 25 g of technical water-glass was dissolved in 500 mL of distilled water and the solution was adjusted to achieve pH 7.0 by using H₂SO₄. This solution was stirred very slowly for 2 hours until a colloidal solution was reached. The solution was diluted until it reached a volume of 1 litre. The final concentration of silica was

10g/L. Before using the silica was homogenised. The water reaction was corrected with NaOH or HCl solution to maintain pH of 5.5 or 7.5.

Table 1. Tap water composition

Tabela 1. Skład wody wodociągowej

| Parameter | Unit | Value |
|---------------------------|---------------------|-------|
| Turbidity | mg/L | 1.0 |
| Colour | mg Pt/L | 5.0 |
| Scent | - | 2.0 |
| Reaction | pH | 7.5 |
| Total hardness | mval/L | 7.0 |
| Alkalinity | mval/L | 3.5 |
| Iron | mg/L | 0.1 |
| Chlorides | mg/L | 35.8 |
| Ammonia nitrogen | mg/L | 0.01 |
| Nitrous nitrogen | mg/L | 0.05 |
| Oxygen consumption | mg/L O ₂ | 1.6 |
| Manganese | mg/L | mark |
| Electrolytic conductivity | μS/cm | 594 |

Humic substances were obtained from the bottom of the Dzierżęcinka river on the basis of information given in articles by Ohkubo et al. [4] and Pempkowiak [5]. The recovery of HA, which is presented in figure 1, was described in papers by Anielak et al. [6] and Świdorska [7]. In the extraction process used fulvic (FA) and humic acids (HA) were obtained, which were mixed in proportion 3:2. The HS solution was prepared 24 hours before the investigation began.

The HA concentration was determined by using the spectrophotometric method for measuring real water colour. Interfering colloidal substances were removed by rotating the sample in a centrifuge for 10 minutes at a speed of 3000 rpm. Then, colour was determined with spectrophotometer HP 8453 at 455 nm against platinum-cobalt standards.

Identification of the basic functional groups in the FA and HA particles was made using an infrared spectrophotometry. The analysis was made on a Hewlett Packard (IR 15 I) using the KBr compensation pastilles technique. The determination of the heavy metals (Co, Fe, Cu, Cd, Pb, Zn) was made using an Atomic Absorption Spectrometry (AAS) on Video 11 E (Thereno Ierrell Ash).

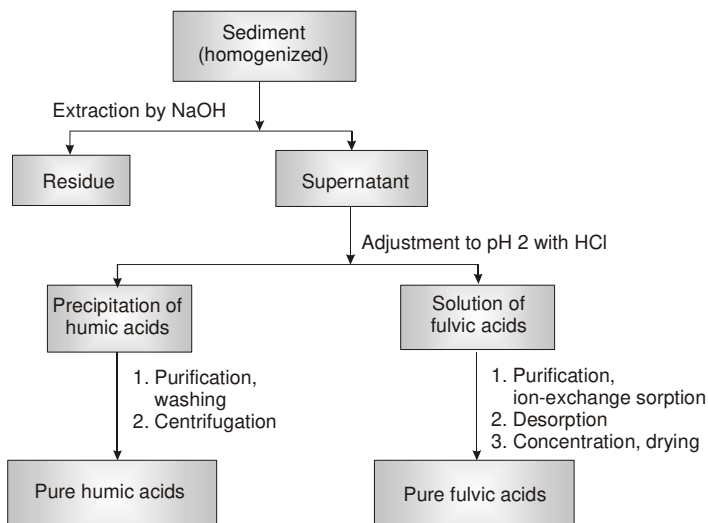


Fig. 1. Diagram of humic substances isolation from sediments

Rys. 1. Schemat otrzymywania substancji humusowych z osadów dennych

In order to determine the iron concentration acid samples were prepared in the following way: 20 mg of acids were digested in 5 mL of a HNO_3 and HClO_4 (1:1) mixture for 2 hours at 120°C . Then, the acids were evaporated and dried, the part remaining was once again dissolved in 10 mL of HNO_3 with a concentration 0.1 mol/L.

The concentration of Al was determined spectrophotometrically using a HACH DR/2010. The samples of humic substances were mineralized in a DIGESDAHL system with $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$.

2.3. Electrokinetic potential measurement

The electrokinetic potential of sorbent particles was determined by the electrophoresis method measuring the electrophoretic movement at nine depths of the measuring cell and applying the method described in an article by Anielak [8].

The measurements of the electrokinetic potential and the particle size of the humic substances were taken on a Brookhaven zetameter applying the Zeta Pals method, in which Doppler's effect is used, occurring as a result of laser beam dissipation going through the media of dispersed particles moved by electrical pole with specified intensity. Before measuring the adsorbent, silica and fulvic acids particles were classified using a centrifuge in order to obtain a research fraction of a size $<3 \mu\text{m}$.

2.4. Humic substances adsorption experiment

This investigation into the adsorption process was carried out using the static method. A sample with the adsorbent was closed in a flask, stirred for the first hour of the experiment and then put away for a specified period of time. After given time a well mixed sample was taken and its colour was determined.

3. Results and discussion

3.1. Characteristics of humic substances

The IR spectra of humic substances showed the presence of the carboxyl, alcoholic, phenolic, amido, methyl and methoxyl groups in their structure. In humic acids structure there are more aromatic rings but in fulvic acids there are more aliphatic chains with more carboxyl groups. A detailed analysis of the IR spectra of the investigated humic substances was presented in a paper by Świdorska [7]. Chemical analysis showed that trace metals also occurred in the investigated samples of fulvic and humic acids (see table 2).

Table 2. Contents of trace metals in fulvic and humic acids samples

Tabela 2. Zawartość metali śladowych w próbkach kwasów fulwowych i huminowych

| Kind of sample | Concentration in $\mu\text{g/g}$ | | | | | | | | | |
|----------------|----------------------------------|------|-------|------|-----|-------|------|-------|-------|------|
| | Mn | Fe | Cu | Ni | Co | Cd | Pb | Zn | Cr | Al |
| FA | 34.9 | 1154 | 32.5 | 6.9 | 1.5 | <0.77 | 4.6 | 8.6 | 1.9 | 0.5 |
| HA | 43.7 | 9623 | 262.5 | 77.9 | 6.5 | 2.1 | 30.6 | 132.9 | 140.4 | 2450 |

On the basis of the results obtained, it is concluded that humic acids contain more trace metals than fulvic acids. In humic acids there are particularly large amounts of iron (approx. 10 mg/g) and copper. The large amounts of aluminum (2450 $\mu\text{g/g}$), are also remarkable and they probably come from aluminosilicate which could have a mineral-organic connection with humic acids. Hardly any aluminium was found in fulvic acids.

3.2. Electrokinetic potential

Knowing the values of the electrokinetic potential of the adsorbent particles, humic substances and colloidal silica enabled us to analyse the adsorption process. Investigations were carried out at different pH measures. pH-corrections of the suspension were made with 0.1 n NaOH or HCl. Measurements

were taken according to the procedure described in an article by Anielak [8] with the current intensity $E = 16.46 \text{ V/cm}$ and temperature $t = 22\text{-}26^\circ\text{C}$.

The results of the investigations are presented in Figure 2. The electrokinetic potential of natural bentonite within the range of pH from 3.5 to 9.3 has the values of -22.19 to -39.38 mV . For activated bentonite those changes are larger, at pH 3.6 it is $\zeta = -12.78 \text{ mV}$, and at pH 9.0 it is $\zeta = -56.44 \text{ mV}$. Both kinds of bentonite, natural and activated have negative potential in the whole range of pH changes measured in these experiments. Carbon Norit CN 1 adsorbent has the lowest ζ potential of all the adsorbents that were measured in the experiments. Its pH values decreased during the experiments from -43.04 to -59.88 mV . However, activated hydrophobic carbon Norit SA Super in an acid environment has a positive ζ potential. At $\text{pH} \sim 5.2$, the electrokinetic potential is equal to 0 while at $\text{pH} > 5.2$ it has negative values.

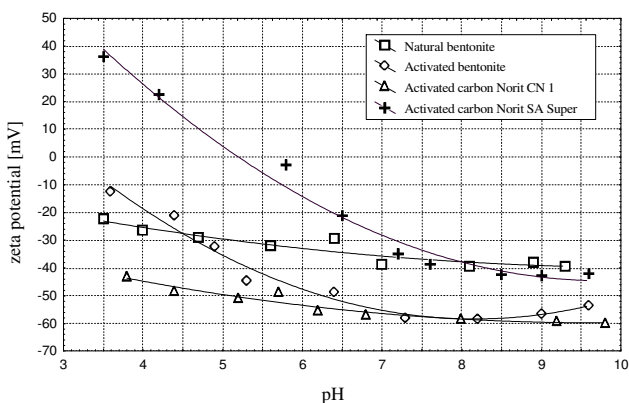


Fig. 2. Influence of pH solution on electrokinetic potential of researched adsorbents
Rys. 2. Wpływ pH roztworu na potencjał elektrokinetyczny badanych adsorbentów

The investigation showed that fulvic acids particles with a diameter of about 403 nm , have a potential $\zeta = -41.56 \text{ mV}$, at $\text{pH} = 7.55$. Humic acids particles with a diameter of about 419 nm have a potential $\zeta = -39.46 \text{ mV}$, at $\text{pH} = 10$. The electrokinetic potential of silica with a diameter of about 409 nm has -31.52 mV , at $\text{pH} = 6.64$. Measurements were taken with samples with a concentration of 0.01 mg/mL and at a temperature of 25°C .

3.3. Humic substances adsorption in the absence of silica

The results of adsorption kinetics of humic substances by chosen adsorbents is presented in Figure 3. The solution of HS with concentration 40 mg/L was prepared on the basis of tap water and adjusted to pH 7.5 by using NaOH. From the shape of the curve it may be concluded that humic substances adsorption by all four examined adsorbents is a long lasting process. The first quick phase is followed by a second phase lasting for many days.

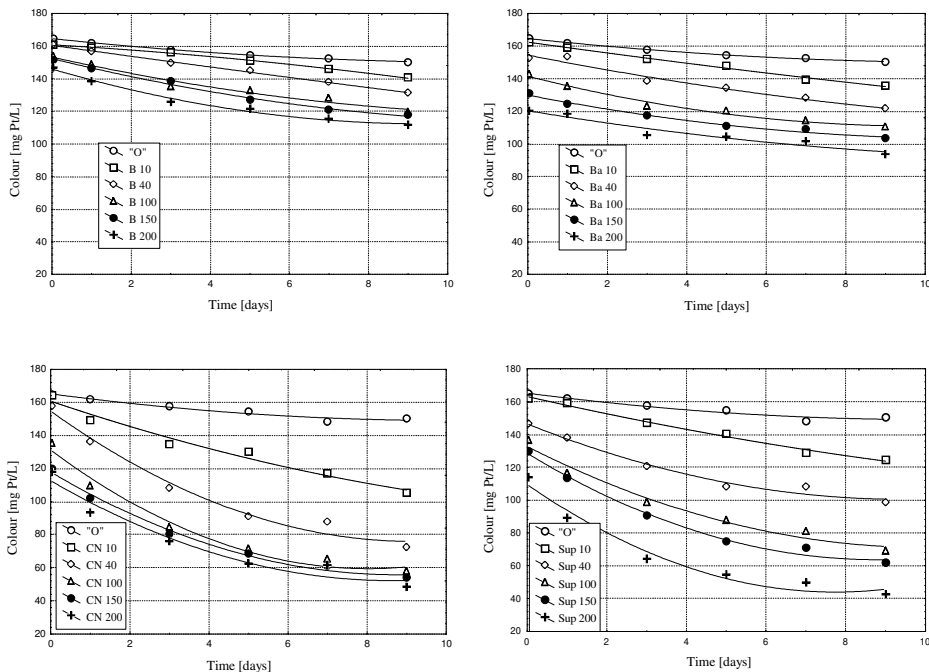


Fig. 3. Kinetics of humic acids adsorption with concentration 40 mg/L dissolved in tap water at pH 7.5 on selected sorbents added to the solution HA in the amount 10, 40, 100, 150 and 200 mg/L. „O” – test without sorbent, B – natural bentonite, Ba – activated bentonite, CN – hydrophilic activated carbon Norit CN 1, Sup – hydrophobic activated carbon Norit SA Super

Rys. 3. Kinetyka adsorpcji kwasów humusowych o stężeniu 40 mg/L rozpuszczonych w wodzie wodociągowej o pH 7,5 na wybranych sorbentach dodawanych do roztworu KH w ilości 10, 40, 100, 150 i 200 mg/L. „O” – próba bez sorbentu, B – bentonit naturalny, Ba – bentonit uaktywniony, CN – węgiel aktywny hydrofilowy Norit CN 1, Sup – węgiel aktywny hydrofobowy Norit SA Super

The results after five days of observation of the adsorption process are presented in Figure 4 and Table 4 as Freundlich isotherms in logarithmic form:

$$\log y = \log k + 1/n \log C$$

where:

- $y=x/m$ – the humic substances adsorption ability of the adsorbent is expressed in colour units mg Pt/g,
- C - equilibrium concentration of humic substances expressed in colour units mg Pt/L,
- k – equilibrium constant characterising sorption capacity.

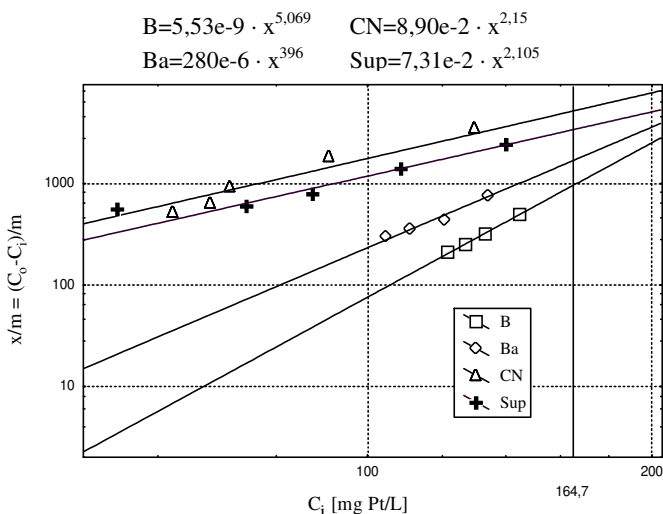


Fig. 4. Determination of sorption capacity and constants of Freundlich adsorption isotherm equation in the process of humic acids adsorption with concentration 40 mg/L dissolved in tap water at pH 7.5 on the following sorbents: B – natural bentonite, Ba – activated bentonite, CN – hydrophilic activated bentonite Norit CN 1, Sup – hydrophobic activated carbon Norit SA Super. Initial concentration of HA $C_0=164.7$ mg Pt/L, adsorption time – 5 days.

Rys. 4. Wyznaczanie pojemności sorpcyjnej i stałych adsorpcji równania izotermi Freundlicha w procesie adsorpcji kwasów humusowych o stężeniu 40 mg/L rozpuszczonych w wodzie wodociągowej o pH 7,5 na sorbentach: B – bentonit naturalny, Ba – bentonit uaktywniony, CN – węgiel aktywny hydrofilowy Norit CN 1, Sup – węgiel aktywny hydrofobowy Norit SA Super. Stężenie początkowe kwasów humusowych $C_0=164,7$ mg Pt/L, czas adsorpcji – 5 dób

Table 3. Determination of sorption capacity and constants of Freundlich adsorption isotherm equation in the process of humic acids adsorption with concentration 40 mg/L dissolved in tap water at pH 7.5 on the following sorbents: B – natural bentonite, Ba – activated bentonite, CN – hydrophilic activated bentonite Norit CN 1, Sup – hydrophobic activated carbon Norit SA Super. Initial concentration of HA $C_0=164.7$ mg Pt/L, adsorption time – 5 days

Tabela 3. Wyznaczanie pojemności sorpcyjnej i stałych adsorpcji równania izotermi Freundlicha w procesie adsorpcji kwasów humusowych o stężeniu 40 mg/L rozpuszczonych w wodzie wodociągowej o pH 7,5 na sorbentach: B – bentonit naturalny, Ba – bentonit uaktywniony, CN – węgiel aktywny hydrofilowy Norit CN 1, Sup – węgiel aktywny hydrofobowy Norit SA Super. Początkowe stężenie kwasów humusowych $C_0 = 164,7$ mg Pt/L, czas adsorpcji – 5 dób

| Adsorbent | Constants of adsorption | | Adsorbed adsorbate with equilibrium concentration C_0 on adsorbent mass unit | Theoretical volume of adsorbed adsorbate with equilibrium concentration C_0 on adsorbent mass unit [3] |
|-----------|-------------------------|-------|--|--|
| | k | 1/n | $(x/m)_{C_0}$ [mg Pt/g] | V_{C_0} [L/g] |
| B | 5.53 E-9 | 5.069 | 950.8 | 5.77 |
| Ba | 2.80 E-6 | 3.960 | 1680.6 | 10.20 |
| CN | 8.90 E-2 | 2.150 | 5191.4 | 31.52 |
| Sup | 7.31 E-2 | 2.105 | 3399.9 | 20.64 |

On the basis of the values of constants k and 1/n which are found from the isotherms we can make the following affinity series of adsorbents to humic substances:

➤ according to adsorption intensity ($1/n$):

$$B > BA > CN > SUP$$

➤ according to sorption capacity (k):

$$CN > Sup > Ba > B$$

➤ according to theoretical unit capacity of adsorbed adsorbate (V_{C_0}) [3]:

$$CN > Sup > Ba > B$$

On the basis of the given affinity series it may be concluded that hydrophilic carbon Norit CN 1 and the least natural bentonite have the greatest affinity to humic substances.

3.4. Humic substances adsorption in the presence of silica

The influence of silica with a concentration of 10 mg/L on the adsorption of humic substances was then tested. The adsorption isotherms obtained from this and the research results are presented in Figure 5.

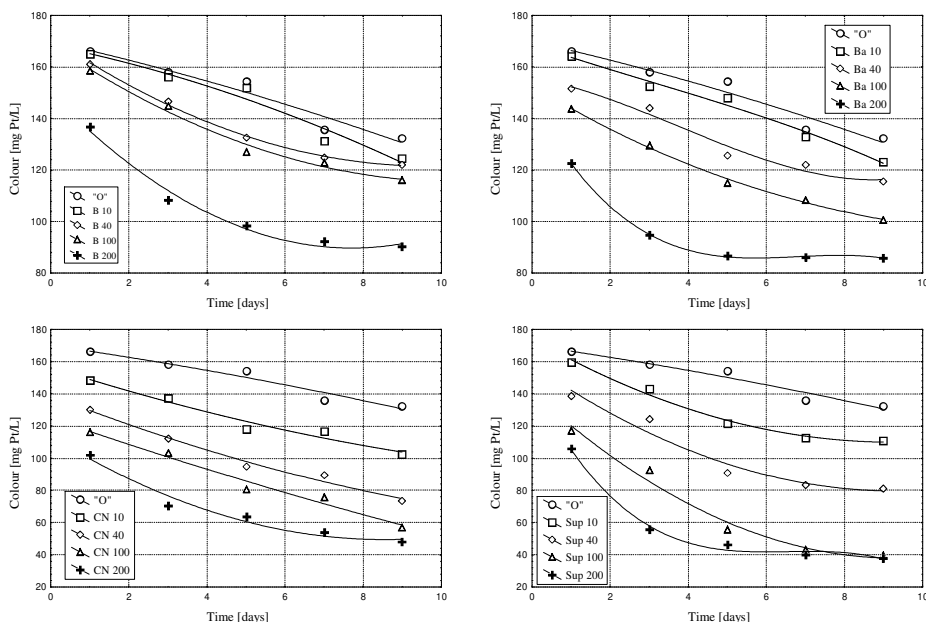


Fig. 5. Kinetic of humic acids adsorption with concentration 40 mg/L solved in tap water with addition of silica (10 mg/L) and pH 7.5 on selected sorbents added to the solution of HA in the amount of 10, 40, 100 and 200 mg/L. „O” – sample without sorbent, B – natural bentonite, Ba – activated bentonite, CN – hydrophilic activated carbon Norit CN 1, Sup – hydrophobic activated carbon Norit SA Super

Rys. 5. Kinetyka adsorpcji kwasów humusowych o stężeniu 40 mg/L rozpuszczonych w wodzie wodociągowej z dodatkiem krzemionki (10 mg/L) i pH 7,5 na wybranych sorbentach dodawanych do roztworu KH w ilości 10, 40, 100 i 200 mg/L. „O” – próba bez sorbentu, B – bentonit naturalny, Ba – bentonit uaktywniony, CN – węgiel aktywny hydrofilowy Norit CN 1, Sup – węgiel aktywny hydrofobowy Norit SA Super

Comparing the colour sample with silica to the colour sample without silica we see that there is a difference between the colour of both samples which increases even after the 7th day and on the 7th day the difference is nearly 20 mg Pt/L. It may be assumed that silica reacting with humic substances gives mineral-organic complexes which when precipitating out of the solution, decrease its colour.

Freundlich isotherms drawn from the results obtained after 5 days of adsorption, and the determined values of constants k and $1/n$ are presented in Figure 6. The theoretical volume of the adsorbed adsorbate with an equilibrium concentration C_0 per the unit of adsorbent mass (V_{c0}) is shown in Table 4 along with values of constants k and $1/n$.

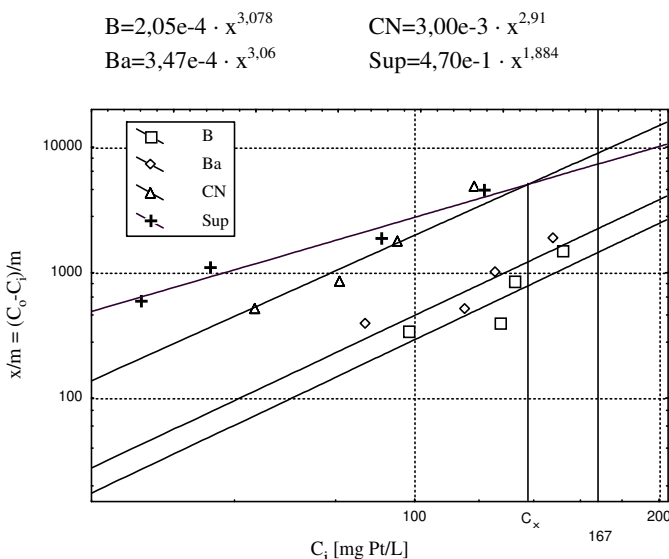


Fig. 6. Fixing of sorption capacity and constants of Freundlich adsorption isotherm equation for humic acids with concentration 40 mg/L dissolved in tap water at pH 7.5 on the following sorbents: B – natural bentonite, Ba – activated bentonite, CN – hydrophilic activated bentonite Norit CN 1, Sup - hydrophobic activated carbon Norit SA Super. Initial concentration of HA $C_0=167$ mg Pt/L, adsorption time 5 days.

Rys. 6. Wyznaczanie pojemności sorpcyjnej i stałych adsorpcji równania izotermi Freundlicha dla kwasów humusowych o stężeniu 40 mg/L rozpuszczonych w wodzie wodociągowej o pH 7,5 z krzemionką w ilości 10 mg/L na sorbentach: B – bentonit naturalny, Ba – bentonit uaktywniony, CN – węgiel aktywny hydrofilowy Norit CN 1, Sup - węgiel aktywny hydrofobowy Norit SA Super. Stężenie początkowe kwasów humusowych $C_0 = 167$ mg Pt/L, czas adsorpcji 5 dób

Table 4. Determination of sorption capacity and constants of Freundlich adsorption isotherm equation for humic acids with concentration 40 mg/L dissolved in tap water at pH 7.5 with addition of silica in the amount of 10 mg/L on the following sorbents: B – natural bentonite, Ba – activated bentonite, CN – hydrophilic activated bentonite Norit CN 1, Sup - hydrophobic activated carbon Norit SA Super. Initial concentration of HA $C_0 = 167$ mg Pt/L, adsorption time 5 days.

Tabela 4. Wyznaczanie pojemności sorpcyjnej i stałych adsorpcji równania izotermii Freundlicha dla kwasów humusowych o stężeniu 40 mg/L rozpuszczonych w wodzie wodociągowej o pH 7,5 z dodatkiem krzemionki w ilości 10 mg/L - na wybranych sorbentach: B – bentonit naturalny, Ba – bentonit uaktywniony, CN – węgiel aktywny hydrofilowy Norit CN 1, Sup - węgiel aktywny hydrofobowy Norit SA Super. Stężenie początkowe kwasów humusowych $C_0 = 167$ mg Pt/L, czas adsorpcji 5 dób

| Adsorbent | Constants of adsorption | | Adsorbed adsorbate with equilibrium concentration C_0 on one unit of adsorbent mass | Theoretical volume of adsorbed adsorbate with equilibrium concentration C_0 on one adsorbent mass |
|-----------|-------------------------|-------|---|---|
| | k | 1/n | $(x/m)_{C_0}$ [mg Pt/g] | V_{C_0} [L/g] |
| B | 2.00 E-4 | 3.078 | 1417.6 | 8.49 |
| Ba | 3.47 E-4 | 3.060 | 2192.8 | 13.13 |
| CN | 0.003 | 2.910 | 8815.1 | 52.78 |
| Sup | 0.470 | 1.884 | 7239.3 | 43.35 |

The results obtained from this investigation show that silica truly influences the adsorption process. In the presence of silica the affinity series are as follows:

➤ according to adsorption intensity:

$$B \cong Ba > CN > Sup$$

➤ according to sorption capacity:

$$\text{for } C_x < 138 \Rightarrow Sup > CN > Ba > B$$

$$\text{for } C_x > 138 \Rightarrow CN > Sup > Ba > B$$

➤ according to theoretical unit capacity of adsorbed adsorbate (V_{co}):

$$CN > Sup > Ba > B$$

The largest adsorption intensity shows hydrophilic activated carbon and the sorption capacity of hydrophobic activated carbon Norit SA Super. In the presence of silica, after exceeding equilibrium concentration of humic substances $C_x \approx 138 \text{ mg Pt l}^{-1}$ expressed in colour units affinity change occurs and according to sorption capacity the sequence is as follows:

$$\text{CN} > \text{Sup} > \text{Ba} > \text{Bx},$$

Therefore, it complies with the series for V_{C_0} . Thus, it may be concluded that silica which has a negative surface charge, decreases the sorption capacity for adsorbing dissolved substances of hydrophilic activated carbon, which also has a negative charged surface. After exceeding equilibrium concentration $C_x \approx 138 \text{ mg Pt/L}$ the reaction of silica decreases and the carbon affinity towards humic substances increases. So, the deciding factor is the humic substances concentration.

Comparing adsorption constants and the theoretical capacities of the adsorbed adsorbate with the equilibrium concentration C_0 in the presence of and absence of silica it is possible to say that silica increases the adsorption capacity of the configuration and the theoretical capacity of the adsorbed adsorbate.

The percentage colour decrease, due to the significant influence of silica on the adsorption process of humic substances, was calculated after ten days of adsorption. These results are presented in Figure 7. The dependencies obtained confirm the positive role of silica in the process of humic substances removal from water.

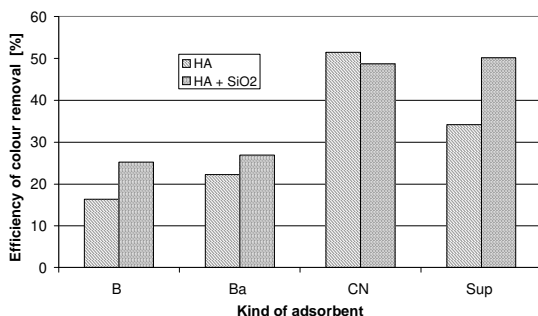


Fig. 7. Influence of silica on adsorption of humic acids with concentration 40 mg/L dissolved in tap water at pH 7.5 – adsorption time 7 days, concentration of adsorbent 40 mg/L

Rys. 7. Wpływ krzemionki na adsorpcję kwasów humusowych o stężeniu 40 mg/L rozpuszczonych w wodzie wodociągowej o pH 7,5 – czas adsorpcji 7 dób, stężenie adsorbentu 40 mg/L

A very important factor in the adsorption process is the pH of the solution. The investigation was carried out at pH 7.5. Considering the humic substances structure, one may expect in an acid environment relationships other than those which occur at pH 7.5. That is why two series of tests were carried out for HS solutions at pH 5.5 both with and without silica (see Figure 8).

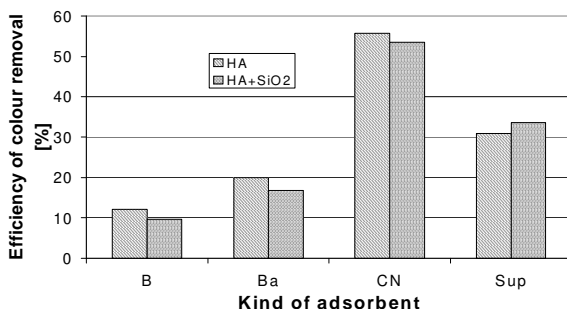


Fig. 8. Influence of silica on adsorption of humic acids with concentration 40 mg/L dissolved in tap water at pH 5.5. Adsorption time 6 days, adsorbent concentration 40 mg/L

Rys. 8. Wpływ krzemionki na adsorpcję kwasów humusowych o stężeniu 40 mg/L rozpuszczonych w wodzie wodociągowej o pH 5,5. Czas adsorpcji 6 dób, stężenie adsorbentu 40 mg/L

The results of the analysis show, that at pH 5.5 silica has a negative influence on the process of humic substances removal from water. Such a phenomenon may be explained in the following way: at low pH values silica occurs as polyacids which have a smaller surface charge. At the same time an increase of the concentration of protons decreases the negative surface charge of the particles. The decrease in the reaction increases the amount of humic substances removed and the amount of colour removed at the same time. For example in the presence of activated carbon Norit CN 1 without silica at pH 7.5 and HS concentration 40 mg l⁻¹ the efficiency of colour removal amounted to 46.7%, and at pH 5.5 it is equal to 55.7%. This results from the fact that in an acid environment, humic substances form bigger and less soluble particles, which are then precipitated from the solution or adsorbed on the adsorbent surface. Besides, humic substances show less colour in an acid medium. Attention should also be given to the fact that, the adsorption process took place in a tap water environment, which contains different cations making humic substances adsorption easier on adsorbents particles and silica. In order to confirm this, an investigation of humic substances adsorption was done in an environment containing a minimal amount of cations i.e. in a solution prepared from distilled water at pH 5.5.

The results show the great stability of humic substances dissolved in distilled water. Within a week, the solution did not essentially change its colour. At the same time it was shown that humic substances dissolved in distilled water are hardly adsorbed on the tested adsorbents, excluding hydrophobic activated carbon Norit SA Super. This arises from the chemical structure of humic substances, which create alkyl-aromatic chains. In an acid medium carboxyl groups are still hardly dissociated and amino groups are electropositive. In such a combination, especially, there is the possible reaction between the hydrophobic aromatic rings of the humic substances and the hydrophobic activated carbon and also between the electropositive ionised amino groups and the negatively charged surface of the adsorbent aiding substance. However, at the same time the negative surface charge is compensated by protons whose concentration is increased together with a pH decrease. That is why as a result of humic substances adsorption on activated carbon Norit SA Super, 45% of the acids were removed and the other adsorbents removed a maximum of 10% of the acids (see Figure 9). On the account of the different pH of the water samples after adsorbent had been added (we know that water colour depends on pH), the colour of the sample was calculated into a hypothetical colour of acids solution at pH 5.5, using the given dependency colour = f(pH).

Comparing the results obtained, of adsorption with the electrokinetic potential of adsorbents (see Figure 10), it should be noted, that there are dependencies between the adsorption process and the value of electrokinetic potential of the adsorbent particles [3]. The greater the negative value of the electrokinetic potential of the adsorbent particles the more humic substances are adsorbed by them. However, it is interesting that the electrokinetic potential of adsorbent particles is negative. So, the electrostatic repulsion of negative carboxyl ions should take place. However, the results obtained during the investigation show that the adsorption of humic substances on an electronegative adsorbent surface takes place. The observed dependence may arise as a result of two reasons: which have already been mentioned by the authors [9]. Firstly, humic substances have positive functional groups (amino groups), which occur in an acid environment in ionized form. Secondly, tap water includes cations which willingly adsorb on the adsorbent-adsorbate border changing the electronegative character of the adsorbent surface or the adsorbate into electropositive. Such a surface easily adsorbs anions. The electrokinetic potential of the adsorbent particles at pH 5.5 is presented in Figure 10.

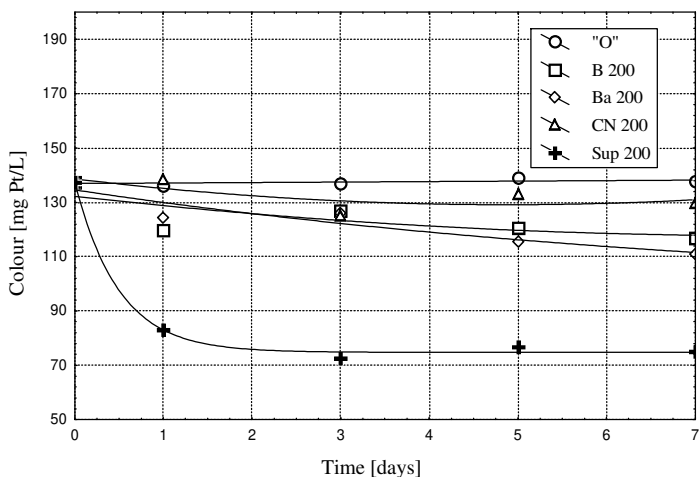


Fig. 9. Kinetics of humic acids adsorption with concentration 40 mg/L dissolved in distilled water at pH 5.5. Dosed adsorbents in the amount of 200 mg/L: B – natural bentonite, Ba – activated bentonite, CN – hydrophilic activated carbon Norit CN 1, Sup - hydrophobic activated carbon Norit SA Super, „O” – test without sorbent

Rys. 9. Kinetyka adsorpcji kwasów humusowych o stężeniu 40 mg/L rozpuszczonych w wodzie destylowanej o pH 5,5. Adsorbenty dozowane w ilości 200 mg/L: B – bentonit naturalny, Ba – bentonit uaktywniony, CN – węgiel aktywny hydrofilowy Norit CN 1, Sup - węgiel aktywny hydrofobowy Norit SA Super, „O” – próba bez sorbentu

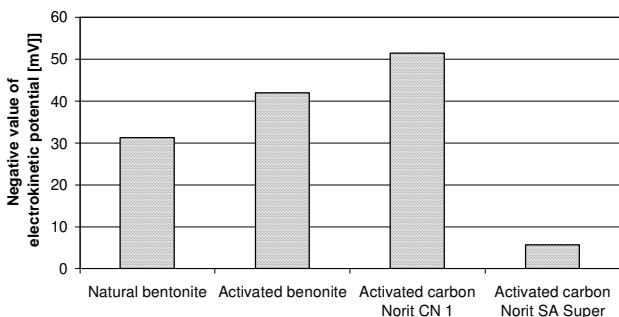


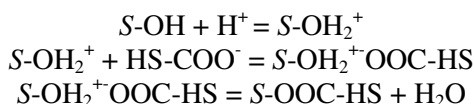
Fig. 10. Electrokinetic potential of researched adsorbents in distilled water with pH 5.5

Rys. 10. Potencjał elektrokinetyczny badanych adsorbentów w wodzie destylowanej o pH 5,5

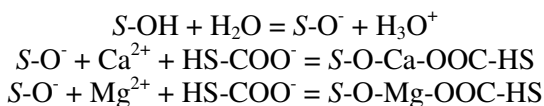
In investigating the three adsorbents: natural bentonite, activated bentonite and hydrophilic carbon Norit CN 1, proportional dependence was obtained between the value of the electrokinetic potential and the amount of adsorbed humic substances. But in the case of hydrophobic carbon intermolecular forces (van der Waals forces) play the main role in the adsorption and this confirms the physical dependencies presented in an article [3], in which the author describes double electric layer.

4. The hypothetical model of humic substances adsorption on adsorbents

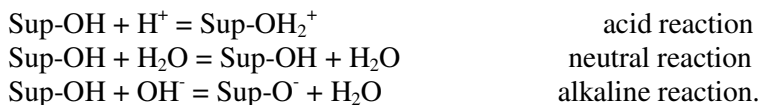
Humic substances (HS) adsorption on sorbent particles may take place in an acid environment as a result of the exchange of ligand between the proton group OH_2^+ coming from sorbent (S) and the carboxyl group of humic substances which may be written in a schematic way:



When both the humic substances and the sorbent have a negative charge, binding may take place as a result of bridging by multivalent cations, e.g. Ca^{2+} and Mg^{2+} or Al^{3+} :



An important factor in the process of humic substances adsorption on hydrophobic activated carbon Norit SA Super (Sup) is the pH of the water used. Depending on the value of the pH the value of the electrokinetic potential of the carbon changes which in an acid reaction show positive values and at $\text{pH} \approx 5.2$ changes into a negative. Simplifying its behaviour in water at different pH:



The above equations explain the observed higher adsorption of humic substances in an acid media when the activated carbon has a positive surface charge and electrostatic reactions with negative humic substances are possible.

5. Conclusions

1. The electrokinetic potential of hydrophobic activated carbon Norit CN 1 has negative or positive values depending on the pH of the solution.
2. The electrokinetic potential of fulvic and humic acids and activated silica is negative.
3. Humic acids adsorption takes place as a result of the electrostatic attraction of functional groups or intermolecular interaction forces between hydrophobic functional groups (aliphatic chains and aromatic rings) and adsorbent – depending on the character of the adsorbent surface and its electrokinetic potential. In the case of the adsorbate and the adsorbent surfaces having the same charge, adsorption takes place by bridging with multivalent cations.
4. Silica influences the adsorption capacity of all the compounds participating in the adsorption.
5. Humic acids adsorption on adsorbents depends on the affinity series (according to sorption ability): $CN > Sup > Ba > B$, which changes in the presence of silica, with a humic substances concentration $< 138 \text{ mg Pt/L}$: $Sup > CN > Ba > B$.
6. The phenomena occurring on the phase boundary during the process of coagulation and the adsorption of humic substances in the presence and absence of adsorbents can be described with chemical and physicochemical reaction equations.

References

1. **Sein L.T. Jr., Varnum J.M. and Jansen S.A.:** *Conformational Modelling of a New Building Block of Humic Acid: Approaches to the Lowest Energy Conformer.* Environ. Sci. Technol., Vol. 33, pp. 546÷552. 1999.
2. **Bolto B.A. and Pawłowski L.:** *Wastewater Treatment by Ion-Exchange.* E. and E.N. Spond Ltd., London 1987.
3. **Anielak A.M.:** *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków.* Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2000.
4. **Ohkubo N., Yagi O. and Okada M.:** *Effects of Humic and Fulvic Acids on the growth of Microcystis Aeruginosa.* Environ. Technol., Vol. 19, pp. 611÷617. 1998.
5. **Pempkowiak J.:** *Porównanie właściwości kwasów humusowych z powierzchniowych i podpowierzchniowych osadów dennych Głębi Bornholmskiej Morza Bałtyckiego.* Humic Subst. Environ., Vol. 1, pp. 119÷128. 1997.
6. **Anielak A.M. and Świdarska R.:** *Oczyszczanie wód barwnych w procesie koagulacji z udziałem obciążnika.* Woda ścieki odpady w środowisku III, Politechnika Zielonogórska, 27÷37. 1999.
7. **Świdarska R.:** *Wpływ wybranych obciążników na koagulację w procesie uzdatniania wody.* Doctor's thesis. Promotor: **A.M. Anielak.** 2000.

8. **Anielak A.M.:** *Phenomena Occuring on Phase Boundary in a Process of Coagulation and Coprecipitation.* Chemistry for the Protection of the Environment 2. Environmental Science Research, Plenum Press, New York and London, Vol. 51, pp. 179÷193. 1996.
9. **Anielak A.M. and Świdorska R.:** *The Influence of the Adsorbent's Electrokinetic Potential on the Adsorption Process of Humic Substances.* Environmental Protection Engineering, 27, 23÷34. 2001.

Znaczenie potencjału elektrokinetycznego w procesie adsorpcji substancji humusowych

Streszczenie

W pracy przebadano proces adsorpcji substancji humusowych na wybranych sorbentach-obciążnikach stosowanych w procesie koagulacji wód powierzchniowych. Określono szereg powinowactwa danych adsorbentów do substancji humusowych. W oparciu o pomiary potencjału elektrokinetycznego cząstek adsorbentu-obciążnika przedstawiono hipotetyczny proces adsorpcji substancji humusowych na powierzchni ciała stałego.

Zgodnie z tym modelem adsorpcja substancji humusowych zachodzi w wyniku przyciągania elektrostatycznego grup funkcyjnych lub oddziaływania sił międzycząsteczkowych między hydrofobowymi fragmentami (alifatycznymi łańcuchami i aromatycznymi pierścieniami) i adsorbentem – w zależności od charakteru powierzchni adsorbentu i jego potencjału elektrokinetycznego. W przypadku, gdy powierzchnie adsorbentu i adsorbentu mają ładunki jednoimienne adsorpcja zachodzi poprzez mostkowanie wielowartościowymi kationami.

Inne wnioski, które można wyciągnąć na podstawie uzyskanych wyników badań, są następujące:

- potencjał elektrokinetyczny hydrofobowego węgla aktywnego Norit CN 1 posiada wartości dodatnie lub ujemne w zależności od pH roztworu,
- potencjał elektrokinetyczny kwasów fulwowych i huminowych oraz krzemionki jest ujemny,
- krzemionka posiada wpływ na pojemność sorpcyjną wszystkich związków biorących udział w procesie adsorpcji,
- adsorpcja kwasów huminowych na adsorbentach zależy od szeregu powinowactwa (na podstawie zdolności sorpcyjnej): $CN > Sup > Ba > B$, który zmienia się w obecności krzemionki, przy stężeniu substancji humusowych $< 138 \text{ mg Pt/L}$ na: $Sup > CN > Ba > B$,
- zjawiska zachodzące na granicy faz w czasie procesu koagulacji i adsorpcji substancji humusowych w obecności i braku adsorbentów można opisać równaniami reakcji chemicznych i fizykochemicznych.

Impact of Geoenvironmental Hazards on Ground Water and Human Health: the Mechanism and Management

*Mitali Sarkar, Sucharita Manna, Aparna Banerjee,
Partha Pratim Pramanick
University of Kalyani, India*

1. Introduction

Management and protection of the ground water is most important, since ground water is considered as the most precious resource in the earth. Once this vital resource is contaminated it will cause several ecological disturbances. In recent years the large-scale occurrence of ground water contamination by some inorganic pollutants like arsenic and fluoride and the associated human sufferings is a threat of this millennium. The severity, magnitude and spread of such problem over the world have reached at an alarming stage (1,2). The source of contamination of ground water is primarily geogenic in origin, with some anthropogenic activities accelerating the problem. The actual mechanism of leaching of the contaminants from the parent minerals to the aquifers is not understood. Still it is clear that indiscriminate use of ground water definitely aggravate the problem. It is estimated that at least sixty four million people in the world are suffering from fluoride related health problem (3) and more than four million people in India, in the state of West Bengal alone (4) are developed the symptom of arsenic toxicity. The toxins like arsenic and fluoride find their route and accumulate through food chain (5). The observation that the menace is spreading over the newer areas and some other toxins similarly could appear in the ground water is a real concern to society. This points to the need for a continuous and critical evaluation of ground water quality before its use as drinking and irrigation purposes.

2. Source

Both arsenic and fluoride are widely distributed throughout the earth's crust and are introduced into ground water through the dissolution of minerals and ores as well as a result of erosion from local rocks. Industrial effluents also contribute arsenic and fluoride to water in some areas. Arsenic and fluoride are also used commercially, e.g., in alloying agents and wood preservatives. Combustion of fossil fuels is a source of the contaminations in the environment through disperses atmospheric deposition. Arsenic and fluoride from water, sediment, soil and rocks can concentrate in living organisms.

Among the different sources of contaminations the pollution of ground water through geological sources are very crucial. The complex pathway and mobilization pattern make the situation very critical.

3. Natural occurrence

Arsenic and fluoride are widely distributed in a variety of minerals. The most abundant arsenic mineral is Arsenopyrite (FeAsS), although Realgar (AsS) and Orpiment (As_2S_3) are not uncommon (6). The main sources of fluoride are Fluorite (CaF_2), Fluorapatite [$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\cdot\text{CaF}_2$], Cryolite (Na_3AlF_6), Magnesium Fluoride (MgF_2) and replacement of ions of crystal lattice of micas and many other minerals. Fluoride and arsenic contents in the material crusts vary considerably. Generally sedimentary materials contain greater arsenic concentrations than igneous materials, which are richer in fluoride contents compared to the former. Fluoride occurs (7) in calcium granite (500 mg/L), in alkaline rocks (1200 mg/L), in shells (750 mg/L) and in sandstone (270 mg/L). On the other hand, arsenic occurs mainly in basalt ($<1\div 113$ mg/kg), shale and clays ($<1\div 500$ mg/kg), sandstones ($<1\div 120$ mg/kg) and phosphorites ($3\div 100$ mg/kg). It is noteworthy that while arsenic occurs in alluvial sediments, fluoride is found in non-alluvial sediments.

4. Status and background

During 1980's a new type of incurable skin disease among the rural population was first noticed which was detected as arsenicosis during July 1983. The recent report shows that about 26 countries are affected with arsenic pollution in ground water of which four South-Asian countries are worst affected. In order of magnitude, these are Bangladesh, India (West Bengal), China and Taiwan (8,9). At present 29 countries in the world are reported to be affected with fluoride contamination in ground water arising only from geoenvironmental reasons (10). The arsenic related ground water problem in West Bengal, India have received considerable attention in the last decade, while a relatively poor attention has paid

to fluoride problem. The health impacts are serious in both the cases; the health damage for each case is irreversible and practically no effective medical treatment is available for the cure.

In India a large number of population is suffering from arsenic and fluoride toxicity. A recent study conducted by the UNICEF on the extent and magnitude of the fluorosis problem indicated that at least 213 districts of 18 states, including four districts of West Bengal, are affected. The scale of arsenic problem is serious in West Bengal, India, where nine districts out of eighteen are badly affected. The average of high arsenic concentration is found 4.5 times of the limit of tolerance by human body (0.05 mg/L, as per Indian Standards) and at places goes up 7 times of the latter. The highest fluoride concentration in ground water has been found to be 19 mg/L (maximum permissible limit 0.5 mg/L, as per WHO) in West Bengal. The ground water fluoride concentration in Haryana is found to be more than 84 mg/L, which is highest in India. The growth pattern of arsenic affected zones of West Bengal is presented in Figure 1.

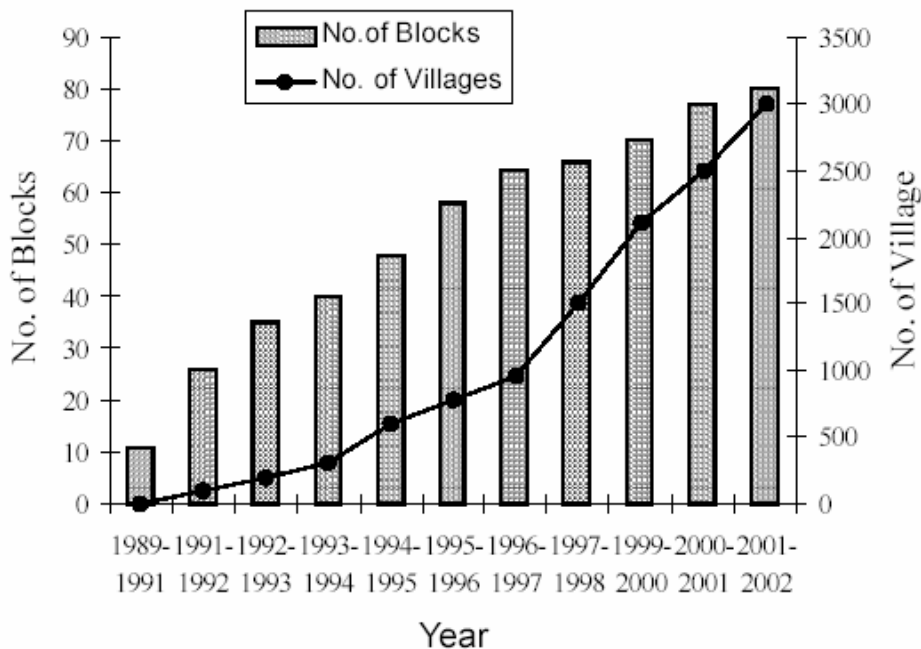


Fig. 1. Status of arsenic affected zones in West Bengal

Rys. 1. Ilość stref skażenia arsenem w Zachodnim Bengalu

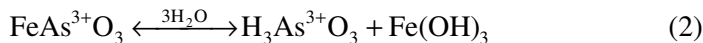
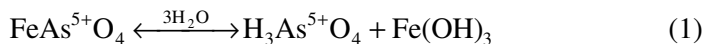
5. Mechanism of mobilization

The occurrence, origin and mobility of both the contaminants in ground water are primarily influenced by local geology, hydrogeology and geochemistry of the sediment. Their presence in ground water may arise from the natural weathering and leaching of the respective rocks and minerals containing the elements, drainage from thermal springs and geysers as well as atmospheric depositions. The occurrence of fluoride is common in hot spring, but no such case has been reported for arsenic. The leaching of fluoride and arsenic depend on local condition viz, pH, temperature and the redox condition.

The parent minerals containing arsenic and fluoride and their alteration products are non-toxic as such. They are normally insoluble in water. Interestingly, the tube wells, dug wells and tanks located near the parent mineral deposits are not necessarily contaminated and the level of contaminants in many cases is quite within safe limit. The governing chemistry of contaminants (arsenic and fluoride) causing their elevated level in ground water is therefore plays an important role and the subject of interest.

a. Arsenic

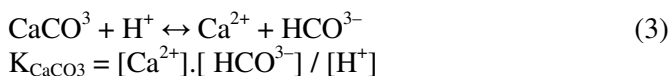
Inorganic arsenic can occur in the environment in several oxidation states (III and V) and forms (inorganic and organic). Natural water contains mainly trivalent arsenite [As(III)] and/or pentavalent arsenate [As(V)]. Organic arsenic species, abundant in seafood, are very much less harmful to human health and are readily eliminated by the body. Iron arsenate (FeAsO_4) may be tentatively regarded as the direct and immediate source of arsenic because it is easily formed from Scorolite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and Pitticite (hydrated mixture of arsenate and sulphate) which are very common alteration products of Arsenopyrite (regarded as the primary mineral for arsenic). Since Arsenopyrite contains As^{3+} in small proportion with As^{5+} as the dominant constituent, it is quite likely that arsenic in the alluvium of Bengal Delta occurs as ferric arsenate (FeAsO_4) with ferric arsenite (FeAsO_3) in minor proportion. Under conditions of low pH and high Eh (redox potential) ferric arsenate, due to hydrolysis is dissociated (11) into arsenic acid (H_3AsO_4) whereas ferric arsenite breaks down into arsenious acid (H_3AsO_3). The relevant equations for such hydrolysis are as follows:



It is known that arsenic speciation and hence the mechanism of dissolution depend on pH and Eh. In acidic aqueous environment ferric hydroxide is soluble but it is precipitated in alkaline and reducing condition (at low Eh). So if the acidity of the solution decreases (pH increases) colloidal precipitation of ferric hydroxide should take place. Some As^{5+} and As^{3+} ions being absorbed on the particles of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ may be co-precipitated with the latter. This reduces arsenic content of water. However, precipitations of As^{5+} and As^{3+} are not simultaneous because As^{3+} is 5 to 10 times more soluble than As^{5+} and its stability in aqueous solution increases with the alkalinity of water and reducing character of the environment. Thus, even after colloidal precipitation of As^{5+} ions with ferric hydroxide the aqueous solution may contain As^{3+} ions in large amount.

b. Fluoride

Dissolution of fluoride species in natural water is controlled by Ca^{2+} ions and governed by thermodynamic principles. The CaCO_3 equilibrium in ground water plays an important role.



Similarly, the Fluorite equilibrium is:



where K_{CaCO_3} & K_{CaF_2} indicate respective equilibrium constants and Due to hydrolysis [...] indicate activity terms.

From equilibrium constant values of equations (3) & (4) therefore,

$$[\text{F}^-]^2 = [\text{HCO}_3^-] \cdot K_{\text{CaF}_2} / [\text{H}^+] \cdot K_{\text{CaCO}_3}$$

This indicates that at constant pH activity of fluoride ion is proportional to bicarbonate ion. Again, following the principle of ionic activity product, if the concentration of calcium and fluoride in natural water exceeds the solubility product of fluorite, CaF_2 precipitates (12).

6. Effects and pathophysiology

a. Arsenic

Chronic arsenic poisoning, as occurs after long-term exposure through drinking water is very different to acute poisoning. Immediate symptoms of an acute poisoning typically include vomiting, oesophageal and abdominal pain, and bloody 'rice water' diarrhea. Chelation therapy may be effective in acute poisoning but should not be used against long-term poisoning. The symptoms and signs appear to differ between individuals, population groups and geographic areas. Thus there is no universal definition of the disease caused by arsenic. This complicates the assessment of the burden on health of arsenic. Similarly, there is no method to identify those cases of internal cancer that were caused by arsenic from cancer induced by other factors. Long-term exposure to arsenic via drinking water causes cancer of the skin, lungs, urinary bladder and kidney, as well as other skin changes such as pigmentation changes and thickening (hyperkeratosis). Absorption of arsenic through the skin is minimal and thus hand-washing, bathing, laundry etc. with water containing arsenic do not pose human health risk. Following long-term exposure, the first changes are usually observed in the skin. Cancer is a late phenomenon, and usually takes more than 10 years to develop. Some studies have reported hypertensive and cardiovascular disease, diabetes and reproductive effects (13). Exposure to arsenic via drinking water has been shown to cause a severe disease of blood vessels leading to gangrene to China (Province of Taiwan), known as 'black foot disease'.

Pathophysiology

Inorganic forms of arsenic are more toxic than organic forms. The trivalent forms are more toxic and react with thiol groups, while the pentavalent forms are less toxic but uncouple oxidative phosphorylation. Very few organ systems escape the toxic effects of arsenic (1). Trivalent inorganic arsenic inhibits pyruvate dehydrogenase by binding to the sulfhydryl groups of dihydrolipoamide. Consequently conversion of pyruvate to acetyl coenzyme A (CoA) is decreased, citric and cycle activity is decreased, and production of cellular ATP is decreased. Trivalent arsenic inhibits cellular glucose uptake, gluconeogenesis, fatty acid oxidation, and further production of acetyl CoA. It also blocks the production of glutathione, which prevents cellular oxidative damage.

Effects of pentavalent inorganic arsenic occur partially because of its transformation to trivalent arsenic; toxicity proceeds as outlined above. More importantly, pentavalent arsenic resembles inorganic phosphate and substitutes for phosphate in glycolytic and cellular respiration pathways. High-energy

phosphate bonds are not made, and uncoupling of oxidative phosphorylation occurs. In the presence of pentavalent arsenic, adenosine diphosphate (ADP) forms ADP-arsenate instead of ATP; the high-energy phosphate bonds of ATP are lost (14).

b. Fluoride

Fluoride was first used to fight dental cavities in the 1940's, the effectiveness depended on the grounds that (i) fluoride inhibits enzymes that breed acid producing oral bacteria whose acid eats away tooth enamel and (ii) fluoride ions bind with calcium ions, strengthening tooth enamel as it forms in children. Researchers now consider this more of an assumption than fact and it is now universal that fluoride intake have detrimental effects on health i.e, the incurable fluorosis. Aches and pain in the joints, viz. neck, back, hip, shoulder and knee without visible signs of fluid accumulation, may be due to fluoride toxicity manifestations besides other reasons. Non-ulcer dyspepsia, viz. nausea, vomiting, pain in the stomach, bloated feelings/gas formation in the stomach, constipation followed by diarrhea may be due to fluoride toxicity (15). Polyuria (tendency to urinate more frequently) and polydipsia (excessive thirst) is common symptom of fluoride toxicity besides diabetes. Muscle weakness, fatigue, anemia with very low hemoglobin levels may also occur. Complaints of repeated abortions/stillbirth as well as male infertility with abnormality in sperm morphology, oligospermia (deficiency of spermatozoa in the semen), azospermia (absence of spermatozoa in the semen) and low testosterone levels are also reported (16). Any discoloration of the enamel surface, in front row of teeth of the patient (central and lateral incisors of the upper and lower jaw) may be due to dental fluorosis.

Pathophysiology

Excess fluoride affects calcium functioning, which is most essential for bone formation as well as for muscle movement. As fluoride binds with calcium, less calcium is available for normal body functioning. Calcium needed for blood clotting and every muscular contraction becomes less. Constant dysfunction of muscular contraction leads to the typical knock-knee symptom. Excess accumulation of calcium fluoride in the renal system lead to stone formation in the kidney and eventual renal failure. The living mucosa of the gastro intestinal system is destroyed by the fluoride. There are reports that fluoride may interact synergistically with other environmental pollutants to produce greater effects than either pollutant could cause were it acting alone (2). Pronounced synergistic effects between fluoride and copper; hydrogen fluoride and sulphur dioxide in air are reported.

7. Health status of people: case study

In a typical study, around 21,000 hair, nail, skin-scale and urine (only arsenic metabolites were measured) samples were analyzed for arsenic from the villagers in the area where arsenic patients were found (17). The result is presented in Table 1. About 10÷15% of these samples analyzed are from people having arsenical skin lesions. But the analytical report shows that 56%, 80% and 87% of the analyzed samples have arsenic in hair, nail and urine above normal/toxic level (hair), respectively. [Normal level of arsenic in hair ranges from 80÷250 µg/kg; 1000 µg/kg is the indication of toxicity. Normal range of arsenic in nail is from 430÷1080 µg/kg; in urine from 5÷40 µg/L (per day)]. During the dermatological survey in the affected villages it was observed that often 30÷40% population drinking the same arsenic contaminated water, may not show arsenical skin lesions, but their hair, nail and urine contain high concentration of arsenic. Thus many of the villagers may not be showing arsenical skin lesions, but there is a possibility that they are sub-clinically affected.

Table 1. Concentration of arsenic in hair, nail, urine (metabolites) and skin-scale collected from typical arsenic affected area in West Bengal

Tabela 1. Stężenia arsenu we włosach, paznokciach, moczu (metabolity) i naskórku zebrane na typowym terenie skażonym arsenem w Zachodnim Bengal

| Parameters | No. of observation | % of samples having arsenic above normal level |
|------------------|--------------------|--|
| As in hair | 6286 | 56 |
| As in nail | 6413 | 80 |
| As in urine | 8397 | 87 |
| As in skin-scale | 62 | — |

Our study in the village Nashipur, Bhabanandapur, Nowapara, Chakatla, Junidpur in the Rampurhat block of district Birbhum, West Bengal, India reveal a maximum fluoride concentration of 16.0 mg/L (almost 16 times higher than permissible limit by WHO). In the present study area almost 90% of the children below age group of 15 years are developed the symptom of dental fluorosis. Instead of bright smooth teeth, dull teeth with yellow spot, brown stain, pitting and chipped off edges are very known. The harmful effect of fluoride on the teeth is believed to be cumulative with respect to duration, level of fluoride exposure and maturity stage of teeth enamel. The damage is higher during matrix forming secretary stage of enamel rather than in rapidly mineralizing maturation stage. We found 60% of the subjects in the study area

are affected with dental lesion. The dental damage is categorized as G1-G4 as per Teotia and Teotia (18). Only 10% of the subjects are detected free from dental problem. The relative proportion of damage in male and female child is present in figure 2. The biochemical and scanning electron microscopic studies indicate an increase in fluoride content in their teeth. Above 60% of the adult are developed the symptom of skeletal fluorosis. The radiological studies show the development of Kyphosis of the dorsal spine and stiffness of the neck. Statistics revealed that out of 152 patients 99 complained of backache and 81 of them had mild to severe dorsolumbar Kyphosis and limitation of spinal movement. Simultaneously the great joints like hips, knees, shoulders and elbows were stiff and deformed in 29 cases who experienced lot of difficulties in their daily day activities such as walking, sitting on the ground, forward bending, kneeling and hand to mouth movement. Four patients with severe Kyphotic spine were having respiratory distress on slight exertion because of rigid chest wall. Respiration in those cases was almost abdominal type. The cattle in these areas show the symptom of skeletal fluorosis, which results probably due to consumption of fluoride rich water and contaminated grass.

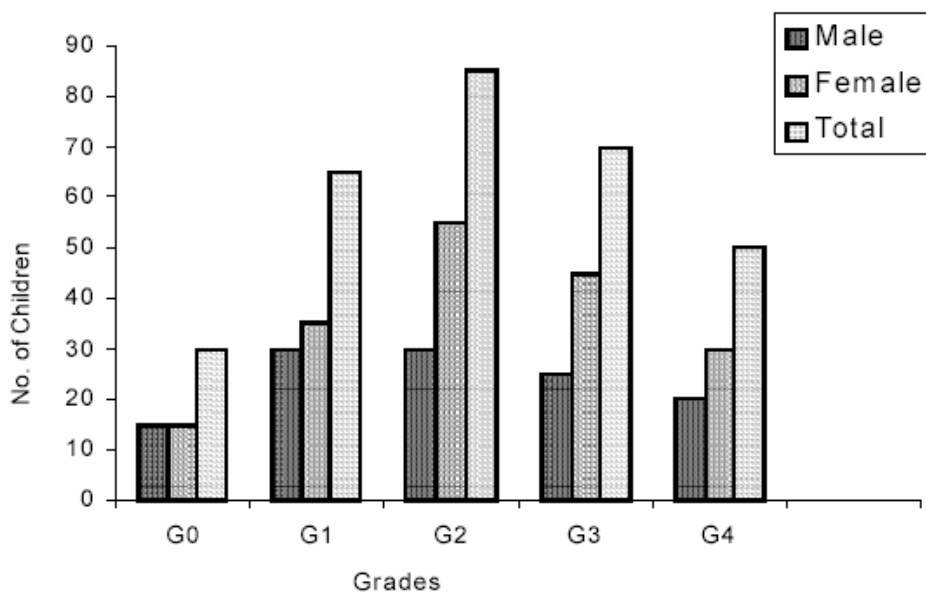


Fig. 2. Dental fluorosis among children below 16 years in Birbhum district of West Bengal

Rys. 2. Fluorozę zębów u dzieci poniżej 16 roku życia w okręgu Birbhum Bengal Zachodni

8. Management of the problem

Identification of water sources

A thorough survey and detailed investigation on the water quality of all drinking water sources is highly needed. The sources should be marked as safe, contaminated or unsafe. Only the safe sources are recommended for consumption as drinking and irrigation. The moderately contaminated sources are meant for other purposes and the unsafe sources should be rejected. Frequent monitoring and management of all the drinking water sources is necessary.

Awareness programme

Awareness for arsenic and fluoride toxicity among the people is highly required so that they may consume water only from safe sources. At the same time from the information of geochemical aspects, rainfall terrain and population, digging of tube well from safe aquifer is needed. People should be encouraged for dual system of water usage. Regular health survey together with intake of calcium, Vitamin C, E and antioxidant containing foods may minimize harmful effects.

Remedial Process

Fluoride and Arsenic poisoning can be prevented or at least minimized by use of alternative water sources and treated water after removal of fluoride and arsenic.

Surface water, rainwater and fluoride/arsenic free ground water can be considered as alternative water sources. Among the conventional removal techniques precipitation, adsorption, ion exchange, electrolysis and reverse osmosis can be used. In our laboratory we tested some low cost waste material (viz. fly ash from thermal power plant) and natural material (laterite, the widely available clay in India) for the removal of arsenic and fluoride from contaminated drinking water.

References

1. **Sarkar M., Manna S.:** *Physiological Aspects of Arsenic: Its impact on Ecosystem and Health* Proc. National Seminar on Recent advances in Stress Physiology, Toxicology and Immunology, University of Kalyani, 2003.
2. **Sarkar M., Banerjee A.:** *Fluoride Toxicity and Its Impact on Human Health* Proc. National Seminar on Recent advances in Stress Physiology, Toxicology and Immunology, University of Kalyani, 2003.
3. Fluoride Research and Rural Development Foundation Report, Ministry of Rural Developments, Government of India, 1999.
4. **Chowdhury U.K, Rahman M.M., Chakraborti D.:** *Groundwater Arsenic Contamination in Bangladesh and West Benga* Environ. Health Perspective, 108,393, 2000.
5. **Sarkar M., Das D.K.:** *Status of Fluoride in Water, Soil and Plant* Proc. National Conference on Industry and Environment, Karad, M. P, India, 1999.
6. **Bhattacharya P., Welch A.H., Ahmed K.M., Jacks G., Naidu R.:** *Arsenic in groundwater of sedimentary aquifers* Applied Geochemistry, 19,163, 2004.
7. **Jacks G., Rajagopalan K., Aleveleg T.Q., Jonsson M.:** *Genesis of High Fluoride Ground Water* Appiled Geochem, 2, 242, 1993.
8. Economic and Social Commission for Asia and the Pacific; Geology and Health: Solving the Arsenic Crisis in the Asia Pacific Region. ESCAP-UNICEF-WHO Expert Group Meeting, Bangkok, May 2÷4, 2001.
9. **Berg M., Tran H.C., Nguyen T.C., Pham M.V., Schertenleib R., Giger W.:** *Arsenic Contamination of Groundwater and Drinking Water in Vietnam: A Human Health Threat* Environ. Sci. Technol, 35, 2621, 2001.
10. **Sarkar M., Banerjee A., Chakraborty S.:** *Human Sufferings due to Fluoride Contamination in Ground Water in Some Parts of West Bengal* Science Reporter, (in Press).
11. **Roy A.K.:** *Chemistry of Arsenic and Arsenic Minerals Relevant to Contamination of Groundwater and Soil from Subterranean Source* Everyman's Science, 34, 15, 1999.
12. **Handa B.K.:** *Geochemistry and Genesis of Fluoride in Ground Water in India* Ground Water,13, 275, 1975.
13. **Chowdhury U.K, Rahman M.M., Chakraborti D.:** *Groundwater Arsenic Contamination and Human Sufferings In West Bengal, India and Bangladesh* Environ. Sci, 8,393, 2001.
14. NAS, Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants: Arsenic; National Academy of Sciences: Washington, DC, 1977.
15. **Susheela A.K.:** *Fluorosis management programme in India* Current Sci. 77, 1250, 1999.
16. **Sarkar M., Banerjee A., Pramanick P.P., Roy M.M.:** *Status Survey on the Physiological aspects and Human sufferings due to Consumption of Elevated Concentration of Fluoride* Proc. National Conference on Recent Environmental Changes- Its Impact on Health, Agriculture and Ecosystem, University of Kalyani, 2003.

17. **Rahman M.M., Mandal B.K., Roy Chowdhury T., Sengupta M.K., Chowdhury U.K., Dodh D., Chanda C.R., Basu G.K., Mukherjee S.C., Saha K.C., Chakraborti D.:** *Arsenic Groundwater Contamination and Sufferings of People in North 24-Parganas, One of the Nine Arsenic Affected Districts of West Bengal, India* J. Environ. Sci. Health, A38, 25, 2003.
18. **Teotia S.P.S., Teotia M.:** *Dental Fluorosis Index* Ind. J. Environ. Toxicol, 1,1, 1991.

Wpływ geośrodowiskowych zagrożeń na wody gruntowe i zdrowie ludzkie: mechanizm i zarządzanie

Streszczenie

Ostatnie sprawozdania pokazują, że około 26 krajów jest dotkniętych problemem zanieczyszczenia wód gruntowych arsenem, wśród których cztery kraje południowo azjatyckie: Bangladesz, Indie (Zachodni Bengal), Chiny i Tajwan są najbardziej zagrożone. Obecnie w 29 krajach na świecie występuje problem zanieczyszczenia wód gruntowych fluorem pochodzącym tylko ze źródeł geośrodowiskowych. Wpływ na zdrowie przypadku obu tych zanieczyszczeń jest bardzo poważny, a skutki są nieodwracalne i praktycznie nie istnieje żadna kuracja mogąca wyleczyć zakażone osoby.

W Indiach bardzo duża populacja cierpi z powodu zatrucia arsenem i fluorem. Ostatnie badania przeprowadzone przez UNICEF wskazują, że co najmniej 213 okręgów w 18 stanach (w tym cztery okręgi Zachodniego Bengal), jest dotknięte tym problemem. Skala problemu zanieczyszczenia arsenem w Zachodnim Bengal jest bardzo poważna w dziewięciu okręgach z pośród osiemnastu. Średnia wysokiego stężenia arsenu jest 4,5 razy przekracza wartość tolerowaną przez ludzkie ciało (0,05 mg/L, norma w Indiach). W niektórych miejscach wartość ta przekroczona jest nawet siedmiokrotnie. Najwyższe oznaczone stężenie fluoru w wodzie gruntowej w Zachodnim Bengal wynosiło 19 mg/L (maksymalna dopuszczalna wartość wg WHO to 0,5 mg/L). Największe stężenie fluoru w wodzie gruntowej w Indiach oznaczono w miejscowości Haryana i wynosiło ponad 84 mg/L.

Nasze badania we wsiach Nashipur, Bhabanandapur, Nowapara, Chakatta, Junidpur w dzielnicy Rampurhat, okręgu Birbhum, Zachodni Bengal pokazują największe stężenie fluoru wynoszące 16,0 mg/L (prawie 16 razy większe niż granicę dopuszczalną przez WHO). Na terenie badań prawie 90% dzieci w grupie wiekowej poniżej 15 lat posiada rozwinięte symptom fluorozy dentystrycznej. W typowych badaniach około 21 000 próbek włosów, paznokci, naskórka i moczu (tylko metabolity arsenu zostały zmierzone) mieszkańców terenów skażonych arsenem zostało zanalizowanych na zawartość arsenu. Około 10÷15% z tych próbek pochodzi od ludzi mających uszkodzenia skóry spowodowane przez arsen. 56%, 80% i 87% z analizowanych próbek zawiera arsen we włosach, paznokciach i moczu w ilościach przekraczających poziom normalnym / toksyczny (włosy).

Persistent Organic Pollutants in Sediments from the Gulf of Gdańsk

Ksenia Pazdro

*Institute of Oceanology,
Polish Academy of Sciences, Sopot*

1. Introduction

Persistent organic pollutants (POPs) are widespread, ubiquitous compounds, which can be found in all types of environmental compartments (Neff, 1979). They include a wide range of compounds like polychlorinated biphenyls (PCBs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and several organochlorine pesticides (e.g DDT, lindane). These compounds vary in their potential to bioaccumulate and to produce the adverse effects in biota (Meador et al., 1999).

PAHs are a group of common environmental contaminants. They originate from anthropogenic sources as well as from natural processes (Neff, 1979). Occurrence of PAHs in the environment is of great concern due to their carcinogenic properties (Mastrangelo et al., 1996). PCBs and organochlorine pesticides (e.g. lindane, DDT and its derivatives) have been produced and used for several decades. Despite a ban in many countries on their use, these compounds persist in various environmental compartments and biota. These chemicals are suspected to cause a variety of adverse effects including compromised reproductive fitness and abnormal reproductive system development (Tyler et al. 1996). Thus, POPs are the group of contaminants remaining a cause for concern. A large variety of POPs are transported into estuarine environments through different input pathways, such as riverine and municipal sewage discharges, runoff from nonpoint sources and atmospheric deposition (Doong et al., 2002, Jeffrey and Baker, 1999). Coastal sediments in urban environments are known to be contaminated or even polluted by high concentrations of persistent organic pollutants (Wakeham et al, 1980; Baumard and Budziński, 1999; Pavoni et al., 1997).

Relatively a few data on sediment contamination in the Gulf of Gdańsk are available. These include PAHs levels in a few sediment samples from the Gulf of Gdańsk were reported by Kowalewska and Konat (1997), while organochlorine compounds levels were studied by Sapota (1997) and Konat and Kowalewska (2001). However, the Gulf of Gdańsk, due to the geographical layout and as a catchment area of an industrialized region, is obviously exposed to large and changing loads of environmental pollutants. Therefore gradients of POPs concentration could be expected and should be better documented.

2. Aim of the study

The aim of this work was to establish the level of pollution by persistent organic contaminants in sediments from the Gulf of Gdańsk. Concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and selected organochlorine pesticides (DDTs, lindane) were determined in the surface sediments (0÷5 cm depth) from 7 stations. The sampling stations were chosen along the expected pollution gradient. The station localised in the open sea, off Hel Peninsula, served as a reference site. The POPs distribution has been correlated with organic carbon and fine-grained fraction content.

3. Materials and methods

3.1. Samples collection

Surface sediment samples (Baltic Sea) were collected during r/v Oceania cruises in 2002 using a Reineck corer or Niemistö corer. The distribution of sampling stations is shown in Fig. 1, while characteristics of sampling stations are given in Table 1. The 0÷5 cm layer was retrieved, frozen (-18⁰C) in pre-cleaned glass jars and transported to the laboratory.

3.2. Sample preparation

The analyses were based on procedures described by Khim et al. (2001). In brief, a frozen sample was freeze-dried in the laboratory and then 5÷10 g of dry material was subjected to extraction with methylene chloride (3 x 30 cm³) in an ultrasonic bath. The internal standards were added to all samples in order to establish the recoveries. Elemental sulphur and sulphur containing compounds were removed using activated powdered elemental copper. After filtration, the solvent was partly evaporated under vacuum. Further concentration was carried out under gentle nitrogen stream. The concentrated extract was subjected to clean up procedures on alumina/silica gel columns. The compounds were eluted with solvent mixtures, increasing in polarity (F1 – 100% hexane; F2 – 90% hexane:10% methylene chloride; F3 – 75% hexane:

25% methylene chloride). F1 contained PCBs, F2 PAHs and F3 – lindane. The fractions were evaporated and prior to analysis, dissolved in isooctane.

Table 1. Location of sampling stations and sediment samples characteristics

Tabela 1. Położenie punktów poboru prób i charakterystyka próbek osadów

| Station name | Date of sampling | Coordinates | | Depth (m) | Organic matter content (%) | Fine grained fraction content (<63 μm) (%) |
|--------------|------------------|-------------|------------|-----------|----------------------------|--|
| | | Latitude | Longitude | | | |
| UW | October '02 | 54°22.3' N | 19°00.6' E | 16 | 4.58 | 27 |
| SO | November '02 | 54°28.7' N | 18°38.6' E | 14 | 0.15 | 0.33 |
| MECH | November '02 | 54°36.2' N | 18°33.5' E | 11 | 0.86 | 0.77 |
| TW | November '02 | 54°30.0' N | 18°50.0' E | 33 | 0.24 | 0.62 |
| REF | November '02 | 54°50.2' N | 18°40.2' E | 45 | 0.95 | 0.20 |
| GG 2 | November '02 | 54°39.1' N | 19°10.2' E | 89 | 21.23 | 95.00 |
| GG 1 | November '02 | 54°49.9' N | 19°18.6' E | 110 | 19.80 | 97.00 |

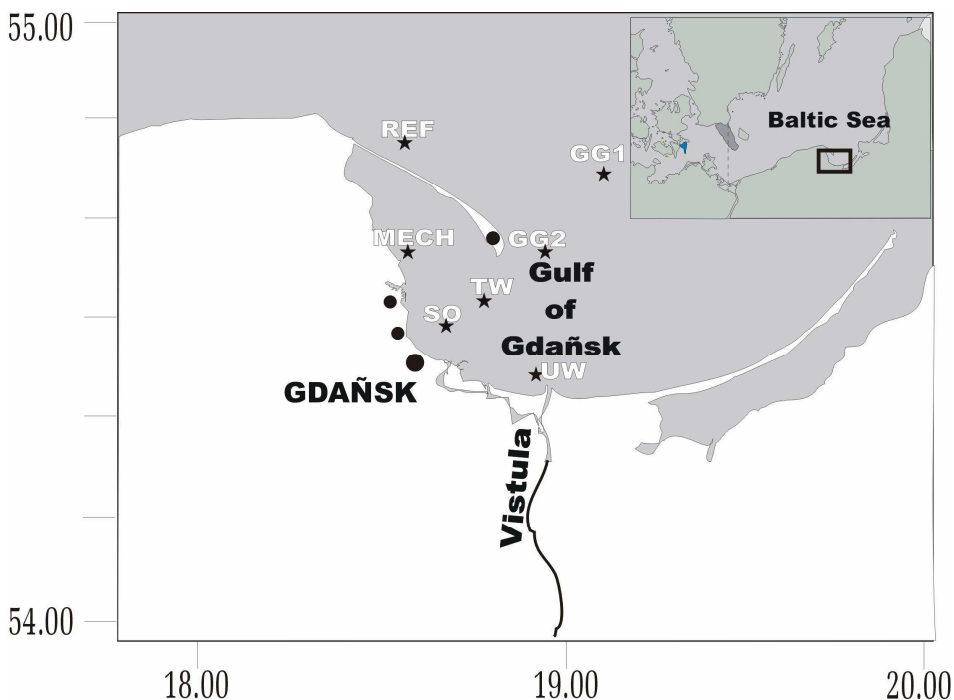


Fig. 1. Location of sampling stations

Rys. 1. Położenie punktów poboru prób

3.3. Quantitative and qualitative determination

Extracts were analysed by gas capillary chromatography. A Shimadzu 17A GC equipped with a split/splitless injector at a 280°C and DB 5 column (60m x 0,25 mm inner diameter x 0,25 µm film thickness) were used. FID detector, helium as a carrier gas and following oven temperature were used for PAH analyses: 50°C held for 1 min, followed by 15°C/min increase to 150°C, followed by 30°C/min increase to 310°C, hold for 10 min. PCBs and organochlorine hydrocarbons (DDT and lindane) were analyzed applying ECD detector, helium as carrier gas and the following oven temperature program: 100°C – 1 min; 6°C/min do 140°C; 10°C/min do 310°C, 310°C – 20 min. Identification and quantification were performed by means of internal and external standards. Recoveries in the range of 70÷99% and relative standard deviation in the range of 10÷20% characterized the method in respect to individual compounds. The limit of detection of organochlorines using the method was 10 pg g⁻¹ dry weight, and of PAHs – 100 pg g⁻¹ dry weight. The details were described earlier by Tronczyński at al., 1999). Recoveries were calculated for each of the added deuterated PAHs. The recoveries were in the range of and 81÷101% for both mussels and SPMDs The laboratory blanks, were analysed in parallel with the samples. Procedural blanks were at least 10 times below measured concentrations, except for few analytes.

3.4. Supporting sample characterization

Organic matter content in sediment samples was measured as loss on ignition (450°C, 8 h). Fine-grained fraction was separated by sieving with a 63 µm mesh stainless steel sieve.

4. Results and discussion

The PAHs concentrations in the analyzed sediment samples are presented in Table 2. The results are expressed in ng g⁻¹ dry weight. The concentrations of individual PAHs ranged from 1.6 to 400 ng g⁻¹ d.w. The highest content of PAHs was observed in the areas of intensive sediment accumulation (GG1 and GG2). Relatively high concentrations were found at station TW, situated near the shipping channel and at the station UW, located close to Vistula mouth. Total PAHs concentrations of 14 analysed compounds coincide well with those reported by Kowalewska and Konat (1997) for the same area. Baumard et al. (1998) reported values higher by 1.5÷7 times for PAH total concentrations in sediments of Western Mediterranean Sea.

Table 2. Concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment samples (ng g⁻¹ d.w.)

Tabela 2. Stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w próbkach osadów (ng g⁻¹ s.m.)

| Compound | Sampling station | | | | | | |
|--------------------------------|------------------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|
| | UW | SO | MECH | TW | REF | GG2 | GG1 |
| Phenathrene (P) | 1248.1 | 44.6 | 71.5 | 344.4 | 61.1 | 344.2 | 400.6 |
| Anthracene (A) | 75.6 | 7.4 | 31.3 | 15.8 | 6.8 | 34.8 | 153.0 |
| Fluoranthene (Fl) | 115.4 | 34.7 | 84.9 | 109.1 | 7.3 | 57.6 | 86.4 |
| Pyrene (Py) | 92.7 | 39.7 | 76.0 | 177.9 | 3.3 | 23.0 | 58.4 |
| Benzo(a)anthracene (BaA) | 43.5 | 34.7 | 31.7 | 74.6 | 16.2 | 26.9 | 65.5 |
| Chrysene (Ch) | 24.6 | 16.9 | 22.3 | 33.0 | 13.6 | 53.4 | 128.9 |
| Benzo(b)fluoranthene (BbFl) | 46.3 | 20.3 | 35.7 | 153.5 | 23.0 | 286.2 | 275.8 |
| Benzo(k)fluoranthene (BkFl) | 69.4 | 22.3 | 37.5 | 130.6 | 20.4 | 303.6 | 240.4 |
| Benzo(a)pyrene (BaPy) | 53.3 | 14.9 | 31.3 | 91.8 | 22.6 | 125.7 | 134.4 |
| Dibenzo(ah)anthracene (DBA) | 33.1 | 2.2 | 7.1 | 12.9 | 1.6 | 152.8 | 163.7 |
| Benzo(ghi)perylene (Bper) | 31.8 | 3.0 | 4.4 | 186.6 | 35.2 | 367.4 | 315.4 |
| Indeno(1,2,3 – cd)pyrene (Ipy) | 10.2 | 6.4 | 13.4 | 114.7 | 23.5 | 154.5 | 183.0 |
| Σ PAHs | 1891.0 | 247.3 | 447.3 | 1444.9 | 235.0 | 1933.6 | 2205.0 |

The group of PCBs consists of 209 different possible congeners. Since different PCB congeners have been determined in a number of studies, often data are not comparable. In recent papers standard monitoring mixture of 7 congeners have been used, e.g. PCBs nos. 28, 52, 101, 118, 138, 153 and 180 were selected as the most abundant in the environment and covering a wide degree of biphenyl molecule chlorination (Wells, 1993; Konat and Kowalewska, 2001). Individual concentrations and the sum of concentrations levels of 7 congeners in the studied sediments are presented in Table 3.

The concentrations of individual chlorobiphenyls ranged between 0.30 to 12.21 ng g⁻¹ d.w. Generally, the lowest values were observed at the station situated in the vicinity of shipping channel (TW), Sopot (SO) and at the reference site (REF). Highest concentrations were detected in the sediment accumulation area – Gdańsk Deep (GG1 and GG2). High values were also found at the station situated close to the Vistula river mouth (UW). The obtained data are in good agreement with results obtained by Konat and Kowalewska (2001) and Sapota (1997). They studied PCBs levels in sediments in the same area. Van Bavel et al.(1996) estimated that PCB concentrations (sum of 12 congeners) in the surface sediments in the coastal zone of the Gulf of Bothnia ranged from 0.9 to 3.5 ng g⁻¹ d.w. in the northern Gulf of Bothnia and from 4.1 to 6.5 ng g⁻¹ d.w. in the southern Gulf of Bothnia. Higher PCBs levels, up to 11 ng g⁻¹ d.w. were measured in surface sediments of the Baltic

Proper (Nylund, 1992). Dannenberger (1996) reported concentrations in the range from 8.4 to 200 ng g⁻¹ d.w. (sum of 23 congeners) from the Western Baltic Sea (Pomeranian Bight and Greifswald Boden). Van Zoest and Van Eck (1993) observed in Scheldt estuary (North Sea) PCB concentrations up to 200 ng g⁻¹ d.w.

The presence of p,p' DDT together with p,p'DDE and p,p'DDD, which are the primary decomposition products of p,p' DDT, was detected in all samples. Concentrations of individual compounds were found to be within a range between 1.50 ng g⁻¹ d.w at reference site to about 6 ng g⁻¹ d.w. in the Gdańsk Deep. Concentrations of γ -HCH (lindane) were low as compared to other POPs. They ranged from 0.50 ng g⁻¹ d.w. at the reference site to about 4 ng g⁻¹ d.w. in the Gdańsk Deep.

Table 3. Concentrations of organochlorine contaminants in the sediment samples (ng g⁻¹ d.w.)

Tabela 3. Stężenia związków chloroorganicznych w próbkach osadów (ng g⁻¹ s.m.)

| Compound | Sampling station | | | | | | |
|---|------------------|------|------|------|------|-------|-------|
| | UW | SO | MECH | TW | REF | GG2 | GG1 |
| 2,4,4'-trichlorobiphenyl (CB 28) | 3.37 | 0.65 | 0.93 | 0.61 | 0.30 | 9.05 | 12.32 |
| 2,2'.5,5'-tetrachlorobiphenyl (CB 52) | 4.07 | 0.48 | 1.41 | 0.59 | 0.47 | 10.12 | 13.36 |
| 2,2'.4,5,5'-pentachlorobiphenyl (CB 101) | 2.92 | 0.36 | 0.78 | 0.32 | 0.22 | 6.98 | 12.02 |
| 2,3'.4,4'.5-pentachlorobiphenyl (CB 118) | 2.09 | 0.42 | 0.52 | 0.49 | 0.31 | 7.56 | 10.67 |
| 2,2'.4,4'.5,5'-hexachlorobiphenyl (CB 153) | 4.02 | 0.43 | 0.71 | 0.39 | 0.26 | 10.19 | 12.12 |
| 2,2'.3,4,4'.5'-hexachlorobiphenyl (CB 138) | 4.01 | 0.47 | 0.58 | 0.48 | 0.33 | 7.65 | 10.56 |
| 2,2'.3,4,4'.5,5'-heptachlorobiphenyl (CB 180) | 4.52 | 0.17 | 0.36 | 0.21 | 0.05 | 6.75 | 7.08 |
| Σ PCB (7 congeners) | 25.00 | 2.98 | 5.29 | 3.09 | 1.94 | 58.30 | 78.13 |
| lindane (γ - HCH) | nd** | 0.73 | 0.99 | 1.09 | 0.50 | 3.93 | 3.46 |
| DDT*** | 3.81 | 1.77 | 3.06 | 1.57 | 1.54 | 5.04 | 6.17 |

** – not determined

DDT*** – includes DDT, its isomers and metabolites

The percentage distribution of individual PAHs in the analysed sediment samples is presented in Fig. 2. The low molecular PAHs (tri- and tetra-aromatics) prevailed over high molecular ones (Table 4) at three stations in the inner part of the Gulf of Gdańsk: UW, SO and MECH, while the opposite trend was noted at deep water stations (GG1 and GG2) and at the reference site (REF). Among the low molecular compounds tri-aromatic compound – phenanthrene was dominant in all samples (up to 55% at the UW station). The other low molecular PAHs were in the range from 0.5% (benzo(a)anthracene) to 19% (fluoranthene) of the total content. Among the high molecular weight PAHs, hexa-aromatics benzo(ghi)perylene (Bper) and indeno (1,2,3,-c,d)perylene (IP) were the dominant ones in the samples from the Gdańsk Deep. The other sediments were characterized by penta-aromatics dominance.

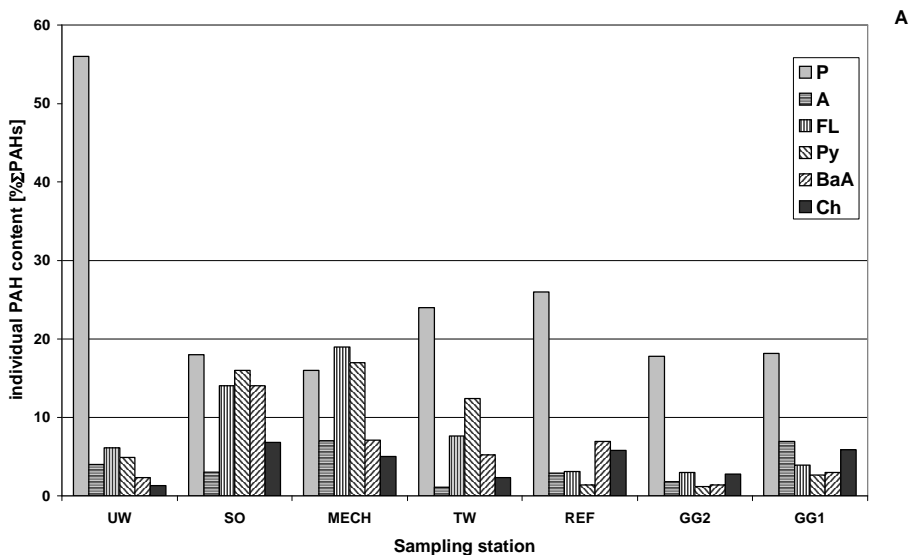


Fig. 2A. Polycyclic aromatic hydrocarbons content [% of Σ PAHs] in the sediment samples from the Gulf of Gdańsk; low molecular PAHs fraction;

P – phenanthrene, A – anthracene, FL – fluoranthene, Py – pyrene, BaA – anthracene, Ch – chrysene

Rys. 2A. Zawartość wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych w próbkach osadów z Zatoki Gdańskiej; frakcja WWA małowcząsteczkowych;

P – fenantren, A – antracen, Fl – fluoranten, Py – piren, BaA – antracen, Ch – chryzen

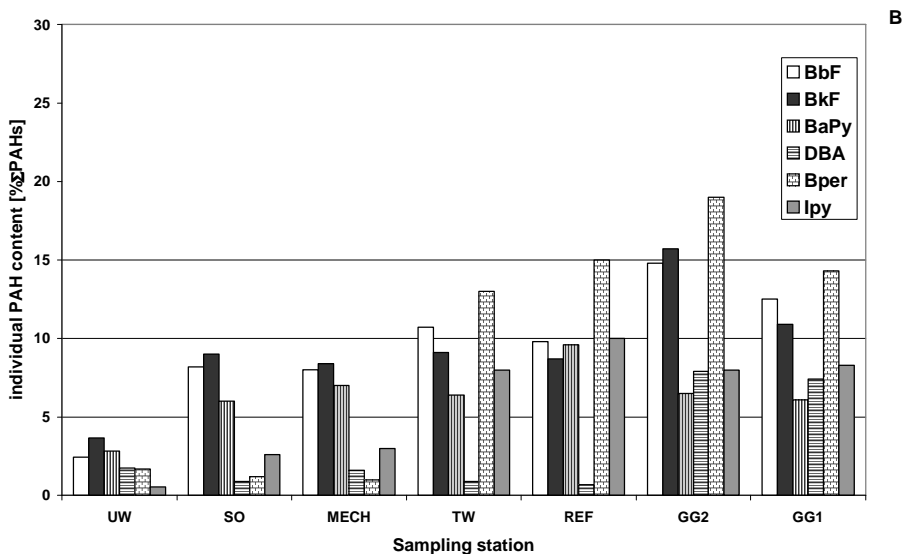


Fig. 2B. Polycyclic aromatic hydrocarbons content [% of Σ PAHs] in the sediment samples from the Gulf of Gdańsk; high molecular PAHs fraction; BbF – benzo(b)fluoranthene, BkF – benzo(k)fluoranthene, BaPy – benzo(a)pyrene; DBA – dibenzo(ah)anthracene, Bper – benzo(ghi)perylene, IPy – indeno(1,2,3-c,d)pyrene

Rys. 2B. Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w próbkach osadów z Zatoki Gdańskiej; frakcja WWA wielkocząsteczkowych; BbF – benzo(b)fluoranten, BkF – benzo(k)fluoranten, BaPy – benzo(a)piren; DBA – dibenzo(ah)antracen, Bper – benzo(ghi)perylen, IPy – indeno(1,2,3-c,d)piren

The differences in PAHs pattern could be related to different sources of the particular compounds and their fate in the environment, resulting from their physico-chemical properties (Kowalewska and Konat, 1997). The detailed comparison of individual PAHs distribution obtained in this study with literature data is impeded, due to differences in sampling techniques, extractive and analytical procedures, and finally – different compounds sets reported in the literature. As a consequence, different proportions of individual compound could be determined and reported.

Table 4. Selected ratios of POPs determined in the sediment samples from the Gulf of Gdańsk

Tabela 4. Wybrane stosunki TZO wyznaczone w próbkach osadów z Zatoki Gdańskiej

| Ratio | Sampling station | | | | | | |
|---|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | UW | SO | MECH | TW | REF | GG2 | GG1 |
| low molecular PAHs/ total PAHs [%] | 74.60 | 71.80 | 71.04 | 52.60 | 46.10 | 27.92 | 40.49 |
| high molecular PAHs/total PAHs [%] | 25.40 | 27.90 | 28.96 | 48.09 | 53.80 | 71.89 | 59.53 |
| Phenanthrene/Anthracen | 14.00 | 6.00 | 2.29 | 21.82 | 8.97 | 9.89 | 2.62 |
| Fluoranthene/Pyrene | 1.24 | 0.88 | 1.10 | 0.61 | 2.21 | 2.50 | 1.47 |
| Low chlorinated PCBs(3+4Cl atoms/total PCBs [%]) | 29.76 | 37.92 | 44.23 | 38.83 | 39.60 | 33.30 | 32.45 |
| Higher chlorinated PCBs (5+6+7Cl atoms)/total PCBs [%]) | 70.24 | 62.04 | 55.77 | 61.17 | 60.31 | 66.66 | 67.55 |
| Total PAH/Total PCBs content | 76 | 83 | 84 | 467 | 121 | 32 | 28 |

The occurrence of PAHs in the environment is mainly due to combustion and pyrolysis of fossil fuels and to release into the environment of petroleum products (Law and Andrulowicz, 1983). PAH production resulting from natural processes is generally very low compared to PAHs originating from anthropogenic sources (Readman et al., 1982). Some indicators based on molecular ratios of specific hydrocarbons were developed to distinguish between PAHs originating from various origins (Baumard et al., 1999). Phenanthrene is the most thermodynamically stable triaromatic isomer. As shown by thermodynamical calculations, the ratio of phenanthrene concentration to anthracene concentration (P/A) is temperature dependent (Baumard et al., 1998). Thus, high temperature processes such as combustion of organic matter generate PAHs characterized by a low P/A ratio (<10), whereas the slow maturation of organic matter during catagenesis leads to much higher P/A values (>15). The same considerations can be applied to the isomeric ratio of 4 rings compounds- fluoranthene to pyrene concentrations (Fl/Py). Values

greater than 1 are characteristic of pyrolytic origin (Sicre et al., 1987), whereas values lower than 1 are related to petroleum hydrocarbons. P/A and FL/Py ratios, calculated for the analysed sediment samples (Table 4) indicate that contaminants in sediment samples collected at deeper stations in the outer part of the Gulf of Gdańsk GG1, GG2 and REF originated mainly from pyrolytic combustion. Sediments at the station TW, situated near the shipping channel were characterized by contaminants derived mainly from petroleum pollution. In the case of shallow water stations UW, So and Mech, located in the inner part of the Gulf of Gdańsk, close to the coast a superimposition of both pyrolytic and petrogenic origins of PAH should be noted.

The percentage distribution of individual PCBs in the sediment from the Gulf of Gdańsk is shown in Fig. 3. Among the detected PCB congeners low chlorinated CB 28 and CB 52 were the dominant ones in shallow sandy sediments (stations SO, Mech, TW and REF). At deeper stations (GG1 and GG2) and close to the Vistula mouth (UW) the congeners were more uniformly distributed. The significant input of the most hydrophobic congener (CB 180) should be noted at these stations. Most reasonably, it seems that its better solubility in water or decomposition of higher chlorinated congeners by microbial attack (Brownawell and Farrington, 1986) are responsible for the observed PCB distribution.

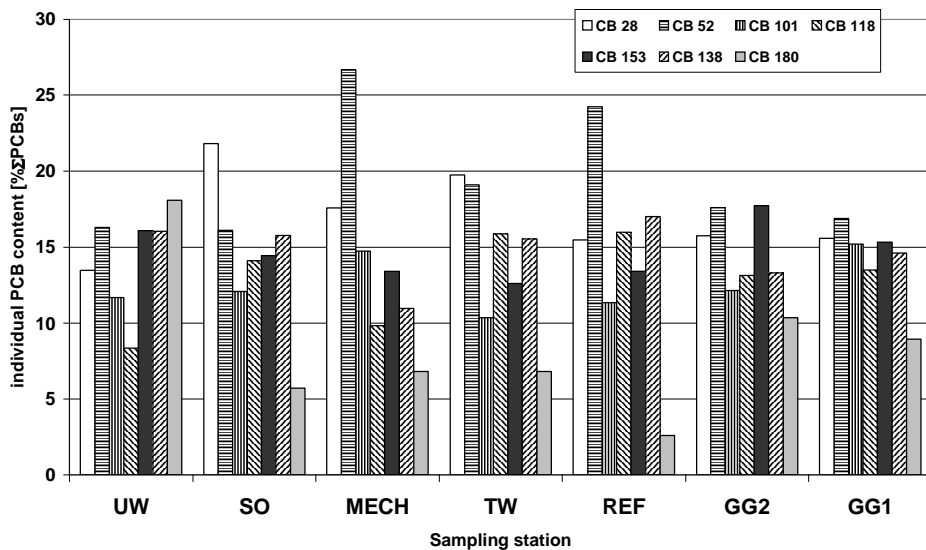


Fig. 3. PCBs content [% of Σ PCBs] in the sediment samples from the Gulf of Gdańsk
Rys. 3. Zawartość PCB [% sumy PCB] w próbkach osadów z Zatoki Gdańskiej

The distributions of organic contaminants in sediments are strongly related to their physico-chemical properties (mainly hydrophobicity). However, sediment properties play also an important role (Leppanen and Kukkonen (2000). Sediment organic carbon content and grain-size distribution are main parameters influencing contaminants pattern and bioavailability (Harkey et al., 1995, Witt, 1995). Organic contaminants tend to adsorb mainly on fine-grained material, thus often the analyses are performed on a sieved fraction of sedimentary material. However, in terms of potential contaminants bioavailability, bulk sediment analysis is more appropriate. The analysed sediments characteristics are listed in Table 1. Generally, the coastal stations were characterized by both, low organic matter and small fine grained fraction proportions. Only sediment sampled close to the Vistula mouth exhibits different properties. This is, possibly, due to specific riverine/marine waters mixing in this area resulting in intensive flocculation of suspended particles and organic matter enrichment in sediments. Samples from deep areas were characterized by high organic matter content and consisted exclusively of fine grained particles. Generally, the analyzed data set yielded a positive correlation between total and individual POPs levels and organic matter content ($r > 0.65$). Organic matter – poor, sandy sediments were less contaminated than organic matter rich muddy sediments.

5. Conclusions

The content of persistent organic pollutants in the analyzed sediment samples collected from the Gulf of Gdańsk followed the order PAHs>PCBs>DDT>lindane

Persistent organic pollutants in the investigated area occurred in low concentrations when compared to other marine, coastal areas in the industrialized regions (Mediterranean Sea, Adriatic Sea, North Sea) (Boulloubassi and Saliot, 1991; Fava et al., 2003; Van Zoest i Van Eck, 1993).

A positive correlation between sediment POPs concentrations and sediment organic matter concentrations as well as fine-grained fraction content were observed.

The highest content of POPs were observed not in the vicinity of the most probable sources of pollution, but in the areas of intensive net sediment accumulation. The obtained results indicate the importance of transport processes of POPs. Both, atmospheric fluxes and near bottom fluxes should be taken into account.

Samples taken from so called reference site situated in the open sea were characterized by the lowest concentrations of the studied contaminants.

Molecular indices were shown to be useful to differentiate between pyrolytic/petroleum PAH contamination sources. In the studied samples, PAH were mainly of pyrolytic origin, with some evidence of super-imposed petrogenic hydrocarbons close to Gdańsk harbour and in the vicinity of the fairway.

References

1. **Baumard P., Budziński H., Garrigues P.:** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments and Mussels of the Western Mediterranean Sea. *Environ. Toxicol.Chemistry*, 17(5), 765-776. 1998.
2. **Baumard P., Budziński H., Garrigues P., Dizer H., Hansen P.D.:** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Recent Sediments and Mussels (*Mytilus edulis*) from Western Baltic Sea: Occurrence, Bioavailability and Seasonal variations. *Mar.Environ.Res.*, 47, 17-47. 1999.
3. **Bouloubassi I., Saliot A.:** Sources and Transport of Hydrocarbons in the Rhone Delta Sediments (North-Western Mediterranean). *Fres.Z.Anal.Chem.* 339, 765-771. 1991.
4. **Brownawell B.J., Farrington J.:** Biogeochemistry of PCBs in Interstitial Waters of a Coastal Marine Sediment. *Geochim.Cosmochim.Acta* 50, 157-160. 1986.
5. **Dannenberger D.:** Chlorinated Microcontaminants in Surface Sediments of the Baltic Sea, the Arkona Sea and the Pomeranian Bight., *Mar.Poll.Bull.* 32 (11), 772-781. 1996.
6. **Doong R-A., Peng C., Sun Y., Liao P.,** Composition and Distribution of Organochlorine Pesticide Residues in Surface Sediments from the WU-Shi River Estuary, Taiwan. *Mar.Poll.Bull.*, 45, 246-253. 2002.
7. **Fava F., Gentilucci S., Zanaroli G.:** Anaerobic Biodegradation of Weathered Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Contaminated Sediments of Porto Maghera. *Chemosphere* 53, 101-109. 2003.
8. **Harkey G.A., Hoof P., Landrum P.:** Bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from a Historically Contaminated Core. *Environ. Toxicol.Chem.*, 14, 1551-1560. 1995.
9. **Jeffrey T.F.A., Baker J.E.:** Hydrophobic Organic Contaminants in Surficial Sediments of Baltimore Harbor: Inventories and Sources. *Environ.Toxicol.Chem.*, 18, 838-849. 1999.
10. **Khim J.S., Lee K., Kannan K., Villeneuve D., Giesy J., Koh C.:** Trace Organic Contaminants in Sediment and Water from Ulsan Bay and its Vicinity, Korea. *Arch.Environ.contam.Toxicol.*, 40, 141-150. 2001.
11. **Konat J., Kowalewska G.:** Polychlorinated Biphenyls(PCBs) in Sediments of the Southern Baltic Sea. *Sci.Tot.Environ.*, 280, 1-15. 2001.
12. **Kowalewska G., Konat J.:** Distribution of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediments of the Southern Baltic Sea. *Oceanologia*, 39, 83-104. 1997.
13. **Law R., Andruliewicz E.:** Hydrocarbons in Water, Sediment and Mussels in the Southern Baltic Sea. *Mar.Poll.Bull.*, 14, 289-293. 1983.

14. **Leppanen M.T., Kukkonen J.V.:** Effect of Sediment-associated Contact Time on Availability of Sediment-associated Pyrene and Benzo(a)pyrene to Oligochaete Worms and Semi-permeable Membrane Devices. *Aquatic Toxicol.*, 49, 227-241. 2000.
15. **Mastrangelo G., Fadda E., Marzia V.:** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Cancer in Man. *Environ.Health Perspect* 104, 1166-1170. 1996.
16. **Meador J.P., Adams N.G., Cassilas E., Bolton J.:** Comparative Bioaccumulation of Chlorinated Hydrocarbons from Sediment by Two Infaunal Invertebrates, *Arch.Environ.Toxicol.*, 33, 388-400. 1999.
17. **Neff J.M.:** Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment, sources, fates and biological effects. In *Applied Science Publishers*.pp1-262. 1979.
18. **Nylund K., Asplund L., Jonsson B., Litzen K., Usellstrom:** Analysis of Some Polychlorinated Pollutants in Sediment and Sewage sludge. *Chemosphere* 24, 1721-1730. 1992.
19. **Pavoni B., Sfriso A., Marcomini A.:** Concentration and Flux Profiles of PCBs, DDTs and PAHs in a Dated Sediment Core from the Lagoon of Venice. *Mar.Chem.*, 21, 25-35. 1997.
20. **Readman J.W., Mantoura R., Rhead M.M., Brown L.:** Aquatic Distribution and Heterotrophic Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Tamar Estuary. *Estuar.Coast.Shelf Sci.*, 14, 369-389. 1982.
21. **Sapota G.:** Chlorinated hydrocarbons in sediments from the Vistula Lagoon, *Oceanological Studies*, 2-3, 61-70. 1997.
22. **Sicre M.A., Marty J., Saliot A.:** Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Different Sized Aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and Origin. *Atmos.Environ.* 21, 2247-2259. 1987.
23. **Tyler C.R., Jobling S., Sumpter J.:** Endocrine Disruption in Wildlife: a Critical review of the Evidence. *Crit.Rev.Toxicol* 28, 319-361. 1998.
24. **Van Bavel B., Naf C., Bergqvist P.A., Broman D., Lundgren K., Papakosta O., Rolff C., Strandberg B., Zebuhr Y., Rappe C.:** Levels of PCBs in the Aquatic Environment of the Gulf of Bothnia: Benthic Species and Sediments. *Mar.Poll.Bull.*, 210-218. 1995.
25. **Van Zoest R., Van Eck G.T.:** Historical Input and Behaviour of Hexachlorobenzene, Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in two Dated Sediment Cores from the Scheldt Estuary, SW, Netherlands. *Mar.Chem.*,44, 95-103. 1993.
26. **Wakeham S.G., Schaffner C., Giger W.:** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Recent Lake Sediments – I. Compounds Having Anthropogenic Origins. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 44, 403-413. 1980.
27. **Wells D.E.:** Current Developments in the Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) including Planar and Other Toxic metabolites in Environmental Matrices. In: Barcelo D., editor. *Environmental Analysis techniques applications and Quality Assurance*. Elsevier Sci.Publ., 113-148. 1993.
28. **Witt G.:** Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Mar.Poll.Bull.*, 31, 237-248. 1995.

Trwałe zanieczyszczenia organiczne w osadach Zatoki Gdańskiej

Streszczenie

Trwałe zanieczyszczenia organiczne (TZA) są rozpowszechnionymi, wszechobecnymi związkami chemicznymi, które można znaleźć we wszystkich typach nisz środowiskowych (Neff, 1979). Do tej grupy należy szeroki zakres związków chemicznych, takich jak polichlorowane bifenyle (PCB), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) oraz szereg chloro-organicznych pestycydów (np. DDT, lindan). Związki te różnią się między sobą potencjałem bioakumulacyjnym oraz potencjałem do wywoływania niekorzystnych zjawisk w faunie i florze (Meador et al., 1999).

Jednym z głównych problemów dotyczących losu trwałych zanieczyszczeń organicznych wprowadzanych do środowiska przyrodniczego przez człowieka, jest określenie ich potencjalnej przyswajalności przez organizmy żywe. Hydrofobowe zanieczyszczenia organiczne zdeponowane w morskich powierzchniowych osadach dennych mogą być kumulowane przez organizmy wodne, bezpośrednio z osadów, lub pośrednio po desorpcji do fazy wodnej.

Przedmiotem prezentowanej pracy było określenie poziomu zanieczyszczenia osadów Zatoki Gdańskiej związkami z grupy wielo-pierścieniowych węglodorów aromatycznych (WWA), polichlorowanych bifenyli (PCB) oraz wybranych pestycydów chloro-organicznych (DDT, lindan). Stacje pobierania osadu wyznaczono na podstawie spodziewanego gradientu zanieczyszczeń. Próbkę osadu pobierano przy użyciu sondy skrzynkowej typu Reineck lub sondy rdzeniowej Niemisto. Analizowane zanieczyszczenia izolowano z próbek osadów stosując ekstrakcję chlorkiem metylenu. Po zastosowaniu procedur oczyszczania ekstraktów, WWA oznaczano stosując kapilarną chromatografię gazową z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym FID. Zanieczyszczenia chloroorganiczne oznaczano stosując detektor wychwyty elektronów ECD.

Analizowane próbki charakteryzowały się zawartością pojedynczych WWA w zakresie od 1,6 do 400 ng g⁻¹ s.m., PCB w zakresie od 0,3 do 12 ng g⁻¹ s.m. W wyniku przeprowadzonych analiz stwierdzono, że osady powierzchniowe Zatoki Gdańskiej są najbardziej zanieczyszczone związkami z grupy wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych (WWA>PCB>DDT>lindan). Najwyższe stężenia analizowanych związków stwierdzono w rejonie akumulacji osadów – na Głębi Gdańskiej, co wskazuje na znaczenie procesów transportu w obiegu trwałych zanieczyszczeń organicznych w ekosystemie morskim. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono istnienie korelacji pomiędzy zawartością trwałych zanieczyszczeń organicznych a zawartością materii organicznej oraz zawartością frakcji drobnoziarnistej (<63 μm).

Plant Extracts and their Influence on Some Properties of Seeds of Cultivated Plants – Grain Plants

*Bronisława Sas-Piotrowska, Wojciech Piotrowski,
Roksana Kaczmarek-Cichosz
Technical University of Koszalin*

1. Introduction

Plants are one of the oldest inhabitants of the planet. Among 400 thousands of plant species occurring in the world, about 10% show a therapeutic action. Only a small part from those is exactly described and investigated in respect of their chemical composition. In a process of synthesis these plants produce organic compounds with a different composition and action.

In order to use their exceptional properties broad investigations should be carried out. It will indicate a proper preparation and application and the factors influenced a therapeutic value of these plants.

It has a special significance in view of an increased need of an environment protection and the use of plant extracts means taking of advantage of that what is created by nature. They could be used as preventive or therapeutic means in protection of cultivated plants. But before their use in a practice, for instance as alternative seed dressing, their toxicity in relation to the protected plant should be examined.

The aim of presented experiments was the examination of an antibiotic action of the plant extracts determined by seed vitality and plant sprouts development, as well as their impact on plant healthiness.

Results of investigations carried out may be useful for selection of some “producers” of chemical compounds which may find its application in decreasing of harmfulness of some phytopathogens and replace in some extent fungicides used in plant protection.

2. Material and methods

The material used in investigations was as follows:

- Water extracts (maceration, infusion) made from different parts of 20 plant species: 1. *Sambucus nigra* L. (flowers); 2. *Betula verrucosa* Ehrh. (leaves); 3. *Artemisia vulgaris* L. (green parts); 4. *Allium sativum* L. (bulbs); 5. *Aesculus hippocastanum* L. (bark); 6. *A. hippocastanum* L. (flowers); 7. *Mentha piperita* L. (leaves); 8. *Saponaria officinalis* L. (roots); 9. *Urtica dioica* L. (leaves); 10. *Equisetum arvense* L. (green parts); 11. *Marrubium vulgare* L. (green parts); 12. *Acorus calamus* L. (rhizomes); 13. *Crataegus oxyacantha* L. (inflorescence); 14. *Frangula alnus* Mill. (bark); 15. *Zea mays* L. (stigmas); 16. *Melissa officinalis* L. (leaves); 17. *Taraxacum officinale* Web. (roots); 18. *Inula helenium* L. (roots); 19. *Matricaria chamomilla* L. (head); 20. *Rosa canina* L. (fruit). The dried plant material was derived from Zakład Zielarski „Kawon-Hurt”.

Water extracts were prepared as follows:

- ❑ Maceration: to 5 g of plant dried material a 100 ml of sterile, cold water was added and it was set aside for 24 hours in a temperature of 20°C under cover;
- ❑ Infusion: to 5 g of plant dried material a 250 ml of boiling water was added and it was set aside for 30 min under cover.

The received after filtration extracts were used to a seed dressing of grain plants.

- Non-disinfected seeds of three grain plants: *Triticum aestivum* L. (cv. Almary); *Secale cereale* L. (cv. Dańkowskie Złote) and *Triticosecale* Wittm. (cv. Marko) were wet dressed by inundation in the extracts and shaken out for 10 min in a dressing device and then set aside for 20 hours in an ambient temperature. As a control the treated by distilled water seeds of the grain plants were used.

The experiment was carried out as a filter paper test according to requirements of Polish Standard (PN-94R-6595) in order to determine:

- a germination viability, carried out after 4 days for all seeds (I time);
- a germination capacity, carried out after 7 days for rye and after 8 days for wheat and triticale (II time).

In the above mentioned periods the evaluation criteria were: a number of normally germinated seeds; not normally germinated; not germinated and natural infected seeds. In the presented work only an impact of the extracts on a number of normally germinated and emerging seeds as well as their healthiness was examined.

The results obtained were statistically elaborated with a method of a single variance analysis (P=95%), separately for each cultivated plant, an evaluation criterion and a feature to be observed. The response of the grain plants on the extract tested were compared using the method of linear correlation and of variability coefficients (V%).

3. Research results

The extracts made from individual plant species and prepared according to different procedures significantly differentiated (P=95%) a germination viability and capacity as well as seeds healthiness of *Triticum aestivum*, *Secale cereale* and *Triticosecale*.

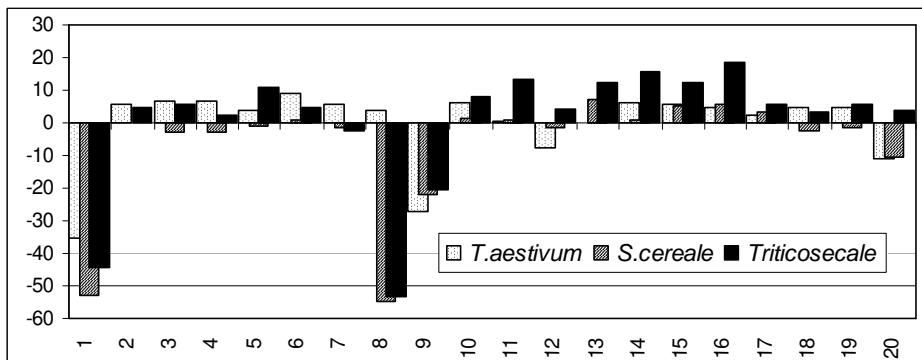
Regardless of a mode of an extract preparation, the germination viability of grain plants was most strongly inhibited by an extract from a flower of *S.nigra* (Fig. 1A). A percent of normally germinated seeds expressed as a deviation from a control amounted -35,4% for *T.aestivum*; -53,0% for *S.cereale* and -44,5% for *Triticosecale*. Furthermore the germination viability was negatively influenced by an extract from leaves of *U.dioica* (wheat -27,0, rye -21,8, triticale -20,5%) and from roots of *S.officinalis* (rye -54,5%; triticale -53,3%).

A seed germination was however stimulated by extracts from flowers of *A.hippocastanum* (wheat), from inflorescences of *C.oxycantha* (rye) and from leaves of *M.officinalis* (triticale).

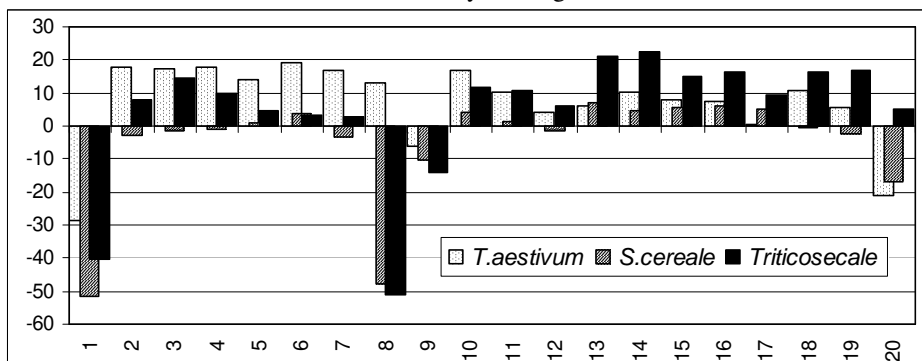
Regardless of an extract source (plant), the germination viability of seeds of *T.aestivum* and *Triticosecale* was inhibited by maceration when an infusion had a stimulating effect. A germination of *S.cereale* seeds was inhibited by an infusion as well as by maceration.

Significant was also an interaction between source x preparation mode of the extracts, as well as conformity of response of investigated grain plants on the extracts used (wheat x rye $r = 0,613^{**}$; wheat x triticale $r = 0,557^*$; rye x triticale $r = 0,970^{**}$, r critical = 0,443). It indicates that a interaction significance resulted rather from an extent of reaction of grain plants on used extracts than from its direction.

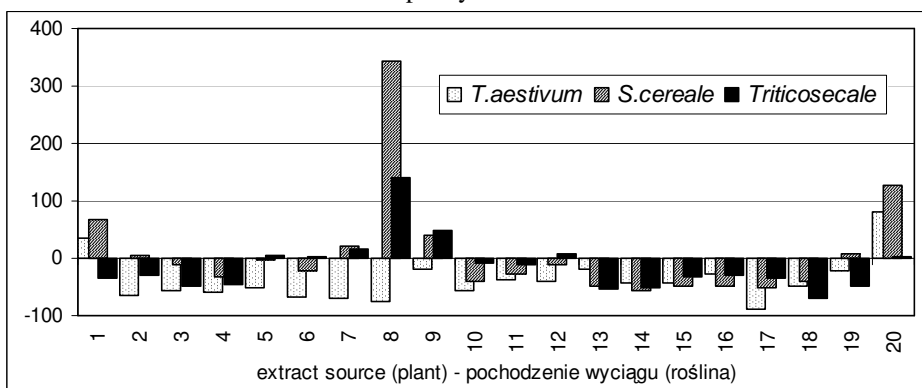
So, the germination viability of *T.aestivum* seeds was most strongly inhibited by maceration from flowers of *S.nigra* (-73,9%), from leaves of *U.dioica* (-32,5%) and from rhizomes *A.calamus* (-22,2%); of *S.cereale* – by maceration from flowers of *S.nigra* (-98,9%), roots of *S.officinalis* (-70,9%), leaves of *U.dioica* (-43,7%) and infusion from roots of *S.officinalis* (-38,2%); of *Triticosecale* – by maceration from flowers of *S.nigra* (-92,4%), roots of *S.officinalis* (-51,7%), leaves of *U.dioica* (-45,2%) and infusion from roots *S.officinalis* (-54,8%; Fig. 2).



A. Germination viability – energia kiełkowania



B. Germination capacity – zdolność kiełkowania



C. Infected seeds – porażenie nasion

Fig. 1. A mean influence of the extracts on a seeds vitality and healthiness (deviation from control in %)

Rys. 1. Przeciętne oddziaływanie wyciągów na żywotność i zdrowotność nasion (odchylenie od kontroli w %)

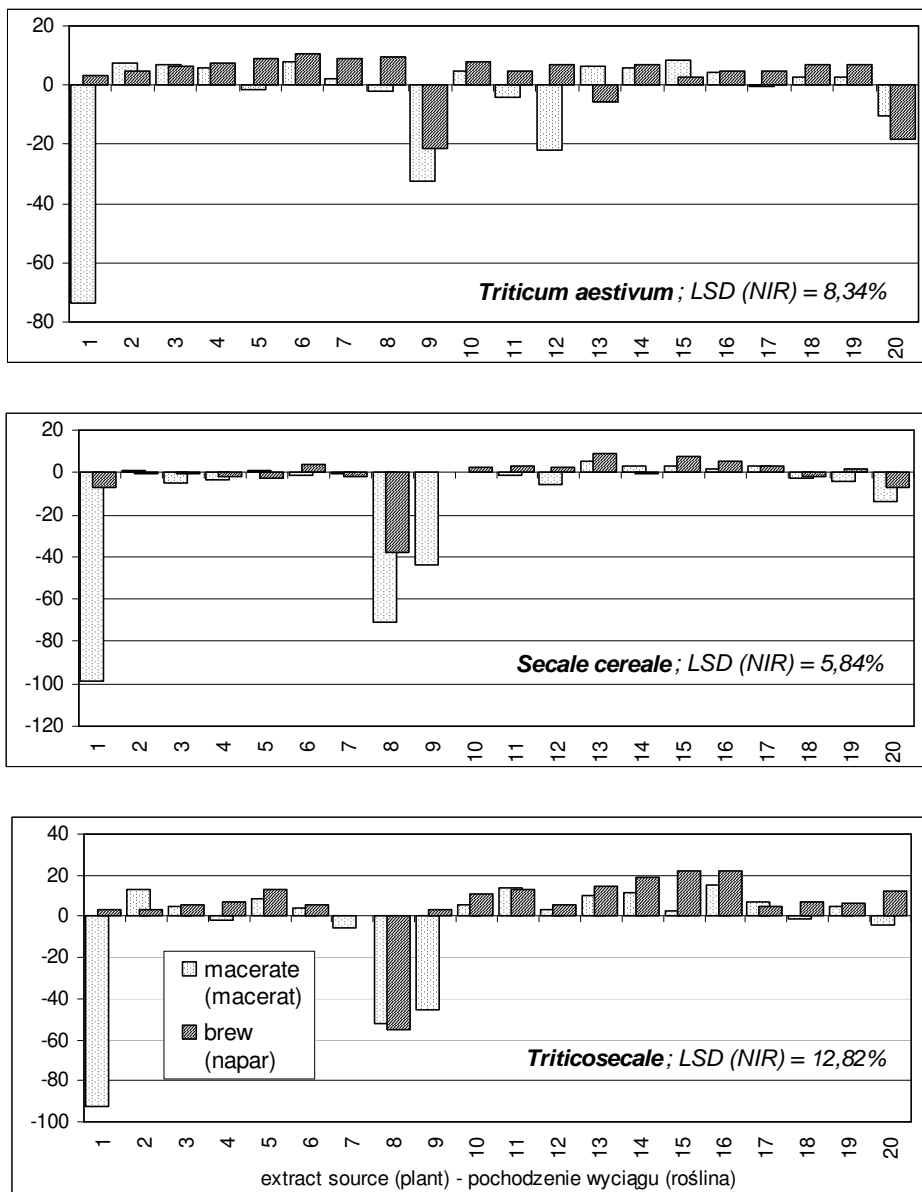


Fig. 2. A seeds vitality depending on a source and a preparation mode of the extracts (I time; number of normally germinated seeds – deviation from control in %)
Rys. 2. Żywność nasion w zależności od pochodzenia i sposobu przygotowania wyciągów (I termin; liczba nasion normalnie kiełkujących – odchylenie od kontroli w %)

The germination viability of *T.aestivum* seeds was stimulated however by infusions from flowers of *A.hippocastanum* (+10,6%), from roots of *S. officinalis* (+9,4%) and from leaves of *M.piperita* (+9,1%); of *S.cereale* – by infusions from inflorescence of *C.oxycantha* (+8,7%) and from stigmas of *Z. mays* (+7,3%); of *Triticosecale* – by infusions from stigmas of *Z.mays* and from leaves of *M.officinalis* (both +22,1%) and from bark of *F.alnus* (+19,3%).

The impact of used extracts on germination viability and capacity of grain seeds was reciprocally positively correlated. Values of correlation coefficients amounted 0,919** for *T.aestivum*; 0,975** for *S.cereale* and 0,902** for *Triticosecale*. Also a variability (V%) of grain plant reaction on the investigated extracts was slight and very similar (from 15,2% to 22,5%).

As regards the germination capacity of the seeds a negative impact (regardles of preparation mode) of extracts from flowers of *S.nigra* and from fruits of *R.canina* was revealed, which inhibited a germination of *T.aestivum* (-28,5 and -21,0% respectively) and of extracts from flowers of *S.nigra* and from roots of *S.officinalis* inhibited a germination of *S.cereale* (-51,4 and -47,8 respectively) and of *Triticosecale* (-40,2 and -51,1% respectively; Fig. 1B).

A stimulating effect on germination capacity of *T.aestivum* showed however extracts from flowers of *A.hippocastanum* (+19,4%) and from leaves of *B. verrucosa* (+17,8%); of *S.cereale* – extracts from inflorescence of *C. oxycantha* (+7,1%) and leaves of *M.officinalis* (+6,0%); of *Triticosecale* – extracts from bark of *F.alnus* (+22,6%) and from inflorescence of *C.oxycantha* (+21,1%).

It was noticed that both kinds of water extracts (regardles of a source) has stimulated a germination and emergence of seeds of wheat and triticale, but on the other hand they inhibited this process in the case of rye.

The analysis carried out revealed that beside of a proved interaction between a source of an extract x preparation mode, a significantly consistent reaction was observed only between *S.cereale* and *Triticosecale* ($r=0,930^{**}$) and *T.aestivum* ($r=0,544^{*}$). The impact of extracts on germination capacity of wheat and triticale was different, both in respect of intensity and a direction of response.

Negatively on germination capacity of *T.aestivum* influenced macerations from flowers of *S.nigra* (-69,6%), maceration and infusion from fruits of *R.canina* (-22,1; -20,1%); of *S.cereale* – maceration from flowers of *S. nigra* (-98,9; -26,5%), maceration and infusion from roots of *S.officinalis* (-68,9; -26,5%), of *Triticosecale* – maceration from flowers of *S.nigra* (-91,6%) and from leaves of *U.dioica* (-28,2%), maceration and infusion from roots of *S.officinalis* (-50,7; -51,5%; Fig. 3).

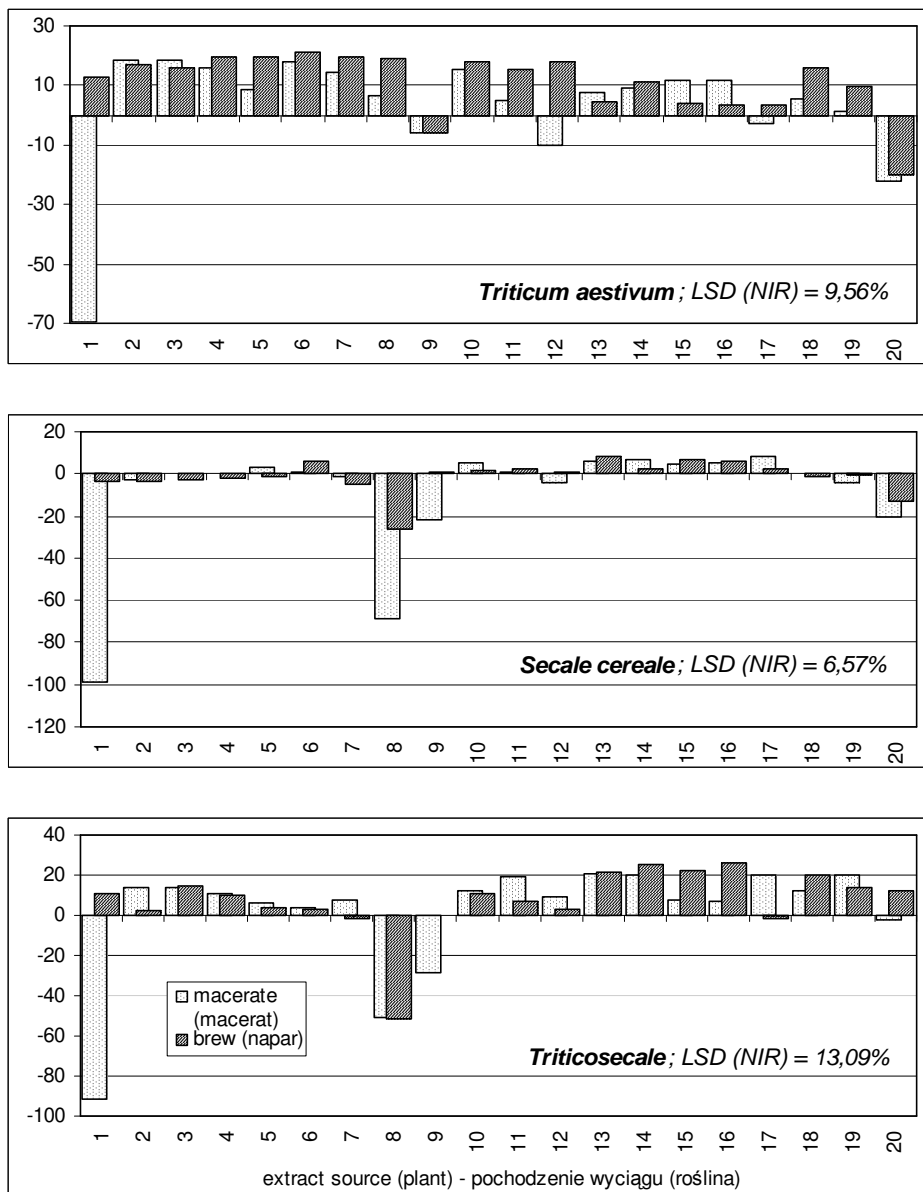


Fig. 3. A seeds vitality depending on a source and a preparation mode of the extracts (II time; a number of normally germinated seeds – deviation from control in %)

Rys. 3. Żywność nasion w zależności od pochodzenia i sposobu przygotowania wyciągów (II termin; liczba nasion normalnie kiełkujących – odchylenie od kontroli w %)

Most favourably influenced the germination capacity of seeds of *T.aestivum* infusions from a flower and a bark of *A.hippocastanum* (+21,0; +19,4%), from bulbs of *A.sativum* (+19,4%) and from leaves of *M.piperita* (+19,4%), while in a case of *Triticosecale* it was infusions from leaves of *M.officinalis* (+26,1%) and from bark of *F.alnus* (+25,3%). The germination of seeds of *S.cereale* was stimulated by a maceration from roots of *T.officinale* (+8,1%), infusion from inflorescence of *C.oxyacanta* (+8,1%) and an infusion from inflorescence of *C.oxyantha* (+8,1%) and a maceration from a bark of *F.alnus* (+7,0%) and an infusion from stigmas of *Z.mays* (+7,0%).

The influence of infusions upon healthiness of grain seeds was more differentiated than on germination viability and capacity. The variability coefficients (V%) amounted 65,7% (wheat); 91,1% (rye) and 58,5% (triticale). Furthermore their impact on a number of infected seeds and on germination viability and capacity (number of normally germinated seeds) was negatively correlated. The correlation coefficients amounted respectively -0,720** and -0,907** for *T.aestivum*; -0,774** and -0,771** for *S.cereale* and -0,572** and -0,528** for *Triticosecale*. It means that, the more the investigated extracts reduced a number of infected by microorganismes seeds of grain plants, the better was their vitality and a number of normally germinated seeds.

Regardless of a preparation mode an increase of a number of infected seeds of *T.aestivum* was caused by extracts from fruits of *R.canina* (+81,0%) and from flowers of *S.nigra* (+35,0%). In a case of *S.cereale* it was extracts from roots of *S.officinalis* (+342,2%) and from fruits of *R.canina* (+127,3%) and of *Triticosecale* – from roots of *S.officinalis* (+140,4%) and from leaves of *U.dioica* (+49,0%; Fig. 1C).

The number of infected seeds of *T.aestivum* was reduced however most strongly by extracts from roots of *T.officinale* (-90,1%) and of *S.officinalis* (-76,5%), from leaves of *M.piperita* (-69,0%); of *S.cereale* – from bark of *F.alnus* (-55,6%), from roots of *T.officinale* (-51,5%) and leaves of *M.officinalis* (-49,4%); and of *Triticosecale* – from roots of *I.helenium* (-68,9%), from inflorescence of *C.oxyantha* (-54,3%) and from bark of *F.alnus* (-52,5%).

In a case of wheat and triticale both a maceration and an infusion (regardless of a source) reduced a number of infested seeds, while an infection of seeds of rye was increased by maceration and reduced by infusions.

It was proved also a diverse influence of the extracts upon a healthiness of seeds of grain plants depending on a source and preparation mode of the extracts. The significantly consistent response was observed only in a case of rye and triticale ($r = 0,818^{**} > 0,443$).

It was accompanied by that fact (Fig. 4) that the maceration from flowers of *S.nigra* (+117,2%), maceration and infusion from fruits of *R.canina* (+85,1; +77,0%) influenced negatively on healthiness of seeds of *T.aestivum*, while in a case of *S.cereale* it was macerations and infusions from roots of *S. officinalis* (+501,2; +183,1%) and from fruits of *R.canina* (+147,9; +106,6%) and of *Triticosecale* – a maceration and infusion from roots of *S. officinalis* (+143,1; +137,7%) and maceration from leaves of *U.dioica* (+86,5%).

Similarly a number of infested seeds was reduced by infusions from roots of *S.officinalis* (-83,9%) and from flowers of *A.hippocastanum* (-71,3%), macerations from leaves of *M.piperita* (-70,1%) and *B.verrucosa* (-66,7%), while in a case of *S. cereale* it was a maceration from roots of *T.officinale* (-81,4%) and an infusion from a bark of *F.alnus* (-56,6%), and of *Triticosecale* – macerations from roots of *T.officinale* (-82,6%) and from inflorescence of *C.oxycantha* (-68,0%), maceration and infusion from roots of *I.helenium* (-74,4; -63,4%).

4. Discussion

During last years a clear tendency for a discovering and using of medicines obtained from natural sources is observed (Ożarowski, Jaroniewski 1987). In many countries (Japan, USA) intensive phytochemical and pharmacological researches on herbs being earlier eliminated by synthetic substances are conducted (Kuznicka, Dziak 1987).

Similarly, in plant protection against pests the examinations on a possibility of using of bioproducts in order to diminish an environmental pollution with synthetic pesticides are undertaken. On this possibility pointed out among others Nawrot (1984), Łakota and others (1993). These researches concerned both microbiological bioproducts (Misato, Yamaguchii 1977, Piotrowski 1984, Martyniuk 1988), and those of a vegetable origin (Achremowicz, Cież 1988, Piotrowski and others 1995).

As a result of the in many scientific centers carried out researches was a registration of the safe for environment bioproducts, for instance Polagrocyna (*Agrobacterium radiobacter*), Novodor or Bacillan (*Bacillus thuringiensis*), Amistar (synthetic analogues of azoxystrobin produced by forest fungi from genera *Strobilurus* and *Oudemansiella*), Bancol (bensultap from a marine worm *Lumbrineris heteropoda*), Bioczoz and Aldarep (*Allium sativum*), smoke candles Norniko (alkaloid *Nicotiana tabacum*).

In the presented own paper an influence of active substances contained in plant extracts on healthiness and vitality of cereal seeds were evaluated.

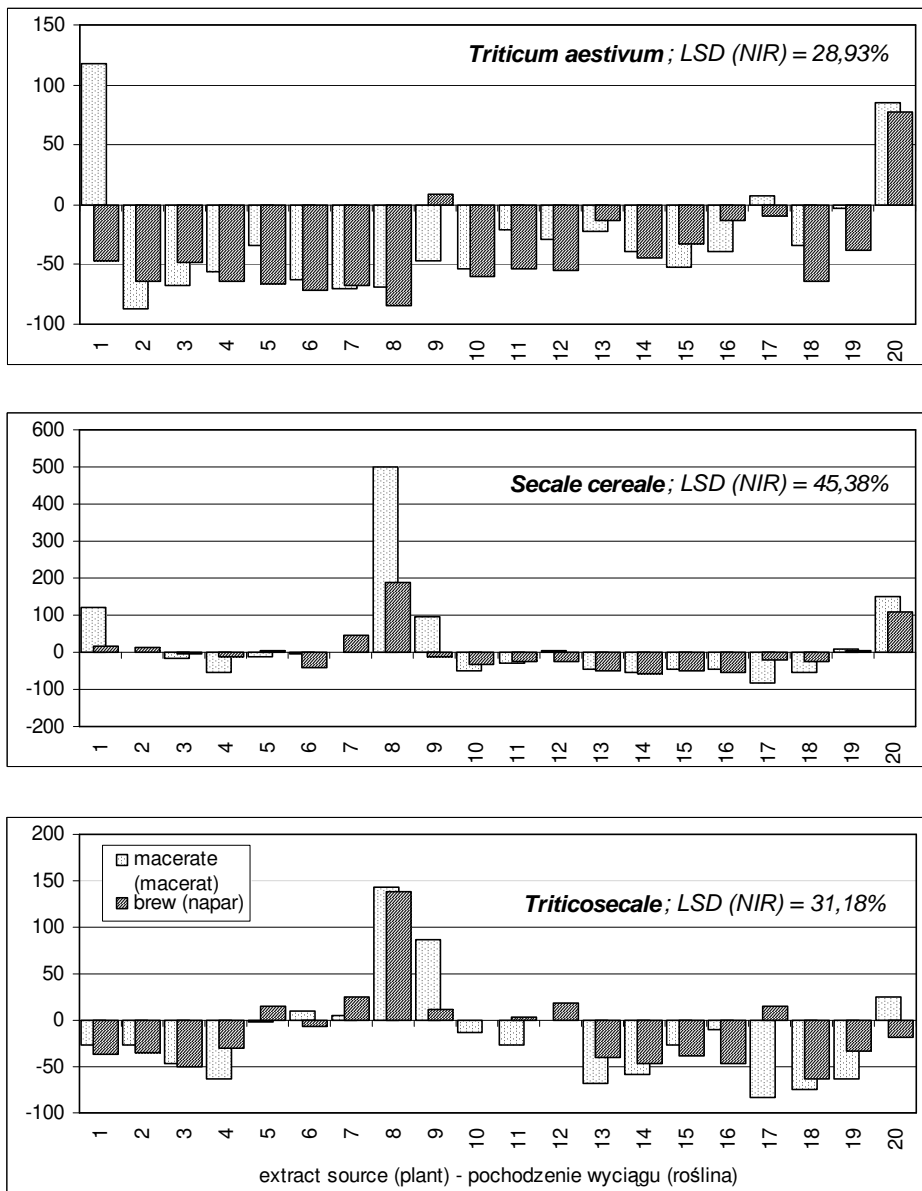


Fig. 4. A seeds healthiness depending on a source and a preparation mode of the extracts (number of infested seeds – deviation from control in %)

Rys. 4. Zdrowotność nasion w zależności od pochodzenia i sposobu przygotowania wyciągów (liczba nasion porażonych – odchylenie od kontroli w %)

It was stated, that similarly as in researches of other authors (Boliłłowa, Znój 2002) an activity of the extracts prepared from various plant species in relation to microorganisms was different. Some of them stimulated and the others inhibited a growth and development of pathogens, what can be considered as a confirmation of previous researches (Piotrowski and others 1995). In the present paper the healthiness as well as vitality of seeds of *T. aestivum* were increased by infusions from *A. hippocastanum* and *S. officinalis*, maceration from *B. verrucosa*, *A. vulgaris* and *A. hippocastanum*; of *S. cereale* – by maceration from *T. officinale*, maceration and infusion from *C. oxyacantha* and *F. alnus*; of *Triticosecale* – by macerations from *T. officinale*, *I. helenium* and *C. oxyacantha*, while the macerations from *S. nigra* and *R. canina* influenced negatively the healthiness and vitality of the seeds.

The observed differences in effectiveness of the extracts should be connected with a content in the plants of specific substances and their different solubility in water or in organic solvents used for extraction. It was stated, that the effectiveness of alcohol or acetone extracts was in general higher than of water extracts (Sas-Piotrowska, Piotrowski 1997a and b; Krupiński, Sobiczewski 2001).

However taking into account possible costs, in the present work only water extracts (macerations and infusions) were prepared. So, a factor differentiating their effectiveness was a solubility of active substances in water. Among those plant substances with favorable action on healthiness and vitality of the seeds may be mentioned: tannins, anthocyanins, phenolglucosides, organic acids saponins, gallic acid, bitter substances, quinones and coumarins (Kohlmunzer 1984, Ożarowski 1980). It should be emphasized that the mentioned substances play a significant role in arising of a resistance of the given plants against specific active agents (Trzebiński 1970; Whitehead, Bowers 1985).

5. Conclusions

1. A vitality and a healthiness of the seeds depended both from a species of a grain plant and from an extract source and its mode of preparation.
2. A vitality of seeds of *T. aestivum* was stimulated by infusions from *A. hippocastanum*, *S. officinalis*, *A. sativum* and *M. piperita*, of *S. cereale* – by infusions from *C. oxyacantha* and *Z. mays* and macerations from *T. officinale* and *F. alnus* and of *Triticosecale* – by infusions from *Z. mays*, *M. officinalis* and *F. alnus*.
3. A healthiness of seeds and emerging plants of wheat was improved in general by the same extracts which influenced positively on vitality of the seeds. There were in a case of *T. aestivum* infusions from *A. hippocastanum* and *S. officinalis*, maceration from *B. verrucosa*; of *S. cereale* – maceration

from *T.officinale*, infusion from *C.oxycantha* and *F.alnus*; and of *Tritico-secale* – macerations from *T. officinale*, *I.helenium* and *C. oxycantha*.

4. Negatively on a vitality and healthiness of seeds of investigated grain plants influenced macerations from *S.nigra* and *R.canina*.

References

1. **Achremowicz J., Cież W.:** *Doświadczenia nad skutecznością działania wyciągów z roślin stosowanych jako aficydy.* Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 353, 53÷66. 1986.
2. **Boliłowa E., Znój K.:** *Przydatność wyciągów w ograniczaniu rozwoju chorób w rolnictwie ekologicznym.* J. Res. Appl. Agricult. Eng., 47, 1, 45÷48. 2002.
3. **Kohlmünzer S.:** *Farmakognozja.* PZWL, Warszawa. 1985.
4. **Krupiński G., Sobiczewski G.:** *Wpływ ekstraktów roślinnych na wzrost *Erwinia amylovora* (Burrill) Winslow et al.* Acta Agrobot., 54, 2, 81÷91. 2001.
5. **Kuźnicka B., Dziak M.:** *Zioła i ich zastosowanie.* PZWL, Warszawa 1987.
6. **Łakota S., Kwiatkowski M., Czerwiński Z.:** *Możliwości wykorzystania związków pochodzenia roślinnego do zwalczania szkodliwych owadów i patogenów roślin.* Pestycydy, 1, 29÷33. 1993.
7. **Martyniuk S.:** *Międzynarodowa konferencja na temat mikrobiologicznych metod walki z chorobami roślin.* Post. Mikrobiologii, XXVII, 1/2, 165÷170. 1988.
8. **Misato T., Yamaguchii Ko.K.:** *Use of Antibiotics in agriculture.* Adv. appl. Microbiol., 21, 53÷88. 1977.
9. **Nawrot J.:** *Produkty naturalne w ochronie roślin.* Pestycydy, 3÷4, 1÷31. 1984.
10. **Ożarowski A.:** *Ziołolecznictwo.* PZWL, Warszawa 1980.
11. **Ożarowski A., Jaroniewski W.:** *Rośliny lecznicze i ich praktyczne zastosowanie.* IWZZ, Warszawa 1987.
12. **Piotrowski W.:** *Badania nad efektywnością antybiotyków stosowanych do odkażania materiału siewnego.* Zesz. Nauk. ATR, s. Rozprawy 14, 1÷56. 1984.
13. **Piotrowski W., Sas-Piotrowska B., Wyrostkiewicz K., Czajkowski P.:** *Wpływ wyciągów roślinnych na kiełkowanie zarodników niektórych grzybów patogenicznych dla roślin.* Zesz. Nauk. ATR, s. Rolnictwo 36, 139÷145. 1995.
14. **Sas-Piotrowska B., Piotrowski W.:** *Ocena fungicydalnego działania wyciągów roślinnych na grzyby powodujące zgorzel siewek buraka.* Biul.IHAR, 202, 253÷258. 1997a.
15. **Sas-Piotrowska B., Piotrowski W.:** *Wzrost patogenów ziemniaka na podłożach z dodatkiem wyciągów z roślin z rodziny *Rdestowate* (*Polygonaceae*).* Biul. Inst. Ziemn., 48/II, 91÷99. 1997b.
16. **Trzebiński J.:** *Biochemiczne podstawy odporności roślin na choroby.* Post. Nauk Roln., 6, 63÷80. 1970.
17. **Whitehead D.L., Bowers W.S.** *Natural Products for Innovative Pest Management.* Pergamon Press; Oxford, 279÷297. 1985.

Wyciągi roślinne i ich oddziaływanie na niektóre cechy nasion roślin uprawnych – rośliny zbożowe

Streszczenie

W pracy analizowano wpływ wyciągów wodnych sporządzonych z 20 gatunków roślin: *Sambucus nigra* L.; *Betula verrucosa* Ehrh.; *Artemisia vulgaris* L.; *Allium sativum* L.; *Aesculus hippocastanum* L.; *A. hippocastanum* L.; *Mentha piperita* L.; *Saponaria officinalis* L.; *Urtica dioica* L.; *Equisetum arvense* L.; *Marrubium vulgare* L.; *Acorus calamus* L.; *Crataegus oxyacantha* L.; *Frangula alnus* Mill.; *Zea mays* L.; *Melissa officinalis* L.; *Taraxacum officinale* Web.; *Inula helenium* L.; *Matricaria chamomilla* L.; *Rosa canina* L. na zdrowotność i żywotność nasion: *Triticum aestivum* L.; *Secale cereale* L.; *Triticosecale* Wittm.

Wykazano, że wyciągi sporządzone z poszczególnych gatunków roślin, a także przygotowane wg odmiennych procedur, istotnie różnicowały energię i zdolność kiełkowania oraz zdrowotność nasion *Triticum aestivum*, *Secale cereale* i *Triticosecale*.

Energię kiełkowania nasion *T.aestivum* stymulowały najsilniej napary z kwiatów *A.hippocastanum* (+10,6%), korzeni *S.officinalis* (+9,4%) i liści *M.piperita* (+9,1%); *S. cereale* – napary z kwiatostanu *C.oxyacantha* (+8,7%) i znamion *Z.mays* (+7,3%); *Triticosecale* – napary ze znamion *Z.mays* i liści *M.officinalis* (po +22,1%) oraz kory *F.alnus* (+19,3%).

Wpływ wyciągów na energię i zdolność kiełkowania nasion zbóż był ze sobą pozytywnie skorelowany. Wartości współczynników korelacji wynosiły 0,919** dla *T.aestivum*; 0,975** – *S.cereale* i 0,902** – *Triticosecale*. Również zmienność (V%) reakcji roślin zbożowych na testowane wyciągi była niewielka i do siebie zbliżona (od 15,2% do 22,5%).

Najkorzystniej na zdolność kiełkowania nasion *T.aestivum* działały napary z kwiatu i kory *A.hippocastanum* (+21,0; +19,4%), cebul *A.sativum* (+19,4%) i liści *M.piperita* (+19,4%), podczas gdy w przypadku *Triticosecale* były to napary z liści *M.officinalis* (+26,1%) i z kory *F.alnus* (+25,3%). Kiełkowanie nasion *S.cereale* stymulowały natomiast maceraty z korzenia *T.officinale* (+8,1%), napar z kwiatostanu *C.oxyacantha* (+8,1%) oraz maceraty z kory *F. alnus* (+7,0%) i napar ze znamion *Z.mays* (+7,0%).

Oddziaływanie wyciągów na zdrowotność nasion zbóż było bardziej zróżnicowane aniżeli na energię i zdolność kiełkowania. Współczynniki zmienności (V%) wynosiły 65,7% (pszenica); 91,1% (żyto) i 58,5% (pszenżyto). Ich wpływ na liczbę porażonych nasion oraz na energię i zdolność kiełkowania był ujemnie skorelowany. Współczynniki korelacji wynosiły -0,720** i -0,907** dla *T.aestivum*; -0,774** i -0,771** dla *S.cereale* oraz -0,572** i -0,528** dla *Triticosecale*. Oznacza to, że im silniej badane wyciągi ograniczały porażenie nasion roślin zbożowych przez mikroorganizmy, tym większa była ich żywotność.

Liczbę chorych nasion *T.aestivum* ograniczały zatem napary z korzeni *S.officinalis* (-83,9%) i kwiatu *A.hippocastanum* (-71,3%), maceraty z liści *M. piperita* (-70,1%) i *B.verrucosa* (-66,7%), podczas gdy w przypadku *S. cereale* był to maceraty z korzenia *T.officinale* (-81,4%) i napar kory *F.alnus* (-56,6%); a *Triticosecale* - maceraty z korzeni *T.officinale* (-82,6%), kwiatostanu *C. oxyacantha* (-68,0%), maceraty i napar z korzeni *I.helenium* (-74,4; -63,4%).

An Attempt of Heavy Metals Load Estimation During Sedimentation of Sludges in the Szczecin Lagoon

Mikołaj Protasowicki, Edward Niedźwiecki
Agricultural University of Szczecin

1. Introduction

Heavy metals, diluted in water, are usually in ionic or colloidal form. They are partly taken in by water organisms into their cells and tissues and partly absorbed by inorganic particles in suspension. Organic matter, released into water after the decay of bacteria, plants and animals containing a certain amount of heavy metals absorbed earlier can additionally absorb more metals from the water. With time organic and inorganic suspension falls down forming bottom sediments. Although a certain amount of heavy metals can be released into water in this process, a considerable amount of them is deposited in bottom sediments permanently. Many authors used bottom sediments to study to what extent the development of industry and other kinds of human activities have disturbed the heavy metal cycle in nature.

Bottom sediments section shows a clear increase of heavy metals content beginning with the deepest layers (the oldest) – to the surface ones (the newest). This phenomenon was recorded in many parts of the world e.g. the North Sea (Försttner and Reineck 1974) the Baltic Sea (Suess and Erlenkeuser 1975) and the Szczecin Lagoon (Protasowicki et al. 1993).

In the accessible literature there is not much information about the load of heavy metals transported during sedimentation process in the Szczecin Lagoon, what was the reason for undertaking this research. Our purpose was an attempt to determine the load of heavy metals in the sedimentation process in this area, belonging to the Odra estuary.

2. Materials and methods

The material falling down on the bottom of the Szczecin Lagoon was collected by collectors which were placed for 4 months, from July to November 1992 in 5 places: 1 – border buoy, 2 – I Brama Torowa, 3 – II Brama Torowa, 4 – navigation sign, 5 – Chełminek (Fig. 1). The collector funnel (Fig. 2) was 232 cm² in area and was about 35 cm above the bottom.

In the collected material the content of heavy metals - Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni, Fe and loss on ignition were determined. Prior to heavy metal determination, the samples were burnt in a mixture of nitric and perchloric acids (Adrian 1971, Protasowicki et al. 1999). Chemical elements were analysed by the method of atomic absorption spectrometry (AAS), mercury by means of the cold vapour technique (CV AAS) and other metals after atomization by air-acetylene flame (FAAS). All the determinations were made in three parallel replications and relative error was below 5%.

3. Results and discussion

Detailed results of the studies on the content of heavy metals and the loss on ignition in the material collected after 4 months are presented in Table 1.

Table 1. The content of heavy metals in the sediments collected in the Szczecin Lagoon
Tabela 1. Zawartość metali ciężkich w osadach pobranych z Zalewu Szczecińskiego

| Place* | Content, µg·g ⁻¹ dry weight | | | | | | | | Loss on ignition, % |
|--------|--|-------|-------|------|------|------|------|-------|---------------------|
| | Hg | Cd | Pb | Cu | Zn | Cr | Ni | Fe | |
| 1 | 0.636 | 3.336 | 81.5 | 33.6 | 551 | 13.9 | 10.2 | 23730 | 14.01 |
| 2 | 0.476 | 2.035 | 35.8 | 29.0 | 299 | 11.4 | 13.6 | 6490 | 11.18 |
| 3 | 0.838 | 4.556 | 335.0 | 59.8 | 1427 | 20.0 | 22.9 | 31330 | 18.69 |
| 4 | 0.684 | 2.754 | 46.3 | 37.8 | 318 | 11.0 | 12.4 | 20570 | 15.22 |
| 5 | 1.324 | 6.227 | 97.6 | 65.1 | 678 | 27.1 | 20.1 | 16160 | 18.24 |

* see "material and methods" and Fig. 1.

The data show a certain differentiation in the loss on ignition depending on the place. Although the content of heavy metals in the collector material differed from the content recorded in the surface bottom sediments it was within the range of the recorded concentrations (Protasowicki et al. 1993, Niedźwiecki et al. 1998).

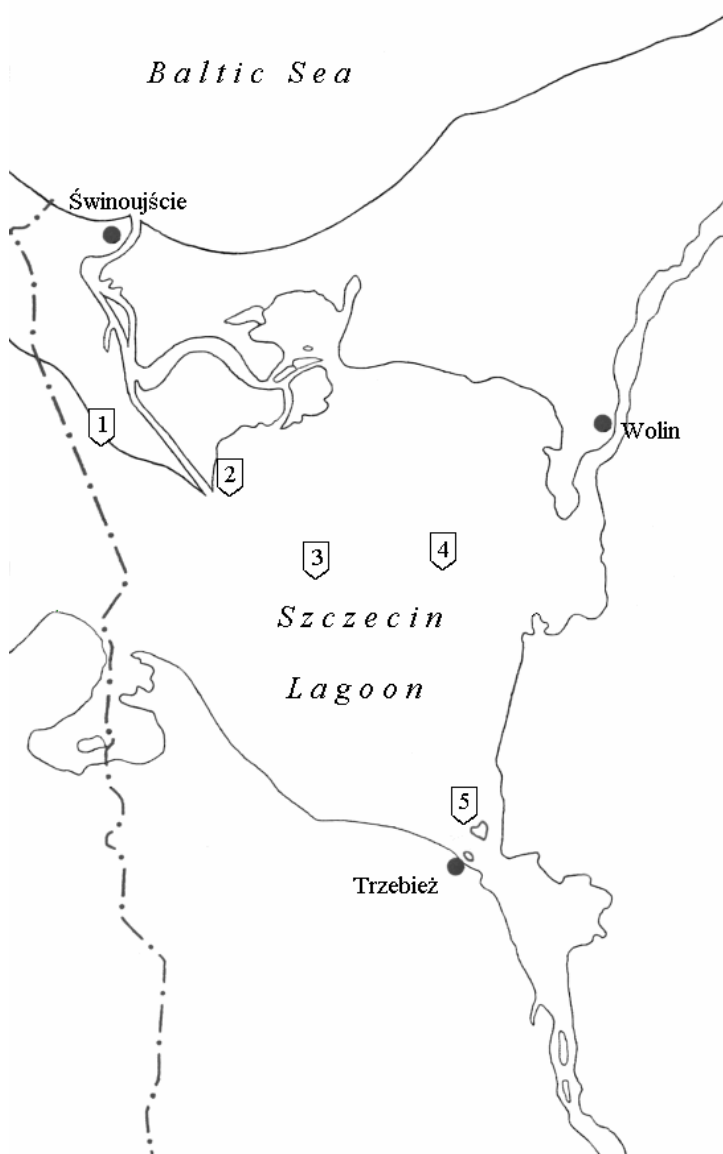


Fig. 1. Sampling points in the Szczecin Lagoon; 1 – border buoy, 2 – I Brama Torowa, 3 – II Brama Torowa, 4 – navigation sign, 5 – Chełminek

Rys. 1. Punkty poboru prób w Zalewie Szczecińskim; 1 – pława graniczna, 2 – I Brama Torowa, 3 – II Brama Torowa, 4 – boja nawigacyjna, 5 – Chełminek

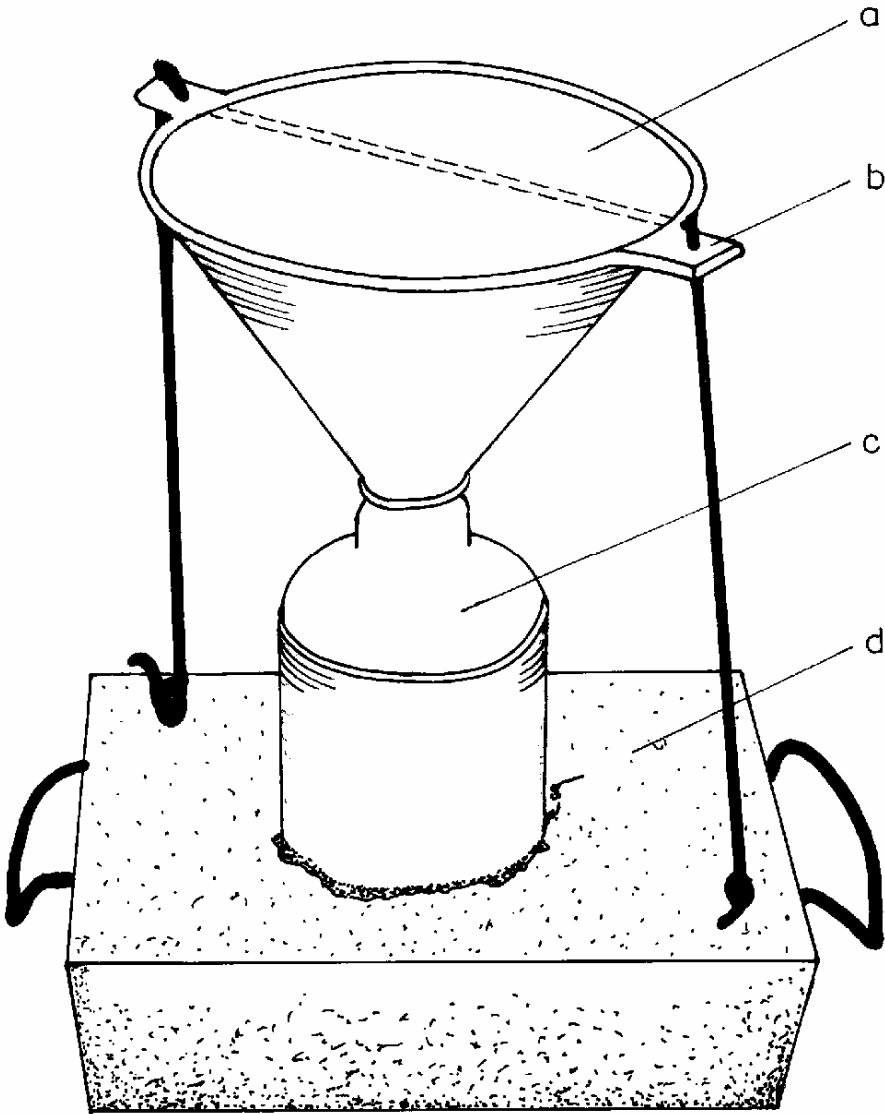


Fig. 2. The sediment collector: a – funnel, b – rope, c – bottle, d – concrete block

Rys. 2. Urządzenie do pobierania osadu: a – lejek, b – lina, c – butelka, d – blok betonowy

The ratio of maximum to minimum concentration level was as follows: Hg - 2.78; Cd - 3.06; Pb - 9.36; Cu - 2.24; Zn - 4.77; Cr - 2.46; Ni - 2.25; Fe - 4.83. Apart from a few exceptions the material collected in the area where the Odra flows into the Szczecin Lagoon (Chełminek) have the highest concentrations while the lowest is at a place near to Kanał Piastowski (I Brama Torowa).

It is worth pointing out that the observed differences cannot be explained by a different amount of organic matter (estimated on the basis of the loss on ignition) since the ratio of maximum : minimum level was 1.67.

The presented data fully confirm our earlier founding that heavy metal contamination of the Szczecin Lagoon is decreasing with the distance from Szczecin, which is the result of a self-purification processes in this aquatic area (Protasowicki 1991, Protasowicki and Niedźwiecki 1993).

Depending on the place, the collectors contained from 62-376 g of the sediment with the dry matter content within the range 27.82 - 41.77%, which allowed the calculation of the mass of the matter (dry matter) falling down to the bottom and the load of heavy metals (Table 2).

Table 2. Assessment of a matter and a heavy metal load yearly deposited on the bottom of the Szczecin Lagoon

Table 2. Oszacowany ładunek materii oraz metali ciężkich rocznie odkładanych na dnie Zalewu Szczecińskiego

| Place* | Matter load, g·cm ⁻² | Heavy metal load, µg·cm ⁻² of bottom | | | | | | | |
|--------|---------------------------------|---|-------|------|------|-----|------|-----|------|
| | | Hg | Cd | Pb | Cu | Zn | Cr | Ni | Fe |
| 1 | 0.418 | 0.266 | 1.394 | 34.1 | 14.0 | 230 | 5.8 | 4.3 | 9919 |
| 2 | 0.493 | 0.235 | 1.003 | 17.6 | 14.3 | 147 | 5.6 | 6.7 | 3200 |
| 3 | 0.107 | 0.090 | 0.487 | 35.8 | 6.4 | 153 | 2.1 | 2.5 | 3352 |
| 4 | 0.115 | 0.079 | 0.317 | 5.3 | 4.3 | 37 | 1.3 | 1.4 | 2366 |
| 5 | 0.476 | 0.630 | 2.964 | 46.5 | 31.0 | 323 | 12.9 | 9.6 | 7692 |

* see "material and methods" and Fig. 1.

The comparison of the data from Table 2 shows that despite similar matter loads in the places labelled 2 and 5 the amounts of heavy metal contents are definitely different. This finding confirms the previous one that a considerable amount of these elements is deposited within the Szczecin Lagoon and does not reach the Baltic Sea.

As far as the differentiation of the load of organic matter is concerned there are two clear zones of different sedimentation intensification. The points 1, 2 and 5 represent the outlet and the side area, with in comparison with the

point 3 and 4 in the central part of the area. Taking into consideration these differences we can state that the values for the points in the central part are most useful for estimating the load of heavy metals in the Szczecin Lagoon.

On the basis of the above mentioned data and the area of the Zalew Wielki which according to Majewski (1980) is 410 km² in area it was calculated that the total annual deposition is within the range (ton/year): matter 1,316,100÷1,414,500; mercury 0.972÷1.107; cadmium 3.899÷5.990; lead 65.19÷440.34; copper 52.89÷78.72; zinc 455.1÷1,881.9; chromium 15.99÷25.93; nickel 17.22÷30.75; iron 21,102÷41,230.

The comparison of these values with the load of heavy metal pollutants flowing into the Szczecin Lagoon with the Odra (PIOŚ 1993), confirms that they are deposited to a great extent in bottom sediments. For the complete balance it would be necessary to estimate the load of pollutants falling into water from atmosphere.

4. Conclusions

1. The material deposited in the sedimentation process at the bottom of the Szczecin Lagoon has a great load of heavy metal, as a result, the flow of these pollutants from the Odra estuary into the Baltic Sea is limited to a great extent.

Literature

1. **Adrian W.:** *A new digestion method for biological material utilizing pressure.* At. Absorpt. Newsl., 10(4), 96. 1971.
2. **Förstner U., Reineck H.E.:** *Die Anreicherung von Spurenelementen in den rezenten Sedimenten eines Profilkerns aus der Deutschen Bucht.* Senckenb. Marit., 6, 175-184. 1974.
3. **Majewski A.:** *Ogólna charakterystyka Zalewu Szczecińskiego.* W: Zalew Szczeciński (red. A. Majewski), Wyd. Komunikacji i Łączności, Warszawa, 17-25 [in Polish]. 1980.
4. **Niedźwiecki E., Protasowicki M., Poleszczuk G.:** *Zakwaszenie osadów dennych Jeziora Nowowarpieńskiego.* Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 456, 273-277 [in Polish]. 1998.
5. **PIOŚ,** *Stan czystości rzek, jezior i Bałtyku na podstawie wyników badań wykonywanych w ramach państwowego monitoringu środowiska w latach 1991÷1992.* (red. D. Cydzik i inni), Wyd. INTEGER Sp. z o.o., Wrocław [in Polish]. 1993.
6. **Protasowicki M.:** *Long-term studies on heavy metals in aquatic organisms from River Odra mouth area.* Acta Ichthyol. et Piscat., suppl., 21, 301-309. 1991.
7. **Protasowicki M., Niedźwiecki E.:** *Zawartość metali ciężkich w osadach dennych portów ujścia Odry.* Studia i Materiały MIR, Seria S, 117-120 [in Polish]. 1993.

8. **Protasowicki M., Niedźwiecki E., Ciereszko W.:** *Heavy metals and chloroorganic substances in sediment cores from the Szczecin Lagoon.* In: *Pollutants in Environment*, (eds. A. Smoczyńska et al.), ART Olsztyn, 155-159. 1993.
9. **Protasowicki M., Niedźwiecki E., Ciereszko W., Perkowska A., Meller E.:** *The comparison of sediment contamination in the area of estuary and the lower course of the Odra before and after the flood of summer 1997.* *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 27(5), 338-342. 1999.
10. **Suess E., Erlenkeuser H.:** *History of metal pollution and carbon input in Baltic Sea sediments.* *Meyniana*, 27(11), 63-75. 1975.

Próba oszacowania ładunku metali ciężkich w czasie procesu sedymentacji osadów w Zalewie Szczecińskim

Streszczenie

W celu bliższego poznania procesów sedymentacji w Zalewie Szczecińskim wystawiono kolektory powstającego osadu. Kolektory takie wystawiono na okres 4 miesięcy od lipca do listopada w 5 punktach zalewu. Powierzchnia kolektora wynosiła 232 cm² i znajdowała się na wysokości około 35 cm nad dnem. W kolektorach po upływie 4 miesięcy, w zależności od rejonu, zebrano się od 62 do 376 g osadu o zawartości suchej masy w przedziale 27,82÷41,77%. Pozwoliło to wyliczyć masę opadającej na dno materii.

W zebranych w kolektorze materiale oznaczono zawartość materii organicznej oraz metali ciężkich – Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni, Fe. Materię organiczną oznaczono na podstawie strat przy wyżarzaniu w temperaturze 5500°C. Próby przed oznaczeniem metali ciężkich spalano w mieszaninie kwasów azotowego i nadchlorowego (HNO₃ + HClO₄). Pierwiastki analizowano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS), przy czym rtęć oznaczano techniką zimnych par (CV AAS), a pozostałe metale po atomizacji w płomieniu acetylenowo-powietrznym (FAAS).

Zawartości metali mieściły się w następujących granicach: Hg – 0,636÷1,324; Cd – 2,035÷6,227; Pb – 46,3÷335; Cu – 0,21÷8,71; Zn – 299÷1427; Cr – 11,0÷27,1; Ni – 10,2÷22,9 i Fe – 3686÷31326 µg·g⁻¹ suchej masy. Tak znaczne zróżnicowanie wynikało z faktu miejsca położenia kolektora. Odnotowano, że największe ilości stwierdzano w rejonie ujścia Odry do Zalewu Szczecińskiego lub w jego części centralnej.

Uwzględniając powyższe dane oraz powierzchnię polskiej części zalewu – Zalew Wielki, która wynosi 410 km² obliczono że, całkowita roczna depozycja mieści się w zakresie (ton/rok): materia 1316100÷1414500; rtęć 0,972÷1,107; kadm 3,899÷5,990; ołów 65,19÷440,34; miedź 52,89÷78,72; cynk 455,1÷1.881,9; chrom 15,99÷25,83; nikiel 17,22÷30,75 i żelazo 21102÷41230.

Porównanie tych wartości z ładunkiem zanieczyszczeń dopływającym do zalewu z wodami Odry (suma przekroju Krajnika i Goleniowa) podawanymi przez PIOŚ potwierdza, że są one w znacznej mierze odkładane w osadach dennych zalewu.

AChE as biomarker of mussels and fish contamination with chemicals in the Gulf of Gdańsk

*Justyna Kopecka, Janusz Pempkowiak
Institute of Oceanology,
Polish Academy of Sciences, Sopot*

1. Introduction

Significant part of the anthropogenic contaminants load reaching the marine environment enters the food chain. Traditionally, in order to monitor the effect of the contaminations on biota, analyses of the contaminants concentration in organisms have been carried out. Recently biomarkers were recognized as useful tool for assessment of the pollution impact on marine organisms. This is due to their sensitivity, low cost and specificity (Huggett et al, 1992; Walker and Livinstone, 1992; WHO, 1993).

For example acetylcholinesterase (AChE) inhibition in bivalvia and fish is used as a biomarker of exposure to neurotoxins (eg.: organophosphorus, and carbamate compounds – present in the environment as pesticides). The role of AChE in cholinergic transmission is to regulate the nervous transmission by reducing the concentration of ACh (acetylcholine) in the junction through AChE-catalysed hydrolysis of ACh. When AChE is inactivated by organophosphorus or carbamate esters the concentration of ACh in the junction remains high in comparison with unaffected organisms (Bocguene et al, 1990; Escartin and Porte, 1997).

2.1. Materials and methods

2.1.1. Sampling strategy

Organisms from two species of bivalvia (*Macoma balthica*, *Mytilus trossulus*) and flounder (*Platichthys flesus*) were used as biomonitoring organisms of coastal pollution in this study. The distribution of sampling stations where the organisms were collected, in the Gulf of Gdańsk is shown in Fig. 1.

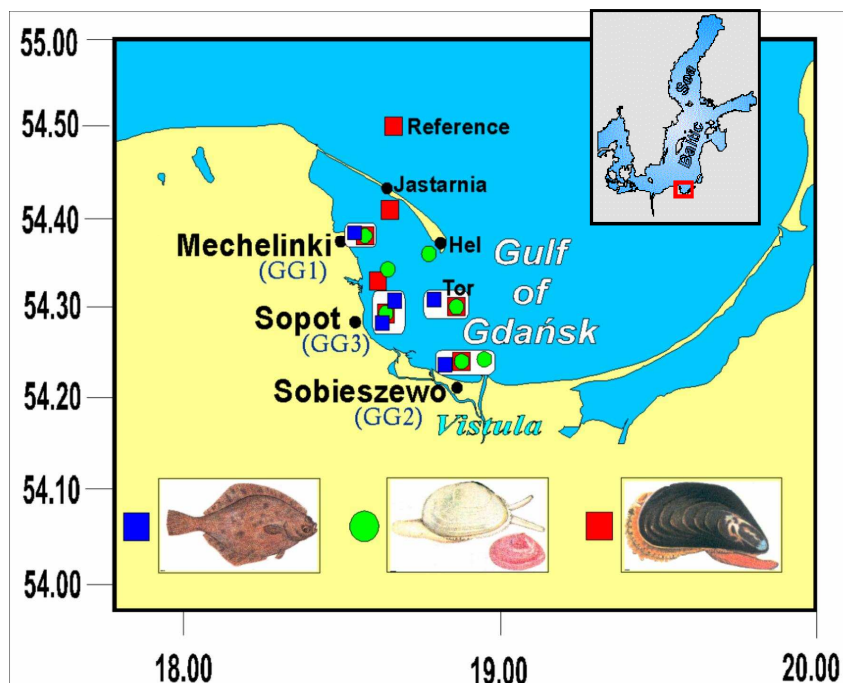


Fig. 1. Distribution of sampling stations in the Gulf of Gdańsk

Rys. 1. Rozmieszczenie stacji pomiarowych w Zatoce Gdańskiej

All sampling grounds are distributed inside the Gulf of Gdańsk, except a reference station – located on the ‘open sea’ side the Hel Peninsula. In the Gulf of Gdańsk 4 sampling grounds were selected:

- off Mechelinki – the most polluted site, the sewage outflow from the Gdynia WWTP is located there,
- off Sopot – the recreational and touristic area,
- close to the mouth of the Vistula river – in this site the influence of the Vistula river is at its maximum,
- on the ship route to the ports (TOR).

The organisms were collected in 2001 (March and November), and 2002 (March). The mussels (of uniform shell length: *M. trossulus* 35±5 mm, *M. balthica* >15 mm) were caught using a drag net from the research vessel "Oceania" (IO PAS, Sopot). Catching was towed at 1,5÷2 knots for 15÷20 min so as to minimize stress to catch. The flounder (20 females and 3÷10 males, body length 20÷30 cm) were collected by local fishermen using flounder nets ($\phi_{\text{mesh}} = 60\text{mm}$).

In the laboratory notes were taken on flounder condition, length, sex, weight (whole and empty fish, liver, gonads and spleen) and degree of parasitisms.

Different tissues sectioned from the 5 pooled organisms were used as source of samples: gills from *M. trossulus*, foot from *M. balthica* (Mora et al, 1998; Mora et al, 1999), and muscle tissues from flounder (Kirby et al, 2000; Schneider et al, 2000). The sectioned organs were immediately transferred to liquid nitrogen and then kept in deep freezer -80°C.

2.2. Extraction – fraction S9

100÷200 mg wet weight aliquots of the desired tissue samples were homogenized in 0,02M phosphate buffer (pH = 7,0; 0,1% Triton X-100) in ratio 1/4 (weight/volume) using an electric homogenizer (homogenization was performed twice, each time for 20 sec, in glass vessels kept in ice). Then the homogenate was centrifuged at 10000 g in the temperature of 4°C for 20 min. The supernatant (fraction S9) was stored at -80°C before the biochemical measurements. The procedure is described in detail by Bocquene and Galgani (1998).

2.3. Protein determination

The method described by Bradford (1976) was used for quantitative determination using BSA (bovine serum albumin) as the protein standard, after having been adapted to be used with a microplate reader "Genios" (TECAN). For each microplate well the following solutions were added: 10 µl of diluted S9 extract (dilution factor with destilated water applied to the samples was – for fish: 1/50; – for mussels: 1/10), 90 µl destilated water and 280 µl Bradford reagent (diluted 1/5). Absorbance was read at $\lambda = 595 \text{ nm}$ and the protein concentration were calculated from the standard curve.

2.4. Measurement of AChE

The method for measurements of AChE activity in the microplate reader, adopted from Bocquene and Galgani (1998), was used. The following proportions of solutions were applied.

| Solutions – (all were adapted to room temperature) | Blank | Mussel sample | Fish sample |
|--|--------------|---------------|-------------|
| | 5 replicates | 3 replic. | 3 replic. |
| 0,02M Phosphat buffer + 0,1% Triton X-100 | 350 μ l | 330 μ l | 340 μ l |
| Sample – fraction S9 | – | 20 μ l | 10 μ l |
| 0,01M DTNB (in 0,1M Tris/HCL, pH = 8.0) | 20 μ l | 20 μ l | 20 μ l |
| Incubation | 5 min | | |
| 0,1M ACTC (in Aqua dest) | 10 μ l | 10 μ l | 10 μ l |

This was followed by absorption measurement at $\lambda=405\text{nm}$ in 4 kinetic intervals (0, 1, 2, 3 min)

3. Results and discussion

All pooled samples of mussels and individuals fish had AChE activity [nmol/min · mg protein] in the following ranges: 29÷83 (in *M.balthica*), 12÷38 (in *M.trossulus*) and 94÷185 (in flounder). The obvious, and already noticed species dependence of the levels, Bocquene and Galgani (1998) can be noticed.

AChE activities in *M. balthica* were the lowest in sites close to the Hel Peninsula in all sampling periods (Fig. 2).

In this area the highest concentrations of pollution in sediment and water had been measured (Sapota, 2000). The highest mean values of AChE were found in whole tissue of *M. balthica* from the Tor station (80÷83 nmol/min · mg protein).

The lowest mean value of AChE activity in *M. trossulus* were observed near the Mechelinki and Jastarnia stations (15÷20 nmol/min · mg protein) – Fig. 3.

This area is regarded as a very polluted one (Sapota, 2000, Potrykus et al., 2003) – due to sewage discharges. In the sampling site near Sopot (GG3) the higher values of AChE activity in *M. trossulus* (ca 38 nmol/min · mg protein) were observed.

In female flounder mean values of AChE activity higher, than in males, were found (Fig. 4).

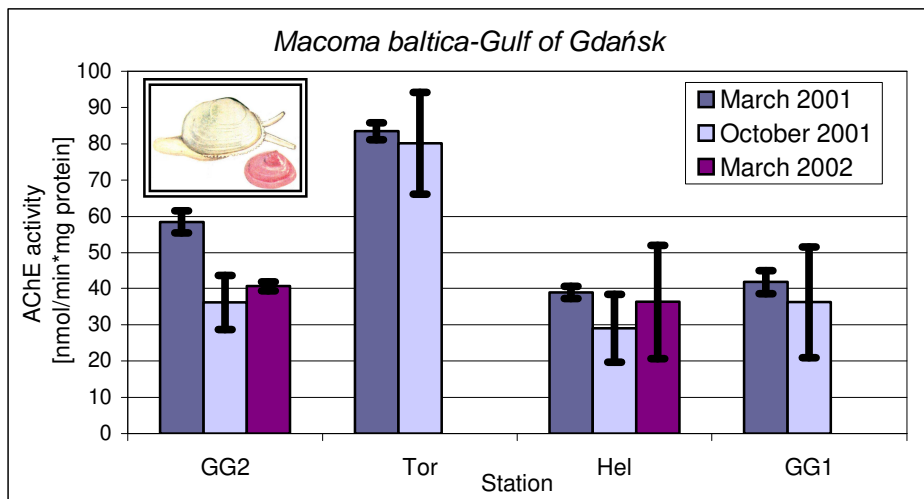


Fig. 2. Levels of AChE activity in *Macoma balthica* from the Gulf of Gdańsk
Fig. 2. Aktywność AChE w małżu *Macoma balthica* z Zatoki Gdańskiej

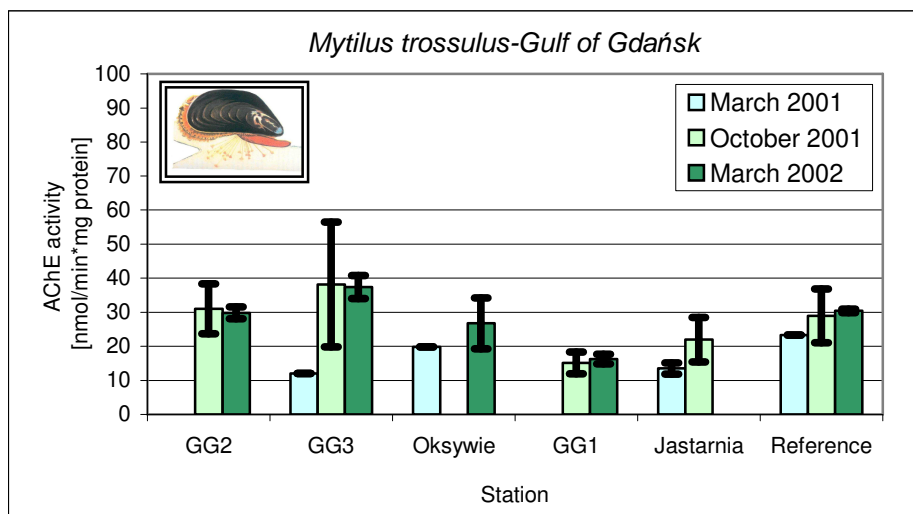


Fig. 3. Levels of AChE activity in *Mytilus trossulus* from the Gulf of Gdańsk
Rys. 3. Aktywność AChE w małżu *Mytilus trossulus* z Zatoki Gdańskiej

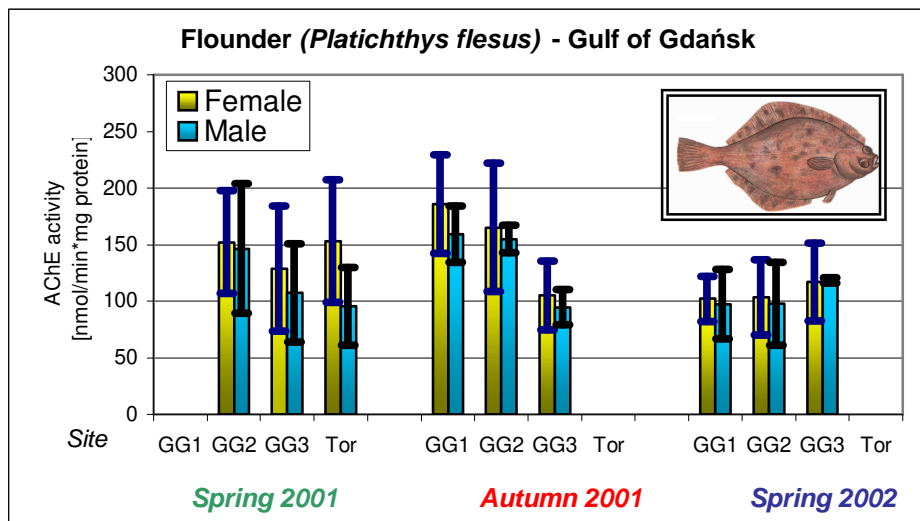


Fig. 4. Level of AChE activity in flounder from the Gulf of Gdańsk

Rys. 4. Aktywność AChE w storni z Zatoki Gdańskiej

The lowest mean values in flounder were found in spring 2002 in all sampling sites. At that time very low water temperature was recorded. It could have influenced level of AChE activity (Bocquene and Galgani, 1998). AChE activities in individual flounders were different in all sites and periods (this explains high standard deviations). The phenomenon can be also attributed to the age, sex, and environmental factors.

4. Conclusions

Levels of AChE activity are thought to be a useful indicator of biological responses in organisms (mussels and fish) to pollution.

Inhibition of AChE activity in tissue has been proposed as a useful biomarker of an effective exposure to organophosphates and carbamates (Bocquenè and Galgani, 1998; Schneider et al, 2000). Since the sources of contaminants are rather localised (mouth of the Vistula due to runoff, ports, sewage discharges) well-developed gradients of organic pollutants in organisms have been recorded. This is well documented and confirmed in this, biomarker oriented, study.

5. Acknowledgement

This work was financially support from FP5 Program, Biological Effects of Environmental Pollution – BEEP.

References

1. **Bocquené G., Galgani F.:** *Biological effects of contaminants: Cholinesterases inhibition by organophosphate and carbamate compounds.* ICES Techniques in Marine Environmental Sciences, No 22, International Council for the Exploration of the Sea, 1÷13. 1998.
2. **Dellali M., Barcelli M.G., Romeò M., Aissa P.:** *The use of acetylcholinesterases activity in *Ruditapes decussates* and *Mytilus galloprovincialis* in the biomonitoring of Bizerta Lagoon.* Comparative Biochemistry and Physiology (Part C) 130, 227÷235. 2001.
3. **Galgani F., Bocquené G.:** *Molecular Biomarkers of Exposure of Marine Organisms to Organophosphorus Pesticides and Carbamates.* Biomarkers, 23, 113÷134. 1998.
4. **Huggett R.J., Kimerle R.A., Mehrle Jr P.M., Bergman H.L.:** *Biomarkers: Biochemical, Physiological and Histological Markers of Anthropogenic Stress.* SETAC Special Publications Series, Lewis Publisher, 5÷17. 1992.
5. **Kirby M.F., Morris S., Hurst M., Kirby S.J., Neall P., Tylor T., Fagg A.:** The Use of Cholinesterase Activity in Flounder (*Platichthys flesus*) Muscle Tissue as a Biomarker of Neurotoxic Contamination in the UK Estuaries, Marine Pollution Bulletin, 40 (9), 780÷791. 2000.
6. **Kopecka J., Pempkowiak J.:** poster presentation in the SETAC 2002 Conference: "AChE as biomarker of mussels and fish contamination with chemicals in the Gulf of Gdańsk"; SETAC 2002, Book of Abstracts, 223. 2002.
7. **Mora P., Michel X., Narbonne J.F.:** Cholinesterases activity as potential biomarker in two bivalves, Environmental Toxicology and Pharmacology, 7, 253÷260. 1999.
8. **Mora P., Fournier D., Narbonne J.F.:** Cholinesterases from the marine mussels (*Mytilus galloprovincialis* Lmk. And *Mytilus edulis* L. and from the freshwater bivalve *Corbicula fluminea* Müller, Comparative Biochemistry and Physiology (Part C) 122, 353÷361. 1999.
9. **Narbonne J.F., Daubeze M., Clerandau C., Garrigues P.:** Scale of classification based on biochemical markers in mussels: application to pollution monitoring in European coasts, Biomarkers, 4 (6), 415÷424. 1999.
10. **Potrykus J., Albalat A., Pempkowiak J., Porte C.:** Content and pattern of organic pollutants (PAHs, PCBs and DDT) in blue mussels (*Mytilus trossulus*) from the southern Baltic Sea, Oceanologia, 45 (2), 337÷355. 2003.
11. **Sapota G.:** Bioakumulacja węglowodorów chlorowanych w sieci troficznej Zatoki Gdańskiej, PhD Tesis, Gdańsk Univ. 137 pp. 2000.
12. **Schneider R., Schiedek D., Petersen G.J.:** Baltic cod reproductive impairment: varian organo-chlorine levels, hepatic EROD activity, muscular AChE activity, developmental success of eggs and larvae, challenge tests; Temporal and Spatial Trends in the Distribution of Contaminants and their Biological Effects in the ICES Area (S), ICES CM, S:09. 2000.
13. **Walker C.H., Livingstone D.R.:** Persistent pollutants in marine ecosystems, SETAC Special Publications Series, Pergamon Press, 3÷35. 1992.
14. WHO, Biomarkers and Risk Assessment: Concepts and Principles. International Programme of Chemical Safety. World Health Organization, Vammole 1993, 82 pp. 1993.

AChE jako biomarker skażenia chemikaliami małży i ryb z Zatoki Gdańskiej

Streszczenie

W ciągu ostatnich kilkunastu lat udokumentowano w środowisku Morza Bałtyckiego spadek stężenia WWA, PCB, dioksyn i metali ciężkich. Jednak ze względu na wysoką toksyczność w odniesieniu do organizmów oraz ze względu na trwałość w środowisku morskim i akumulację w łańcuchu troficznym, należą one do najczęściej badanych zanieczyszczeń w programie środowiskowym. Jako metodę oceny stanu środowiska tradycyjnie stosuje się pomiar stężenia zanieczyszczeń w tkance miękkiej organizmów morskich. Jednak pomiar ten nie wiąże się bezpośrednio z oceną skutków ich akumulacji w organizmach żywych

W ciągu ostatnich 15÷20 lat jako metodę toksykologii środowiskowej służącą do bardziej kompleksowej oceny stanu środowiska, wprowadzono pomiar biologicznych skutków zanieczyszczenia biocenozy – tzw. biomarkerów. Jako wskaźniki stosuje się tu zmiany w funkcjonowaniu organizmów na poziomie biochemicznym, fizjologicznym i histologicznym. Pozwalają one bezpośrednio określić wpływ zanieczyszczeń na organizmy żyjące w środowisku wodnym i mogą być one stosowane do pomiarów reakcji organizmów na chemiczne czynniki stresujące. Najwcześniej skutki biologiczne ujawniają się na poziomie komórkowym. Na poziomie organów i organizmów indywidualnych można zauważyć zmiany chorobowe, zaburzenia odporności i fizjologii. Śmierć organizmów, a tym samym spadek populacji, mniejsza bioróżnorodność, i w efekcie – degradacja środowiska przyrodniczego spowodowana jest długoterminowym efektem ekspozycji organizmów na zanieczyszczenia.

Celem tej pracy było określenie poziomu Acetylocholinoesterazy (AChE) – enzymu współodpowiedzialnego za przekazywanie impulsów w systemie nerwowym w małżach i rybach z Zatoki Gdańskiej. Aktywność AChE ulega obniżeniu w organizmach eksponowanych na związki (np. pestycydy) fosforoorganiczne, i karbaminianowe.

Organizmy pobierano z rejonów przybrzeżnych Zatoki Gdańskiej: Mechelinki, Sopot, ujście Wisły, z centralnej części Zatoki oraz punktu referencyjnego położonego na zewnątrz Półwyspu Helskiego. Badania wskaźników substancji szkodliwych objęły organizmy z dwóch gatunków małży (*Macoma balthica* i *Mytilus trossulus*) i jednego gatunku ryb – storni (*Platichthys flesus*). Analizie poddano wybrane tkanki (skrzela w *M. trossulus*, noga w *M. balthica* oraz mięśnie w storni) zostały zmierzone aktywności AChE (acetylocholinoesterazy).

Analiza zbioru wyników aktywności (AChE) wykazała zmienność gatunkową stężenia AChE, różnice w AChE w organizmach męskich i żeńskich, i znaczną zmienność indywidualną. Nie stwierdzono statystycznie istotnych zmian w zmienności geograficznej i sezonowej.

Natomiast w aktywności AChE w małżach nie obserwuje się istotnych różnic.

Metoda prognozowania sejsmiczności Ziemi w zależności od aktywności Słońca

Andrej Morozow

*Federalne Państwowe Przedsiębiorstwo – Specjalistyczny Inspektorat
Analitycznej Kontroli Środowiska, Kursk, Rosja*

1. Wstęp

Jeszcze w czasach starożytności wysunięto hipotezy, że Słońce jest nie tylko źródłem ciepła i światła, a również czynnikiem wywierającym duży wpływ na rozmaite aspekty życia człowieka i przyrody na Ziemi.

Obserwując przez dym pożarów i erupcji wulkanicznych ciemne „plamy” na jasnym dysku słonecznym człowiek mimowolnie powiązywał je ze wstrząsami społecznymi jak też z kataklizmami naturalnymi. Rozwój nauki poszerzył wiedzę o najbliższej i najważniejszej dla nas gwiazdzie, pozwolił zrozumieć naturę procesów zarówno na powierzchni jak i wewnątrz Słońca. Całokształt zjawisk przebiegających na Słońcu uzyskał miano „aktywności słonecznej”. Formy jej przejawów mogą być bardzo rozmaite i powiązane ze sobą w sposób wielce skomplikowany.

Najwcześniej zostały odnalezione tak zwane “plamy słoneczne”, przedstawiające sobą fragmenty powierzchni Słońca, mające jasność znacznie mniejszą od średniej jasności dysku słonecznego. Duże plamy widoczne są nawet nieuzbrojonym okiem przy odpowiednich warunkach (obecność dymu, mgła, wschód lub zachód Słońca). Przez teleskop można dokładnie odróżnić małe plamy i grupy plam (rysunek 1).

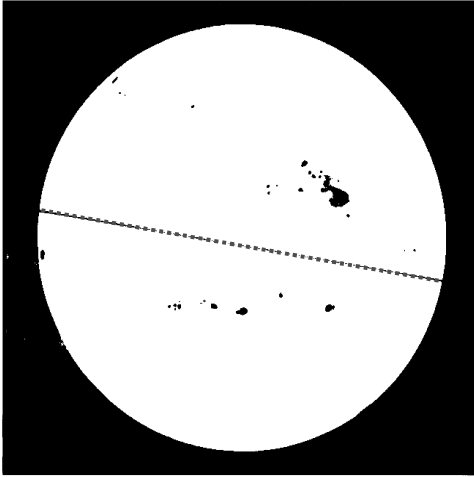
W pierwszej połowie XIX wieku badacze Słońca Niemiec Schwabe i Szwajcar Wolf ustalili, że ilość słonecznych plam cyklicznie się zmienia od minimum do maksimum [1]. Okres tych zmian określono mianem „cyklonu plam”. Średnia długość cyklu wynosi około 11 lat. Miarą „plamotwórczej” działalności Słońca są tzw. liczby Wolfa **W**:

$$W = 10g + f$$

gdzie:

f – ilość widocznych na dysku plam,

g – ilość grup plam.



Rys. 1. Dysk Słońca przez teleskop

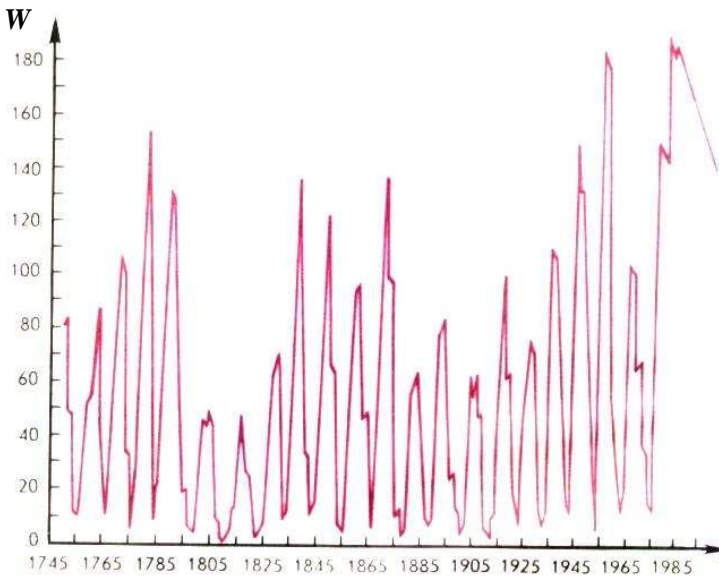
Fig. 1. Sun disc via telescope

Wartość W zmienia się w ciągu cyklu 20÷30 w latach minimum aktywności słonecznej, a 200÷230 podczas jej maksimum. Zarejestrowany ciąg liczb Wolfa obejmuje okres od roku 1750 do czasów najnowszych i stanowi podstawę analiz poszukiwań powiązań różnego rodzaju zjawisk w kosmosie i na Ziemi ze słoneczną aktywnością. Zmiany wartości liczby Wolfa za wspomniany wyżej okres przedstawiona jest na rysunku 2.

Rozwój pozaatmosferycznych obserwacji (za pomocą stacji kosmicznych) w ostatnim dziesięcioleciu spowodował wprowadzenie dodatkowych zespołów wskaźników aktywności Słońca również spełniających jedenastoletni cykl. Jednak za podstawowy indeks nadal uważa się liczbę Wolfa, co wynika przede wszystkim z jej reprezentatywności (ponad 250 lat obserwacji).

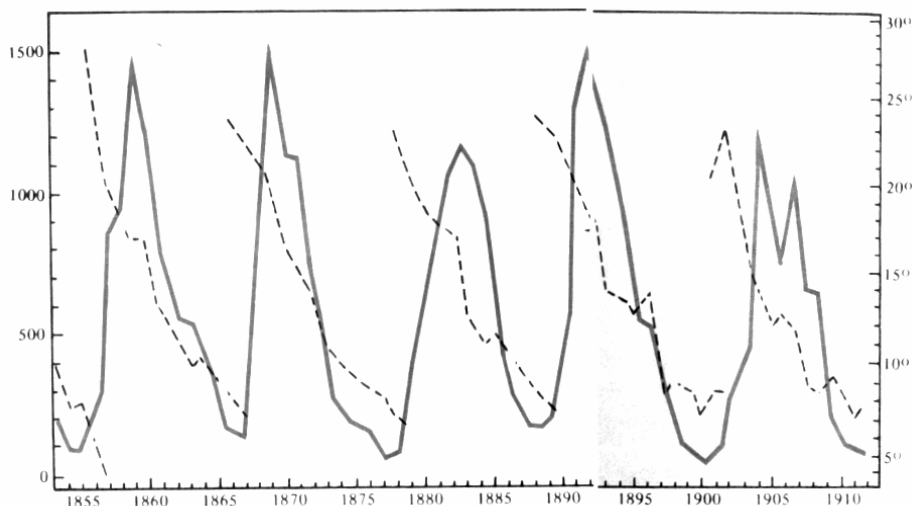
Mniejsza jasność plam związana jest z ich niższą temperaturą: przy średniej temperaturze dysku około 5800°C temperatura plamy wynosi 4300÷4500°C. Za przyczynę takiego obniżenia temperatury obecnie uważa się istnienie w strefie plamy silnego pola magnetycznego (do 3000÷4000 Gs), hamującego konwekcyjne przenoszenie ciepła z głębokich warstw do powierzchni.

Ograniczone cele danej publikacji nie przewidują dogłębnego rozpatrywania procesów zachodzących w aktywnych strefach Słońca, których centrami są plamy. Badaniom tych stref poświęca się setki specjalistycznych prac naukowych, jednak przyczyny powstawania aktywnych obszarów znane są dopiero w ogólnych zarysach, przez co są powodem licznych dyskusji na temat mechanizmu powstawania cyklicznej aktywności Słońca.



Rys. 2. Okresowość obserwowanych na Słońcu plam
Fig. 2. Sun stains periodicity

Położenie i rozmieszczenie plam na powierzchni Słońca charakteryzuje się pewnymi właściwościami. Jedną z nich przedstawia prawo Sperera, według którego średnia szerokość „solarograficzna” położenia plam zmienia się w zależności od stadium cyklu słonecznego i płynnie się zmniejsza od $\pm 30^\circ$ na początku do $\pm 7^\circ$ pod koniec cyklu [2]. Działanie tego prawa przedstawia w sposób graficzny rysunek 3, na którym jedenastoletni cykl jest nawet bardziej uwidoczniony, niż za pomocą liczb Wolfa. Rozdział plam pod względem długości jest również nierównomierny: plamy powstają przeważnie w wąskich przedziałach długości „solarograficznej” ($10^\circ \div 5^\circ$), czyli w tzw. strefach „aktywnych długości”. Nie wszystkie aktywne długości są jednakowo aktywne, niektóre z nich generują plamy bardziej aktywnie, niż inne. Istnieje pewna cykliczność aktywności tej lub innej strefy „aktywnej długości”.



Rys. 3. Średnie szerokości (-----) i powierzchnie (——) plam w latach 1854÷1912
Fig. 3. Average stain size (-----) and area (——) in years 1854÷1912

2. Badania własne

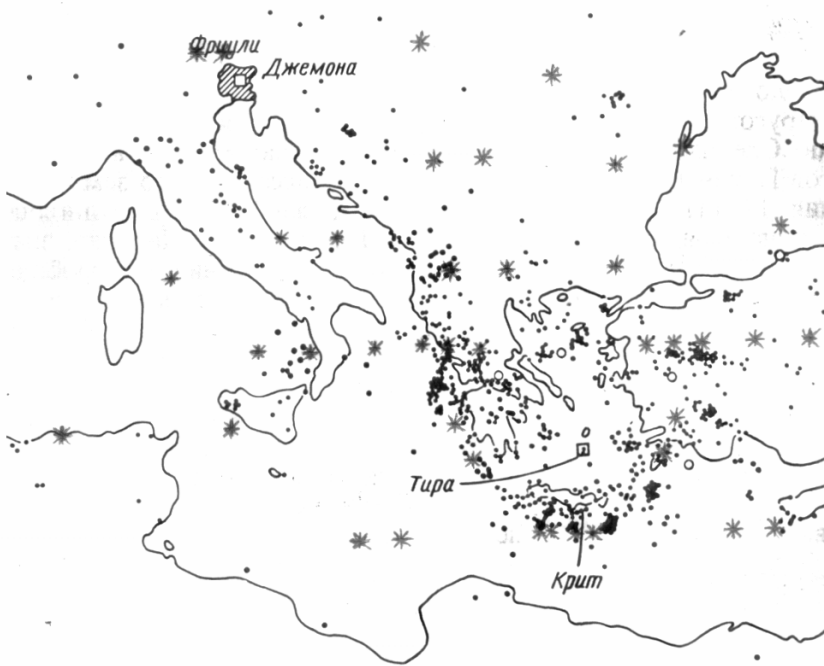
Dogłębne badanie tego zagadnienia doprowadziło autora do przekonania, że rozmieszczenie plam na powierzchni Słońca jest ściśle związane z chwilową intensywnością procesu powstawania plam i kształtowania aktywnych stref. Na podstawie wyników obserwacji Słońca otrzymanych za pomocą aparatu kosmicznego «SOHO» opracowano model matematyczny wypromieniowania energii z powierzchni Słońca, zgodnie z którym aktywne strefy pokrywają się z lokalnymi ekstremami przestrzennej funkcji rozkładu energii słonecznej.

Zatem odpowiednio dla każdej obserwowanej aktywnej strefy można jednoznacznie określić przestrzenną funkcję rozkładu, odpowiadającą pewnej progowej energii, potrzebnej do kształtowania aktywnej strefy w zadanym punkcie powierzchni Słońca. Funkcje rozkładu mają wiele lokalnych ekstremów, więc można jednocześnie obserwować kilka stref aktywnych, odpowiadających tej samej funkcji rozkładu. Na tej właśnie zasadzie bazuje metoda odnalezienia funkcji rozkładu: odpowiednio do ustalonych podczas obserwacji współrzędnych plam słonecznych komputer dobiera funkcję rozkładu, która najlepiej odzwierciedla widoczny rozkład plam.

Powszechnie znany jest fakt, że zjawiska związane z przejawami powiązań słoneczno-ziemnych zachodzą najsilniej podczas przechodzenia aktywnych stref przez płaszczyznę centralnego południka Słońca [3,4]. Przy tym sama strefa aktywna znajduje się wówczas na linii prostej łączącej centra Ziemi i Słońca. Współzależność między poziomem słonecznej aktywności wymienianej przez liczbę W i różnymi procesami geofizycznymi (jak – zaburzenia w jonosferze i magnetosferze czy pogoda i klimat) ustalona została dość dawno, jednak ujawnione dotychczas regularności mają charakter globalny i nie pozwalają prognozować wpływu słonecznej aktywności na wybraną część Ziemi. Poza tym wpływ aktywności Słońca na podobne procesy w różnych regionach planety nie jest jednakowy, a nawet może charakteryzować się trendami przeciwnych kierunków. Autor opracował **hipotezę o lokalnym wpływie słonecznej aktywności**, zgodnie z którą na kuli ziemskiej znajdują się strefy, gdzie wpływ aktywności Słońca na przebieg zjawisk geofizycznych przejawia się bardziej wyraziście, niż średnio na powierzchni planety.

Ponieważ dowolny proces geofizyczny związany jest ze zmianą i rozprzestrzenieniem jakiegokolwiek formy energii, staje się oczywiste, że można zbudować przestrzenną funkcję rozkładu energii rozpatrywanego procesu [5]. Ekstrema lokalne danej funkcji wskażą na strefy najbardziej prawdopodobnego zachodzenia wybranego zjawiska. Abstrahując się od konkretnego typu zjawisk i rozwiązując zagadnienie w ogólnej formie można wyprowadzić przestrzenną funkcję rozkładu dla występujących na powierzchni Ziemi aktywnych stref w zależności od położenia aktywnych stref Słońca.

W ten sposób obliczono położenie centrów sejsmicznej aktywności regionu Wschodniośroziemnomorskiego dla szerokiego przedziału energii sejsmicznej. Punkty obliczeniowe (*) zostały naniesione na mapę razem z epicentrami trzęsień ziemi (●) o sile ponad 4,5 stopni, które zaszły w latach 1965÷1975 (rysunek 4). Z rysunku wynika, że epicentra są wyraźnie zlokalizowane w pobliżu punktów obliczeniowych. Nie całkowite pokrycie punktów spowodowane jest uproszczeniami przyjętymi przy konstruowaniu funkcji rozkładu. Ważnym rezultatem, otrzymanym z analizy funkcji rozkładu aktywnych stref na powierzchni Słońca i funkcji rozkładu sejsmicznej energii Ziemi, jest możliwość prognozowania wpływu słonecznej aktywności na to lub inne centrum aktywności sejsmicznej.



Rys. 4. Epicentra trzęsień ziemi o magnitudzie ponad 4,5 w latach 1965÷1975 (●) oraz obliczeniowe centra aktywności sejsmicznej (*)

Fig. 4. Earthquake epicenters with over 4.5 magnitude in 1965÷1975 (●) and computed centers of seismic activity (*)

3. Wnioski

Tak więc istnieje możliwość ustalenia położenia centrum sejsmicznej aktywności najbardziej ulegającego oddziaływaniu Słońca, w zależności od typu funkcji rozkładu, do której należy aktywna strefa, przechodząca w danej chwili przez płaszczyznę centralnego południka Słońca. W tabeli 1 zestawiono wyniki obliczeń położenia najbardziej aktywnych centrów sejsmicznych, odpowiadających datom trzęsień ziemi w regionie Wschodniośroziemnomorskim w roku 2002 i ich rzeczywiste współrzędne [6].

Tabela 1. Obliczeniowe centra sejsmicznej aktywności regionu Wschodniośródziemnomorskiego i współrzędne epicentrow zarejestrowanych trzęsień ziemi
Table 1. Computed centers of the East Mediterranean seismic activity and coordinates of the registered earthquakes epicenters

| Lp. | Data | Współrzędne epicentrum trzęsienia ziemi | | Obliczeniowe położenie centrum aktywności sejsmicznej | |
|-----|----------|---|--------|---|--------|
| 1 | 22.01.02 | 35,8 N | 26,6 E | 39 N | 17 E |
| 2 | 03.02.02 | 38,6 N | 31,2 E | 39 N | 30 E |
| 3 | 24.04.02 | 42,4 N | 21,4 E | 41 N | 22 E |
| 4 | 24.05.02 | 44,8 N | 21,6 E | 44 N | 21,5 E |
| 5 | 24.06.02 | 35,8 N | 9,9 E | 34 N | 9,5 E |
| 6 | 06.09.02 | 38,4 N | 13,7 E | 39 N | 13 E |
| 7 | 29.10.02 | 37,7 N | 15,2 E | 37 N | 14 E |
| 8 | 31.10.02 | 41,8 N | 14,9 E | 42 N | 16 E |
| 9 | 02.12.02 | 37,8 N | 21,1 E | 37 N | 22 E |
| 10 | 26.07.01 | 39,7 N | 24,1 E | 39 N | 23 E |

Jak wynika z tabeli, w dziewięciu przypadkach, odchylenie faktycznych współrzędnych epicentrum od punktów obliczeniowych nie przekracza $1,5^\circ$. Należy przyznać, że w dyspozycji autora znajduje się dość ograniczony materiał statystyczny, dotyczący sejsmiczności regionu Wschodniośródziemnomorskiego. Dlatego do dalszego opracowania wniosków, dotyczących możliwości prognozowania zjawisk sejsmicznych inicjowanych aktywnością Słońca, potrzebna jest bardziej dogłębna wspólna analiza danych o słonecznej i sejsmicznej aktywności.

Literatura

1. **Rivin Ju.R.:** *Cykle Ziemi i Słońca*. Nauka, Moskwa 1989.
2. **Witinskij Ju. I.:** *Aktywność Słońca*. Nauka, Moskwa 1983.
3. **Bolt B.:** *Trzęsienia Ziemi*. Mir, Moskwa 1981.
4. **Orlionok V.V.:** *Fizyka i dynamika geosfer zewnętrznych*. Nierad, Moskwa 1985.
5. **Wilenskin N.Ja.:** *Funkcje specjalne i teoria przedstawienia grup*. Nauka, Moskwa 1965.
6. US Geological Survey Bulletin 2001÷2002.

The Method of the Earth Seismicity Forecasting in Dependence of the Sun Activity

Abstract

Yet in the ancient ages hypotheses that sun is not only the source of warmth and light, but also the factor exerting on various aspects of the human and nature's life on Earth were given.

For each observed active zone on the Sun it is possible to qualify unambiguously the spatial function of distribution, corresponding to some liminal energy, necessary to form the active zone in set point of the Sun's surface. The functions of distribution have many local extrema's so it is possible to observe several active zones simultaneously, corresponding to the same function of distribution. The method of retrieval of distribution function is based on this rule: according to settled during observation coordinates of sunspots computer chooses distribution function, which at best reflects the visible distribution of spots.

There is possibility to settle location seismic activity centres the most influenced by the Sun, depending on type of distribution function to which active zone that goes through plane of central meridian of the Sun in given moment, belongs.

The model of sun-earth interaction allowing to define places on the Earth surface where this interaction is the most significant according to the observations of active zones of the Sun has been carried out. For Eastern Mediterranean region there has been shown the proximity of a number of places to the centers of seismic activity. Proximity of epicenters to the calculated points of localization of the Sun influence is shown for the dates of registered earthquakes with the magnitude of more then 6.5 in Eastern Mediterranean region in 2001÷2002. Improvement of the model and utilization of more impressive data base about seismic activity of Eastern Mediterranean region allow considering the factor of the sun influence while forecasting seismic phenomena within the given region.

Efektywność usuwania zanieczyszczeń w filtrach hydrofitowych z sekwencyjnym pionowym i poziomym przepływem ścieków

Agnieszka Tuszyńska, Hanna Obarska-Pempkowiak

Politechnika Gdańska

Matthias Worst

Wasserwirtschaftsamt Hof, Deutschland

1. Wstęp

W latach dziewięćdziesiątych w Polsce powstało kilkadziesiąt obiektów hydrofitowych w postaci złóż z poziomym przepływem ścieków, zwanych w literaturze angielskiej jako „horizontal flow constructed wetlands” (HF-CW). Obiekty te są wykorzystywane przede wszystkim w II a niekiedy w III stopniu oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych. Są one budowane jako systemy przyzagrodowe albo obiekty lokalne o wielkości od 5 do 2000 M (mieszkańców). Wiele z tych obiektów nie pracowało prawidłowo. Główną przyczyną była niewłaściwa eksploatacja osadników gnilnych. Brak odpowiednich połączeń pomiędzy ich komorami powodował przedostawanie się tłuszczów bądź zawiesin do złóż hydrofitowych. Dopływ tych zanieczyszczeń był przyczyną zmniejszenia przewodności hydraulicznej tych obiektów. Powodowało to niekiedy zmianę ich charakteru z obiektów z podpowierzchniowym przepływem ścieków na obiekty z powierzchniowym przepływem, dla których obowiązują inne zasady projektowania i eksploatacji.

Ocenia się, że zaledwie 10% obiektów pracujących w świecie stanowią złoża hydrofitowe z pionowym przepływem ścieków zwane w literaturze angielskiej jako „vertical flow constructed wetland” (VF-CW). Ich zastosowanie ciągle wzrasta, ponieważ posiadają one dużą zdolność do zapewnienia dobrej jakości odpływu (szczególnie, gdy należy przeprowadzić utlenianie amoniaku).

Dotychczas przeprowadzone badania pilotowe w instalacjach doświadczalnych m.in. w Danii, Anglii i Polsce [1,3,5,9] wykazały, że taki system jest bardzo skuteczny w usuwaniu zanieczyszczeń ze ścieków odprowadzanych z domków jednorodzinnych w porównaniu z obiektami wielostopniowymi.

W przypadku obiektów hydrofitowych projektowanych w warunkach lokalnych, na terenach o umiarkowanym klimacie, kiedy wymagane jest spełnienie dopuszczalnych stężeń związków biogenych, rozważa się stosowanie układów złożonych ze złożeń z przepływem podpowierzchniowym pionowym i poziomym (tzw. obiektów hybrydowych). W razie potrzeby układy te można rozbudowywać o dodatkowe urządzenia doczyszczające. Obecnie rozróżnia się dwa zasadnicze rodzaje systemów hybrydowych w zależności od tego, czy złożo HF-CW, czy też VF-CW znajduje się na początku biologicznego oczyszczania.

Zainteresowanie systemami hybrydowymi wzrasta od kilku lat. W systemach hybrydowych złoża typu HF-CW zapewniają wysoką skuteczność usuwania substancji organicznej, zawiesiny ogólnej oraz mogą tworzyć dogodne warunki do denitryfikacji. Natomiast w złożach typu VF-CW tworzą się dogodne warunki do nityfikacji, a ich bardziej efektywne natlenienie powoduje również bardzo skuteczne usuwanie substancji organicznej wyrażonej w BZT₅ i ChZT_{Cr}. W rezultacie w systemach hybrydowych można połączyć zalety obiektów HF-CW i VF-CW, dzięki czemu można uzyskać niższe stężenia substancji organicznej wyrażonej w BZT, całkowitą nityfikację oraz częściową denitryfikację, a co za tym idzie dużo niższe stężenie azotu ogólnego [1].

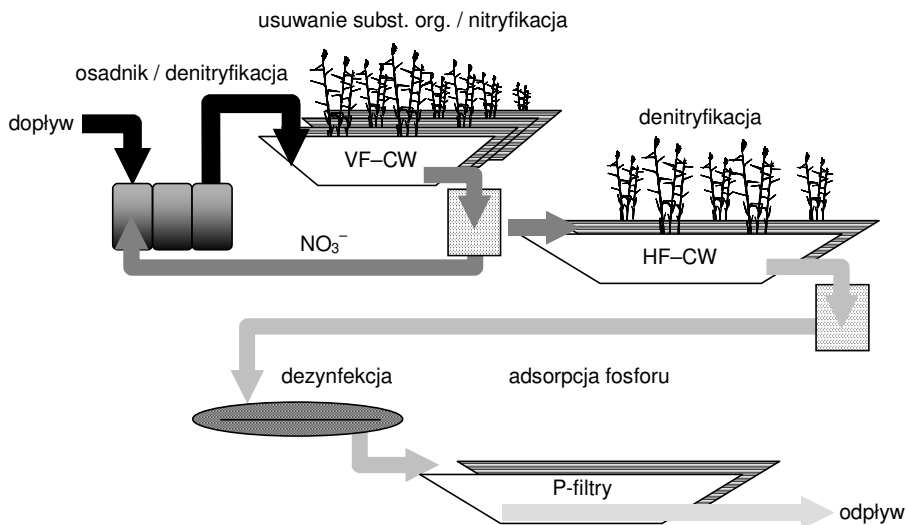
W Polsce dotychczas stosowano wyłącznie konfigurację zaproponowaną przez Johansena i Brixę [4] ze złożem HF-CW ustawionym na początku biologicznego oczyszczania. Charakterystyka funkcjonowania tych obiektów została opracowana przez Obarską-Pempkowiak i Gajewską [5]. W porównaniu z obiektami jednostopniowymi wydajność usuwania zanieczyszczeń była wyższa i wynosiła dla BZT₅ od 59,2% do 92,3%, średnio 86,7% w zakresie obciążeń 21 kg/ha·d do 123 kg/ha·d. Obiekty hybrydowe charakteryzowały się wyższą i bardziej stabilną zdolnością do usuwania azotu. Średni ładunek usuwanego azotu wynosił 7,8 kg/ha·d.

Jednak wstępne wyniki badań prowadzonych w Europie wskazują, iż wersja ze złożem VF-CW jest bardziej efektywna, ze względu na wyższą skuteczność usuwania związków azotu oraz brak kolmatacji złoża HF-CW w czasie. Niestety w Polsce brak jest takich rozwiązań. Z tego powodu dzięki współpracy z Urzędem Gospodarki Wodnej w Hof wykorzystano wyniki pomiarów uzyskane w czasie 3 letniej eksploatacji w takim obiekcie znajdującym się w Wiedersbergu w Saksonii w Niemczech.

2. Obiekt i metody badań

2.1. Charakterystyka obiektu

Obiekt badań stanowiła oczyszczalnia w Wiedersbergu w Saksonii w Niemczech zasilana ściekami bytowo-gospodarczymi pochodzącymi od 145 mieszkańców. Schemat stosowanych urządzeń przedstawiono na rysunku 1. Ścieki po mechanicznym oczyszczeniu w trójkomorowym osadniku wstępnym są oczyszczane w złożach hydrofitowych usytuowanych w kolejności: złożo VF-CW i HF-CW o powierzchniach jednostkowych wynoszących odpowiednio: $3,2 \text{ m}^2/\text{M}$ i $3,75 \text{ m}^2/\text{M}$. Złożo VF-CW zostało podzielone na 4 kwatery podczas gdy złożo HF-CW ma dwie kwatery. Ścieki odprowadzane ze złoża VF-CW są kilkakrotnie w ciągu doby zawracane do jednej z komór osadnika wstępnego w celu zapewnienia warunków dla procesu denitryfikacji. Złoża HF-CW i VF-CW zostały zasiedlone trzcina pospolitą (*Phragmites australis*) wiosną 1998 r.



Rys. 1. Schemat oczyszczalni ścieków w Wiedersbergu
Fig. 1. A scheme of wastewater treatment plant in Wiedersberg

Odbiornikiem oczyszczonych ścieków jest zbiornik retencyjny, na którym usytuowane jest ujęcie wody pitnej. Z tego powodu oczyszczone ścieki muszą spełniać bardziej rygorystyczne wymagania dotyczące wartości stężeń związków azotu oraz powinny być bezpieczne pod względem sanitarnym. Dopuszczalne wartości stężeń na odpływie stanowiące podstawę projektowania podano w tabeli 1. Zostały one przyjęte na podstawie rozporządzenia UE na poziomie dopuszczalnych stężeń obowiązujących dla wody kąpieliskowej [8].

Tabela 1. Dopuszczalne wartości stężeń i ładunków zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych przyjęto na podstawie rozporządzenia EU obowiązującego dla wody kąpieliskowej

Table 1. Admissible values of concentrations and loads of contaminants in treated wastewater according to EU regulation concerning water at the bathing places

| Parametr | Stężenie mg/dm ³ | Ładunek g/d |
|---|--|----------------|
| BZT ₅ | 20 | 580 |
| ChZT | 90 | 2610 |
| Nnieorg (w temp. >12°C) | 18 | 522 |
| N-NH ₄ ⁺ (w temp. >12°C) | 10 | 290 |
| P _{og} | 1 lub 2* | 58 |
| Bakterie coli w 100 cm ³ wody | 10 ⁴ /100 cm ³ | |
| Bakterie <i>Escherichia-coli</i> w 100 cm ³ wody | 2 × 10 ³ /100 cm ³ | |

*) poza sezonem

Charakterystykę kolejnych obiektów i urządzeń stosowanych w oczyszczalni w Wiedersbergu podano w tabeli 2.

Dodatkowo oczyszczone ścieki poddawane są dezynfekcji promieniami UV w komorze zbierającej oraz defosfatacji w złożu z wypełnieniem zapewniającym adsorpcję związków fosforu. Oczyszczone ścieki przed odprowadzeniem do odbiornika ulegają renaturalizacji w dwóch stawach o pojemności 10 m³ każdy, skąd dopływają do rzeki Droda, na której usytuowany jest wspomniany zbiornik retencyjny.

Oczyszczalnia w Wiedersbergu została zaprojektowana przez Rustige i Platzer [8]. Wymiarowanie złoża VF-CW i HF-CW zostało przeprowadzone wg wytycznych do projektowania sformułowanych przez Platzer [7]. Złoże VF-CW zostało obliczone na podstawie możliwości zaopatrzenia złoża w tlen. W tym celu założono dopływ ładunku substancji organicznej wyrażonej w ChZT wynoszący 25 g O₂/m²d oraz powierzchnię jednostkową złoża wynoszącą 3,2 m²/M. Na podstawie przyjętych założeń powinno występować 30% usuwanie substancji organicznej (w odniesieniu do doprowadzonego ładunku ChZT). W opisanych warunkach przeprowadzenie procesu nityfikacji azotu będzie wymagało doprowadzenia 90 g O₂/Md.

Tlen do złoża VF-CW będzie dopływał wskutek procesu dyfuzji i konwekcji. Przy założeniu czasu 15 godzin, w których dopływ powietrza odbywa się wskutek dyfuzji teoretycznie jego ilość będzie wynosiła 15 g O₂/m²d lub 36 g O₂/m²d podczas 3 lub 4 krotnego zasilania złoża. Oznacza to również, że 45 g O₂/Md będzie dopływać dzięki konwekcji.

Tabela 2. Charakterystyka kolejnych obiektów i urządzeń zastosowanych w oczyszczalni w Wiedersbergu [8]

Table 2. Characteristics of subsequent objects and facilities applied in the wastewater treatment plant in Wiedersberg [8]

| Obiekt/urządzenia | L. kwater/ obj. lub pow. | Obciążenie hydrauliczne | Czas zatrzymania | Znaczenie w ciągu technologicznym oczyszczalni |
|--|--------------------------------|----------------------------|---------------------|--|
| Osadnik wstępny | 1 × 55 m ³ | | > 1d | oczyszczanie wstępne, denitryfikacja |
| VF-CW | 4x 116 m ² | 63–97 mm/d (3–4 razy/d) | 1,4–2,2 d | usuwanie substancji organicznej, nityfikacja, denitryfikacja |
| HF-CW | 2 × 270 m ² | 21–34 mm/d | 3,3–5,4 d | denitryfikacja, zatrzymanie mikroorganizmów w złożu |
| Promieniowanie UV | Lampa (36 VA) | <1,1 m ³ /h | > 10 s | dezynfekcja |
| Filtry do usuwania związków fosforu | 2 × 10m ³ | 280–460 mm/d | 0,3–0,5 d | adsorpcja związków fosforu |

Przy założeniu, że stężenie tlenu w powietrzu wynosi 300 mg O₂/dm³ i jednostkowa objętość ścieków wynosi 150 dm³/Md zaprojektowana powierzchnia złoża jest wystarczająca.

W przypadku minimalnego obciążenia hydraulicznego wynoszącego 22 mm/d, dopływ ścieków powinien wynosić 22 m³/d. Podczas pogody bezdeszczowej i założonym dopływie ścieków (11,3 m³/d) należy zastosować 94% recyrkulację ścieków na dopływie, aby utrzymać optymalne dostarczenie tlenu do złoża.

Przyjęto założenie za Platzerem [7], że ładunek azotu usuwany w złożu HF-CW wynosi 0,65 g N/m²d dla ładunku doprowadzonego wynoszącego 1 g N/m²d. Dostępna powierzchnia filtra wynosi 3,75 m²/M. Zatem może zostać usunięty ładunek azotu o wielkości wynoszącej 2,4 g N/Md. Oznacza to, że dopływający ładunek azotu wynoszący 7,8 g N/Md ze złoża VF-CW może zostać usunięty w złożu HF-CW do wartości 5,4 g N/Md. W rezultacie stężenie azotu na odpływie wynosić będzie 36 mg N/dm³. Dlatego należy zastosować

recyrkulację, aby uzyskać końcowe stężenie wynoszące 18 mg N/dm³ w odpływie lub końcowy ładunek wynoszący 3,6 g N/Md. Usunięcie 1 g N/Md wymaga zastosowania minimalnej recyrkulacji wynoszącej 10%. Bez recyrkulacji stężenie azotu na odpływie z filtra VF-CW wyniesie 70 mg N/dm³. Natomiast zastosowanie 50% pozwala oczekiwać wzrost denitryfikacji o 25% [7]. Przy takich założeniach po złożu HF-CW można będzie uzyskać oczekiwane końcowe stężenie azotu wynoszące 18 mg/dm³.

Adsorpcja fosforu jest realizowana w dwóch dodatkowych kwaterach złóż typu HF-CW o powierzchni wynoszącej 40 m² każda. Złoże wypełniono piaskiem z domieszką żelaza (III). Wysokość wypełnienia wynosi 0,5 m, co oznacza, że objętość wypełnienia w każdej kwaterze wynosi 20 m³. Aby obniżyć stężenie fosforu na odpływie do wartości 1 mg P/dm³, założono, że wypełnienie w filtrze adsorpcyjnym będzie obciążone fosforem na poziomie 400÷1500 g P/m³. Obliczono, że czas eksploatacji wypełnienia wynosić będzie od 230 do 600 dni. W tabeli 3 podano charakterystykę materiałów stosowanych do wypełnienia złóż.

Tabela 3. Charakterystyka materiałów stosowanych do wypełnienia złóż [8]

Table 3. Characteristics of materials applied as beds' filling [8]

| Złoże | Domieszka Fe (mg/kg) | Domieszka Al (mg/kg) | Średnica uziarnienia „d” | |
|----------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------|
| | | | frakcja 10 mm | frakcja 60 mm |
| VF-CW 1 i HF-CW 1 | 85 | 53 | 0,21 | 0,86 |
| VF-CW 2 i HF-CW 2 | 731 | 170 | 0,24 | 0,82 |
| VF-CW 3 | 964 | 403 | 0,26 | 1,22 |
| VF-CW 4 | 741 | 307 | 0,41 | 3,34 |
| Filtr P1 i P2 | 20600 | 742 | 0,58 | 1,2 |

2.2. Zakres badań

Uśrednione próbki ścieków pobierano z częstotliwością dwa razy w miesiącu od stycznia 2000 do listopada 2003 na dopływie i odpływie z oczyszczalni oraz po kolejnych stopniach oczyszczania. Uzyskane wyniki pomiarów zostały opracowane dla okresu wegetacyjnego: od kwietnia do października i poza wegetacyjnego od listopada do marca.

Średnia temperatura powietrza w okresie wegetacyjnym dla 3 lat badań wynosiła 13,5°C podczas gdy w okresie poza wegetacyjnym była niższa i wynosiła 3,1°C.

W ściekach przepływających przez kolejne złoża wykonywano pomiary stężenia zawiesiny ogólnej, BZT₅ i ChZT_{Cr}, N_{og}, NH₄⁺, NO₃⁻, P_{og}. Określenie stężenia związków azotu wymagało wykonania oznaczeń azotu występującego w formie organicznej oraz w formach nieorganicznych: N-NH₄⁺, N-NO₃⁻, N-NO₂⁻ na podstawie norm obowiązujących w Niemczech [2]. Dodatkowo wykonywano pomiary temperatury dla ścieków po kolejnych stopniach oczyszczania.

Skuteczność usuwania analizowanych zanieczyszczeń obliczono jako iloraz różnicy stężeń na dopływie (C_d) i odpływie (C_o) po kolejnych elementach oczyszczalni hydrofitowej do stężenia na dopływie (C_d), $\eta = (C_d - C_o) / C_d$. Ładunki doprowadzanych (Ł_d) i odprowadzanych (Ł_o) zanieczyszczeń obliczono jako iloraz odpowiednich stężeń (C_d i C_o) i przepływu ścieków (Q).

3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Ilość i jakość ścieków

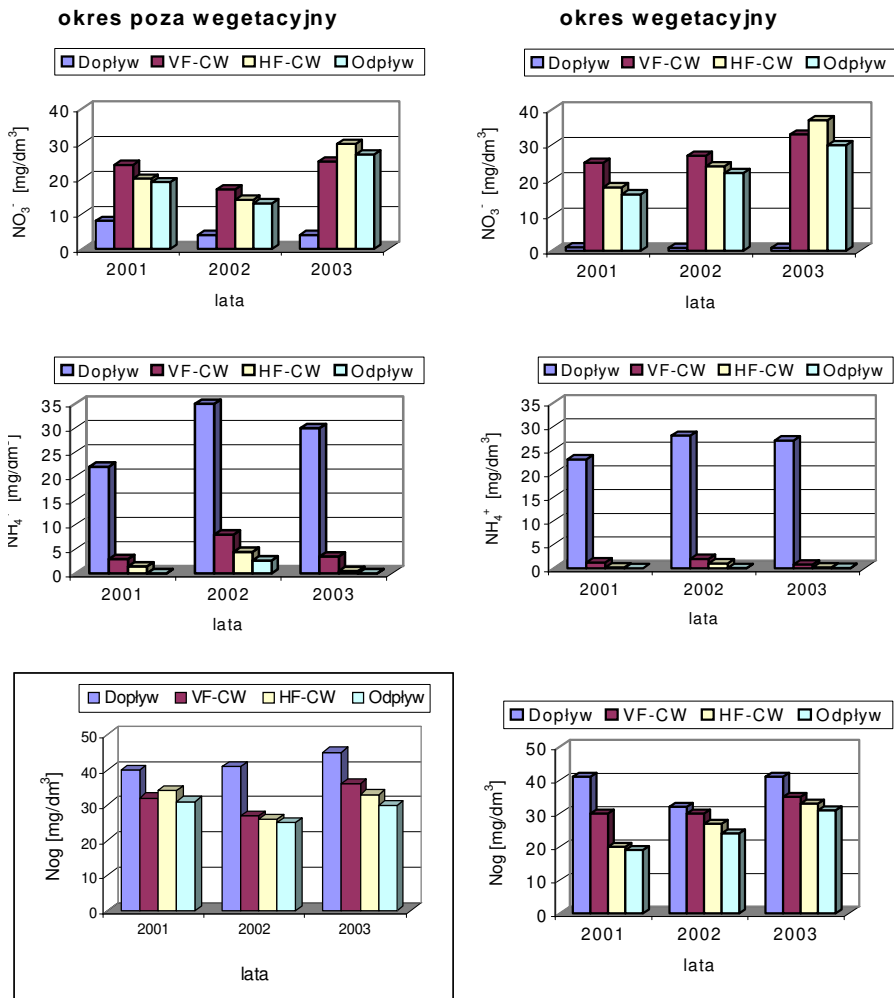
Obciążenie hydrauliczne

Do oczyszczalni dopływa znacznie więcej ścieków niż jak przewidywano w projekcie. Przeciętny średni dopływ ścieków wynosił od 26 do 28 m³/d. Zaledwie kilka razy dopływ ścieków był niższy i wynosił 19 m³/d. W okresie wegetacyjnym obciążenie hydrauliczne złóż ściekami było wyższe i wynosiło 28 m³/d w porównaniu do okresu poza wegetacyjnego (25,6 m³/d). Dopływ większej ilości ścieków był spowodowany nielegalnym przyłączeniem kilku gospodarstw do kanalizacji.

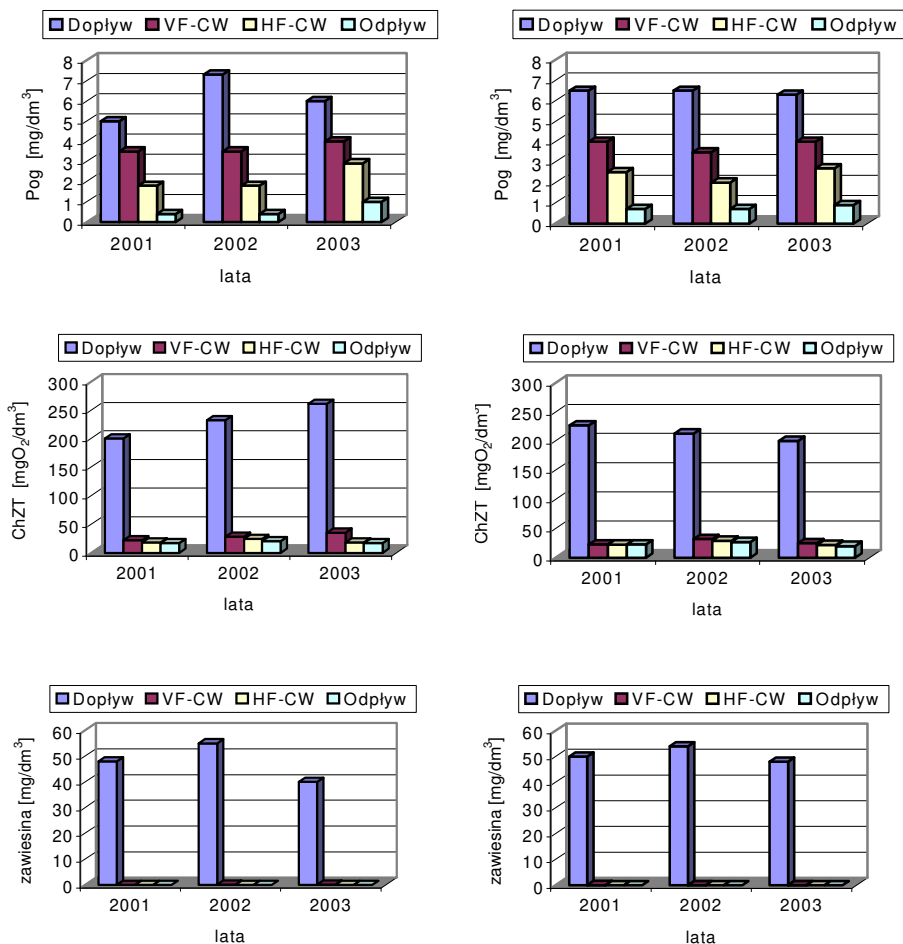
Substancja organiczna i zawiesina

Wyniki pomiarów średnich wartości stężeń analizowanych zanieczyszczeń w kolejnych latach przedstawiono na rysunku 2.

Średnie stężenia analizowanych zanieczyszczeń w ściekach doprowadzanych do oczyszczalni hydrofitowej w okresie wegetacyjnym były niższe niż w okresie poza wegetacyjnym. Dla okresu wegetacyjnego średnie stężenia substancji organicznej wyrażonej w ChZT wynosiło: 227 mg O₂/dm³ – w roku 2001, 213 mg O₂/dm³ – w roku 2002, 200 mg O₂/dm³ – w roku 2003 zaś dla okresu poza wegetacyjnego odpowiednio: 200 mg/dm³ – w roku 2001, 232 mg O₂/dm³ – w roku 2002, 261 mg O₂/dm³ – w roku 2003.



Rys. 2. Średnie wartości stężeń wybranych zanieczyszczeń w latach 2001÷2003
Fig. 2. The average concentrations of selected contaminants in the years 2001÷2003



Rys. 2. cd. Średnie wartości stężeń wybranych zanieczyszczeń w latach 2001÷2003
Fig. 2. cont. The average concentrations of selected contaminants in the years 2001÷2003

Średnie stężenia zawiesiny ogólnej w ściekach dopływających i oczyszczonych w obu okresach pomiarowych były podobne i wynosiły odpowiednio około 50 i 0,003 mg O₂/dm³ w roku 2001, 54 i 0,001 mg O₂/dm³ – w roku 2002, 48 i 0,004 mg O₂/dm³ – w roku 2003 zaś dla okresu poza wegetacyjnego odpowiednio: 48 i 0,008 mg/dm³ – w roku 2001, 55 i 0,004 mg O₂/dm³ – w roku 2002, 41 i 0,009 mg O₂/dm³ – w roku 2003r. Średnie stężenie zawiesiny w ściekach oczyszczonych po złożu VF-CW wynosiła 0,1 mg/dm³, co odpowiada około 90% efektywności jej usuwania w złożu pionowym.

Przeciętnie obciążenie substancją organiczną wyrażoną w ChZT złoża VF-CW wynosiło od 22 g/m²d (od 6 do 46 g/m²d). Stanowi to 88% przewidywanej projektowanej wartości. Wartość ta odpowiada szacowanej ilości mieszkańców = 145 przyłączonych do systemu kanalizacji. Średnia wartość ilorazu BZT₅/ChZT dopływających ściekach wynosiła 0,51.

Średnie stężenie substancji organicznej wyrażonej w ChZT na odpływie z oczyszczalni wynosiła 18,5 mg/dm³ i było niższe od wartości dopuszczalnej. Również średnia wartość stężenia zawiesiny ogólnej w ściekach wynosząca 0,007 mg/dm³ była poniżej wartości dopuszczalnych obowiązujących dla wód kąpieliskowych w Niemczech.

Stężenie związków azotu i fosforu

Średnie obciążenie złoża VF – CW azotem w analizowanym okresie wynosiło 3,5 (1,9– 6,6) g N/m²d, podczas gdy dla złoża HF-CW wynosiło 1,4 (0,8–2,7) g N/m²d. Średni iloraz C/N dla tego złoża wynosił 0,25 (0,1–0,6) i C/N_{Kjeldahla} = 0,66 (0,2–2,5). W tych warunkach średnie stężenie azotu amonowego w ściekach oczyszczonych w kolejnych latach wynosiło: 0,04 mg/dm³ – w roku 2001; 1,0 mg/dm³ – w roku 2002; 0,06 mg/dm³ – w roku 2003 i było poniżej wartości dopuszczalnych.

Średnie stężenie azotanów (III) w odpływie ze złoża typu VF-CW w okresie wegetacyjnym wynosiło 25 mg/dm³, podczas gdy w okresie poza wegetacyjnym ulegało niewielkiemu obniżeniu o około 10% i średnio wynosiło 22 mg/dm³. W sezonie letnim ścieki charakteryzowały się wyższą temperaturą, co prawdopodobnie powodowało niższą rozpuszczalność tlenu. Średnia temperatura powietrza w okresie wegetacyjnym wynosiła 13,5°C podczas gdy w okresie poza wegetacyjnym tylko 3,1°C. Uzyskane rezultaty potwierdzają rezultaty potwierdzają obserwacje, że wydajność procesu nityfikacji jest uwarunkowana temperaturą. Wysoka efektywność utleniania azotu amonowego do azotanów (III) w złożu pionowym w okresie wegetacyjnym wynosząca ponad 90% świadczy o dobrym natlenieniu złoża i dostatecznej ilości tlenu w filtrze hydrofitowym. Niższa efektywność nityfikacji w okresie poza wegetacyjnym była prawdopodobnie uwarunkowana temperaturą.

Większe stężenie azotanów (III) w ściekach dopływających do złoża pionowego po osadniku wstępnym w okresie poza wegetacyjnym wynikała z recyrkulacji większej ilości ścieków.

Wartość dopuszczalną dla fosforu ogólnego wynoszącą 1 mg/dm³ obowiązująca w sezonie letnim i 2 mg/dm³ obowiązująca w sezonie zimowym uzyskano dopiero po oczyszczeniu ścieków na specjalnych filtrach z wypełnieniem z domieszką żelaza. W okresie poza wegetacyjnym wartość stężenia fosforu osiągała wartość dopuszczalną i była nieco wyższa (1 mg/dm³) w porównaniu z stężeniem na odpływie w okresie wegetacyjnym.

3.2. Skuteczność usuwania analizowanych zanieczyszczeń

Skuteczność usuwania substancji organicznej wyrażonej w ChZT oraz zawiesiny ogólnej i związków azotu i fosforu dla okresu wegetacyjnego i poza wegetacyjnego przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Skuteczność usuwania substancji organicznej oraz związków azotu i fosforu po kolejnych stopniach oczyszczania w Wiedersbergu, w %

Table 4. The efficiency of organic matter and nutrients removal after subsequent stages of treatment in Wiedersberg

| Okres poza wegetacyjny, 2001 | | | | | | |
|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------|------|-----------------|------------------|
| | NH ₄ ⁺ | NO ₃ ⁻ | Nog | ChZT | P _{og} | Zawiesina ogólna |
| Po VF-CW | 86,4 | 76,6 | 20,5 | 89,9 | 30 | 99,8 |
| Po HF-CW | 60,1 | – | – | 18,2 | 28,5 | 3,1 |
| Po filtrach P | 96,6 | – | 8,8 | 5,5 | 60 | – |

| Okres wegetacyjny, 2001 | | | | | | |
|-------------------------|------------------------------|------------------------------|------|------|-----------------|------------------|
| | NH ₄ ⁺ | NO ₃ ⁻ | Nog | ChZT | P _{og} | Zawiesina ogólna |
| VF-CW | 94,7 | 96,1 | 26,8 | 89,9 | 23,1 | 97,2 |
| HF-CW | 83,3 | – | 33,3 | 2 | 37,5 | 2,4 |
| Po filtrach P | 80,1 | – | 5,1 | – | 72,3 | – |

| Okres poza wegetacyjny, 2002 | | | | | | |
|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------|------|-----------------|------------------|
| | NH ₄ ⁺ | NO ₃ ⁻ | Nog | ChZT | P _{og} | Zawiesina ogólna |
| VF-CW | 77,1 | 76,4 | 34,5 | 87,9 | 52,1 | 98,3 |
| HF-CW | 43,7 | – | 3,7 | 14,2 | 48,5 | 5,3 |
| Po filtrach P | 40,2 | – | 3,5 | 16,6 | 77,7 | – |

Tabela 4. cd. Skuteczność usuwania substancji organicznej oraz związków azotu i fosforu po kolejnych stopniach oczyszczania w Wiedersbergu, w %

Table 4. cont. The efficiency of organic matter and nutrients removal after subsequent stages of treatment in Wiedersberg

| Okres wegetacyjny, 2002 | | | | | | |
|-------------------------|------------------------------|------------------------------|------|------|-----------------|------------------|
| | NH ₄ ⁺ | NO ₃ ⁻ | Nog | ChZT | P _{og} | Zawiesina ogólna |
| VF-CW | 92,8 | 97,1 | 6,2 | 84,9 | 46,1 | 97,8 |
| HF-CW | 46,5 | – | 10,5 | 9,3 | 42,8 | 4,1 |
| Po filtrach P | 95,3 | – | 11,1 | 6,9 | 65,0 | – |

| Okres poza wegetacyjny, 2003 | | | | | | |
|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----|------|-----------------|------------------|
| | NH ₄ ⁺ | NO ₃ ⁻ | Nog | ChZT | P _{og} | Zawiesina ogólna |
| VF-CW | 88,3 | 84,3 | 20 | 86,6 | 33,3 | 98,1 |
| HF-CW | 85,7 | – | 8,3 | 48,5 | 27,5 | 5 |
| Po filtrach P | 88,1 | – | 9,1 | 5,5 | 65,5 | – |

| Okres wegetacyjny, 2003 | | | | | | |
|-------------------------|------------------------------|------------------------------|------|------|-----------------|------------------|
| | NH ₄ ⁺ | NO ₃ ⁻ | Nog | ChZT | P _{og} | Zawiesina ogólna |
| VF-CW | 97,0 | 97,6 | 14,6 | 87,5 | 36,5 | 98,5 |
| HF-CW | 75,1 | – | 5,7 | 12,2 | 32,5 | 4,4 |
| Po filtrach P | 69,8 | – | 6,1 | 9,1 | 66,7 | – |

Z najwyższą skutecznością była usuwana zawiesina ogólna i substancja organiczna w złożu VF-CW. Zawiesina ogólna była usuwana ze średnią skutecznością wynoszącą 97,8% w sezonie wegetacyjnym (od 97,2 do 99,8%). Natomiast średnia skuteczność usuwania substancji organicznej wyrażonej w ChZT w złożu VF-CW wynosiła w sezonie poza wegetacyjnym 88,1% (od 86,6 do 89,9%), zaś w sezonie wegetacyjnym była minimalnie niższa i wynosiła 87,1% (84,9÷89,9%).

Złoże VF-CW zapewniało skuteczne usuwanie azotu amonowego wynoszące średnio w sezonie wegetacyjnym 94,8% (92,8÷97,0%), w okresie poza wegetacyjnym zdolność złoża wyraźnie się obniżała, średnio do 83,9% (77,1÷88,3%). Natomiast skuteczność usuwania azotu ogólnego była niższa w sezonie letnim wynosiła 15,8% (6,2÷26,8%) podczas gdy poza sezonem była wyższa i wynosiła 28,3 (20,0÷34,5%). Było to spowodowane recyrkulacją ścieków stosowaną w tym okresie. W roku 2001 złożo HF-CW zapewniało skuteczne usuwanie azotu ogólnego wynoszące średnio w sezonie wegetacyjnym

33,3%. Niestety w kolejnych latach znacznie się obniżyło, co było spowodowane częściową kolmatacją złoża i powstawaniem uprzywilejowanych dróg przepływu. Analizowany obiekt był najbardziej skuteczny w usuwaniu N_{og} w roku 2001. Średnia skuteczność usuwania azotu ogólnego wynosiła 0,6 g N/m²d. Porównując uzyskany wynik ze zdolnością złożów hydrofitowych stosowanych w kombinacji HF-CW i VF-CW w Polsce i Danii wynoszącą około 7 g N/Md, że proponowane rozwiązanie nie zapewnia usuwania azotu ogólnego.

Złoże VF-CW i HF-CW miały wpływ na usuwanie związków fosforu średnio w roku 2001: 26,1% i 33,0%, w roku 2002 było wyższe i wynosiło: 49,1 i 45,5 podczas gdy w roku 2003 ulegało obniżeniu do 34,9% i 30,0%. Skuteczne usuwanie fosforu zapewniał dodatkowo zastosowany filtr adsorpcyjny, w którym usuwanie związków fosforu średnio było najwyższe w roku 2002 i wynosiło 77,7% zaś w roku 2003 ulegało obniżeniu do wartości 65,5%.

4. Wnioski

1. Przeprowadzono analizę efektywności usuwania zanieczyszczeń w filtrach hydrofitowych z sekwencyjnym pionowym i poziomym przepływem ścieków w okresie trzech lat eksploatacji.
2. Dominującą rolę w usunięciu substancji organicznej miał filtr VF-CW, którego średnia skuteczność wynosiła 98,0%.
3. Usuwanie związków fosforu następowało ze średnią skutecznością 36,5% w złożu VF-CW oraz z 32,9% w złożu HF-CW. Zastosowany dodatkowo filtr adsorpcyjny usuwał pozostałe związki do poziomu poniżej 1 mg/dm³.
4. Złoże VF-CW zapewniało skuteczną nityfikację związków azotu wynoszącą średnio w sezonie poza wegetacyjnym: 81,1% oraz w sezonie wegetacyjnym: 93,9%.
5. Proces denityfikacji w złożu HF-CW przebiegał efektywnie tylko w roku 2001 i wydajność tego procesu wynosiła jedynie około 0,5 g N/Md (poniżej założeń projektowych). W dalszych latach eksploatacji nastąpiła kolmatacja złoża spowodowana nadmiernym obciążeniem obiektu spowodowana nielegalnymi zrzutami ścieków.

Literatura

1. **Cooper P.:** *Sizing vertical flow and hybrid constructed wetland systems*. Ed. [V. Dias & J. Vymazal] 1st International Seminar on “The use of aquatic macrophytes for wastewater treatment in constructed wetlands”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisbona, Portugalia 2003.
2. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-, Schlammuntersuchung. Handbuch tGewA EA 4.1.5, Jan. 2002. Betriebsanweisung, Gefahrstoffhandbuch der Bayer. Staatsbauverwaltung, April 1992.
3. **Johansen N.H., Brix M., Arias C.A.:** *Design and characterization of compact constructed wetland system, removing BOD, nitrogen and phosphorus from single household sewage*. Proceedings of “8th International Conference on Wetland System for Water Pollution Control”. Arusha, Tanzania 2002, Chapter 1:47÷61. 2002.
4. **Johansen N.H., Brix H.:** *Design criteria for a two- stage constructed wetland*. Proceedings of “5th International Conference on Wetland System for Water Pollution Control” Univ. für Bandenkultur Vien and IAWQ, Vienna 1996, IX:3÷7. 1996.
5. **Mierzejewski M.:** *Efektywność usuwania zanieczyszczeń na złożach trzcinowych o przepływie pionowym*. W: Materiały Międzynarodowego Seminarium nt. „Oczyszczanie ścieków z wykorzystaniem roślin”. Fundacja Wspomagania Wsi, Cedynia k. Kielc, 1999:105÷117. 1999.
6. **Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M.:** *Recent development in wastewater treatment in constructed wetlands in Poland*. Kluwer Academic Publisher B-V, The Netherlands (in press).
7. **Platzer Chr.:** *Design recommendations for subsurface flow constructed wetlands for nitrification and denitryfication*. In: Proceedings – “6th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control”. 1998, Univ. of Estadual Paulista, São Pedro, Brazil 1998.
8. **Rustige H., Platzer Chr.:** *Nutrient removal in subsurface flow constructed wetlands for application in sensitive regions*. In: Proceedings of “7th International Conference on Wetland System for Water Pollution Control”. Univ. of Florida, Lake Buena Vista, Florida 2000:309÷316. 2000.
9. **Soroko M.:** *Skuteczność usuwania substancji organicznej oraz związków biogenych w kilku oczyszczalniach hydrofitowych*. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie, 1(1):173÷186. 2001.

Efficiency of Contaminants Removal on Hydrophyte Beds with Sequential Vertical and Horizontal Wastewater Flow

Abstract

For the recent years hybrid hydrophyte systems are becoming more and more popular. In the hybrid systems HF-CW (horizontal flow constructed wetland) beds assure high efficiency of organic matter and total suspension removal as well as they may create suitable conditions for denitrification. However in the VF-CW (vertical flow constructed wetland) create suitable conditions for nitrification, and their more efficient aeration causes also very effective removal of organic substance represented by BOD₅ and COD_{Cr}. As a result hybrid system joins advantages of HF-CW and VF-CW objects, what allows to gain lower concentrations of organic substances represented by BOD, total nitrification as well as partial denitrification, which means much lower concentration of total nitrogen [1].

The object of investigations was the constructed wetland in Wiedersberg in Saxonia in Germany supplied with domestic sewage from 145 inhabitants. Wastewater after mechanical treatment in three compartment primary settling tank is then treated on hydrophyte beds situated in the following combination: VF-CW bed and HF-CW bed with unit area accordingly: 3.2 m²/M and 3.75 m²/M. VF-CW bed is divided into 4 compartments while HF-CW bed has two compartments. Wastewater piped off from VF-CW bed are several times during a day recirculated to one of the compartments of the primary settling tank in order to assure proper conditions for the denitrification process. HF-CW and VF-CW beds were settled with reed (*Phragmites australis*) in the spring 1998. This is one of the new solutions, because up to now configuration with vertical bed situated at the beginning of the biological part of treatment plant was applied.

The evaluation of object performance was carried out basing on results of concentrations of organic matter, suspended solids and nutrients in the inflow and in the outflow as well as after subsequent stages of treatment. Evaluation period started in 2001 and lasted to 2003. It was proved that dominant role in removal of organic substances, equal to 98.0%, had vertical flow filter. The removal of phosphorus took place in horizontal flow constructed wetland with efficiency 36.5%, in vertical flow bed with efficiency 32.9%. Additionally applied adsorption filter removed the rest of phosphorus compounds below 1 mg/dm³.

Horizontal flow bed secured efficient nitrification of ammonia nitrogen, on average 81.1% during vegetation season and 93.9% during non-vegetation season. The efficient denitrification took place only in 2001 year in horizontal flow constructed wetland with efficiency equal to 0.5 g N/day (below project assumptions). In the further time of exploitation colmotation of filling material occurred due to excess load of contaminants due to illegal discharge of sewage from individual farms.

Oznaczanie składników głównych oraz wybranych zanieczyszczeń śladowych w materiale odpadowym z produkcji filcu kapeluszniczego

*Jacek Majewski, Danuta Matysek-Majewska,
Andrzej M. Grossman
Politechnika Śląska, Gliwice*

1. Wstęp

W przemyśle przetwórczym surowców pochodzenia naturalnego ważnym problemem staje się ocena zanieczyszczenia półproduktów i produktów finalnych niepożądanymi pierwiastkami. Związki tych pierwiastków mogą niekorzystnie oddziaływać w bezpośrednim kontakcie na organizm człowieka. Mogą również zanieczyszczać środowisko naturalne, podczas przeprowadzania ewentualnej utylizacji odpadów, powstających w procesie technologicznym.

W zależności od składu i poziomu zanieczyszczeń odpadów poszukuje się właściwych metod ich wykorzystania lub eliminacji. Z uwagi na to istotne jest, by w stosunkowo krótkim czasie możliwe było ustalenie poziomu zanieczyszczeń materiału odpadowego, w celu zminimalizowania zagrożenia skażenia środowiska.

Z danych literaturowych uzyskać można szereg informacji dotyczących analityki surowców naturalnych, w tym skór bydłych i króliczych [1÷5]. Brak jest jednak opracowań ustalających możliwość wykorzystania odpadów tego typu jako dodatków w procesie kompostowania.

2. Cel badań

Prowadzone badania miały na celu uzyskanie odpowiedzi na pytanie, czy produkty odpadowe, powstające w procesie technologicznym otrzymywania filcu kapeluszniczego, z racji swego naturalnego pochodzenia, mogą znaleźć zastosowanie jako składnik kompostów, służących do użyźniania gleby. Taki kierunek zagospodarowania odpadów jest przedmiotem opracowań zakładu, produkującego filce kapelusznicze. W związku z tym potrzebne jest zaproponowanie możliwie szybkich i prostych metod analizy składników głównych (makroelementów) oraz wybranych śladowych zanieczyszczeń (mikroelementów) takich jak: ołów, cynk, kadm, żelazo, nikiel i chrom. Zanieczyszczenia te mogą występować w materiale odpadowym wskutek stosowanego procesu technologicznego.

Zaproponowane metody oznaczeń zanieczyszczeń produktów odpadowych metalami powinny uwzględnić możliwości wykonywania analiz na terenie zakładu.

Materiał odpadowy stanowiły próbki pociętej skóry króliczej, poddanej wstępnej obróbce i depilacji w formie tzw. „makaronu skórzanego” oraz próbki włosia stosowanego w produkcji filcu kapeluszniczego.

3. Metodyka badań

Do oznaczania składników głównych (węgiel, wodór, azot, siarka) zastosowano analizator elementarny SHNS Perkin Elmer model 2400, seria 2. W oznaczeniach śladowych zanieczyszczeń posłużono się metodami spektrofotometrycznymi z uwagi na ich stosunkowo łatwą dostępność oraz prostotę wykonania. Przed oznaczeniami analizowany materiał poddawany był rozdrobnieniu.

Oznaczenia zanieczyszczeń prowadzono w roztworach po wstępnej mineralizacji, co związane było z koniecznością przeprowadzenia badań wstępnych w celu opracowania optymalnych warunków mineralizacji. Prowadzono próby mineralizacji z zastosowaniem stężonego roztworu kwasu azotowego(V), stężonego roztworu kwasu azotowego(V) z dodatkiem (do 5% objętościowych) stężonego (30%) roztworu nadtlenu wodoru oraz porównawczo w mineralizatorze mikrofalowym w stężonym roztworze kwasu azotowego(V), zgodnie z procedurą zalecaną przez instrukcję obsługi urządzenia.

Oznaczenia wykonywano metodą dodatków wprowadzając je z roztworów wzorcowych na wstępie postępowania analitycznego. Stosowano próbki o masach 0,1÷5,0 g, a końcowe oznaczenia prowadzono z części lub całości roztworu po mineralizacji z uwzględnieniem próby „zerowej”, która towarzyszyła całemu tokowi postępowania.

Do oznaczania ołowiu, cynku i kadmu zastosowano metody spektrofotometryczne z użyciem ditizonu. Ekstrakcyjno-spektrofotometryczna metoda ditizonowa oznaczania ołowiu uważana jest nadal przez wielu autorów za najbardziej zalecaną w analityce próbek organicznych, w tym biologicznych [1÷2]. Stosowano ekstrakcję ołowiu w obecności cyjanków, które tworzą trwałe kompleksy z jonami cynku, kadmu i niklu, zatem zapobiegają ich reakcji z ditizonem. Przed ekstrakcją wprowadzano roztwór winianu sodowo-potasowego w celu zapobieżenia ewentualnemu wytrącaniu łatwo hydrolizujących metali.

Cynk oznaczano w środowisku buforu octanowego (pH 4,0÷5,5) w obecności tiosiarczanu sodowego. Obecność tiosiarczanu gwarantuje tworzenie się trwałych kompleksów jonów takich jak miedź(II) i kadm(II) ewentualnie zawartych w roztworze.

Oznaczania kadmu prowadzono bez wstępnej ekstrakcji ze środowiska kwaśnego, stosując dwukrotną ekstrakcję ze środowiska alkalicznego zawierającego cyjanki [4].

Do oznaczania żelaza posłużono się metodą spektrofotometryczną z zastosowaniem batofenantroliny. Do redukcji żelaza(III) do żelaza(II) stosowano roztwór chlorowodoru hydroksyloaminy, a reakcję barwną prowadzono w środowisku buforu octanowego (pH 5).

Do oznaczania niklu zastosowano metodą spektrofotometryczną z użyciem dimetylogliksymu po wstępnym, ekstrakcyjnym oddzieleniu ze środowiska 20%-owego roztworu winianu sodowo-potasowego.

Chrom oznaczano metodą spektrofotometryczną z zastosowaniem difenylokarbazydu, który reaguje w środowisku kwaśnym z jonami chromu(VI). Oznaczenia chromu prowadzono w środowisku kwasu siarkowego(VI). Dla utrzymania chromu w formie jonów Cr(VI) stosowano dodatek 0,1 molowego roztworu $KMnO_4$. Nadmiar utleniacza usuwano dodając po kropli wodny roztwór (2,5%-owy) azydku sodowego.

Dla porównania oznaczano zawartość tych zanieczyszczeń w roztworach po mineralizacji metodą AAS, w tym: kadm, ołów, nikiel i chrom oznaczano metodą bezpłomieniową (GF-AAS), cynk i żelazo metodą płomieniową (FI-AAS), a uzyskane rezultaty przedstawiono w tabeli 3.

Z uwagi na fakt, że na wstępie linii technologicznej otrzymywania filcu kapeluszniczego surowiec poddaje się zraszeniu roztworem kwasu solnego z dodatkiem nadtlenu wodoru, uznano za celowe oznaczanie chlorków w odpadzie. Posłużono się w tym celu techniką analizy objętościowej (metoda Mohra). Analizy próbek odpadów wykonywano w roztworach po przeprowadzonej mineralizacji i dla porównania po wstępnej ekstrakcji rozdrobionych próbek odpadu wodą destylowaną.

4. Omówienie wyników i wnioski

Wyniki analizy składników głównych, jak również pierwiastków, stanowiących zanieczyszczenia śladowe zestawiono w tabelach 1÷3.

W tabeli 1 zamieszczono średnie zawartości składników głównych (węgla, wodoru, azotu i siarki) w próbkach odpadów.

Uzyskane wyniki potwierdzają skład typowy dla tego rodzaju materiału biologicznego (naturalne pochodzenie białkowe), a nieco wyższe zawartości siarki w próbkach sierści potwierdzając informacje odnośnie składu włosia, który ma podwyższoną zawartość siarki w stosunku do skóry (obecność cysteiny).

Próbki nie wykazywały wyraźnego zróżnicowania w zawartości głównych składników, a stosunkowo wysoka zawartość azotu jest korzystna. Wobec powyższego badany materiał może stanowić potencjalne źródło azotu powstającego w sposób naturalny, z możliwością dalszego wykorzystania, przykładowo w procesie fermentacji.

W tabeli 2 zamieszczono wartości średnie zawartości ołowiu, cynku, kadmu, niklu i chromu metodami spektrofotometrycznymi oraz średnie zawartości chlorków oznaczonych metodą objętościową. Uzyskane wartości średnie obliczano z 3 do 5 oznaczeń.

Rezultaty otrzymane metodami spektrofotometrycznymi wykazały zgodność z wynikami, otrzymanymi przy zastosowaniu metody AAS (tabela 3).

Tabela 1. Średnie zawartości składników głównych w wybranych próbkach odpadu
Table 1. Mean values of main components' concentration in selected samples of waste material

| Próbka | C, % wag. | H, % wag. | N, % wag. | S, % wag. |
|--------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Makaron skórzany 1 | 48,83 | 7,06 | 14,65 | 0,52 |
| Makaron skórzany 2 | 45,22 | 7,25 | 13,94 | 0,38 |
| Makaron skórzany 3 | 46,57 | 7,51 | 14,31 | 0,66 |
| Włosie 1 | 43,74 | 6,24 | 15,05 | 2,73 |
| Włosie 2 | 46,14 | 6,74 | 15,80 | 3,07 |

Średnie zawartości ołowiu w próbkach odpadu skórzanego wahały się od $2,4 \cdot 10^{-4}$ do $3,5 \cdot 10^{-4}\%$, podczas gdy w próbkach sierści oznaczono ten pierwiastek średnio na poziomie od $3,5 \cdot 10^{-4}$ do $4,1 \cdot 10^{-4}\%$.

Cynk w badanych próbkach występował średnio w zakresie $5,0 \cdot 10^{-3}\%$ do $5,7 \cdot 10^{-3}\%$, podczas gdy w próbkach sierści od $1,31 \cdot 10^{-2}\%$ do $1,84 \cdot 10^{-2}\%$.

Średnie zawartości kadmu w próbkach odpadu skórzanego wynosiły od $3,0 \cdot 10^{-5}\%$ do $6,0 \cdot 10^{-5}\%$, a w próbkach sierści od $1,0 \cdot 10^{-4}\%$ do $1,5 \cdot 10^{-4}\%$.

Zawartość żelaza w próbkach skór wynosiła średnio od $4,2 \cdot 10^{-3}\%$ do $6,3 \cdot 10^{-3}\%$, natomiast w próbkach sierści od $1,10 \cdot 10^{-2}\%$ do $1,48 \cdot 10^{-2}\%$.

Średnie zawartości niklu i chromu wahały się odpowiednio: niklu w próbkach skór od $3,0 \cdot 10^{-5}\%$ do $6,0 \cdot 10^{-5}\%$, oraz od $1,6 \cdot 10^{-4}\%$ do $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ w próbkach sierści.

Zawartość średnia chromu w próbkach skór wynosiła od $3,3 \cdot 10^{-5}\%$ do $4,0 \cdot 10^{-5}\%$, podczas, gdy w próbkach sierści od $4,3 \cdot 10^{-5}$ do $6,3 \cdot 10^{-5}\%$.

Średnie zawartości chlorków dla próbek odpadu skórzanego wynosiły od $6,95 \cdot 10^{-2}\%$ do $7,21 \cdot 10^{-2}\%$, a dla próbek sierści od $7,9 \cdot 10^{-2}\%$ do $9,6 \cdot 10^{-2}\%$.

Tabela 2. Średnie zawartości zanieczyszczeń wybranymi pierwiastkami próbek odpadu oznaczone spektrofotometrycznie

Table 2. Mean values of selected pollutants concentrations in samples of waste material determined using spectrophotometric methods

| Próbka | Pb % wag.* | Zn % wag. | Cd % wag. | Fe % wag. | Ni % wag. | Cr % wag. | Cl % wag |
|---------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| Makaron sk. 1 | $2,9 \cdot 10^{-4}$ | $5,70 \cdot 10^{-3}$ | $6,0 \cdot 10^{-5}$ | $6,30 \cdot 10^{-3}$ | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $3,3 \cdot 10^{-5}$ | $6,95 \cdot 10^{-2}$ |
| Makaron sk. 2 | $3,5 \cdot 10^{-4}$ | $5,40 \cdot 10^{-4}$ | $3,0 \cdot 10^{-5}$ | $5,10 \cdot 10^{-3}$ | $6,0 \cdot 10^{-5}$ | $3,5 \cdot 10^{-5}$ | $7,21 \cdot 10^{-2}$ |
| Makaron sk. 3 | $2,4 \cdot 10^{-4}$ | $5,00 \cdot 10^{-3}$ | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $4,20 \cdot 10^{-3}$ | $3,0 \cdot 10^{-5}$ | $4,0 \cdot 10^{-5}$ | $7,03 \cdot 10^{-2}$ |
| Włosie 1 | $3,9 \cdot 10^{-4}$ | $1,31 \cdot 10^{-2}$ | $1,2 \cdot 10^{-4}$ | $1,13 \cdot 10^{-2}$ | $2,4 \cdot 10^{-4}$ | $6,0 \cdot 10^{-5}$ | $9,10 \cdot 10^{-2}$ |
| Włosie 2 | $3,6 \cdot 10^{-4}$ | $1,84 \cdot 10^{-2}$ | $1,1 \cdot 10^{-4}$ | $1,48 \cdot 10^{-2}$ | $1,9 \cdot 10^{-4}$ | $6,3 \cdot 10^{-5}$ | $8,30 \cdot 10^{-2}$ |
| Włosie 3 | $3,3 \cdot 10^{-4}$ | $1,72 \cdot 10^{-2}$ | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | $1,06 \cdot 10^{-2}$ | $2,5 \cdot 10^{-4}$ | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $7,90 \cdot 10^{-2}$ |
| Włosie 4 | $4,1 \cdot 10^{-4}$ | $1,51 \cdot 10^{-2}$ | $1,0 \cdot 10^{-4}$ | $1,10 \cdot 10^{-2}$ | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | $4,3 \cdot 10^{-5}$ | $9,60 \cdot 10^{-2}$ |

** $1 \cdot 10^{-4}\%$ odpowiada zawartości 1mg oznaczanego pierwiastka na kg odpadu*

Tabela 3. Średnie zawartości zanieczyszczeń wybranymi pierwiastkami próbek odpadu oznaczone metodą AAS

Table 3. Mean concentrations of selected pollutants in samples of waste material determined using AAS technique

| Próbka | Pb % wag. | Zn % wag. | Cd % wag. | Fe % wag. | Ni % wag. | Cr % wag. |
|---------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| Makaron sk. 1 | $2,7 \cdot 10^{-4}$ | $5,40 \cdot 10^{-3}$ | $5,5 \cdot 10^{-5}$ | $7,60 \cdot 10^{-3}$ | $3,5 \cdot 10^{-5}$ | $2,8 \cdot 10^{-5}$ |
| Makaron sk. 2 | $3,2 \cdot 10^{-4}$ | $6,10 \cdot 10^{-4}$ | $3,6 \cdot 10^{-5}$ | $5,10 \cdot 10^{-3}$ | $7,1 \cdot 10^{-5}$ | $2,9 \cdot 10^{-5}$ |
| Makaron sk. 3 | $2,7 \cdot 10^{-4}$ | $5,30 \cdot 10^{-3}$ | $7,0 \cdot 10^{-5}$ | $3,70 \cdot 10^{-3}$ | $3,5 \cdot 10^{-5}$ | $4,5 \cdot 10^{-5}$ |
| Włosie 1 | $4,5 \cdot 10^{-4}$ | $1,40 \cdot 10^{-2}$ | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | $1,10 \cdot 10^{-2}$ | $2,6 \cdot 10^{-4}$ | $7,1 \cdot 10^{-5}$ |
| Włosie 2 | $3,2 \cdot 10^{-4}$ | $1,70 \cdot 10^{-2}$ | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | $1,55 \cdot 10^{-2}$ | $2,1 \cdot 10^{-4}$ | $5,9 \cdot 10^{-5}$ |
| Włosie 3 | $2,9 \cdot 10^{-4}$ | $1,85 \cdot 10^{-2}$ | $1,7 \cdot 10^{-4}$ | $1,20 \cdot 10^{-2}$ | $2,7 \cdot 10^{-4}$ | $7,1 \cdot 10^{-5}$ |
| Włosie 4 | $4,6 \cdot 10^{-4}$ | $1,50 \cdot 10^{-2}$ | $1,2 \cdot 10^{-4}$ | $1,20 \cdot 10^{-2}$ | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | $5,2 \cdot 10^{-5}$ |

Przeprowadzone badania pozwalają na stwierdzenie, że zróżnicowanie poziomu zanieczyszczeń oznaczanymi pierwiastkami w próbkach odpadu skórzanego jest niewielkie. Niewielkie zróżnicowanie poziomu zanieczyszczeń zaobserwowano również w próbkach sierści, w których przeprowadzono oznaczenia tymi samymi metodami. Tym niemniej wykazano w nich wyższe zawartości analizowanych metali niż w próbkach skór odpadowych.

Głównym produktem odpadowym z linii technologicznej produkcji filców kapelusznicych jest odpad skórzany, któremu towarzyszy niewielka ilość odpadowego włosia. Można stwierdzić, że poziom analizowanych zanieczyszczeń oznaczanymi metalami, w odpadach przeznaczonych do wykorzystania jako składniki użyźniające jest zdecydowanie niższy od dopuszczalnych zawartości tych pierwiastków w glebach (użytkach rolnych) dopuszczonych prawnie. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi [6], dopuszczalne wartości zanieczyszczeń wynoszą odpowiednio: Cd – 4 ppm, Zn – 300 ppm, Ni – 100 ppm, Cr – 150 ppm, Pb – 100 ppm.

5. Podsumowanie

Odpad skórzany pochodzący z produkcji filcu kapelusznicych na bazie sierści króliczej może być przeznaczony do uzyskiwania środków do użyźniania gleby, po spełnieniu obowiązujących wymogów, w tym uzyskaniu pozytywnych atestów mikrobiologicznych.

Literatura

1. **Peters, K. J.:** *Biological basis of sustainable animals production*, Livestock Production Science, 48(1), 82÷83. 1997.
2. **Poulsen O, Breum N.:** *Sorting and recycling of domestic waste. Review of occupational health problems and their possible causes*, The Science of the Total Environment, 168,(1), 33÷56. 1995.
3. **Cabeza L. F.; Taylor M. M.:** *Processing of leather waste: pilot scale of chrome shavings. Isolation of potentially valuable protein products and chromium*, Waste Management, 18, (3), 211÷218. 1998.
4. **Marczenko Z., Balcerzak M.:** *Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej*, PWN Warszawa, 1998.
5. **Matysek-Majewska D.:** *Zastosowanie spektrofotometrii VIS do oznaczania śladów metali w odpadach z produkcji filcu kapelusznicych*, Arch. Ochr. Środ. 29 (3). 2003. (przyjęta do druku)
6. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi z dnia 09.09.2002 (Dz. U. 165. poz. 1359).

Determination of Main Components and Selected Pollutants in Waste Material from the Hat Felt Production

Abstract

In the processing industry of naturally occurring raw materials increasing attention is paid to the possibility of contamination of semi-finished and final products with some elements which may be harmful in the direct contact with a human body. They also may unfavourably "enrich" the environment during the utilisation processes of wastes coming from the industrial production.

Depending on the composition and levels of contaminants in waste materials the best methods for their utilisation and elimination are still sought. Owing to that it is essential to be able to determine the content of contaminants in waste material during a relatively short time in order to minimise additional risk for the environmental pollution.

The aim of investigations carried out was to answer the question: whether wastes forming during the process of felt production can be applied for fertilisation of soil. Apart from this the aim of the work was also to elaborate a simple and quick methods for the determination of main components and selected contaminants like lead, zinc, cadmium, iron, nickel and chromium in waste material.

Investigations were carried out for the samples of rabbit leather after preliminary treatment and depilation and samples of hair used for hat felt production. Leather samples were in the form of straps.

Taking into account the fact that in the preliminary stage of felt production the raw material is sprinkled with hydrochloric acid solution containing the addition of hydrogen peroxide the content of chlorides in wastes was determined. The volumetric method was applied for this purpose (Mohr's method). Results of analyses carried out in solutions after mineralisation were compared with those obtained after preliminary extraction of disintegrated samples of wastes with distilled water.

Obtained results confirm the typical composition of this kind of biological material (naturally occurring proteins). A little bit higher content of sulphur in samples of hair may be caused by the higher content of this element in the skin (the presence of cysteine).

The content of main components in samples does not show significant diversity. Relatively high content of nitrogen may be advantageous potential source of this element after decomposition of leftovers in fermentation processes.

It was found that the impurities level in analysed samples of leather and hair is definitely lower than the level of these impurities in soil.

Koagulacja wód powierzchniowych z udziałem substancji wspomagających

Renata Świdowska, Anna M. Anielak

Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Wody powierzchniowe najczęściej oprócz organicznych i mineralnych cząstek koloidalnych powodujących mętność zawierają substancje rozpuszczone, w tym humusowe, nadające wodzie zapach i barwę. Substancje humusowe (SH) będące wielkocząsteczkowymi produktami humifikacji cząstek roślinnych i zwierzęcych, mają bliżej nieokreśloną strukturę chemiczną z fragmentami alifatycznymi i aromatycznymi o różnym stopniu rozgałęzienia. Do niedawna substancje te były uważane za nieszkodliwe i usuwano je z wody ze względów estetycznych. Okazało się jednak, że posiadają liczne grupy funkcyjne, głównie karboksylowe i fenolowe, które nadają im elektroujemny charakter i silne właściwości sorpcyjne. Dlatego w wodach są nośnikami wielu substancji organicznych i nieorganicznych, w tym toksycznych pestycydów, ftalanów czy metali ciężkich, zwłaszcza jonów miedzi i ołowiu [1]. Badania potencjału elektrokinetycznego wykazały, że kwasy fulwowe i huminowe mają potencjał elektrokinetyczny ujemny, a jego wartość bezwzględna maleje ze wzrostem pH i ilości zaadsorbowanych kationów metali. Ze wzrostem zawartości metali w SH maleje również stopień ich dyspersji, a także absorbancja roztworów kwasów fulwowych [2,3]. W procesach utleniania i dezynfekcji wody substancje humusowe są prekursorami związków chloroorganicznych o właściwościach kancerogenicznych i mutagennych. Dlatego konieczne jest dokładne ich usunięcie z wody wraz z asocjowanymi z nimi zanieczyszczeniami.

Do usuwania z wód powierzchniowych substancji koloidalnych i barwnych stosuje się proces koagulacji, głównie solami glinu i żelaza, które w wodzie łatwo ulegają hydrolizie i wytrącają się w postaci hydroksokompleków o różnym ładunku powierzchniowym, w zależności od pH wody. W wyniku

oddziaływania elektrostatycznego zachodzi sorpcja oraz koagulacja substancji rozpuszczonych i koloidalnych. Powstają kłaczkki, które następnie usuwane są w procesie sedymentacji [4]. Prędkość opadania cząstek można zwiększyć dodając w procesie koagulacji substancje wspomagające (SW), które adsorbując się na powierzchni lub wewnątrz flokuł zwiększają ich ciężar i stanowią tzw. obciążnik. Często substancje te wykazują właściwości adsorpcyjne. Jako SW można stosować bentonit, gliny, ziemię Fullera czy też węgiel aktywny. Substancje te w zależności od czasu ich dozowania, rodzaju i dawki koagulantu, składu i pH wody, a także potencjału powierzchniowego koagulowanych cząstek mogą działać z różną efektywnością, czasami powodując pogorszenie podstawowych wskaźników, takich jak barwa i mętność.

Celem pracy było określenie wpływu czasu dozowania i właściwości fizykochemicznych wybranych substancji wspomagających na efektywność oczyszczania wody powierzchniowej, zawierającej substancje humusowe o określonych właściwościach chemicznych i fizykochemicznych.

2. Metodyka badań

2.1. Otrzymywanie substancji humusowych i ich chemiczna analiza

Substancjami humusowe, występujące w wodach naturalnych, są cząstkami koloidalnymi, a ich budowa chemiczna i strukturalna jest zróżnicowana w zależności od ich pochodzenia. W procesie humifikacji szczątków roślinnych i zwierzęcych zachodzą przemiany biochemiczne i chemiczne decydujące o ostatecznej budowie SH. Usuwanie tych substancji w procesie koagulacji będzie zależało od rodzaju ich grup funkcyjnych, wielkości cząsteczek elementarnych, chemicznej czystości decydującej o powstawaniu organicznych kompleksów. Stąd przed rozpoczęciem zasadniczych badań dotyczących procesu koagulacji przeprowadzono szczegółową analizę SH, polegającą na określeniu zawartości pierwiastków elementarnych i metali śladowych oraz widma w podczerwieni. Badania te uznano za niezbędne, ponieważ tylko pełna analiza SH jest podstawą do przeprowadzenia prawidłowej interpretacji zachodzących zjawisk w procesie koagulacji.

Do badań użyto substancji humusowych ekstrahowanych z rzecznych osadów dennych według metody opisanej w pracy [5], a sporządzonej w oparciu o informacje zawarte w pracach [6,7], w której to metodzie wykorzystano różną rozpuszczalność w kwasach i alkaliach poszczególnych frakcji.

Analizę składu elementarnego wyizolowanych kwasów fulwowych i huminowych wykonano w aparacie Perkin Elmer CHNS 140 metodą półmikro.

Analizę spektrofotometryczną w podczerwieni kwasów fulwowych i huminowych wykonano w aparacie Hewlett Packard IR 15 I stosując technikę pastylki kompensacyjnej z KBr.

Zawartość metali ciężkich w kwasach humusowych oznaczono metodą absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej (ASA) w aparacie Video 11 E (Thereno Ierrell Ash) stosując technikę płomieniową: powietrze – acetylen dla Co, Fe, Cu, Cd, Pb, Zn. Próbkę kwasów uprzednio mineralizowano mieszaniną HNO_3 i HClO_4 (1:1). Stężenie Al wyznaczano spektrofotometrycznie w próbce zmineralizowanej za pomocą H_2SO_4 i H_2O_2 .

2.2. Wyznaczanie potencjału elektrokinetycznego

Potencjał elektrokinetyczny zastosowanych substancji wspomagających wyznaczano metodą parabol, dokonując pomiaru na dziewięciu głębokościach celki pomiarowej na Zetametrze EKB 1.1. firmy EKOBUDDEX, wg metody opisanej przez Anielak [8].

Zawiesinę badanej SW o zagęszczeniu 0,5 g/L celem dokładnego zwilżenia powierzchni cząstek przygotowywano 24 h przed pomiarem potencjału ζ . Korektę pH roztworu zawiesinowego dokonywano za pomocą 0,1 n NaOH lub 0,1 n HCl. Pomiary wykonywano przy natężeniu prądu $E = 16,46 \text{ V/cm}$ oraz temperaturze $t = 295 \div 299 \text{ K}$, długość drogi pomiarowej wynosiła 700 μm .

2.3. Sposób prowadzenia procesu koagulacji

Badania procesu koagulacji przeprowadzono na wodzie modelowej, utworzonej na bazie wody wodociągowej, wzbogaconej krzemionką w ilości 10 mg/L, nadającą jej mętność oraz substancjami humusowymi w ilości 20 lub 40 mg/L, zawierającymi 60% kwasów fulwowych i 40% kwasów huminowych. Następnie wodę modelową odstawiano na 24 godziny celem ustabilizowania jej składu.

Wodę koagulowano solami $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, których stałe stężenie określono doświadczalnie. Do wody oprócz koagulantu dodawano bentonit naturalny lub inną substancję wspomagającą (przygotowaną w formie zawiesiny), dozowaną 5 minut przed lub 5 minut po koagulancie. Proces koagulacji prowadzono przyjmując czas szybkiego mieszania równy 2 minuty (dla samego koagulantu) i wolnego 20 minut. Następnie celem wysedymentowania skoagulowanych kłaczków próbę odstawiano na 60 minut. Po tym czasie pobierano ze stałej wysokości sklarowaną ciecz i spektrofotometrycznie oznaczano jej barwę (rzeczywistą) i mętność. Barwę oznaczano w klarownej, uprzednio odwirowanej (3000 obr/min, 10 min) próbce. Mierzono absorbancję na spektrofotometrze HP 8453 przy długości fali 455 nm i odczytywano barwę wody z krzywej wzorcowej, sporządzonej na wzorcach Pt-Co.

Mętność wody mierzono przy długości fali 860 nm (zgodnie z zaleceniami HACH), przy której wpływ barwy wody na wartość mierzonej mętności jest już nieistotny. Wzorce mętności przygotowano metodą formazynową, zgodnie z PN-77-C-04583.

2.4. Metodyka obliczeń statystycznych

Do badań przyjęto najprostszy układ doświadczalny, kompletnej randomizacji, w którym porównuje się c różnych obiektów eksperymentalnych w oparciu o n jednostek opisywanych za pomocą cechy y (zmiennej wynikowej). W układzie tym przyjęto 5 różnych czynników i 2 poziomy ich wartości niższy (N) i wyższy (W) o następujących wartościach:

A – dawka substancji wspomagających, N=2 mg/L, W=10 mg/L;

B – pH, N=5,0, W=7,5;

C – stężenie substancji humusowych, N=20 mg/L, W=40 mg/L;

D – czas dodawania substancji wspomagających, N=5 minut przed koagulantem (-5) W=5 minut po koagulancie (+5));

E – twardość wody, N=7,5 mval/L, W=10,0 mval/L.

W badaniach były dwie zmienne wynikowe: barwa [mg Pt/L] i mętność [mg/L]. Badania prowadzono w dwóch blokach ($k = 2$) kompletnie zrandomizowanych, tzn. przy pełnej liczbie kombinacji. Ilość różnych obiektów eksperymentalnych w jednym bloku wynosiła $c = 2^5$, a jednostek eksperymentalnych $n = 2 \times 2^5$.

Celem określenia istotności efektów głównych i interakcji, porównywano wartość funkcji testowej (obliczonej ze wzoru: $F^o = \frac{V_k}{V_e}$, gdzie: V_k jest średnim kwadratem dla kombinacji a V_e – średnim kwadratem dla błędu) z wartością funkcji granicznej $F_{0,05}$, odczytanej z tablic F Snedecora przy $V_k = c - 1$ i $V_e = (c - 1)(k - 1)$ stopniach swobody.

Charakterystyki statystyczne obliczano metodą Yatesa [9,10] wykorzystując technikę komputerową.

3. Charakterystyka substancji humusowych użytych do badań

Zawartość pierwiastków elementarnych w kwasach fulwowych i huminowych, w przeliczeniu na bezpopielną masę, przedstawiono w tabeli 1.

Badania wykazały znacznie większy procentowy udział węgla w kwasach huminowych. Obliczony stosunek atomowy H/C jest mniejszy dla kwasów huminowych i świadczy o ich większej aromatyczności. W strukturze kwasów fulwowych przeważają łańcuchy alifatyczne z grupami: $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_3$.

Zawartość azotu > 1% w kwasach huminowych jest charakterystyczna dla osadów, mniejsze jego ilości obserwuje się w przypadku, gdy substancje humusowe pochodzą z ługowania roślinności. W przypadku transportu kwasów huminowych przez gleby iloraz C/N powinien wynosić < 50 [11]. W analizowanych kwasach huminowych jest równy 11,78.

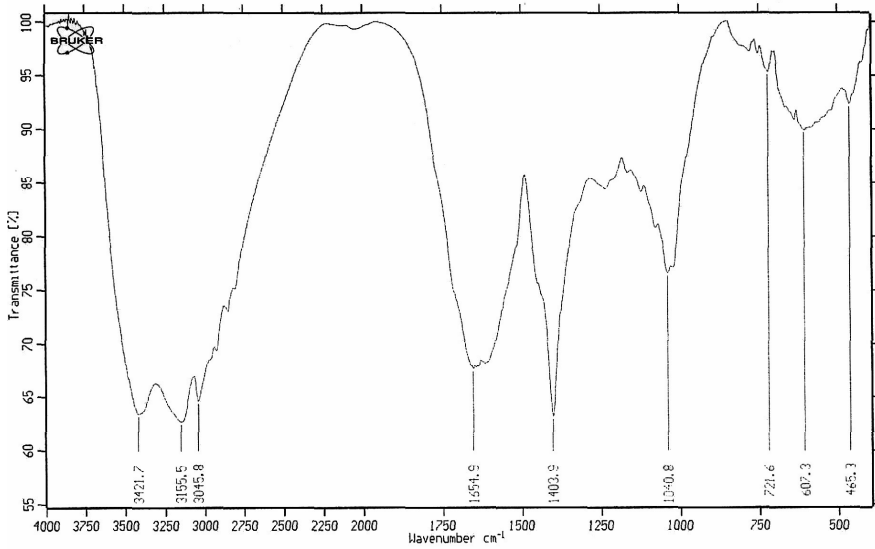
Tabela 1. Skład elementarny substancji humusowych, obliczony dla bezpopielnej masy
Table 1. The elementary composition of humic substances calculated for ashless mass

| Pierwiastek i iloraz atomowy | Kwasy fulwowe | Kwasy huminowe |
|--|---------------|----------------|
| Pierwiastek [%] (w bezpopielnej masie): | | |
| C | 30,58 | 45,84 |
| H | 5,15 | 6,00 |
| N | 8,60 | 4,54 |
| S | 1,38 | 1,76 |
| O (obliczony z różnicy) | 54,29 | 41,86 |
| Zawartość popiołu [%] | 4,52 | 25,23 |
| Stosunki atomowe: | | |
| H/C | 2,02 | 1,57 |
| C/N | 4,15 | 11,78 |
| O/C | 1,33 | 0,68 |

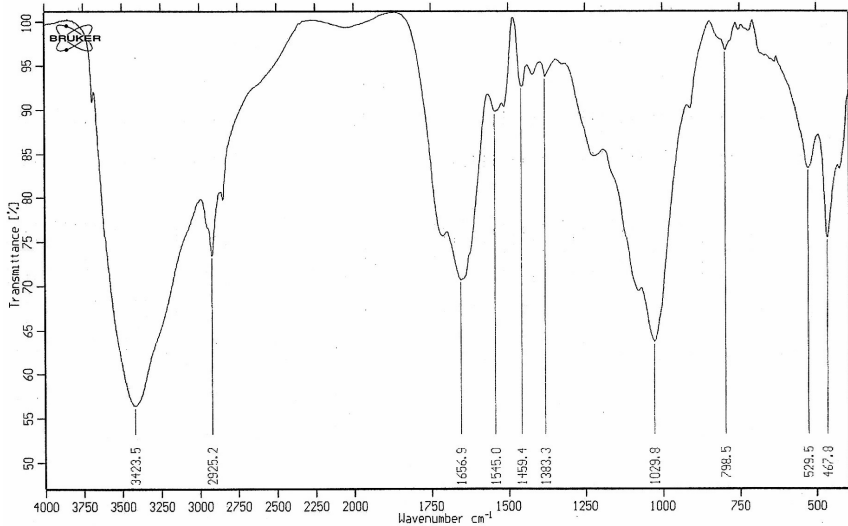
Do oceny składu elementarnego substancji humusowych przydatna jest również zawartość tlenu oraz iloraz atomowy O/C, który informuje o zawartości węglowodanów w SH. Obliczona z różnicy zawartość tlenu w kwasach huminowych, wynosząca 41,86%, świadczy o dobrym natlenieniu wody, natomiast iloraz O/C równy 0,68 wskazuje na to, że węglowodany w kwasach huminowych są zredukowane w wyniku rozkładu [11]. Natomiast dużo wyższa zawartość tlenu w kwasach fulwowych w porównaniu z huminowymi oraz większy iloraz O/C świadczy o większej ilości grup karboksylowych w strukturze kwasów fulwowych.

Widmo absorpcyjne w podczerwieni kwasów fulwowych i huminowych przedstawiono na rysunku 1.

a).



b).



Rys. 1. Widmo absorpcyjne w podczerwieni:
a) kwasów fulwowych, b) kwasów huminowych

Fig. 1. Infrared spectra of fulvic acids (a) and humic acids (b)

W widmie absorpcyjnym kwasów huminowych można wyróżnić kilka pasm pochodzących od typowych dla KH ugrupowań. Są to przede wszystkim: pasmo przy 3423 cm^{-1} charakterystyczne dla drgań rozciągających grup OH połączonych wiązaniami wodorowymi, pasmo przy 2925 cm^{-1} (drgania rozciągające alifatycznych C-H), pasmo przy 1720 cm^{-1} (drgania rozciągające C=O w grupach COOH i w ketonach) oraz pasmo przy 1650 cm^{-1} (drgania rozciągające C=C w pierścieniach aromatycznych oraz C=O połączonych wiązaniami wodorowymi w amidach I-rzędowych). Charakterystyczne dla KH są również piki przy 1030 cm^{-1} i 468 cm^{-1} , które można przypisać drganiom rozciągającym C-O w węglowodanach oraz drganiom zginającym pierścieni aromatycznych i grup Me-OH.

Interpretacja widma dla kwasów fulwowych jest zbliżona do kwasów huminowych, aczkolwiek można zaobserwować bardziej wyraźne pasmo przy 1720 cm^{-1} , co wskazuje na większą ilość grup karboksylowych w strukturze kwasów fulwowych. Ponadto pojawił się nowy, ostry pik przy $1403,9\text{ cm}^{-1}$, który jest wynikiem drgań rozciągających asymetrycznych w grupie $-\text{COO}^-$. Zmalała natomiast intensywność pasma wskazującego na obecność pierścieni aromatycznych ($465,3\text{ cm}^{-1}$).

Wyniki oznaczeń zawartości wybranych metali śladowych w próbkach kwasów fulwowych i huminowych zebrano w tabeli 2.

Tabela 2. Zawartość metali śladowych w próbkach kwasów fulwowych i huminowych
Table 2. Content of trace metals in fulvic and humic acids samples

| Rodzaj próby | Stężenie, $\mu\text{g/g}$ | | | | | | | | | |
|----------------|---------------------------|------|-------|------|-----|-------|------|-------|-------|------|
| | Mn | Fe | Cu | Ni | Co | Cd | Pb | Zn | Cr | Al |
| Kwasy fulwowe | 34,9 | 1154 | 32,5 | 6,9 | 1,5 | <0,77 | 4,6 | 8,6 | 1,9 | 0,5 |
| Kwasy huminowe | 43,7 | 9623 | 262,5 | 77,9 | 6,5 | 2,1 | 30,6 | 132,9 | 140,4 | 2450 |

Kwasy huminowe zawierają znacznie większe stężenia metali śladowych, w wielu przypadkach o rząd większe, niż kwasy fulwowe. Stwierdzono w kwasach huminowych szczególnie duże stężenie żelaza (około 10 mg/g) i miedzi. Należy również zwrócić uwagę na dużą zawartość glinu ($2450\text{ }\mu\text{g/g}$), który pochodzi prawdopodobnie z glinokrzemianów tworzących z kwasami huminowymi połączenia mineralno-organiczne.

Związki kompleksowe SH z tymi metalami, tworzące cząstki koloidalne bądź zawieszinowe, powstają w wyniku elektrostatycznego oddziaływania dodatnich ładunków kationów metali na ujemne grupy funkcyjne substancji humusowych. To wpływa na ciągłą ich kumulację na dnie zbiorników wodnych.

Zawartość metali śladowych w SH wskazuje na ich obecność w wodach powierzchniowych i należy sądzić, że będą one wpływały na charakter powierzchniowy kwasów fulwowych i huminowych, a także mogą być czynnikiem mostkującym w procesie koagulacji.

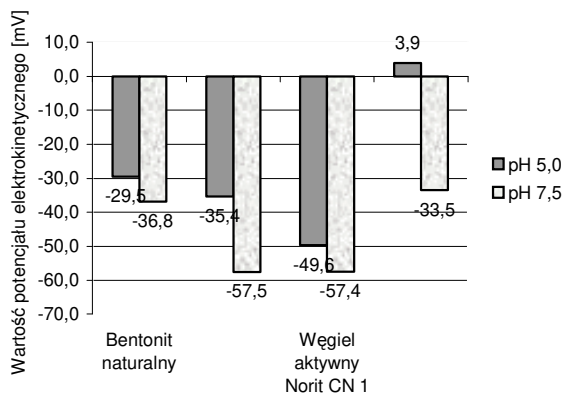
4. Substancje wspomagające

W badaniach użyto następujące substancje wspomagające:

- *Bentonit naturalny*, którego podstawowym składnikiem jest montmoryllonit - minerał ilasty. Montmoryllonit charakteryzuje się nadmiarem ujemnego ładunku, który kompensowany jest przez kationy międzypakietowe decydujące o ich właściwościach [4]. Pojemność sorpcyjna zastosowanego w badaniach bentonitu, oznaczona metodą adsorpcji błękitu metylenowego, wynosiła około 100 mval/100 g bentonitu.
- *Bentonit uaktywniony* – otrzymywany był laboratoryjnie na drodze uaktywniania bentonitu naturalnego kwasem solnym, które polegało na wymianie międzypakietowych kationów wieloładunkowych na protony.
- *Hydrofilowy pylisty węgiel aktywny Norit CN 1* – produkowany metodą aktywacji kwasem fosforowym i stosowany do adsorpcji substancji organicznych o dużym ciężarze cząsteczkowym oraz dużych molekuł związków barwiących. Pojemność sorpcyjna węgla względem błękitu metylenowego, podana przez producenta, wynosi 28,7 g/100 g, natomiast jego powierzchnia właściwa 1400 m²/g.
- *Hydrofobowy pylisty węgiel aktywny Norit SA Super* – produkowany metodą aktywacji za pomocą pary wodnej i stosowany do usuwania rozpuszczonych substancji organicznych o małym i dużym ciężarze molekularnym w procesie uzdatniania wody pitnej lub ścieków. Pojemność sorpcyjna węgla względem błękitu metylenowego, zgodnie z danymi producenta, wynosi 21,0 g/100 g, a powierzchnia właściwa węgla 1050 m²/g.

Dla zastosowanych substancji wspomagających wyznaczono potencjał elektrokinetyczny a jego wartości przy dwóch pH 5,0 i 7,5 przedstawiono na rysunku 2.

Wszystkie badane substancje wspomagające wykazują tę samą zależność: im wyższe pH tym bardziej ujemny potencjał ζ . Jednak porównując oba rodzaje bentonitu, naturalny i uaktywniony, zauważamy, że potencjał elektrokinetyczny bentonitu uaktywnionego przyjmuje bardziej ujemne wartości.



Rys. 2. Potencjał elektrokinetyczny badanych substancji wspomagających wyznaczony przy różnym pH

Fig. 2. Electrokinetic potential of tested aiding substances determined at various pH

Analizując zależności uzyskane dla węgla aktywnych możemy stwierdzić, że węgiel aktywny hydrofilowy Norit CN 1 ze wszystkich przebadanych substancji wspomagających ma najniższy potencjał ζ . Jego wartość przy pH 5,0 wynosi aż $-49,6$ mV. Natomiast w przypadku aktywnego węgla hydrofobowego Norit SA Super obserwuje się większy wpływ pH na wartość potencjału ζ . Przy pH=5,2 potencjał elektrokinetyczny badanego węgla jest równy zero, natomiast przy pH > 5,2 potencjał ζ przyjmuje wartości ujemne. Tak więc przy pH wody < 5 możemy spodziewać się innego oddziaływania węgla Norit SA Super z krzemionką i SH niż pozostałych SW, co ma istotne znaczenie w przypadku przedostawania się do wód substancji pochodzenia przemysłowego.

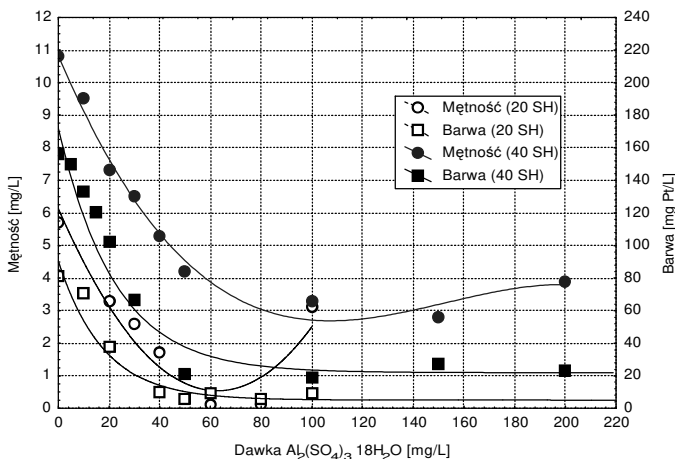
5. Wyznaczanie optymalnej dawki koagulantów i pH wody w procesie koagulacji

Dla badanej wody modelowej o stężeniu substancji humusowych 20 i 40 mg/L wyznaczono minimalne dawki koagulantów: siarczanu glinu i siarczanu żelaza (III), a otrzymane zależności dla siarczanu glinu przedstawiono na rysunku 3.

Na podstawie uzyskanych zależności wyznaczono minimalną dawkę koagulantu, która zapewnia zmniejszenie barwy i mętności wody do poziomu wyższego od 5 mg SiO₂/L i 20 mg Pt/L dla barwy. Pod uwagę brano wszystkie uzyskane zależności dla dwóch stężeń SH (20 i 40 mg/L), dwóch rodzajów koagulantów i dwóch wartości pH (5,0 i 7,5), przy których prowadzono proces

koagulacji. Wyznaczona dawka koagulantu w żadnym przypadku nie mogła doprowadzić do przekroczenia punktu izoelektrycznego.

Dla siarczanu glinu przyjęto dawkę 20 mg/L, a dla siarczanu żelaza (III) 12 mg/L.

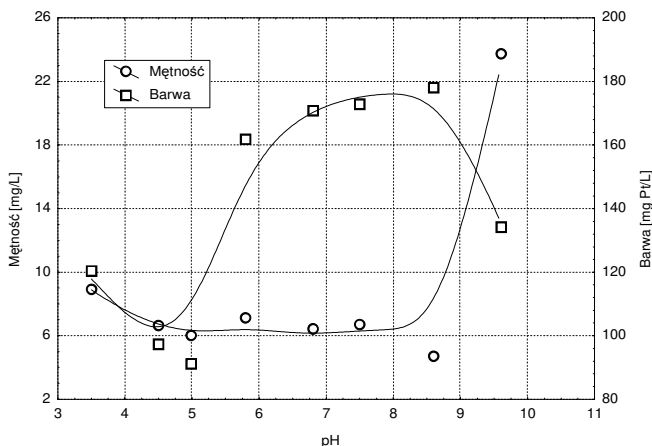


Rys. 3. Wpływ dawki siarczanu glinu na koagulację wody modelowej o stężeniu substancji humusowych 20 i 40 mg/L z dodatkiem krzemionki (10 mg/L) przy pH 5,0

Fig. 3. Influence of aluminium sulphate dose on coagulation of model water containing 20 and 40 mg/L of humic substances and silica (10 mg/L) at pH 5.0

W celu wyznaczenia optymalnego pH wykonano badania określające wpływ pH na efektywność usuwania barwy i mętności w procesie koagulacji siarczanem glinu dozowanym w ilości 20 mg/L. Wyniki przedstawia rysunek 4.

Stwierdzono, że największy stopień usuwania substancji humusowych uzyskuje się w przedziale pH 4÷6 i w środowisku silnie alkalicznym, w którym SH usuwane są z wody dzięki współstrącaniu z węglanem wapnia, wodorotlenkiem magnezu i innymi wodorotlenkami. Natomiast pH w zakresie 7÷8 jest niekorzystne dla procesu odbarwiania wody. Analizując krzywą dla mętności zauważyć można wzrost mętności przy pH <4 i pH >8, w pozostałym przedziale pH od 5 do 8 mętność jest na stałym poziomie. Otrzymany zakres pH, korzystny dla usuwania mętności, pokrywa się z podawanym w literaturze optymalnym zakresem pH dla koagulacji siarczanem glinu [15].



Rys. 4. Wpływ pH na mętność i barwę po koagulacji siarczanem glinu (20 mg/L) wody modelowej o stężeniu substancji humusowych 40 mg/L (60% kwasów fulwowych i 40% kwasów huminowych) z dodatkiem krzemionki (10 mg/L)

Fig. 4. Influence of pH on turbidity and colour of model water coagulated with aluminium sulphate, containing 40 mg/L of humic substances (60% of fulvic acids and 40% of humic acids) and silica (10 mg/L)

Należy jednak nadmienić, że otrzymane zależności są prawdziwe dla konkretnych, wyizolowanych z osadów dennych substancji humusowych o charakterystyce przedstawionej w punkcie 3. Można przypuszczać, że SH o innym składzie elementarnym lub o innym widmie absorpcyjnym będą strącane najlepiej w innych zakresach pH.

Do badań przyjęto stosować wodę modelową o pH 5,0 i 7,5, przy którym uzyskano różny stopień usunięcia barwy i najlepsze efekty dla mętności.

6. Opis i analiza badań procesowych

W celu porównania wpływu wybranych czynników (A – stężenie substancji wspomagającej, B – pH, C – stężenie substancji humusowych, D – czas dodawania substancji wspomagającej, E – twardość wody) na efektywność procesu koagulacji porównano istotne efekty główne i interakcje obliczone dla wszystkich badanych rodzajów koagulantów i substancji wspomagających. Wyniki zestawiono w tabelach 3 i 4.

Analiza wyników badań przedstawionych w tab. 3 wskazuje, że istotnymi czynnikami dla usunięcia mętności wody w procesie koagulacji (zarówno jonami Al^{3+} jak i Fe^{3+}) są: A – stężenie substancji wspomagającej, B – pH

roztworu, C – stężenie substancji humusowych i D – czas dodawania substancji wspomagającej. Trzy pierwsze wymienione czynniki ze wzrostem wartości wpływają negatywnie na proces koagulacji. Oznacza to, że im większe jest stężenie SW, wyższe pH roztworu i większe stężenie SH tym trudniej jest zmniejszyć mętność wody w badanym procesie. Ostatni istotny czynnik – czas dodawania SW daje ujemny efekt główny, co należy interpretować, że SW powinna być dodawana po koagulancie. Zależność ta jest ściśle związana z potencjałem powierzchniowym koagulowanych cząstek, a także potencjałem elektrokinetycznym.

Zarówno krzemionka koloidalna jak i kwasy huminowe mają nadmiar ujemnego ładunku powierzchniowego. Jonami ważnymi w procesie koagulacji są kationy (tutaj: Al^{3+} lub Fe^{3+}), które w wodzie hydroлизują tworząc w zależności od pH roztworu hydroksokompleksy elektrododatnie lub elektroujemne bezpośrednio uczestniczące w procesie. Im wyższe jest pH, tym mniej jest hydroksokompleksów dodatnich, a więc w obecności ujemnych cząstek koloidalnych trudniej zachodzi koagulacja, a efekt usunięcia cząstek powodujących mętność jest mniejszy. Przy odpowiedniej dawce koagulantu hydroksokompleksy glinu lub żelaza z koloidalnymi cząstkami krzemionki i SH mogą tworzyć aglomeraty o dodatnim ładunku powierzchniowym lub aglomeraty o ujemnym ładunku powierzchniowym, do których adsorbują się nie skoagulowane kationy koagulantu. Zjawisko to w konsekwencji przyczynia się do tego, że te cząstki (o powierzchni elektrododatniej) łatwo przyłączają się do powierzchni SW o ujemnym potencjale powierzchniowym. W tym przypadku korzystniej jest dodawać taką substancję wspomagającą po koagulancie.

Istotna jest również dawka koagulantu, ponieważ od niej zależy ładunek powierzchniowy uczestniczących w koagulacji cząstek. Przy bardzo małej dawce koagulantu będzie zachodzić zjawisko niekorzystne dla procesu – wzrost liczby cząstek koloidalnych i mętności.

Inne zależności uzyskano usuwając w procesie koagulacji barwę wody, a dokładnie substancje humusowe. W procesie tym istotnymi czynnikami są: B – pH, C – stężenie substancji humusowych i E – twardość wody. Ze wzrostem pH i stężenia SH, co jest oczywiste, wzrasta barwa, a więc i zmniejsza się efektywność jej usunięcia. Czynnikiem wspomagającym usunięcie barwy jest twardość wody. Jest ona wywołana nie tylko obecnością w wodzie jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} , ale również obecnością innych kationów metali. Wspomagają one działanie kationów koagulantu, dlatego w określonym przedziale dawek soli koagulującej twardość wody zwiększa usuwanie jej barwy.

Tabela 3. Ocena wpływu wybranych czynników na efektywność procesu koagulacji na podstawie porównania istotnych efektów głównych i interakcji. Parametr wynikowy: mętność [mg/L]

Table 3. Evaluation of selected factors influence on coagulation efficiency based on comparison of significant main effects and interactions. Determined parameter: turbidity [mg/L]

| | | Al-B | Al-Ba | Al-CN | Al-Sup | Fe-B | Fe-Ba | Fe-CN | Fe-Sup |
|---------------|----|---------|---------|--------|---------|--------|--------|--------|---------|
| Efekty główne | A | - | 407,75 | 358,93 | 1774,89 | 702,70 | 370,75 | 415,99 | 1863,07 |
| | B | 437,44 | - | - | 439,20 | 972,35 | 675,96 | 522,27 | 711,24 |
| | C | 1052,56 | 1101,62 | 526,46 | 476,00 | 893,98 | 574,04 | 910,27 | 183,28 |
| | D | 371,27 | 270,29 | 79,45 | 13,90 | - | 5,53 | 144,98 | - |
| Interakcje | CD | - | - | - | - | 92,16 | - | - | - |
| | AB | - | - | - | 228,81 | | | | 144,93 |
| | BD | - | - | - | 115,64 | - | - | - | - |

* szarym kolorem oznaczono korzystne dla procesu koagulacji efekty główne i interakcje

Tabela 4. Ocena wpływu wybranych czynników na efektywność procesu koagulacji na podstawie porównania istotnych efektów głównych i interakcji. Parametr wynikowy: barwa [mg Pt/L]

Table 4. Evaluation of selected factors influence on coagulation efficiency based on comparison of significant main effects and interactions. Determined parameter: colour [mg Pt/L]

| | | Al-B | Al-Ba | Al-CN | Al-Sup | Fe-B | Fe-Ba | Fe-CN | Fe-Sup |
|---------------|----|---------|----------|---------|----------|----------|----------|---------|---------|
| Efekty główne | B | 5941,95 | 3136,84 | 1769,65 | 2634,26 | 5679,05 | 5046,84 | 2522,36 | 2807,23 |
| | C | 5783,24 | 12197,72 | 7477,49 | 11000,89 | 18935,62 | 12158,82 | 8634,42 | 6905,7 |
| | E | 68,75 | 101,64 | - | 80,78 | 202,67 | 128 | - | 56,04 |
| Interakcje | BC | 934,80 | - | 393,12 | 367,65 | 409,75 | 307,18 | 300,81 | - |

* szarym kolorem oznaczono korzystne dla procesu koagulacji efekty główne i interakcje

W badaniach usuwania mętności i barwy wykazano także kilka istotnych interakcji. W przypadku mętności jako parametru wynikowego, stwierdzono niekorzystny wpływ wyższego pH przy dawkowaniu węgla hydrofobowego Norit SA Super w ilości 10 mg/L, zarówno w koagulacji solami glinu jak i żelaza. Wynikać to może z faktu, że przy wyższym pH, równym 7,5 grupy karboksylowe SH są w pełni zdysocjowane, a więc powierzchnia SH jest silnie ujemna i przez to trudniejsze jest ich oddziaływanie z hydrofobowymi cząsteczkami węgla. Węgiel pozostaje mocno zdyspergowany w wodzie przyczyniając się do wzrostu jej mętności.

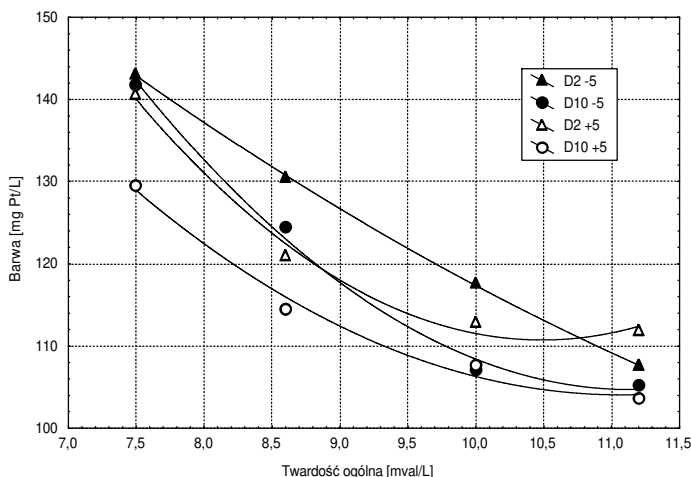
Istotna okazała się także dla węgla hydrofobowego Norit SA Super interakcja ujemna BD. Oznacza to, że w przypadku wyższego pH wody korzystniej jest dozować SW po koagulancie. Uzyskuje się mniejszą mętność wody pokoagulacyjnej. Związane jest to ściśle z zależnością wartości ładunku powierzchniowego węgla od pH. Przy niższym pH, równym 5,0 węgiel Norit SA Super posiada dodatni potencjał elektrokinetyczny, a więc dodatnie cząstki węgla mogą bezpośrednio oddziaływać z ujemnymi cząstkami koloidalnej krzemionki i SH. Natomiast dawkowanie koagulantu przed SW jest wskazane w przypadku wyższego pH, gdy cząstki węgla mają ujemny potencjał elektrokinetyczny i konieczna jest najpierw zmiana znaku ładunku powierzchniowego cząstek SH za pomocą Al^{3+} , aby cząstki mogły się połączyć ze sobą w wyniku oddziaływań elektrostatycznych.

Również istotna okazała się interakcja BC dla siarczanu glinu oceniana w jednostkach barwy. Można było przewidywać taką interakcję, ze względu na złożenie dwóch najbardziej istotnych czynników B i C, o takim samym kierunku oddziaływania, to znaczy w obu przypadkach wyższy poziom wpływa negatywnie na efekt koagulacji, otrzymuje się wyższą barwę wody pokoagulacyjnej.

W kolejnym etapie przeprowadzono badania koagulacji z udziałem substancji wspomagających w szerszym interwale zmian istotnych dla procesu czynników, to znaczy: czasu dozowania SW oraz twardości ogólnej wody. Jako koagulant użyto wyłącznie siarczanu glinu, ponieważ wyniki uzyskane w procesie koagulacji prowadzonej solą żelaza były niezadowolające (barwa wody pokoagulacyjnej była w wielu przypadkach większa niż jej barwa początkowa) i wykazywały duże wahania w seriach, co utrudniłoby w znacznym stopniu wyjaśnienie mechanizmu oddziaływania SW na proces koagulacji.

W badaniach prowadzonych dla wody modelowej o stężeniu substancji humusowych 40 mg/L, pH 7,3 i o twardości ogólnej zmieniającej się w zakresie od 7,5 mval/L do 11,25 mval/L (rysunek 5) uzyskano obniżenie barwy wody pokoagulacyjnej wraz ze wzrostem twardości ogólnej wody modelowej, zarówno w przypadku, gdy bentonit naturalny był dawkiowany 5 minut przed jak i 5 minut po koagulancie. Jednak dla drugiego przypadku uzyskano nieco lepsze

rezultaty, np. dla wody o $T_{og} = 8,6$ mval/L woda pokoagulacyjna miała barwę 130 mg Pt/L, gdy dawковано 2 mg/L bentonitu 5 minut przed koagulacją i 121 mg Pt/L, gdy 5 minut po koagulacji.



Rys. 5. Wpływ twardości wody modelowej na usuwanie barwy w procesie koagulacji siarczanem glinowym (20 mg/L). Dozowanie bentonitu naturalnego 5 minut przed koagulantem (-5) i 5 minut po koagulantem (+5). Stężenie bentonitu D = 2 i 10 mg/L, zawartość substancji humusowych SH = 40 mg/L, pH wody 7,3. Barwa wody modelowej B = 165 mg Pt/L

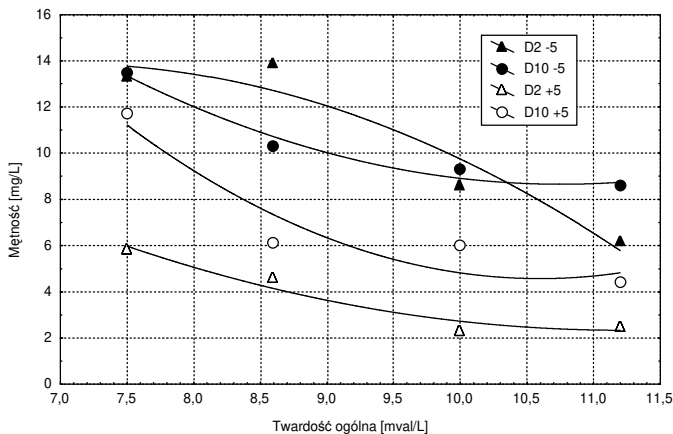
Fig. 5. Influence of model water hardness on colour removal during coagulation with aluminium sulphate (20 mg/L). Natural bentonite was added to water 5 minutes before coagulant (-5) or 5 minutes after coagulant (+5). Concentration of bentonite: D = 2 or 10 mg/L, concentration of humic substances SH = 40 mg/L, water reaction 7.3. Model water colour B = 165 mg Pt/L

Analizując mętność wody pokoagulacyjnej przy zmiennej twardości (rysunek 6) zaobserwowano gorsze wyniki dla przypadku, gdy bentonit był dozowany na 5 minut przed koagulantem, np. dla wody modelowej o $T_{og} = 8,6$ mval/L uzyskano różnicę mętności równą 10 mg/L (D2 -5 i D2 +5).

Badania przeprowadzone z udziałem pozostałych substancji wspomagających potwierdziły korzystny wpływ twardości ogólnej na barwę wody pokoagulacyjnej. Przy wzroście twardości ogólnej z 7,5 mval/L do 15 mval/L obniżka barwy wody o pH 7,6 sięgała w niektórych przypadkach 50 mg Pt/L, co stanowiło ok. 30% barwy początkowej wody. Obniżenie barwy wody pokoagulacyjnej wraz ze wzrostem twardości ogólnej spowodowane jest tworzeniem się

większych cząsteczek SH połączonych ze sobą za pomocą kationów, np. Ca^{2+} , a przez to łatwiej usuwanych w procesie koagulacji [16].

Natomiast analizując wyniki uzyskane dla mętności wody pokoagulatoryjnej można stwierdzić, że twardość w nieznacznym stopniu wpływa na zmiany mętności.



Rys. 6. Wpływ twardości wody modelowej na usuwanie mętności w procesie koagulacji siarczanem glinowym (20 mg/L). Dawkowanie bentonitu naturalnego 5 minut przed koagulantem (-5) i 5 minut po koagulancie (+5). Stężenie bentonitu D=2 i 10 mg/L, zawartość substancji humusowych SH = 40 mg/L, pH wody 7,3. Mętność wody modelowej M = 25 mg/L

Fig. 6. Influence of model water hardness on turbidity removal during coagulation with aluminium sulphate (20 mg/L). Natural bentonite was added to water 5 minutes before coagulant (-5) or 5 minutes after coagulant (+5). Concentration of bentonite: D = 2 or 10 mg/L, concentration of humic substances SH = 40 mg/L, water reaction 7.3. Model water turbidity M = 25 mg/L

7. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań procesu koagulacji z udziałem substancji wspomagających można sformułować następujące wnioski:

1. W procesie koagulacji w obecności substancji wspomagających istotne są wszystkie z badanych czynników, to jest: stężenie substancji humusowych, pH, stężenie substancji wspomagającej i czas jej dozowania oraz twardość wody.
2. Substancje humusowe są skuteczniej usuwane w odczynie kwaśnym, co jest uwarunkowane ich strukturą chemiczną i ładunkiem powierzchniowym.

3. Kolejność dozowania koagulantu i substancji wspomagającej wpływa na efektywność usuwania mętności – korzystniej jest dodawać substancję wspomagającą o ujemnym ładunku powierzchniowym po koagulancie.
4. Twardość uzdatnianej wody wpływa korzystnie na usuwanie barwy. Ze wzrostem ilości kationów wieloładunkowych, maleje barwa końcowa. Kationy te tworzą mostki łączące cząsteczki substancji humusowych w większe, łatwiej strącane aglomeraty.

Literatura

1. **Świderska R., Łapacz G.:** *Sorpcja jonów miedzi na węglu aktywnym*, Materiały I Ogólnopolskiego Kongresu Inżynierii Środowiska, Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska PAN nr 12, Lublin 2002, 279÷292.
2. **Anielak A.M., Majewski A.:** *The Electrokinetic Potential of Humic Substances*. International Symposium on Electrokinetic Phenomena. Institut of Catalysis and Surface Chemistry Polish Academy of Sciences. Cracow 2002.
3. **Anielak A.M.:** *Applicable significance of electrokinetic potential in environmental engineering*, Environmental Engineering Studies. Polish Research on the Way to EU” – Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 2003.
4. **Anielak A.M.:** *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*. PWN, Warszawa 2000.
5. **Anielak A. M., Świderska R.:** *Oczyszczanie wód barwnych w procesie koagulacji z udziałem obciążnika*. Mat. Konf. Nauk.-Tech. nt.: Woda-ścieki-odpady w środowisku III, Zielona Góra 1999, 27÷37.
6. **Ohkubo N., Yagi O., Okada M.:** *Effects of Humic and Fulvic Acids on the Growth of Microcystis Aeruginosa*, Environ. Technol., 1998, 19, 611÷617.
7. **Pempkowiak J.:** *Porównanie właściwości kwasów humusowych z powierzchniowych i podpowierzchniowych osadów dennych Głębi Bornholmskiej Morza Bałtyckiego*, Humic Subst. Environ., 1997, 1, 119÷128.
8. **Anielak A.M.:** *Phenomena occurring on phase boundary in a process of coagulation and co-precipitation*. Environment Science Research, Plenum Press, New York 1996, 51, 179÷193.
9. **Oktaba W.:** *Elementy statystyki matematycznej i metodyka doświadczalnictwa*. PWN, Warszawa 1980.
10. **Oktaba W., Niedokos E.:** *Matematyka i podstawy statystyki matematycznej*. PWN, Warszawa 1989.
11. **Pomes M.L. et al.:** *DBP Formation Potential of Aquatic Humic Substances*, Jour. AWWA 1999, 91, 3, 103÷115.
12. **Alberts J.J., Filip Z.:** *Metal Binding in Estuarine Humic and Fulvic Acids: FTIR Analysis of Humic Acid-Metal Complexes*, Environmental Technology 1998, 19, 923÷931.
13. **Mielnik L., Gołębiowska D.:** *Porównanie właściwości fizykochemicznych kwasów huminowych osadów dennych jezior dystroficznych i zrównoważonych*, Humic Subst. Environ. 1997, 1, 107÷114.

14. **Dojlido J.:** *Chemia wód powierzchniowych*, Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
15. **Kowal A.L., Świdierska-Bróż M.:** *Oczyszczanie wody*, PWN, Warszawa – Wrocław 1997.
16. **Anielak A.M., Świdierska R.:** *The influence of the adsorbent's electrokinetic potential on the adsorption process of humic substances*, Environment Protection Engineering 2001, 27, 1, 23÷34.

Surface Water Coagulation with Presence of Aiding Substances

Abstract

In general surface waters have high colour and turbidity. Colour is caused by humic substances (SH), macromolecular compounds formed as a result of humification of vegetal and animal remnants. SH due to their sorption ability of many harmful organic pollutants produced by human and their ability of forming complexes with heavy metals, are removed from water during its treatment. The coagulation process, which is most often used for this purpose, can be intensified by adding aiding substances to water, which make sedimentation of formed flocs easier and adsorb pollutants at the same time.

This paper presents results of research on the efficiency of SH removal during the coagulation with aluminium sulphate or iron sulphate in the presence of the aiding substances. The following aiding substances were applied: bentonite, activated bentonite and two kinds of powdered activated carbons, which have different surface charge.

Experiments were performed in matrixes 2^5 according to Yates' method and then the main effects and interactions were calculated. Factors like initial concentration of humic substances, pH, dosage time, dose of aiding substance, as well as hardness of water were variable.

Basis of colour and turbidity of the treated water the efficiency of coagulation was defined.

In this paper the influence of chosen factors and electrokinetic potential of particles, which took part in the process on the efficiency of water treatment was defined. The interactions between selected factors were revealed.

Results of the carried out research show that humic substances are removed more effectively in the acid environment. In this environment their carboxyl groups are less dissociated than in alkali or neutral environment and that's why SH have less electronegative surface charge.

The research also showed that due to effectiveness of turbidity removal it is better to dose the aiding substances after the coagulant. This dependence results from surface charge of coagulated particles. Electropositive hydroxy complexes with humic substances connect with electronegative aiding substances more willingly than with electronegative SH.

However water hardness helps to remove the colour (along with increase of amount of 2- and 3-valued cations, final colour decreases).

Stopień odwodnienia zneutralizowanych zawiesin pogałwanicznych na drodze dekantacji wirowej

Klaudia Chmiel, Michał Palica
Politechnika Śląska, Gliwice

1. Wprowadzenie i cel badań

Jednym z węzłów oczyszczania zneutralizowanych ścieków pogałwanicznych jest węzeł filtracji. Rozdział fazowy realizuje się w nim zwykle przy użyciu pras filtracyjnych, co jest związane z wysokimi kosztami robocizny, zwłaszcza w dużych galwanizerniach. Najczęściej filtrat zawracany jest do obiegu technologicznego lub zrzucany do ścieków, natomiast placek pofiltracyjny, stanowiący uciążliwy odpad, poddawany jest utylizacji. Koszty takiej utylizacji są w przybliżeniu proporcjonalne do masy ciała stałego (osadu). Dlatego obniżenie masy osadów pofiltracyjnych prowadzi do obniżenia tych kosztów. Można to uzyskać poprzez zmniejszenie ich wilgotności, a więc głębsze, niż po prasach, odwodnienie placków pofiltracyjnych. Wymaga to zastosowania intensywnych metod separacji fazowej, wśród których wyróżnia się dekantacja wirowa.

Celem opisywanych w pracy badań było określenie wilgotności osadów, uzyskiwanych po dekantacji wirowej zawiesin pochodzących z dwu dużych galwanizerni i porównanie uzyskanych rezultatów z wilgotnościami placków po prasach filtracyjnych przy obciążeniu jednostkowym powierzchni około 24 kg/m^2 .

2. Wyniki badań i obliczeń

Stanowisko doświadczalne zostało szczegółowo opisane m.in. w pracach [1÷8], wyboru tkaniny filtracyjnej z bibułą dokonano w oparciu o testy filtracji ciśnieniowej [9].

W badaniach skorzystano również z niektórych informacji prac [10÷12]. Podstawowe dane dot. przegród znajdują się w [13], zaś przy opraco-

wywaniu danych doświadczalnych skorzystano z monografii [14,15]. Próbki do badań zostały pobrane przez służby technologiczne losowo (autorzy nie mieli wpływu na czas, miejsce i sposób ich pobrania).

Badania prowadzono na wirówce MPW – 340 w zakresie (a/g) = 62÷2793 i τ = 60÷1800 s dla dziesięciu wartości a/g i ośmiu czasów wirowania. Jedynie dla najniższej wartości a/g = 63 i czasu wirowania 60 s nie uzyskano pełnego rozdziału fazowego, stąd zbiór danych doświadczalnych po dekantacji wirowej zawiesiny pochodzącej z jednej galwanizerni obejmuje 79 punktów, z drugiej 78 punktów (prócz punktu a/g = 63 i τ = 60 s nie określono wilgotności osadu dla a/g = 2793 i τ = 1800 s), co oznacza, że łączny zbiór składa się ze 157 punktów.

Badania wstępne pozwoliły wytypować przegrody z bibułą filtracyjną, które zapewniały klarowny przesącz i relatywnie niskie opory: dla pierwszej zawiesiny – ET-2801, dla drugiej: PT-126-145/J.

Badania dodatkowe pozwoliły w dużej mierze wyjaśnić trudności rozdziału faz. Należały do nich m.in. analizy ziarnowe i testy sedymentacyjne. Pierwsza z zawiesin zawierała flokulant Rokrysol WF-1 produkcji Nadodrzańskich Zakładów Przemysłu Organicznego „Organika – Rokita” w Brzegu Dolnym, dodany w postaci 1% roztworu wodnego w ilości 0,005 m³ roztworu/m³ zawiesiny, druga poddawana była rozdziałowi bez dodatku flokulantu. Badania prowadzono w temperaturze otoczenia w warunkach laboratoryjnych. Udział masowy ciała stałego w zawieszynie pierwszej (I) wynosił $u_z = 0,0254 \div 0,0314$, wilgotność osadu podekantacyjnego $w_{pl} = 0,7350 \div 0,8915$, gęstość zawiesiny $\rho_z = 1049,7$ kg/m³. Dla zawiesiny drugiej (II) $u_z = 0,0453 \div 0,0464$, $w_{pl} = 0,751 \div 0,869$, $\rho_z = 1040,0$ kg/m³.

Dla obydwu zawiesin badania prowadzono podobnie. W pierwszej kolejności wirowaniu poddawano zawieszinę pierwotną (przez 420 s), następnie zlewano ciecz klarowną z nad utworzonego osadu, by poddać wirowaniu sam osad. W ten sposób unika się długiego czasu przechodzenia cieczy klarownej przez utworzony osad, jak ma to miejsce podczas filtracji wirowej. Taki sposób rozdziału realizowany jest w dekanterach wirowych o działaniu ciągłym. W wyniku odpowiednich oszacowań przyjęto, że można pominąć wpływ czasu rozpędzania i hamowania wirówki na głębokość odwodnienia osadu. Dane doświadczalne dla osadu zdekantowanego opracowywano w postaci funkcji

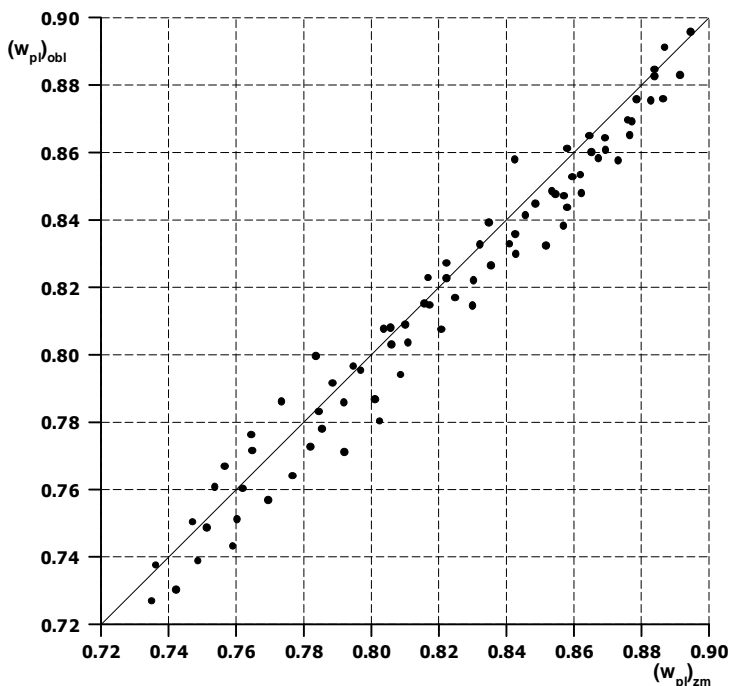
$$w_{pl} = A_1 \exp\left(\frac{a}{g}\right)^{B_1} + C_1 \quad (1)$$

$$w_{pl} = A_2 \exp\left(\frac{a}{g}\right)^{B_2} + C_2 \quad (2)$$

$$w_{pl} = A \exp \left[\left(\frac{a}{g} \right)^B \tau^C \right] + D \quad (3)$$

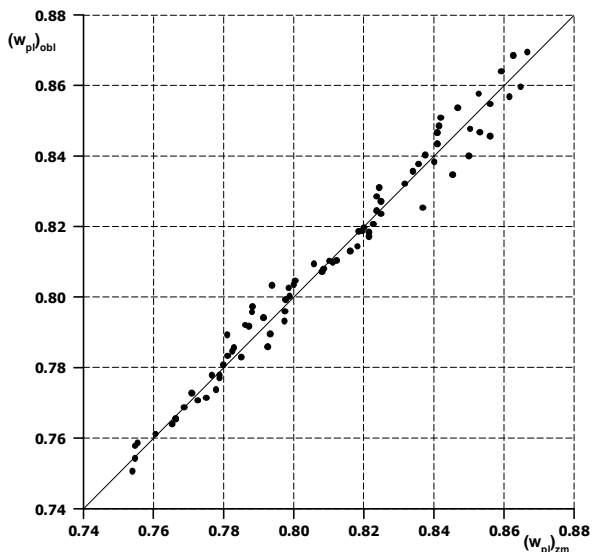
odrębnie dla zawiesiny I i II, a następnie dla obydwu zawiesin równocześnie, podając dla każdej funkcji współczynnik korelacji R.

Dla funkcji (1), (2) i (3) dla każdej z zawiesin uzyskano bardzo wysokie R, w wypadku równoczesnego opracowania wyników badań dla obydwu zawiesin nieco niższe. Porównanie $(w_{pl})_{zm}$ i $(w_{pl})_{obl}$ dla każdej z zawiesin zamieszczono na rysunkach 1 i 2, dla obydwu równocześnie – na rysunku 3. Zaznaczono na nim odrębnie rezultaty $(w_{pl})_{zm}$ dla zawiesiny I i II, opracowane wspólną korelacją. Różnice $(w_{pl})_{zm}$ dla zawiesin I i II wynikają głównie z nieco innych składów ziarnowych i własności fizycznych obydwu zawiesin. Zawiesina II ma mniejsze uziarnienie niż I, co potwierdzają też testy sedymentacyjne; czas krytyczny sedymentacji zawiesiny I jest znacząco niższy, niż dla zawiesiny II.



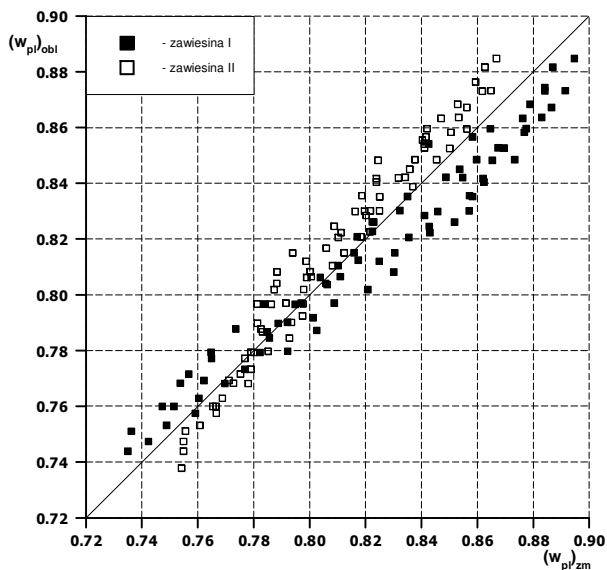
Rys. 1. Porównanie $(w_{pl})_{zm}$ i $(w_{pl})_{obl}$ zależnością (3) dla zawiesiny I (stałe znajdują się w tabeli 1)

Fig. 1. Comparison of $(w_{pl})_{zm}$ and $(w_{pl})_{obl}$ using Eq. (3) for suspension I (constans in Table 1)



Rys. 2. Porównanie $(w_{pl})_{zm}$ i $(w_{pl})_{obl}$ zależnością (3) dla zawiesiny II (stałe znajdują się w tabeli 1)

Fig. 2. Comparison of $(w_{pl})_{zm}$ and $(w_{pl})_{obl}$ using Eq. (3) for suspension II (constans in Table 1)



Rys. 3. Porównanie $(w_{pl})_{zm}$ i $(w_{pl})_{obl}$ zależnością (3) dla całego zbioru (stałe znajdują się w tabeli 1)

Fig. 3. Comparison of $(w_{pl})_{zm}$ and $(w_{pl})_{obl}$ using Eq. (3) for all data (constans in Table 1)

Tabela 1. Zestawienie liczbowych wartości stałych równania (3)

Table 1. Compilation of values of constants in Eq. (3)

| Zawiesina | A | B | C | D | Ilość punktów | R |
|-----------|----------|---------|---------|---------|---------------|--------|
| I | -0,01331 | 0,07671 | 0,06490 | 0,98717 | 79 | 0,9832 |
| II | -0,03531 | 0,05942 | 0,03439 | 1,03132 | 78 | 0,9894 |
| I + II | -0,01956 | 0,07054 | 0,05144 | 0,99420 | 157 | 0,9520 |

3. Analiza wyników

Jak wskazują dane tabeli 1 oraz rysunków 1÷3, zaproponowany w pracy sposób opisu odwadniania zawiesin pogalwanicznych daje dobrą zgodność pomiarów i obliczeń i pozwala przewidzieć końcową wilgotność osadu podekantacyjnego dla a/g w zakresie 63÷2793 oraz τ w zakresie 60÷1800 s. Dodatkową zaletą takiego opracowania wyników badań jest możliwość oszacowania dodatkowego odwodnienia zawiesiny w stosunku do powszechnie stosowanej filtracji na prasach, kiedy to końcowa wilgotność osadów sięga 80÷90%. Biorąc pod uwagę bardziej korzystny wariant ($w_{pl} = 80\%$) dla najlepszego rezultatu uzyskanego w niniejszych badaniach ($w_{pl} = 0,735$ przy $a/g = 2793$ i $\tau = 1500$ s), dodatkowe odwodnienie można obliczyć z zależności [12]:

$$\frac{G_f}{G_s} = \frac{1}{u_z} - \frac{1}{1 - w_{pl}} \quad (4)$$

Dla założonej wartości $u_z = 0,04$ przy $w_{pl} = 0,8$ $G_f/G_s = 20$

Dla $w_{pl} = 0,735$ $G_f/G_s = 21,23$

Zatem dodatkowe odwodnienie w stosunku do wartości po prasach wynosi $(21,23 - 20)/20 = 6,15\%$

Dla wariantu niekorzystnego efekt taki jest zdecydowanie lepszy, bowiem przy tym samym u_z , ale $w_{pl} = 0,9$ $G_f/G_s = 15$

Dla $w_{pl} = 0,735$ $G_f/G_s = 21,23$, zatem dodatkowe odwodnienie wynosi $(21,23 - 15)/15 = 41,53\%$

Oznacza to, że utylizacji można poddać mniejsze ilości placka po wirowaniu, a dodatkowym efektem takiego sposobu odwadniania jest możliwość wykorzystania odzyskanego filtratu w procesie technologicznym.

Przeprowadzono również dla obydwu zawiesin ograniczone testy filtracji wirowej, używając tego samego sprzętu i metodyki. Dla zawiesiny I zestawiono rezultaty w tabeli 2, dla II w tabeli 3.

Tabela 2. Wyniki testów filtracji wirowej zawiesiny I
Table 2. Centrifugal filtration tests results for suspension I

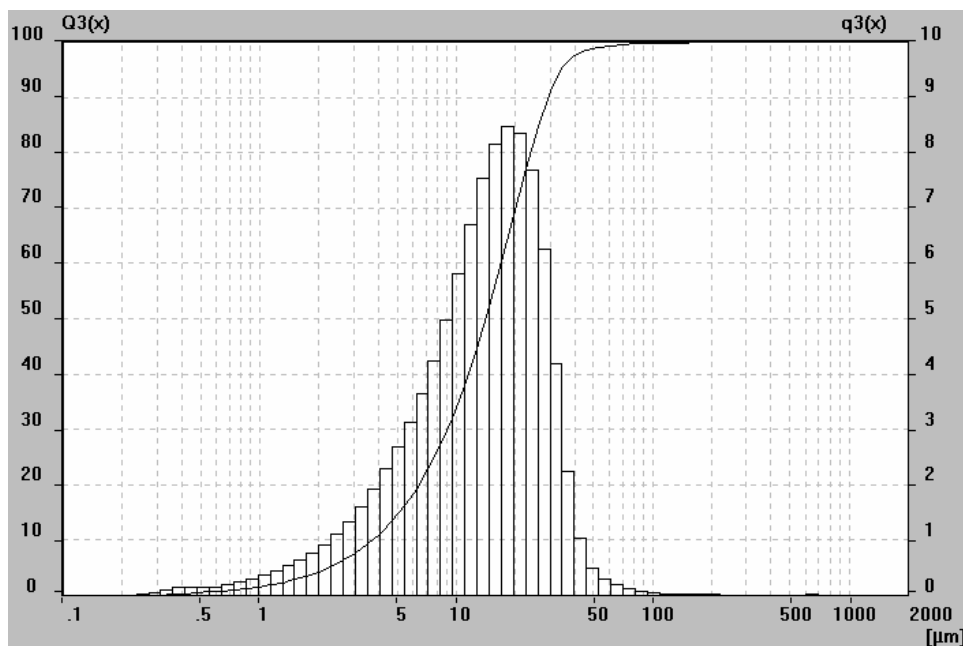
| L.p. | a/g | τ | u_z [kg/kg] | w_{pl} [kg/kg] | u_f [kg/kg] |
|------|-------|--------|------------------|---------------------|------------------|
| 1 | 1787 | 4200 | 0,0245 | 0,7673 | 0,0067 |
| 2 | | 4800 | | 0,7761 | 0,0074 |
| 3 | | 5400 | | 0,7653 | 0,0099 |
| 4 | | 6000 | | 0,7562 | 0,0070 |
| 5 | | 6600 | | 0,6978 | 0,0071 |
| 6 | | 7200 | | 0,6758 | 0,0071 |
| 1 | 2793 | 4200 | 0,0250 | 0,7286 | 0,0070 |
| 2 | | 4800 | | 0,7167 | 0,0071 |
| 3 | | 5400 | | 0,7192 | 0,0092 |
| 4 | | 6000 | | 0,7105 | 0,0071 |
| 5 | | 6600 | | 0,7260 | 0,0064 |
| 6 | | 7200 | | 0,6542 | 0,0128 |

Tabela 3. Wyniki testów filtracji wirowej zawiesiny II
Table 3. Centrifugal filtration tests results for suspension II

| L.p. | a/g | τ | u_z [kg/kg] | w_{pl} [kg/kg] | u_f [kg/kg] |
|------|-------|--------|------------------|---------------------|------------------|
| 1 | 1787 | 20 | 0,0460 | 0,7806 | 0,0134 |
| 2 | | 30 | | 0,7523 | 0,0136 |
| 3 | | 40 | | 0,7544 | 0,0139 |
| 1 | 2793 | 20 | 0,0460 | 0,7956 | 0,0149 |
| 2 | | 30 | | 0,7694 | 0,0143 |
| 3 | | 40 | | 0,7697 | 0,0144 |

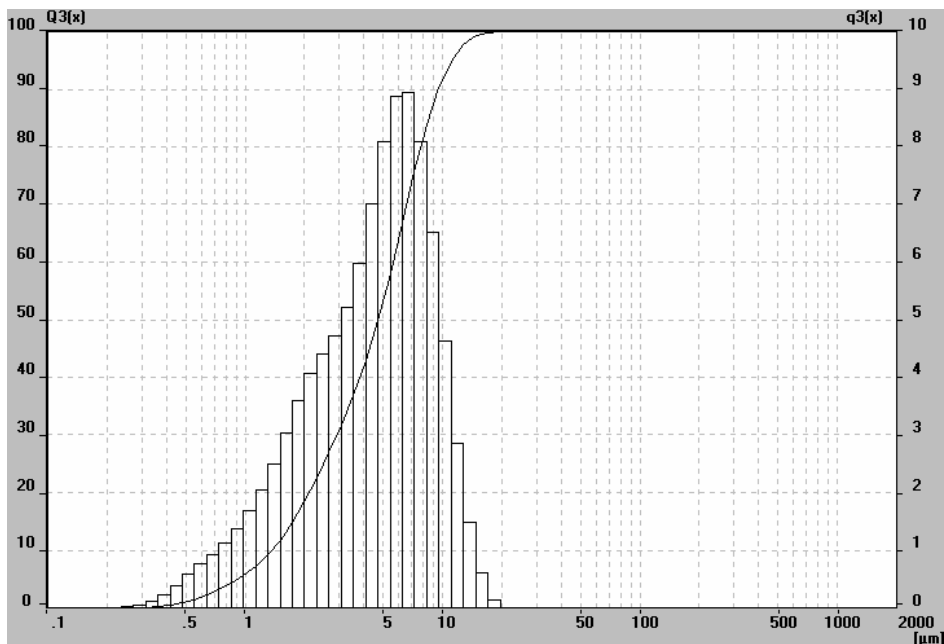
Zwraca w nich uwagę zdecydowanie większy, niezbędny do odwodnienia, czas wirowania dla zawiesiny I, niż dla II, skutkujący m.in. niższymi w_{pl} dla zawiesiny I. Stwierdzono jednak, że długie czasy wirowania, jakie stosowano dla zawiesiny I, nie mają uzasadnienia technicznego, zwłaszcza, że różnice w odwodnieniu między w_{pl} z tabeli 2 i 3 nie są aż tak widoczne, jak można by oczekiwać. Należy tu również wspomnieć, że dla zawiesiny I grubości placków zawierały się w granicach 3÷4 mm, dla II wynosiły 7,5÷9,5 mm, co wynikało głównie z różnych koncentracji ciała stałego w zawiesinach poddanych wirowaniu.

Kolejnym elementem służącym wyjaśnieniu przebiegu procesu odwodnienia były analizy ziarnowe. Dla zawiesiny I skład ziarnowy pokazano na rysunku 4, dla II na rysunku 5. Obydwa wykresy wskazują na drobne uziarnienie zawiesin pogalwanicznych, a więc możliwość blokowania porów utworzonego osadu przez drobne ziarna.



Rys. 4. Skład ziarnowy zawiesiny I
Fig. 4. PSD of suspension I

Potwierdzeniem tego spostrzeżenia były testy sedymentacyjne. W wypadku zawiesiny I oszacowano czas krytyczny sedymentacji na około 142 godziny, dla II na około 407 godzin. Dane te pośrednio wyjaśniają trudności rozdzielania fazowego zneutralizowanych zawiesin pogalwanicznych.



Rys. 5. Skład ziarnowy zawiesiny II

Fig. 5. PSD of suspension II

Wreszcie dla obydwu zawiesin wykonano zdjęcia mikroskopowe zawiesin przy 100-krotnym powiększeniu i stwierdzono drobne uziarnienie (rzędu mikronów). W wypadku zawiesiny II dysponowano ponadto takimi zdjęciami bezpośrednio po pobraniu próbek i po zakończeniu badań (czyli po okresie około 4 miesięcy), obserwując istotne różnice uziarnienia – większe aglomeraty dla zawiesiny deponowanej. W ten sposób potwierdzono dane eksperymentalne pracy [16], że poddawanie filtracji zawiesiny przechowywanej wiąże się z łatwiejszym przebiegiem procesu, niż zawiesiny świeżej.

4. Wnioski

Z analizy danych literaturowych i badań własnych wynika, że:

1. do opisu separacji fazowej zneutralizowanych zawiesin pogalwanicznych na drodze dekantacji wirowej dobrze nadaje się empiryczna funkcja (3),
2. przebadane zawiesiny pogalwaniczne pochodzące z dwu różnych źródeł charakteryzują się drobnym uziarnieniem i długim czasem krytycznym sedymentacji, co wskazuje na trudności separacji fazowej takich zawiesin,

3. dobre odwodnienie zawiesin pogalwanicznych wymaga dużych a/g i τ dla dekantacji wirowej (albo użycia wysokich ciśnień filtracji podczas filtracji ciśnieniowej). Stosowanie filtracji wirowej jest niewskazane ze względu na długi czas przejścia cieczy klarownej przez utworzony osad,
4. wśród sposobów, które mogą przyspieszyć rozdział fazowy, można wymienić:
 - poddanie rozdziałowi zawiesiny stabilizowanej, charakteryzującej się większym uziarnieniem, niż zawiesiny świeżej,
 - dodanie do zawiesiny flokulantów, sprzyjających powstawaniu aglomeratów, przy czym rodzaj i ilość flokulantu należy określić w odrębnych badaniach,
 - poddaniu dekantacji wirowej zawiesiny zagęszczonej, np. na drodze filtracji dynamicznej zawiesiny świeżej,
5. głębokie odwodnienie zawiesin pogalwanicznych wiąże się z powstaniem mniejszej, niż podczas filtracji na prasach, ilości osadów oraz możliwością wykorzystania odzyskanego filtratu w procesie technologicznym.

Na zakończenie Autorzy pragną podziękować Panu mgr inż. Kamilowi Nowakowi za wyrażenie zgody na skorzystanie z wyników Jego pracy dyplomowej magisterskiej [17].

Literatura

1. **Palica M., Skiba P., Tatarczuk A.:** *Intensywne odwadnianie zneutralizowanej zawiesiny pogalwanicznej, cz. I. Dekantacja wirowa.* Inż. Ap. Chem., 5, 10. 2002.
2. **Palica M., Dynda A., Dzido G.:** *Filtracja wirowa periodyczna zawiesin gipsu technicznego w skali laboratoryjnej.* Inż. Ap. Chem., 5, 19. 1995.
3. **Palica M., Dynda A.:** *Intensywne metody mechanicznego odwadniania produktów kopalnianych, cz. II. Filtracja wirowa w skali laboratoryjnej.* Karbo-Energochemia-Ekologia, 7, 233. 1996.
4. **Palica M., Kocur A.:** *Wpływ wybranych parametrów ruchowych wirówki na końcową wilgotność osadów gipsów podczas periodycznej filtracji wirowej.* Zesz. Nauk. Pol. Łódzkiej, 21, 149. 1997.
5. **Palica M.:** *Owadnianie flotokonzentratu węgla kamiennego przy użyciu periodycznej filtracji wirowej.* Karbo-Energochemia-Ekologia, 11, 355. 1997.
6. **Palica M., Jaschik M., Waluś J., Buzek J.:** *Owadnianie zawiesin gipsów poneutralizacyjnych otrzymanych w różnych stanach technologicznych procesu, cz. II. Filtracja wirowa.* Ochr. Pow. i Probl. Odp., 4, 119. 1999.
7. **Palica M., Falecki A., Mróz W.:** *Filtracja wirowa zawiesiny gipsu po hydrocyklo-nie.* Chem. Inż. Ekol., T6, 2-3, 239. 1999.
8. **Dzido G., Kocurek J., Palica M., Raczek J.:** *Wpływ flokulantu CARBAFLOCK F-106 na stopień odwodnienia wybranych zawiesin odpadowych w czasie periodycznej filtracji wirowej.* Zesz. Nauk. Pol. Śl., Seria „Górnictwo”, 245, 67. 2000.
9. **Palica M., Skiba P., Tatarczuk A.:** *Intensywne odwadnianie zneutralizowanej zawiesiny pogalwanicznej, cz. II. Filtracja ciśnieniowa.* Inż. Ap. Chem., 6, 15. 2002.

10. **Palica M.:** *A method of investigate filtration by the use of a pressure test filter.* Chem. Engng and Proc., 35, 333. 1996.
11. **Palica M.:** *Sposoby testowych badań filtracji.* Zesz. Nauk. Pol. Śl., Seria „Chemia”, 139, 113. 1999.
12. **Palica M., Zacharski G., Thullie J.:** *Określenie parametrów modelu i obliczenia numeryczne filtracji ciśnieniowej z towarzyszającą kompresją osadu zawiesiny pogalwanicznej.* Chem. Inż. Ekol., zgłoszenie publikacyjne
13. **Palica M., Raczek J.:** *Testowanie tkanin filtracyjnych pod względem ich przydatności do filtracji ścieków potrawiennych.* Inż. Ap. Chem., 1, 15. 1995.
14. **Żużik W. A.:** *Teoria i praktyka rozdzielania zawiesin.* tłum. z jęz. ros., WNT, Warszawa 1985.
15. **Piecuch T.:** *Analiza studialna procesu rozdziału w wirówce sedymentacyjnej.* Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, Seria Monografie Nr 39, ss. 102. Koszalin 1992.
16. **Palica M., Waluś J.:** *Zmiana własności filtracyjnych zawiesin pogalwanizacyjnych wskutek ich deponowania.* Inż. Ap. Chem., 2, 10. 1998.
17. **Nowak K.:** *Odwadnianie zawiesiny pogalwanicznej na drodze dekantacji wirowej.* Kat. Inż. Chem. i Proc. Pol. Śl., praca dyplomowa magisterska (do użytku wewnętrznego), Gliwice 2003.

Spis oznaczeń

Symbols

| | |
|-----------------|--|
| a | - przyspieszenie dośrodkowe, m/s^2 |
| a | - centripetal acceleration, m/s^2 |
| g | - przyspieszenie dośrodkowe, m/s^2 |
| g | - acceleration due to gravity, m/s^2 |
| w_{pl} | - wilgotność osadu podekantacyjnego, kg/kg |
| w_{pl} | - moisture content of post decantation cake, kg/kg |
| u_f | - udział masowy ciała stałego w filtracie, kg/kg |
| u_f | - mass concentration of solid phase in filtrate, kg/kg |
| u_z | - udział masowy ciała stałego w zawieszynie, kg/kg |
| u_z | - mass concentration of solid phase in suspension, kg/kg |
| A_1, B_1, C_1 | - stałe równania (1) |
| A_1, B_1, C_1 | - constants in Eq. (1) |
| A_2, B_2, C_2 | - stałe równania (2) |
| A_2, B_2, C_2 | - constants in Eq. (2) |
| A, B, C, D | - stałe równania (3) |
| A, B, C, D | - constants in Eq. (3) |
| G_f | - masa filtratu, kg |
| \bar{G}_f | - mass of filtrate, kg |

| | |
|----------|--|
| G_s | - masa ciała stałego, kg |
| G_s | - mass of solid phase, kg |
| ρ_z | - gęstość zawiesiny, kg/m ³ |
| ρ_z | - density of suspension, kg/m ³ |
| τ | - czas dekantacji wirowej, s |
| τ | - centrifugal decantation time, s |

Indeksy

Indexes

| | |
|-------|-----------------------|
| obl | - wielkość obliczona |
| obl | - calculated quantity |
| zm | - wielkość zmierzona |
| zm | - measured quantity |

Degree of Dewatering in Centrifugal Decantation of Neutralized Post-galvanic Suspensions

The final moisture contents in cakes obtained in centrifugal decantation of neutralized post-galvanic suspensions originated from two different sources have been analysed in the paper. Those two suspensions are characterized by small granulation and long critical sedimentation time, which shows the difficulties of the phase separation of such suspensions. It has been stated that good dewatering required a high value of acceleration simplex and a long centrifugal time. The empirical dependence in a form:

$$w_{pl} = A \exp\left(\frac{a}{g}\right)^B \tau^C + D$$

describes sufficiently well the final moisture content of a post-galvanic cake.

Application of centrifugal filtration is not advisable because of the long time of clarified liquid coming through formed cake.

Deep dewatering of post-galvanic suspensions is connected with creation of smaller amount of sediments than during filtration of presses. It also makes possible to use gained filtrate in the technological process.

Toksyczność i rozkład fenitrotonu w procesie fermentacji metanowej osadów ściekowych

Zofia Sadecka, Sylwia Myszograj
Uniwersytet Zielonogórski

1. Wstęp

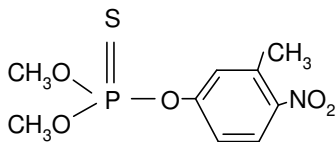
W grupie substancji toksycznie działających na proces fermentacji wymienia się zwykle metale ciężkie, a zapomina się o dużej grupie mikrozanieczyszczeń organicznych takich jak: dodatki wzrostowe do pasz, środki dezynfekcyjne, czy dezynsekcyjne, środki chemoterapeutyczne, antybiotyki czy chemiczne środki ochrony roślin. Wśród tej grupy związków, których oddziaływanie na proces fermentacji jest mało rozpoznany, znajdują się chemiczne środki ochrony roślin - pestycydy, związki niewątpliwie potrzebne, ale obciążające środowisko. Związki te występując w osadach poddawanych stabilizacji beztlenowej mogą powodować spowolnienie procesu, aż do jego załamania włącznie [1,4].

Podjęto więc próbę określenia wpływu pestycydów na proces fermentacji metanowej osadów ściekowych i sprawdzenia ich persystencji w tym środowisku. Praca zawiera wyniki pomiarów dotyczące wpływu wybranego przedstawiciela insektycydów fosforoorganicznych – fenitrotonu oraz jego odpowiednika handlowego – owadofosu 50 na proces fermentacji metanowej.

2. Transformacje fenitrotonu w środowisku

W chemicznej ochronie upraw w Polsce są wykorzystywane trzy grupy pestycydów: insektycydy, herbicydy i fungicydy. W grupie insektycydów – preparatów owadobójczych dominują; związki fosforoorganiczne, karbaminiany, pyretroidy i w niewielkim stopniu węglowodory chlorowane. Związki fosforoorganiczne to najczęściej estry i amidy kwasu fosforowego, tionofosforowego, tionotiofosforowego i pirofosforowego.

Przedstawicielem grupy związków tionofosforowych jest fenitroton o nazwie chemicznej o,o-dimetylotionofosforan-3-metylo-4-nitrofenolu [2,3]:

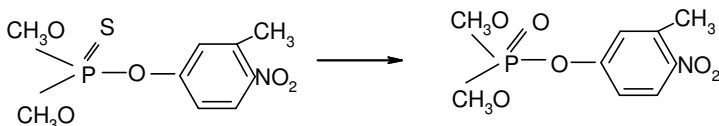


Związek ten zaliczany jest do III klasy toksyczności [2,3,5].

Z danych literaturowych [2,3,5] wynika, że w transformacji fenitrotonu w środowisku dominują procesy polegające na: utleniającej reakcji desulfuracji do analogów tlenowych, o-dealkilowaniu, przerwaniu wiązania łączącego pierścieni aromatyczny z resztą tiofosforanową oraz redukcji grupy nitrowej [2,3,5].

W przypadku tego związku, zauważa się wysoką reaktywność podstawników przyłączonych do pierścienia fenylowego, które łatwo ulegają transformacji w układach biochemicznych o dużej aktywności utleniająco-redukcyjnej. Przemiany, w których uczestniczy grupa metylowa, mogą polegać na jej utlenianiu, a nitrowa – na jej zredukowaniu. Duże znaczenie mają więc enzymy katalizujące reakcje utleniania i redukcji.

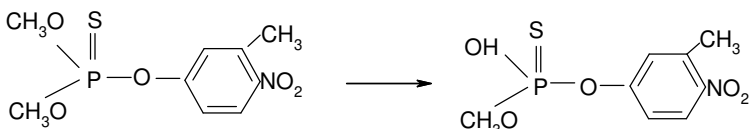
Na uwagę zasługuje utleniająca desulfuracja polegająca na zastąpieniu atomu siarki podwójnie związanej z fosforem na atom tlenu. Produkt tej reakcji nazywany jest analogiem tlenowym (rysunek 1), i wykazuje wyższą toksyczność w porównaniu z fenitrotonem [3].



Rys. 1. Utleniająca reakcja desulfuracji w cząsteczce fenitrotonu [3]

Fig. 1. Oxidizing and desulfuration reaction in the fenitrothion molecule [3]

Estry metylowe w cząsteczce fenitrotonu, są podatne przede wszystkim na transformację S-alkilową (rysunek 2).

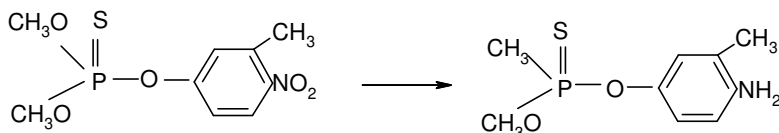


Rys. 2. Transformacja S-alkilowa fenitrotonu [2,3]

Fig. 2. Transformation s-alkylation in the fenitrothion molecule [2,3]

Powstałe metabolity przemian są dobrze rozpuszczalne w wodzie lub tworzą w organizmach połączenia sprzężone (koniugaty).

W przemianach tego związku istotna jest redukcja grupy nitrowej do nitrozowej i aminowej. Reakcje mogą zachodzić tylko w warunkach beztlenowych, a uczestniczą w niej grupy przyłączone do pierścienia aromatycznego. W wyniku tych reakcji powstaje aminofenitroton (rysunek 3) oraz jego demetylowa pochodna. Jak podaje Grennhalg [3], są to główne produkty degradacji tego związku w procesach mikrobiologicznych zachodzących w beztlenowych strefach zbiorników wodnych.



Rys. 3. Redukcja grupy nitrowej do aminowej w cząsteczce fenitrotonu [3]

Fig. 3. Reduction of nitryl group to amine group in the fenitrothion molecule [3]

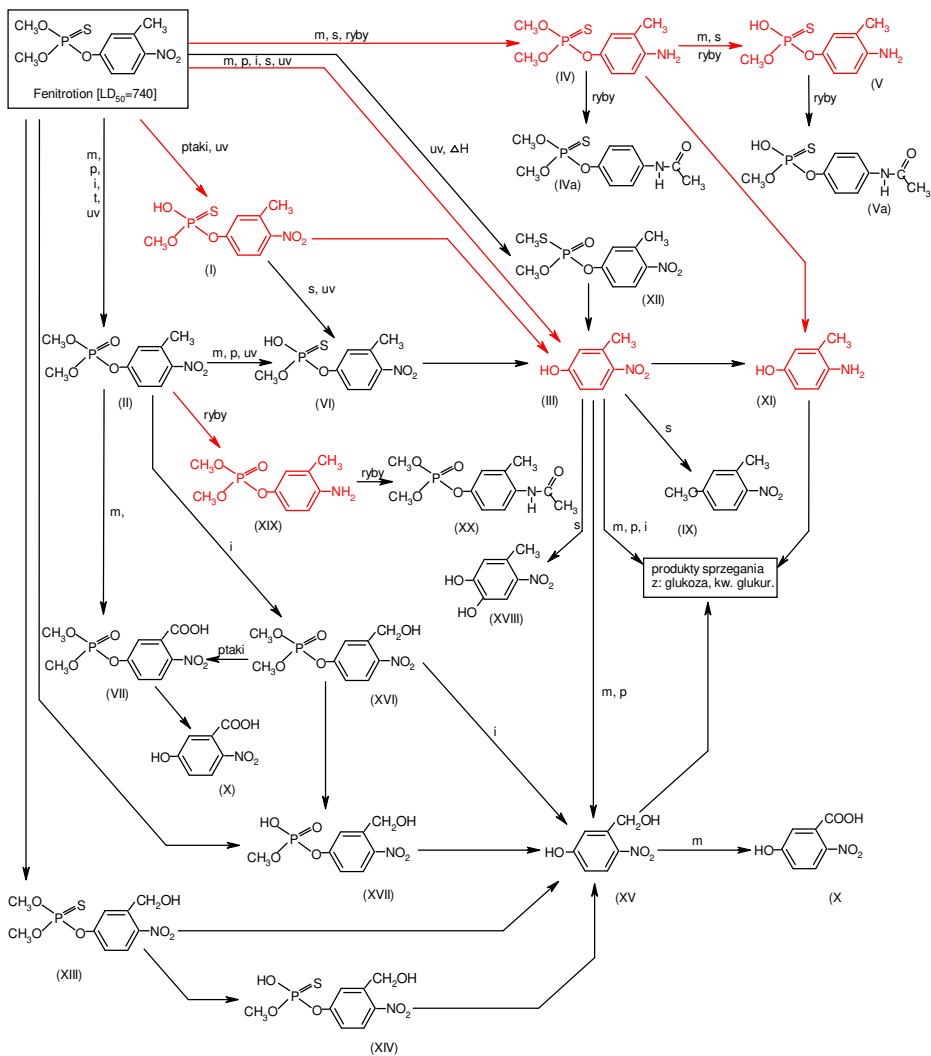
Wszystkie metabolity zawierające grupę fenolową, powstają w następstwie przzerwania wiązania *O-P*.

Na rysunku 4 zamieszczono wzory wielu produktów przemian fenitrotonu [2,3]. Produktami przzerwania wiązania *O-P*, są związki oznaczone na rysunku 4 następującymi cyframi rzymskimi: III, IX, X, XI, XIII, XV.

Produktami utleniania grupy metylowej w pierścieniu aromatycznym są połączenia zawierające grupę hydroksylową (XIII-XVII) bądź karboksylową (VII i X).

W wyniku utleniającej desulfuracji powstaje analog II, który dalej może ulegać transformacjom polegającym na reakcjach związanych z przemianami podstawników przy pierścieniu aromatycznym (VII, XVI, XIX), czy też reakcjom zachodzącym w reszcie tiofosforanowej (VI).

Z doniesień literaturowych wynika, że do najważniejszych metabolitów przemian fenitrotonu w zbiornikach wodnych należy zaliczyć: analog aminowy (IV) i jego demetylową pochodną (V), także analog tlenowy (II), kwas karboksylowy (VII) oraz 4- nitro-*m*-krezol (III). Ten ostatni związek należy również do najważniejszych produktów degradacji fenitrotonu w glebie [3].



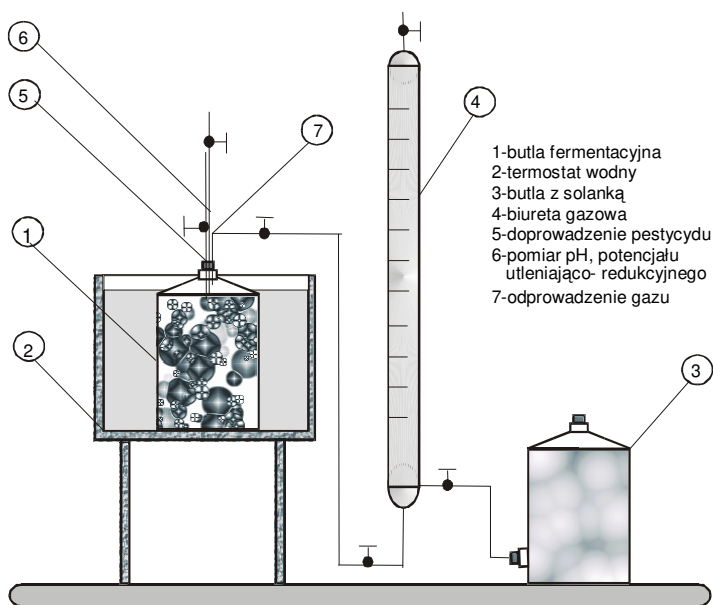
Rys. 4. Transformacje fenitrothionu [3]

Fig. 4. Transformations of fenitrothion [3]

3. Metodyka badań

Substratem do fermentacji metanowej były osady nadmierne z oczyszczalni ścieków w Świebodzinie. Osady zostały zaszczipione w proporcji 3:1 osadem przefermentowanym pobranym z Wydzielonych Komór Fermentacyjnych z Oczyszczalni Ścieków w Poznaniu lub w Świebodzinie. Mieszanina osadów charakteryzowała się zawartością suchej masy od 1 do 5% (w tym 64÷75% stanowiła sucha masa organiczna) i odczynem 6,8÷7,4 pH. Osady przed wprowadzeniem do laboratoryjnych komór fermentacji cedzono przez sito i dobrze mieszano. Możliwie jednorodną mieszaninę poddawano procesowi fermentacji.

Fermentację metanową osadów ściekowych z badanymi pestycydami prowadzono w skali laboratoryjnej, metodą periodyczną. Komorami fermentacyjnymi były butle szklane o pojemności 3 dm³, umieszczone w 12 stanowiskowym termostacie wodnym. Butle przyłączone były do wyskalowanych biuret gazowych wypełnionych nasyconym roztworem chlorku sodu, pełniących rolę mierników ilości gazu fermentacyjnego. Poglądowy schemat stanowiska badawczego przedstawia rysunek 5.



Rys. 5. Schemat instalacji doświadczalnej
Fig. 5. Diagram of experimental installation

Proces fermentacji prowadzono w temperaturze $35\pm 2^{\circ}\text{C}$, w czasie $28\div 30$ dób. Przebieg procesu obserwowano zgodnie z PN-75/0-04616.07, przez codzienną kontrolę objętości wydzielonego gazu, temperatury i ciśnienia.

Badania rozpoznawcze wykazały [1], że największą wydajność gazu uzyskiwano w próbach w $4\div 6$ dobie trwania procesu, i dlatego w tym czasie dodawano do osadów odpowiednie dawki pestycydów.

Do analiz wytypowano z grupy związków fosforoorganicznych fenitro-tion ch.cz. – pochodną kwasu tionofosforowego o wzorze sumarycznym $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}_5\text{PS}$.

W prowadzonych badaniach stosowano zakres stężeń tego związku od 1 do 40000 mg/dm^3 , co odpowiadało zakresowi dawek od $5\times 10^{-5} - 2,42\text{ g/gsmo}^*$.

Środki ochrony roślin stosowane w praktyce rolniczej to mieszanina substancji aktywnej z różnego rodzaju substancjami pomocniczymi takimi jak: rozpuszczalniki, emulgatory, nośniki, substancje zwiększające przyczepność itp. Z ogromnej liczby produktów handlowych wybrano owadofos 50 – zawierający 50% ch.cz. fenitro-tionu, a pozostałe składniki to ksylen i emulgatory.

W przeprowadzonych pomiarach stosowano zakres stężeń tego preparatu od 300 do 5000 mg/dm^3 , co odpowiadało dawkom od 0,01 do $0,16\text{ gsa/gsmo}^{**}$.

W kilkunastu przeprowadzonych seriach badań, których celem było określenie wpływu wybranych insektycydów na przebieg procesu fermentacji metanowej, uzyskiwane wyniki w seriach o różnej dawce fenitro-tionu lub owadofosu porównywano z próbami kontrolnymi tzn. równolegle prowadzonym procesem fermentacji osadów bez dodatku insektycydu.

W osadach przed fermentacją oznaczano:

- suchą masę osadów PN-78/ C-04541
- suchą masę organiczną PN- 78/ C-04541
- odczyn PN-91/C-04540/05
- kwasy lotne PN-75/C-04616/04

W próbach osadów po fermentacji oprócz ww. oznaczeń analizowano pozostałości fenitro-tionu w osadach i w cieczy nadosadowej przy zastosowaniu analizy chromatograficznej. Po sporządzeniu odpowiednich ekstraktów (do ekstrakcji użyto czysty n-heksan firmy Merck) do oznaczeń wykorzystano chromatograf gazowy N-503, wyposażony w detektor TID:

- kolumna szklana o wymiarach 2 m x 4 mm,
- wypełnienie: 4% OV - 100, 6% OV-210 Chromosorb, WHP 80/100 mesh.

* g/gsmo: gramy substancji na gram suchej masy organicznej osadów

** gsa/gsmo: gramy substancji aktywnej na gram suchej masy organicznej osadów

| Pozostałe parametry: | N-504 ECD | N-503 TID |
|------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Przepływ gazów: | | |
| azot | 40 cm ³ /min | 46 cm ³ /min |
| wodór | – | 60 cm ³ /min |
| powietrze | – | 120 cm ³ /min |
| Izoterma kolumny | 225°C | 215°C |
| Temperatura bloku detektorów | 200°C | 170°C |
| Temperatura bloku dozowników | 250 °C | 220°C |
| Napięcie elektrod detektora | 60 V | 150 V |
| Pomiar elektrometru | 10 ⁻¹⁰ x 2 | 5x10 ⁻¹¹ x 4 |
| Przesuw taśmy rejestratora | 180 mm/h | 300 mm/h |
| Objętość nanoszonej próbki | 2 mm ³ | 3 mm ³ . |

Obliczenia wyników analiz przeprowadzono w oparciu o dane retencyjne z analiz prób i wzorców oraz ilościową interpretację według zaadaptowanej normy PN-78/C-04608.

W wytypowanych próbach określano skład gazu fermentacyjnego, metodą chromatografii gazowej, stosując aparat Chrom 5 produkcji CSRL.

4. Wyniki badań i dyskusja

4.1 Wpływ fenitrotonu na proces fermentacji metanowej

Biocenoza beztlenowa wykazała wysoką tolerancję na zastosowane w badaniach dawki fenitrotonu. Parametry charakteryzujące przebieg procesu fermentacji uzyskane w badaniach zestawiono w tabeli 1. Interpretację graficzną przebiegu zmian sumy dobowych przyrostów gazu podczas fermentacji osadów z zawartością (wybranych przykładowo dawek) fenitrotonu i w próbie kontrolnej przedstawia rysunek 6.

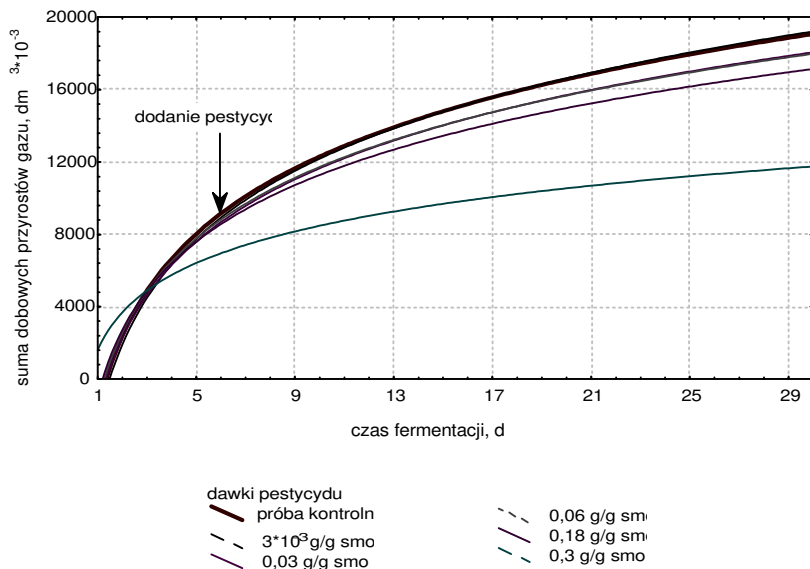
W seriach obejmujących zakres dawek do 0,12 g/gsmo proces fermentacji przebiegał bez zakłóceń w porównaniu z próbą kontrolną.

Suma dobowych przyrostów gazu była około 10% niższa od uzyskiwanej ilości gazu w próbie kontrolnej, ale pozostałe parametry procesu, takie jak np. odczyn, stężenie kwasów lotnych, pozostawały na poziomie zbliżonym do układu odniesienia.

Porównanie oznaczonej metodą chromatografii pozostałości fenitrotonu w próbach po procesie fermentacji z zastosowaną dawką, wykazuje wysoki stopień rozłożenia tego związku w zakresie 98,3÷99,9% (tabela 1).

Tabela 1. Parametry charakteryzujące przebieg procesu fermentacji metanowej (dawki fenitroionu od $5 \cdot 10^{-5}$ do 2,42 g/gsmo)
Table 1. Parameters characterizing the progress of methane digestion of the sludge containing fenitrothion ($5 \cdot 10^{-5} \div 2,42$ g/gsdm)

| Parametry procesu | Dawki fenitroionu, g/g smo | | | | | | | | | | | |
|---|----------------------------|-------------------|-------------------|---------|--------|---------|---------|---------|--------|-----------------|---------|---------|
| | Próba kontrolna | $5 \cdot 10^{-5}$ | $6 \cdot 10^{-4}$ | 0,006 | 0,06 | 0,12 | 0,18 | 0,3 | 0,6 | Próba kontrolna | 1,25 | 2,42 |
| Całkowita produkcja gazu (liczona od wprowadzenia pestycydu), $\text{dm}^3 \cdot 10^{-3}$ | 10619 | 10774 | 10520 | 9504 | 9685 | 9864 | 7604 | 3061 | 2890 | 8991 | 834 | 499 |
| Całkowita produkcja gazu odniesiona do próby kontrolnej, % | 100 | 106,9 | 99,15 | 89,41 | 91,2 | 91,5 | 70,5 | 28,6 | 27,2 | 100 | 9,27 | 5,49 |
| Średnia wydajność gazu, $\text{dm}^3/\text{kg smo}$ | 565,4 | 475,0 | 520,5 | 555,9 | 470,6 | 479,2 | 348,6 | 224,5 | 76,2 | 590,9 | 23,1 | 14,03 |
| Ogólne kwasy lotne, $\text{mg}/\text{dm}^3 \text{CH}_3\text{COOH}$ | 77,1 | 102,8 | 102,8 | 111,4 | 145,7 | 168,4 | 964,6 | 1876,8 | 1936,8 | - | 2189 | 2420 |
| Odczyn, pH | 7,26 | 7,18 | 7,16 | 7,15 | 7,12 | 7,12 | 6,90 | 6,57 | 6,52 | - | 6,49 | 6,10 |
| Fenitroion pozostały w cieczy, mg/dm^3 | nb | 0,00069 | 0,00048 | 0,08571 | 0,5238 | 1,5805 | 15,7784 | 22,381 | 600,0 | | 476,86 | 1286,68 |
| Fenitroion pozostały w osadzie, mg/dm^3 | nb | 0,01214 | 0,00066 | 1,755 | 10,189 | 32,5826 | 62,3850 | 213,208 | 1232,9 | - | 2503,53 | 8610,65 |
| Suma pozostałego fenitroionu, mg/dm^3 | nb | 0,01283 | 0,00114 | 1,840 | 10,712 | 34,1631 | 78,1634 | 235,588 | 1832,9 | - | 2980,39 | 9897,31 |
| % usunięcia fenitroionu | - | 98,7 | 99,9 | 98,2 | 98,9 | 98,3 | 97,4 | 95,3 | 82,7 | - | 85,1 | 75,3 |



Rys. 6. Suma dobowych przyrostów gazu podczas fermentacji osadów w obecności fenitrotonu

Fig. 6. Daily sum of gas production in digestion processes of sludge containing fenitrothion

Wyraźne objawy inhibycyjnego oddziaływania insektycydu zaobserwowano w serii o dawce fenitrotonu 0,18 g/gsmo.

Suma dobowych przyrostów gazu uległa obniżeniu o 30% w porównaniu z próbą kontrolną, a wydajność gazu spadła z 565 do 348 dm³/kgsmo. Odczyn obniżył się do 6,9 pH. Zgodnie z propozycjami Maliny [4], dawkę tę należy uznać za dawkę toksycznie wpływającą na proces fermentacji metanowej.

Zwiększenie dawki fenitrotonu do 0,3 g/gsmo, spowodowało zdecydowane nasilenie objawów hamowania procesów metanogenezy. Ogólna produkcja gazu obniżyła się do 30%, a średnia wydajność stanowiła zaledwie 40% wydajności uzyskanej w próbie kontrolnej. Nastąpił też znaczny wzrost stężenia kwasów lotnych do 1877 mg/dm³ CH₃COOH, co spowodowało obniżenie odczynu do 6,57 pH (tabela 1).

Konsekwencją wysokiego stężenia kwasów lotnych i niskiego odczynu, jest silne hamowanie metanogenezy.

Potwierdzeniem zaburzeń procesu jest również skład gazu fermentacyjnego, którego jakość wraz ze zwiększającą się dawką fenitrotonu ulegała wyraźnemu pogorszeniu – tabela 3.

W gazie próby kontrolnej (5 doba doświadczenia) stwierdzono 72,6% metanu, w gazie z serii o zawartości 0,18 g/gsmo fenitrotionu 69,5% CH₄ (średnia z 4 oznaczeń), a w gazie z serii o zawartości 0,3 g/gsmo fenitrotionu tylko 38,2% metanu (średnia z 3 oznaczeń).

Jak wynika z danych zawartych w tabeli 3 w gazie fermentacyjnym (w seriach z dodatkiem owadofosu i fenitrotionu) pojawił się siarkowódór, co jest prawdopodobnie spowodowane obecnością bakterii siarkowych. Tworzenie się siarkowodoru jest niewątpliwie związane również z obecnością w cząsteczce fenitrotionu atomu siarki w wiązaniu P=S.

W analizowanym przypadku, toksyczność siarkowodoru potęgował niski odczyn wynoszący 6,57 pH.

Pomimo wyraźnego zahamowania procesu fermentacji rozkład fenitrotionu był nadal wysoki i wynosił 95,3%.

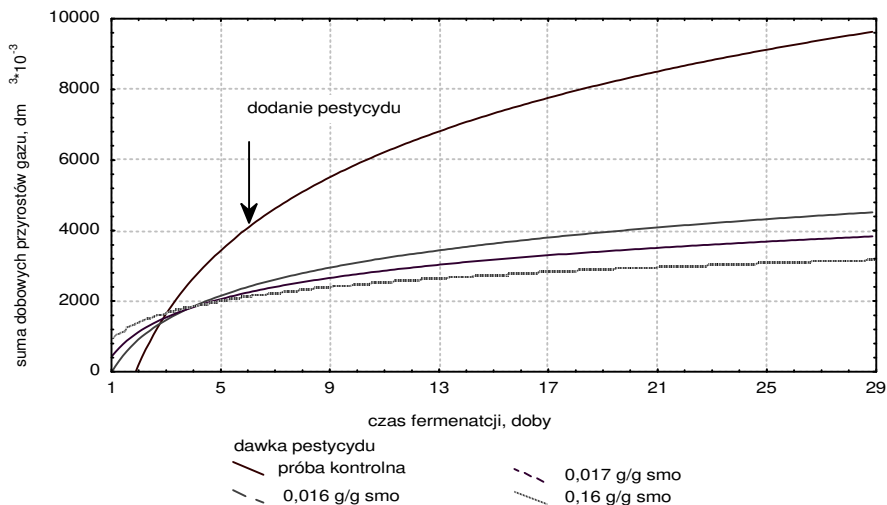
Zastosowane w badaniach wysokie dawki fenitrotionu 1,25 oraz 2,42 g/gsmo, spowodowały całkowite zablokowanie metanogenezy już w pierwszej dobie po dodaniu pestycydu.

Rozkład fenitrotionu w tych próbach był nadal wysoki i wynosił odpowiednio 85,1 i 75,3%. Świadczy to o relatywnie wysokiej aktywności bakterii fermentacyjnych, a także o dużej podatności tego związku na degradację w środowisku beztlenowym.

4.2 Wpływ owadofosu 50 na proces fermentacji metanowej

Pierwsze objawy hamowania procesu fermentacji metanowej wystąpiły w doświadczeniu, w którym zastosowano dawkę preparatu wynoszącą 0,01 gsa/gsmo. Całkowita produkcja gazu obniżyła się o 15%, ale średnia wydajność gazu dobrze korespondowała z próbą kontrolną i wynosiła 412 dm³/kgsmo (tabela 2). Silne objawy hamowania procesu fermentacji wystąpiły w serii z zawartością 0,016 gsa/gsmo owadofosu. Całkowita produkcja gazu wynosiła już tylko 30% w porównaniu z próbą kontrolną, a średnia wydajność zaledwie 116 dm³/kgsmo (tabela 2). Stężenie kwasów lotnych przekroczyło wartości ekstremalne dla procesu fermentacji metanowej [4] i wynosiło 2420 mg/dm³ przy odczynie 6,58 pH. Zgodnie z propozycją Maliny [4], dawkę owadofosu na poziomie 0,016 gsa/gsmo należy uznać za dawkę toksyczną. Interpretację graficzną przebiegu zależności sumy dobowych przyrostów gazu podczas fermentacji osadów w obecności owadofosu przedstawiono na rysunku 7.

We wszystkich seriach stopień rozłożenia fenitrotonu był wysoki i wyniósł 99,4÷92,5%. Zaburzenia w przebiegu procesu fermentacji znalazły także odzwierciedlenie w pogarszaniu się jakości gazu fermentacyjnego. W piątym dniu po dodaniu 0,01 gsa/gsmo owadofosu zawartość metanu w gazie fermentacyjnym uległa obniżeniu do 42,8% (72,6%-próba kontrolna) – tabela 3. Pojawienie się w gazie fermentacyjnym siarkowodoru (2,6%), może potwierdzać obecność bakterii siarkowych.



Rys. 7. Suma dobowych przyrostów gazu podczas fermentacji osadów w obecności owadofosu

Fig. 7. Sum of daily gas production during digestion processes of sludge containing owadofos

Tabela 2. Parametry charakteryzujące przebieg procesu fermentacji metanowej osadów w obecności owadofosu**Table 2.** Parameters characterizing the progress of methane digestion of the sludge in the presence of owadofos

| Parametry procesu | Zawartość owadofosu, gsa/gsmo | | | | |
|---|-------------------------------|--------|--------|--------|-------|
| | Próba kontrolna | 0,010 | 0,016 | 0,027 | 0,16 |
| Całkowita produkcja gazu (obliczona od wprowadzenia pestycydu), $\text{dm}^3 \cdot 10^{-3}$ | 7234,0 | 5183,0 | 2096,0 | 777,0 | 893,0 |
| Całkowita produkcja gazu odniesiona do próby kontrolnej, % | 100 | 85,4 | 28,8 | 10,7 | 12,3 |
| Średnia wydajność gazu, $\text{dm}^3/\text{kg smo}$ | 438,4 | 412,8 | 115,9 | 30,5 | 28,3 |
| Stężenie kwasów lotnych, $\text{mg CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ | 113,0 | 976,0 | 2420,0 | 2571,0 | nb |
| Fenitroton pozostały w cieczy, mg/dm^3 | - | 0,151 | 0,340 | 13,623 | nb |
| Fenitroton pozostały w osadzie, mg/dm^3 | - | 0,811 | 0,844 | 98,742 | nb |
| Suma pozostałego fenitrotonu, mg/dm^3 | - | 0,962 | 1,184 | 112,36 | nb |
| % usuwania fenitrotonu | - | 99,4 | 99,5 | 92,5 | nb |

nb – nie badano

Tabela 3. Skład gazu fermentacyjnego – próby z fenitrotonem i owadofosem 50

Table 3. Composition of the digestion gas – test containing fenitrothion and owadofos 50

| Doba po dodaniu pestycydu | Parametry gazu | Próba kontrolna | owadofos 0,01 gsa/gsmo | Fenitroton 0,015 g/gsmo | Fenitroton 0,18 g/gsmo | Fenitroton 0,3 g/gsmo |
|---------------------------|-------------------------------------|-----------------|---|-------------------------|------------------------|---|
| 2 | CH ₄ , % | 73,6 | 47,9 | 79,2 | 68,2 | 37,5 |
| | CO ₂ , % | 12,5 | 18,9 | 14,1 | 18,6 | 29,1 |
| | H ₂ , % | 5,5 | 12,4 | 1,6 | 2,5 | 11,3 |
| | N ₂ , % | 2,2 | 15,8 | 2,6 | 9,4 | 9,4 |
| | H ₂ S, % | 0,4 | 2,6 | 0,9 | 0,9 | 1,2 |
| | Wartość opałowa, KJ/Nm ³ | 26379 | – | 29185 | 26802 | 13255 |
| 5 | CH ₄ , % | 72,6 | 42,8 | 76,3 | 69,5 | 38,2 |
| | CO ₂ , % | 16,9 | 17,6 | 17,2 | 16,4 | 32,1 |
| | H ₂ , % | 3,5 | 15,6 | 1,5 | 2,6 | 14,9 |
| | N ₂ , % | 3,2 | 10,3 | 1,6 | 4,3 | 7,1 |
| | H ₂ S, % | – | 2,2 | 0,8 | 1,5 | 1,4 |
| | Wartość opałowa, KJ/Nm ³ | 26004 | 16727 | 30385 | 27998 | 13836 |
| 9 | CH ₄ , % | 66,6 | 37,6 | 78,2 | 59,6 | 29,4 |
| | CO ₂ , % | 20,1 | 44,2 | 11,3 | 33,2 | 39,2 |
| | H ₂ , % | 9,1 | 10,1 | 2,5 | 2,7 | 20,0 |
| | N ₂ , % | 4,2 | 8,0 | 1,0 | 2,0 | 2,0 |
| | H ₂ S, % | – | nb | – | 2,1 | 2,1 |
| | wartość opałowa KJ/Nm ³ | 26430 | 13255 | 28470 | 21581 | 9923 |
| 12 | CH ₄ , % | 66,8 | zbyt mała ilość gazu, niemożliwe pobranie próby | 74,1 | 53,8 | zbyt mała ilość gazu, niemożliwe pobranie próby |
| | CO ₂ , % | 19,5 | | 24,1 | 26,4 | |
| | H ₂ , % | 9,5 | | 1,3 | 9,9 | |
| | N ₂ , % | 3,2 | | – | 2,1 | |
| | H ₂ S, % | – | | – | 2,0 | |
| | wartość opałowa KJ/Nm ³ | 26432 | | 29226 | 20578 | |

4.3 Biodegradacja fenitrotonu w procesie fermentacji metanowej

W dostępnej literaturze brak jest informacji dotyczących biodegradacji fenitrotonu w środowisku beztlenowym, właściwym dla fermentacji metanowej. W przypadku związków fosforoorganicznych, rozszczepienie cząsteczki pestycydu prowadzące do zmniejszenia toksyczności, jest możliwe w warunkach beztlenowych [2,4]. Grupy etylowe i metylowe w cząsteczce, w wyniku np. demetylacji i hydrolizy estrów karboksylowych są przypuszczalnie substratem bakterii najpierw octano – a następnie metanogennych [1,2,3,6]. Należy więc przypuszczać, że rozkład pestycydów w warunkach współpracy bakterii beztlenowych może zachodzić intensywniej niż w warunkach tlenowych [3].

Na podstawie analizy chromatograficznej pozostałości badanego insektycydu w próbkach osadów po procesie fermentacji, należy wnioskować, że stosowany w badaniach insektycyd ulegał degradacji w warunkach anaerobowych. Skuteczność usuwania fenitrotonu podano w tabeli 4.

Tabela 4. Skuteczność usuwania fenitrotonu w procesie fermentacji metanowej
Table 4. Effectiveness of fenitrothion degradation in the methane digestion process

| Fenitroton | | Owadofos 50 | |
|----------------------|--------------------------------|----------------------|------------------|
| Zawartość początkowa | Stopień usuwania ¹⁾ | Zawartość początkowa | Stopień usuwania |
| g/gsmo | % | gsa/gsmo | % |
| $5 \cdot 10^{-5}$ | 98,7 | 0,010 | 99,4 |
| $3 \cdot 10^{-4}$ | 99,9 | 0,016 | 99,5 |
| $6 \cdot 10^{-4}$ | 99,9 | 0,027 | 92,5 |
| $3 \cdot 10^{-3}$ | 99,9 | 0,160 | nb |
| $6 \cdot 10^{-3}$ | 98,2 | | |
| 0,03 | 96,7 | | |
| 0,04 | 98,1 | | |
| 0,06 | 98,9 | | |
| 0,18 | 98,8 | | |
| 0,30 | 95,3 | | |
| 0,60 | 82,7 | | |
| 1,25 | 85,1 | | |
| 2,42 | 75,3 | | |

nb – nie badano,

¹⁾ – stopień usuwania obliczono na podstawie zawartości początkowej i pozostałości fenitrotonu w próbkach po procesie fermentacji

Biocenoza beztlenowa wykazywała wysoką tolerancję na doprowadzane dawki fenitrotonu. Uzyskany w badaniach stopień rozkładu był bardzo wysoki i dla dawek nietoksycznych sięgał 99,9%. Wraz ze wzrostem dawki fenitrotonu (chemicznie czystego jak również owadofosu) nieznacznie obniża się stopień jego rozkładu. Mimo wyraźnego załamania metanogenezy w seriach o dawkach powyżej 0,18 g/gsmo fenitrotonu oraz 0,016 gsa/gsmo owadofosu, rozkład tego związku był nadal wysoki, a przyczyn niskiej trwałości należy upatrywać w reakcjach hydrolizy i demetylacji zachodzących w środowisku anaerobowym, które doprowadzają do rozkładu i jednocześnie obniżają aktywność toksyczną tego związku. Pojawienie się siarkowodoru w gazie fermentacyjnym (tabela 3) wskazuje jednak na reakcje, w wyniku których w układzie pojawiają się związki siarki. Tymi reakcjami są przedstawione na rysunku 4 reakcje rozszczepienia wiązania *P-S*.

Analiza chromatograficzna pozostałości insektycydów w osadach po procesie fermentacji potwierdziła hipotezę, że pestycydy kumulują się w osadach. We wszystkich próbkach stwierdzono, że pozostałości pestycydów występowały w osadach, natomiast tylko niewielkie ilości wykrywano w cieczy nadosadowej (tabele 1 i 2).

Możliwe przemiany fenitrotonu w warunkach tlenowych i w warunkach beztlenowych (druk czerwony) przedstawiono na rysunku 4 [3]. Uzyskany w przeprowadzonych badaniach wysoki stopień degradacji w warunkach fermentacji metanowej związków z grupy insektycydów fosforoorganicznych, może stanowić potwierdzenie przypuszczeń innych autorów [3,6] co do możliwości rozkładu pestycydów w procesach beztlenowych, a zatem może stanowić element nowości w obszarze przemian pestycydów w środowisku.

5. Wnioski

- Inhibycyjny wpływ na proces fermentacji metanowej chemicznie czystego fenitrotonu jak również fenitrotonu jako substancji aktywnej w produkcie handlowym o nazwie owadofos płynny 50, powodował zmiany podstawowych parametrów procesu jak: spadek produkcji i wydajności gazu fermentacyjnego, wzrost stężenia lotnych kwasów tłuszczowych, czy też spadek odczynu w porównaniu z serią kontrolną.
- Dawka fenitrotonu chemicznie czystego, która wywołała pierwsze objawy inhibicji procesu fermentacji wynosiła 0,18 gs/gsmo. Dawka inhibycyjna fenitrotonu w preparacie handlowym owadofos była dziesięciokrotnie niższa i wynosiła 0,016 gsa/gsmo.

- Fenitrothion zarówno w postaci chemicznie czystej, jak również jako substancja aktywna preparatu użytkowego charakteryzuje się bardzo niską persistencją w środowisku beztlenowym i w obu przypadkach ulega biodegradacji o czym świadczy wysoki stopień jego rozkładu.
- Zaburzenia w przebiegu procesu fermentacji znalazły także odzwierciedlenie w pogorszeniu się składu gazu fermentacyjnego, przy czym wyraźniej te niekorzystne zmiany występowały w przypadku preparatu handlowego.
- Przyczyn niskiej trwałości tego związku należy upatrywać w reakcjach hydrolizy i demetylacji zachodzących w środowisku anaerobowym. Pojawienie się siarkowodoru w gazie fermentacyjnym jest niewątpliwie związane z rozszczepieniem wiązania P-S w cząsteczce tego związku.

Literatura

1. **Sadecka Z.:** *Toksyczność i biodegradacja insektycydów w procesie fermentacji metanowej osadów ściekowych*. Monografia. Redakcja Wydawnictw Naukowo-Technicznych. Uniwersytet Zielonogórski. Zielona Góra 2002.
2. **Róžański L.:** *Metabolizm, degradacja i toksyczność pestycydów. I – Insektycydy fosforoorganiczne*. Wiadomości Chemiczne. 10÷12, PWN. Warszawa 1982.
3. **Róžański L.:** *Przemiany pestycydów w organizmach żywych i środowisku*. PWRiL, Warszawa 1992.
4. **Malina Jr. J. F., Pohland F.G.:** *Desing of Anaerobic Processes for the Treatment of Industrial and Municipal Wastes*. Vol. 7. Technomic Publishing AG. Lancaster-Basel. p. 2÷85. 1992.
5. **Sadecka Z.:** *Biodegradation of insecticides in methane digestion of sludge*. International Conference on Sludge Management. Wasterwater Sludge Waste Or Resource?. Częstochowa. p.172÷179. 1997.
6. **White-Stevens R.:** *Pestycydy w środowisku*. PWRiL. Warszawa 1977.

Toxicity and Degradation of Fenitrothion in Methane Digestion of Wastewater Sludge

Abstract

Usually, heavy metals are included in the group of substances exerting a toxic effect on the anaerobic digestion, whereas a large group of organic microelements is neglected, such as: growth enhancing additives to fodder, disinfectants, disinsection agents, therapeutic agents, antibiotics or crop protection products. These compounds subjected to anaerobic sludge digestion may inhibit the process, or even lead to its collapse.

In the group of compounds which influence on the fermentation process is not recognized well are the crop protection products, such as pesticides, which are undoubtedly useful but at the same time harmful to the environment. Their common use and the vast area of their potential usage resulted in the fact that they have spread to almost all elements of the environment.

So far, their presence in sewage and sludge has not been studied in detail.

Research on the effect of selected pesticides on the processes of biological wastewater and sludge treatment has shown that these compounds inhibit the process of aerobic biodegradation, and their susceptibility to decomposition in the anaerobic environment is limited.

An attempt was made to study the effect of pesticides on the methane digestion of sludge and to check their persistence in such environment.

The research proved that representatives of insecticides from the group of phosphoorganic compounds can be toxic to anaerobic biocenosis.

The toxic contents determined for the active substance, chemically pure, were on the following level: 300.18 gas/gdm for fenitrothion (where: gas = gram of active substance, gdm = gram of dry matter).

For the commercial product the toxic concentrations is following: owadofos 50 (fenitrothion) – 0.016 gas/gdm.

It was shown in the study in question, that pesticides from the group of phosphoorganic compounds are subject to anaerobic biodegradation. The degree of decomposition for fenitrothion was 75.3÷99.9%.

This confirms the low persistence of the compounds in anaerobic conditions as well as develops and supplements the knowledge on the change of pesticides in the environment.

By means of indirect measuring methods (dosage of toxic substances, changes in methane digestion parameters, changes in the contents of biogas) it was shown that metabolism of the compounds leads to their detoxication,

Anaerobic biocenosis is highly tolerant to fenitrothion content. The reasons of a low stability of the compound shall be accounted for by the reactions of hydrolysis and demethylation proceeding in the anaerobic environment. The presence of hydrogen sulfide in the sewage gas is undoubtedly connected with the cleavage of the P-S bonding in the particle of this compound.

Sezonowe wahania zanieczyszczeń agrotechnicznych w rzece Narwi ze szczególnym uwzględnieniem herbicydów fenoksyoctowych

Katarzyna Ignatowicz, Joanna Struk-Sokołowska
Politechnika Białostocka

1. Wstęp

Zlewnię rzek Podlasia stanowią tereny stosunkowo słabo uprzemysłowione o charakterze typowo rolniczym oraz duże obszary leśne. Krajobraz wzbogacają liczne rzeki i jeziora. Znajdujące się w zlewni zakłady przemysłowe bazują głównie na surowcach pochodzenia rolniczego i są to: cukrownie, rzeźnie, mleczarnie, przetwórnice owocowo-warzywne. Z innych gałęzi przemysłu na terenie Podlasia znajdują się zakłady przemysłu lekkiego i drzewnego, jednak dominujące znaczenie ma przemysł rolno-spożywczy. Głównymi źródłami zanieczyszczeń urbanistycznych na terenie województwa podlaskiego są Białystok i Łomża.

W środowisku wodnym obecne są liczne zanieczyszczenia obce, do których należy zaliczyć substancje będące wynikiem intensywnej działalności gospodarczej ludzi. Ostatnie dziesięciolecie przyniosły znaczący wzrost chemizacji rolnictwa, przemysłu i innych dziedzin życia człowieka. Dążenie do zaspokojenia potrzeb żywnościowych ludności niesie za sobą konieczność coraz częstszego stosowania środków chemicznych służących polepszeniu jakości i ilości płodów rolnych. Do takich substancji niezaprzeczalnie należą środki ochrony roślin oraz substancje pożywkowe w postaci nawozów sztucznych. W ciągu ostatnich lat nastąpił wzrost zużycia herbicydów, wśród których w największych ilościach stosowane są herbicydy; pochodne kwasu fenoksyoctowego (2,4-D, MCPA, MCPP). Nieuniknione w związku z tym jest przenikanie tych substancji z gleby do wód naturalnych, a w pierwszej kolejności do wód powierzchniowych. Pestycydy łatwo rozpuszczalne w wodzie bardzo szybko wymywane są z gleb terenów rolniczych i wprowadzane do wód. Herbi-

cydy fenoksyoctowe należą właśnie do takich substancji. Ich rozpuszczalność w wodzie w temperaturze około 20°C wynosi odpowiednio: 2,4-D=600 mg/l, MCPA=1605 mg/l, MCPP=620 mg/l.

Przepisy Unii Europejskiej precyzyjnie określają jakość wód powierzchniowych przeznaczonych do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia, charakteryzują metody pomiaru i częstotliwość pobierania próbek tych wód, a także podobnie jak już obowiązujące przepisy polskie, określają dopuszczalne stężenia substancji pestycydowych. Już w dyrektywie 75/440/EWG oraz w RMS z dn. 7 listopada 2002 roku (Dz.U. nr 204, poz.1728) [3] wśród wskaźników fizyczno-chemicznych wymienione są także maksymalne zawartości pestycydów, których całkowita zawartość nie może przekraczać:

- w wodzie powierzchniowej kategorii A1 – 0,001 mg/l,
- w wodzie kategorii A2 – 0,0025 mg/l,
- w wodzie kategorii A3 – 0,005 mg/l.

Ponieważ region północno-wschodni należy do terenów typowo rolniczych, a zużycie kwasów fenoksyoctowych jest tu wysokie, istnieje poważne niebezpieczeństwo nadmiernego przenikania tych substancji do wód powierzchniowych. Dostępna literatura nie podaje aktualnych stężeń tych związków w wodach Podlasia. Od lat prowadzone są jedynie pomiary ilości nie stosowanego od dziesięcioleci DDT i jego metabolitów. W związku z tym celowym wydało się podjęcie badań nad występowaniem zanieczyszczeń obszarowych na terenie białostockizny, szczególnie z uwagi na fakt, że wiele wód powierzchniowych tego regionu jest źródłem wody do picia. Do badań wytypowano między innymi rzekę Narew, Białą, Supraśl oraz jej dopływy, Czaplbiankę, Płoskę. W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące ilości zanieczyszczeń obszarowych w rzece Narwi.

2. Charakterystyka rzeki Narwi

Narew jest prawym dopływem Wisły, ma długość 484 km. Zlewnia tej rzeki obejmuje obszar 75175,2 km². Jest to typowa rzeka nizinna. Warunki środowiskowe na obrzeżach rzeki są wyraźnie uzależnione od położenia względem nurtu. Przy wymywanym brzegu prędkość przepływu wody, a co za tym idzie jej dynamiczne oddziaływanie jest bardzo silne. Także natlenienie wody i podłoża jest zbliżone do występującego w głównym nurcie. Dodatkowo wymywany brzeg dostarcza znacznej ilości różnych substancji nieorganicznych i organicznych wpadających do wody. Przy brzegu akumulacyjnym zwykle występują płytczyny o znacznie spowolnionym przepływie. Na odcinkach pośrednich obrzeża rzeki są urozmaicone, często występują wiry i prądy wsteczne lub za-

stoiska przybrzeżne. W zastoiskach mogą pojawiać się w osadach okresowe niedobory tlenu [1].

Zlewnię górnej Narwi stanowią tereny stosunkowo słabo uprzemysłowione o charakterze typowo rolniczym oraz duże obszary leśne. Przewaga obszarów rolniczych szczególnie jest widoczna w części zlewni w granicach województwa mazowieckiego, zaś obszarów leśnych w granicach województwa podlaskiego.

Warunki hydrologiczne w dorzeczu Narwi są typowe dla rzek nizinnych. Charakteryzują się one wezbraniem wiosennym, powstającym w wyniku topnienia śniegu oraz dość wyrównanym odpływem letnim, wezbrania letnie występują sporadycznie. Opady przybierają wartości zbliżone, a wielkość odpływu – nieco niższe od do wartości charakteryzujących zlewnię Wisły Środkowej. Ilościowy stan zasobów wodnych jest z reguły charakteryzowany za pomocą przepływów (m^3/s), określanych na podstawie obserwacji stanów wody i pomiarów hydrometrycznych. W tabeli 1 zestawiono informacje dotyczące hydrologicznej sieci pomiarowej, przy czym uwzględniono tylko te posterunki, dla których obserwacje obejmują stany i przepływy wody (posterunki zlokalizowane na rzekach). Każdy z posterunków wodowskazowych został opisany poprzez dane określające:

- położenie: nazwa posterunku, kilometr biegu rzeki, powierzchnia zlewni (km^2) zamknięta przekrojem,
- charakterystyki hydrologiczne w okresie obserwacji: przepływ największy (WWQ) i najmniejszy (NNQ), wartość średnią z największych (SWQ) i z najmniejszych (SNQ) przepływów rocznych, przepływ średni (SSQ) oraz ekstremalne stany wody (najwyższy i najniższy) [9].

3. Metodyka badawcza

W latach 2000÷2003 w ramach pracy własnej nr W/IIŚ/3/01 określano skład fizyczno-chemiczny wody rzeki Narew, stan jej czystości oraz obecność substancji szkodliwych – pestycydów. Dane zawarte w pracy są kontynuacją tej problematyki, ze szczególnym uwzględnieniem najczęściej stosowanych w tym regionie herbicydów – kwasów fenoksyoctowych. Analizę tę wykonywano z wykorzystaniem dwóch metod chromatograficznych [5,6,7,8,10]:

1. metodę chromatografii cienkowarstwowej TLC wg PN-73/C-04608/09,10. Oznaczenie prowadzono na płytkach pokrytych żelem krzemionkowym 60 F 254; chromatogramy rozwijano w mieszaninie benzen : kwas octowy : eter naftowy w stosunku 5:2:13 i wywoływano w świetle UV. Rozwijanie chromatogramów zachodziło w poziomych komorach DS-II-20X20 firmy CHROMDES z Lublina,

Tabela 1. Przepływy charakterystyczne rzeki Narwi [9]**Table 1.** The characteristic flows of Narew river

| Lp. | Wodowskaz | Km | A (km ²) | Przepływy (m ³ /s) | | | | | | Stany wody | | |
|-----|-----------|-------|----------------------|-------------------------------|---------|--------|-------|-------|-------|------------|-----|-----|
| | | | | w okresie | WWQ | SWQ | SSQ | SNQ | NNQ | w okresie | WWW | NNW |
| 1 | Bondary | 431,7 | 1049,7 | 1964-90 | 85,90 | 33,80 | 5,72 | 1,24 | 0,27 | 1963-90 | 369 | 141 |
| 2 | Narew | 410,0 | 1978,0 | 1951-90 | 153,00 | 57,60 | 9,81 | 2,12 | 0,95 | 1928-90 | 227 | -8 |
| 3 | Suraż | 355,3 | 3376,5 | 1951-90 | 250,00 | 84,30 | 15,50 | 3,52 | 1,52 | 1948-90 | 407 | 74 |
| 4 | Tykocin | 261,7 | 7180,6 | 1951-90 | 524,00 | 149,00 | 33,30 | 9,89 | 5,40 | 1925-90 | 514 | 138 |
| 5 | Wizna | 245,9 | 14307,7 | 1951-90 | 992,00 | 280,00 | 67,90 | 22,70 | 11,20 | 1921-90 | 577 | 133 |
| 6 | Łomża | 203,6 | 15296,5 | 1951-90 | 1040,00 | 296,00 | 74,30 | 25,20 | 13,30 | 1921-90 | 580 | 68 |

Oznaczenia:

- km - kilometr biegu rzeki,
- A - pow. zlewni (km²),
- WWQ - największy przepływ zaobserwowany w danym okresie,
- SWQ - wartość średnia z największych przepływów rocznych zaobserwowanych w danym okresie,
- SSQ - średni przepływ w danym okresie,
- SNQ - średni przepływ z najmniejszych przepływów rocznych zaobserwowanych w danym okresie,
- NNQ - najmniejszy przepływ zaobserwowany w danym okresie,
- WWW - najwyższy stan wody zaobserwowany w danym okresie,
- NNW - najniższy stan wody zaobserwowany w danym okresie.

2. metodę chromatografii cieczowej HPLC według Di Corcia i Marchetti (1992, Environ. Sci. & Technol. 26, 66-74). Po elucji i zateżeniu ekstraktu kwasy fenoksyoctowe oznaczano techniką wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej w układzie faz odwróconych. Warunki chromatografowania były następujące: detektor PDA-UV, długość fali 230 nm, kolumna Alltima C18, 150x4,6 mm, 5 µm, fazy ruchome A i B: mieszanina 0,17% kwasu ortofosforowego, metanolu i acetonitrylu o czystości HPLC, nastrzyk 100 µl, przepływ fazy ruchomej 1 cm³/min, czas rozwijania chromatogramu wynosił 40 minut. Parametry statystyczne metody HPLC podano w tabeli 2.

Tabela 2. Ocena wiarygodności i parametry statystyczne metody HPLC

Table 2. Statistical evaluation of HPLC method

| Substancja biologicznie czynna | Poziom fortyfikacji (µg/l) | N | Odzysk średni (%) | Wykrywalność (µg/l) | Granica oznaczalności (µg/l) |
|--------------------------------|----------------------------|---|-------------------|---------------------|------------------------------|
| 2,4-D | 1 | 4 | 87,1 | 1 | 1 |
| 2,4-D | 14 | 4 | 94,9 | 0,5 | 1 |
| MCPA | 1 | 4 | 89,9 | 1 | 1 |
| MCPA | 12 | 4 | 95,4 | 0,5 | 1 |
| MCPP | 1 | 4 | 68,5 | 1 | 1 |
| MCPP | 14 | 4 | 94,6 | 0,5 | 1 |

Badaniami objęto okres od października 2002 do września 2003 roku. Próbkę pobierano z częstotliwością raz w miesiącu. Minimalna częstotliwość poboru próbek przy monitorowaniu zanieczyszczeń pestycydowych wód ujmowanych do picia w celu ustalenia aktualnego stężenia oraz zmian sezonowych, wynosi cztery razy w roku z zaznaczeniem monitorowania w okresie stosowania oraz silnych opadów [4,6]. Tak więc założony pobór raz w miesiącu był wystarczający. W grudniu, styczniu i lutym wody rzek pokryte były grubą pokrywą lodową, która uniemożliwiła pobór prób. W próbkach wody oprócz zawartości herbicydów oznaczano podstawowe parametry fizyczno-chemiczne, w tym zanieczyszczenia obszarowe; związki azotu i fosforu metodą kolorymetryczną z zastosowaniem spektrofotometru DR/2000 oraz SQ118 według Polskiej Normy (PN-82/C-04576/07,08,09,10, PN-73/C-04576/06, PN-76/C-04576/01, PN-89/C-04537/02). Wszystkie niezbędne czynności wykonywano zgodnie z obowiązującą metodyką badawczą.

4. Dyskusja uzyskanych wyników

Wyniki badań nad zawartością pestycydów z grupy herbicydów fenoksyoctowych potwierdziły obecność tych najpopularniejszych w rolnictwie środków ochrony roślin w wodach rzeki Narwi (tabele 3,5,8).

Na podstawie przeprowadzonych analiz wody rzeki Narwi można stwierdzić, że stężenia herbicydów fenoksyoctowych wahały się w szerokich granicach 0-150 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (tabele 5,8). Stężenia te były wyższe od zanotowanych przez Żelachowską i Makowskiego [14] w wodach rzek Reduni i Redy oraz Siepaka i innych w wodach gruntowych województwa poznańskiego [11,12] ale wahały się na podobnym poziomie jak oznaczane w poprzednich latach przez autorów w rzece Narwi. Najwyższe ilości tych związków zaobserwowano w miesiącach wiosennych. Związane jest to ze stosowaniem zabiegów agrotechnicznych jesienią oraz wymywaniem tych związków z gleb wraz z topniejącym wiosną śniegiem. Obserwuje się wzrost strat SOR z pól podczas występowania silnych roztopów śniegu i gwałtownych spływów powierzchniowych, a takie miały miejsce w 2003 roku, gdyż zima 2002/2003 trwała na Podlasiu aż do początku kwietnia. Maksymalne stężenia kwasów fenoksyoctowych przypadły na kwiecień oraz sierpień i wrzesień. Ich ilość wynosiła średnio 64,167 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ MCPP (przy $c_{\text{max}}=150$ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$), 16,67 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ MCPA (przy $c_{\text{max}}=100$ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$). Jesienią ilości herbicydów wynosiły odpowiednio: 40,83 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ MCPP, 27,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ MCPA, oraz 27,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ 2,4-D. Intensywne spływy powierzchniowe przyspieszają ługowanie z gleb terenów rolniczych zastosowanych herbicydów, zaś niska temperatura spowalnia aktywność mikroorganizmów biorących udział w biodegradacji środków ochrony roślin w glebie oraz w wodzie, a tym samym szybkość rozkładu omawianych związków [2]. Tezę tę potwierdza spadek ilości tych substancji w wodzie w miesiącu maju. W czerwcu 2003 roku odnotowano dalsze zmniejszenie ilości badanych herbicydów. Przyczyną takiego stanu rzeczy był przebieg warunków klimatycznych: temperatura powietrza dochodziła do 20°C, a opadów deszczu na przełomie maja i czerwca prawie nie notowano. Temperatura badanych wód sięgała nawet 13,7°C. W związku z tym nastąpił wzrost aktywności mikroflory rozkładającej herbicydy.

W badanych próbkach stwierdzono większe stężenia herbicydu MCPP ($c_{\text{sr}}=64,167$ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ przy $c_{\text{max}}=150$ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) niż herbicydu MCPA czy 2,4-D (tabele 5,8). Fakt ten można tłumaczyć nie tylko masowym stosowaniem tego związku, ale także jego największą trwałością w środowisku, a także długim czasem połowicznego rozkładu w wodzie (do 20 dni) i w glebie (do 180 dni). Najwyższe stężenia badanych związków zanotowano w miejscowości Tykocin oraz Wizna (najbardziej odległe punkty badawcze od źródeł rzeki). Związane jest to ze stałym dopływem ładunku zanieczyszczeń z terenu zlewni. Pomimo rozcieńczania nutrientów i pestycydów wodami Narwi, ich stężenia wzrastały wzdłuż biegu rzeki (tabela 3).

Wyniki badań (tabele 5,8) wskazują, że najwyższe stężenia fosforanów w okresie najwyższej temperatury wody, czyli w miesiącach czerwcu $c_{st}=0,057 \text{ mg/dm}^3$ i lipcu $0,058 \text{ mg/dm}^3$ przy $c_{max}=0,08 \text{ mg/dm}^3$. Na ogół w miesiącach letnich mineralne formy fosforu zużywane są intensywnie przez fitoplankton i stężenie fosforanów obniża się do bardzo małych wartości. Biomasa obumarłego planktonu zawierająca fosfor spada na dno zbiornika, gdzie w osadach dennych zachodzi jego rozkład i uwolnienie do toni wodnej. W związku z tym jesienią następuje wzrost ilości fosforanów w wodzie. Zmiany cykliczne mogą być zakłócone przez doprowadzenie do rzeki ścieków lub spływów powierzchniowych. Takie zjawisko lub przesunięcie pierwszej fazy lata 2003 roku na okres wiosenny prawdopodobnie przyczyniło się do wystąpienia w monitorowanej rzece najwyższych stężeń fosforanów w czasie wczesno-letnim. Ogólnie można stwierdzić, że ilości fosforanów występujące w badanych wodach nie były duże i oscylowały na poziomie od $0,01$ do $0,08 \text{ mg/dm}^3$.

Związki azotu dostają się do wód powierzchniowych wraz ze ściekami, ale także ze spływami powierzchniowymi. Spływy obszarowe w wyniku stosowania nawozów, a także hodowli i wypasania bydła, mogą wprowadzać do rzek znaczne ilości azotu (do 10 mgN/l). W badanej rzece ilość azotu amonowego wahała się od $0,01$ do $0,70 \text{ mgNH}_4/\text{dm}^3$ (tabele 5,8). Zauważono typową zależność: niskie stężenia azotu amonowego latem przy wyższych temperaturach, kiedy to jest on pobierany przez rośliny oraz ulega nityfikacji, zaś wyższe zimą, gdy nityfikacja ulega zahamowaniu. Średnie stężenie azotu amonowego wahało się od $0,14$ do $0,21 \text{ mg/dm}^3$ w okresie wiosenno-letnim (tabela 5) i od $0,075$ do $0,22 \text{ mg/dm}^3$ w okresie jesienno-zimowym (tabela 8). Azotyny w środowisku tlenowym są produktem przejściowym i nietrwałym, szybko ulegają przemianom w azot azotanowy. W badanych wodach powierzchniowych stężenie azotu III wynosiło od $0,01$ do $0,038 \text{ mg/dm}^3$. Najwyższe ilości zanotowano w miesiącach jesienno-zimowych. Azotany należą do substancji biogenych niezbędnych do życia roślin wodnych. Typowe zmiany zawartości azotanów przebiegają analogicznie do zmian fosforanów.

Ważnym spostrzeżeniem jest potwierdzenie opinii Verviera o sezonowej zależności występowania substancji biogenych w wodach rzek zlewni rolniczych [13]. Uzyskane wyniki potwierdzają, że istnieje podobna czasowa i przestrzenna zależność stężenia azotu i fosforu w badanych wodach (tabele 6,9). Na podstawie uzyskanych korelacji można stwierdzić, że istnieje związek między ilością kwasów fenoksyoctowych, a ilością związków biogenych, zwłaszcza azotowych. W okresie wiosenno-letnim współczynnik korelacji zależności między stężeniem azotu amonowego był największy w maju i wynosił $0,91$. Podobną zależność można stwierdzić między ilością azotanów a herbicydów ($R=0,78$). Najwyższe współczynniki korelacji zanotowano pomiędzy ilością fosforanów oraz azotu amonowego a stężeniem kwasów fenoksyoctowych: MCPP, MCPA i 2,4-D w miesiącach maju i lipcu ($R=0,81-0,91$) a także w marcu ($R=0,91$) (tabele 6,9).

Tabela 3. Przykładowy rozkład ilości, ładunków i emisja azotu V oraz pestycydów fenoksyoctowych wzdłuż biegu rzeki Narwi
Table 3. Example distribution of pesticides and nitrogen V concentration, load and emission along river Narew run

| Punkt kontrolny | Km biegu rzeki | Powierzchnia zlewni [km ²] | SSQ [m ³ /s] | Stężenie azotu V [mg/l] | Ładunek [kg/d] | Emisja [kg/d km ²] | Stężenie pestycydu [µg/l] | | | Ładunek [kg/d] | | | Emisja [kg/d km ²] | | |
|-----------------|----------------|--|-------------------------|-------------------------|----------------|--------------------------------|---------------------------|------|------|----------------|---------------|---------------|--------------------------------|-------|-------|
| | | | | | | | 2,4-D | MCPA | MCPP | 2,4-D | MCPA | MCPP | 2,4-D | MCPA | MCPP |
| Narew | 410 | 1978,0 | 9,81 | 1,3 | 1101,86 | 0,56 | 30 | 30 | 45 | 25,43 | 25,43 | 38,14 | 0,013 | 0,013 | 0,019 |
| Suraż | 355,3 | 3376,5 | 15,50 | 0,9 | 1205,28 | 0,36 | 20 | 20 | 30 | 26,78 | 26,78 | 40,18 | 0,008 | 0,008 | 0,012 |
| Wizna | 245,9 | 14307,7 | 67,9 | 0,4 | 2346,62 | 0,16 | 30 | 30 | 45 | 175,99 | 175,99 | 263,99 | 0,012 | 0,012 | 0,018 |

Tabela 4. Wskaźniki zanieczyszczeń wody w okresie wegetacyjnym
Table 4. Values of pollution indices of water during vegetation season

| | | IV | V | VI | VII | VIII | IX |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| Temperatura temperature [°C] | min | 11,6 | 13,7 | 17,9 | 18,5 | 19,8 | 14,1 |
| | max | 12,6 | 15,9 | 18,6 | 19,3 | 20,5 | 16,2 |
| | śred. | 12,2 | 14,9 | 18,1 | 18,7 | 20,1 | 15,3 |
| Barwa, colour [mg Pt/dm ³] | min | 35,0 | 30,0 | 30,0 | 20,0 | 10,0 | 5,0 |
| | max | 70,0 | 45,0 | 50,0 | 35,0 | 35,0 | 30,0 |
| | śred. | 50,8 | 37,5 | 36,6 | 28,3 | 23,3 | 17,5 |
| Mętność, turbidity [mg SiO ₂ /dm ³] | min | 10,0 | 10,0 | 15,0 | 10,0 | 0,0 | 5,0 |
| | max | 30,0 | 30,0 | 35,0 | 20,0 | 10,0 | 5,0 |
| | śred. | 15,8 | 15,0 | 26,6 | 16,6 | 6,6 | 5,0 |
| Odczyn, reaction [pH] | min | 6,3 | 7,1 | 7,1 | 6,8 | 7,2 | 6,9 |
| | max | 8,1 | 8,2 | 8,2 | 8,3 | 8,1 | 7,9 |
| ChZT _{Mn} COD [mg O ₂ /dm ³] | min | 9,8 | 10,6 | 10,3 | 9,8 | 8,4 | 9,2 |
| | max | 18,8 | 16,3 | 14,3 | 13,5 | 14,9 | 16,2 |
| | śred. | 14,2 | 14,0 | 12,4 | 12,0 | 11,4 | 12,9 |
| Tlen rozp., dis. oxygen [mgO ₂ /dm ³] | min | 6,8 | 8,1 | 6,2 | 6,9 | 6,9 | 8,1 |
| | max | 9,3 | 9,4 | 8,3 | 8,5 | 9,1 | 9,2 |
| | śred. | 8,6 | 8,8 | 7,7 | 7,9 | 8,1 | 9,0 |
| Żelazo, iron [mgFe/dm ³] | min | 0,0 | 0,1 | 0,10 | 0,06 | 0,10 | 0,10 |
| | max | 0,1 | 0,3 | 0,80 | 0,35 | 0,50 | 0,70 |
| | śred. | 0,05 | 0,18 | 0,30 | 0,22 | 0,28 | 0,32 |
| Mangan, manganese [mgMn/dm ³] | min | 0,23 | 0,15 | 0,05 | 0,10 | 0,05 | 0,10 |
| | max | 0,35 | 0,35 | 0,20 | 0,20 | 0,33 | 0,30 |
| | śred. | 0,27 | 0,24 | 0,10 | 0,13 | 0,17 | 0,21 |
| Twardość, hardness [mval/dm ³] | min | 4,4 | 4,1 | 4,7 | 4,6 | 4,5 | 4,5 |
| | max | 7,8 | 6,5 | 8,7 | 7,2 | 7,0 | 5,4 |
| | śred. | 5,8 | 5,2 | 6,8 | 6,3 | 5,9 | 4,9 |
| Wapń, calcium [mgCa/dm ³] | min | 63,3 | 66,0 | 85,7 | 86,3 | 89,4 | 75,3 |
| | max | 147,4 | 108,1 | 113,0 | 100,3 | 114,8 | 91,3 |
| | śred. | 98,8 | 91,4 | 101,8 | 96,1 | 96,7 | 81,0 |
| Magnez, magnesium [mgMg/dm ³] | min | 0,8 | 0,1 | 4,9 | 3,4 | 0,1 | 5,3 |
| | max | 17,7 | 13,4 | 44,1 | 31,5 | 24,4 | 15,4 |
| | śred. | 10,7 | 8,5 | 21,3 | 18,4 | 13,7 | 10,9 |

Tabela 5. Stężenie związków biogenych i kwasów fenoksyoctowych w okresie wegetacyjnym

Table 5. Concentration of biogenic compounds and phenoxyacetic acid during vegetation season

| | | IV | V | VI | VII | VIII | IX |
|--|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| N-NO ₂ ⁻ [mg/dm ³] | średnia | 0,032 | 0,023 | 0,021 | 0,013 | 0,026 | 0,031 |
| | min | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,008 | 0,01 | 0,01 |
| | max | 0,05 | 0,04 | 0,07 | 0,02 | 0,08 | 0,08 |
| | Odch.stand. | 0,012 | 0,011 | 0,022 | 0,005 | 0,02 | 0,022 |
| | Wsp.zmien. | 41,97 | 51,90 | 110,83 | 42,13 | 107,81 | 78,41 |
| N-NO ₃ ⁻ [mg/dm ³] | średnia | 1,05 | 1,01 | 0,93 | 0,95 | 0,92 | 1,02 |
| | min | 0,6 | 0,4 | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,4 |
| | max | 1,3 | 1,4 | 1,6 | 1,5 | 1,5 | 1,3 |
| | Odch.stand. | 0,25 | 0,29 | 0,38 | 0,33 | 0,36 | 0,31 |
| | Wsp.zmien. | 26,77 | 31,36 | 45,29 | 38,09 | 42,76 | 33,74 |
| N-NH ₄ ⁺ [mg/dm ³] | średnia | 0,148 | 0,15 | 0,18 | 0,14 | 0,14 | 0,21 |
| | min | 0,12 | 0,12 | 0,16 | 0,02 | 0,08 | 0,08 |
| | max | 0,17 | 0,19 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,70 |
| | Odch.stand. | 0,02 | 0,021 | 0,019 | 0,06 | 0,042 | 0,221 |
| | Wsp.zmien. | 15,024 | 15,27 | 11,06 | 45,48 | 31,45 | 115,19 |
| P-PO ₄ ³⁻ [mg/dm ³] | średnia | 0,036 | 0,040 | 0,057 | 0,058 | 0,05 | 0,03 |
| | min | 0,03 | 0,03 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,01 |
| | max | 0,06 | 0,05 | 0,07 | 0,08 | 0,08 | 0,04 |
| | Odch.stand. | 0,011 | 0,008 | 0,009 | 0,012 | 0,015 | 0,01 |
| | Wsp.zmien. | 33,03 | 22,36 | 18,22 | 22,78 | 33,46 | 36,51 |
| MCPP [μg/dm ³] | średnia | 64,167 | 47,5 | 17,5 | 40,0 | 27,5 | 40,83 |
| | min | 0 | 10 | 10 | 5 | 0 | 30 |
| | max | 150 | 150 | 30 | 125 | 75 | 45 |
| | Odch.stand. | 59,47 | 50,97 | 9,013 | 41,43 | 29,26 | 6,07 |
| | Wsp.zmien. | 101,53 | 117,54 | 56,42 | 113,47 | 116,56 | 16,27 |
| MCPA [μg/dm ³] | średnia | 16,67 | 16,67 | 0 | 22,5 | 18,33 | 27,5 |
| | min | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 20 |
| | max | 100 | 100 | 0 | 100 | 50 | 30 |
| | Odch.stand. | 37,27 | 37,27 | 0 | 35,56 | 19,51 | 3,82 |
| | Wsp.zmien. | 244,95 | 244,95 | 0 | 173,13 | 116,56 | 15,21 |
| 2,4-D [μg/dm ³] | średnia | 0,0 | 0 | 0 | 5,83 | 18,33 | 27,5 |
| | min | 0,0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 20 |
| | max | 0,0 | 0 | 0 | 20 | 50 | 30 |
| | Odch.stand. | 0,0 | 0 | 0 | 8,37 | 19,51 | 3,82 |
| | Wsp.zmien. | 0,0 | 0 | 0 | 157,27 | 116,56 | 15,21 |

Tabela 6. Rozkład współczynnika korelacji w okresie wegetacyjnym
Table 6. Correlation coefficient distribution during vegetation season

| Miesiąc, month. | | N-NO ₃ | N-NH ₄ | P-PO ₄ | MCPP | MCPA | 2,4-D |
|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------|---------------|---------------|
| Kwiecień, April | N-NO ₂ | 0,56 | - 0,19 | - 0,58 | - 0,06 | 0,68 | 0,0 |
| | N-NO ₃ | | - 0,46 | 0,0 | - 0,68 | - 0,78 | 0,0 |
| | N-NH ₄ | | | 0,34 | 0,66 | 0,26 | 0,0 |
| | P-PO ₄ | | | | 0,71 | 0,13 | 0,0 |
| | MCPP | | | | | 0,65 | 0,0 |
| | MCPA | | | | | | 0,0 |
| Maj, May | N-NO ₂ | 0,44 | - 0,38 | 0,18 | - 0,38 | - 0,13 | 0,00 |
| | N-NO ₃ | | - 0,44 | 0,70 | - 0,44 | - 0,64 | 0,0 |
| | N-NH ₄ | | | 0,19 | 0,91 | 0,81 | 0,0 |
| | P-PO ₄ | | | | 0,26 | 0,0 | 0,0 |
| | MCPP | | | | | 0,89 | 0,0 |
| | MCPA | | | | | | 0,0 |
| Czerwiec, June | N-NO ₂ | 0,66 | - 0,59 | 0,19 | 0,73 | 0,00 | 0,00 |
| | N-NO ₃ | | - 0,58 | - 0,02 | 0,0 | 0,00 | 0,00 |
| | N-NH ₄ | | | 0,13 | - 0,20 | 0,00 | 0,00 |
| | P-PO ₄ | | | | 0,39 | 0,00 | 0,00 |
| | MCPP | | | | | 0,00 | 0,00 |
| | MCPA | | | | | | 0,00 |
| Lipiec, July | N-NO ₂ | - 0,82 | - 0,67 | - 0,03 | 0,72 | 0,72 | 0,26 |
| | N-NO ₃ | | 0,20 | 0,48 | - 0,60 | - 0,71 | 0,31 |
| | N-NH ₄ | | | - 0,24 | - 0,24 | - 0,15 | - 0,80 |
| | P-PO ₄ | | | | 0,35 | 0,20 | 0,59 |
| | MCPP | | | | | 0,98 | 0,08 |
| | MCPA | | | | | | - 0,09 |
| Sierpień, August | N-NO ₂ | 0,72 | - 0,29 | 0,74 | 0,58 | 0,58 | 0,58 |
| | N-NO ₃ | | 0,32 | 0,33 | - 0,04 | - 0,04 | - 0,04 |
| | N-NH ₄ | | | - 0,64 | - 0,57 | - 0,57 | - 0,57 |
| | P-PO ₄ | | | | 0,39 | 0,39 | 0,39 |
| | MCPP | | | | | 1,00 | 1,00 |
| | MCPA | | | | | | 1,00 |
| Wrzesień, September | N-NO ₂ | 0,47 | - 0,30 | 0,22 | 0,35 | 0,34 | 0,34 |
| | N-NO ₃ | | 0,34 | 0,59 | - 0,09 | - 0,03 | - 0,03 |
| | N-NH ₄ | | | 0,03 | - 0,52 | - 0,38 | - 0,38 |
| | P-PO ₄ | | | | - 0,41 | - 0,44 | - 0,44 |
| | MCPP | | | | | 0,99 | 0,99 |
| | MCPA | | | | | | 1,00 |

Tabela 7. Wskaźniki zanieczyszczeń wody w okresie poza wegetacyjnym
Table 7. Values of pollution indices in water during non-vegetation season

| | | X | XI | XII-II | III |
|--|-------|------|------|--------|------|
| Temperatura, temperature [°C] | min | 8,2 | 3,8 | nb | 9,0 |
| | max | 12,7 | 5,3 | | 9,3 |
| | śred. | 9,2 | 4,3 | | 9,1 |
| Barwa, colour [mg Pt/dm ³] | min | 0,0 | 5,0 | | 40,0 |
| | max | 10,0 | 10,0 | | 60,0 |
| | śred. | 5,0 | 5,8 | | 46,7 |
| Mętność, turbidity [mg SiO ₂ /dm ³] | min | 0,0 | 0,0 | | 10,0 |
| | max | 5,0 | 5,0 | | 30,0 |
| | śred. | 1,6 | 2,5 | | 18,3 |
| Odczyn, reaction | min | 7,1 | 7,5 | | 7,7 |
| | max | 7,9 | 8,2 | | 8,0 |
| ChZT _{Mn} , COD [mg O ₂ /dm ³] | min | 15,6 | 11,6 | | 13,4 |
| | max | 18,6 | 18,4 | | 18,8 |
| | śred. | 17,4 | 15,8 | | 16,3 |
| Tlen rozp., dis. oxygen [mgO ₂ /dm ³] | min | 5,0 | 7,1 | | 10,1 |
| | max | 11,9 | 11,6 | 12,2 | |
| | śred. | 10,0 | 10,3 | 11,1 | |
| Żelazo, iron [mgFe/dm ³] | min | 0,20 | 0,12 | 0,05 | |
| | max | 0,80 | 0,70 | 1,10 | |
| | śred. | 0,50 | 0,42 | 0,52 | |
| Mangan, manganese [mgMn/dm ³] | min | 0,20 | 0,10 | 0,05 | |
| | max | 0,70 | 0,34 | 0,25 | |
| | śred. | 0,38 | 0,21 | 0,19 | |
| Twardość, hardness [mval/dm ³] | min | 4,4 | 4,4 | 4,2 | |
| | max | 4,8 | 6,2 | 5,5 | |
| | śred. | 4,6 | 5,0 | 4,7 | |
| Wapń, calcium [mgCa/dm ³] | min | 64,9 | 69,1 | 62,0 | |
| | max | 89,7 | 90,1 | 91,1 | |
| | śred. | 78,9 | 81,9 | 76,8 | |
| Magnez, magnesium [mgMg/dm ³] | min | 3,6 | 2,7 | 4,4 | |
| | max | 14,0 | 21,3 | 22,6 | |
| | śred. | 8,4 | 8,0 | 11,2 | |

nb – nie badano; pokrywa lodowa uniemożliwiła pobór próbek

Tabela 8. Stężenie związków biogenych i kwasów fenoksyoctowych w sezonie poza-
wegetacyjnym

Table 8. Concentration of biogenic compounds and phenoxyacetic acid during non-
vegetation season

| | | X | XI | XII-II | III |
|--|-------------|-------|--------|--------|-------|
| N-NO ₂ ⁻ [mg/dm ³] | Średnia | 0,038 | 0,035 | nb | 0,01 |
| | min | 0,02 | 0,02 | | 0,01 |
| | max | 0,05 | 0,07 | | 0,01 |
| | Odch.stand. | 0,012 | 0,018 | | 0,004 |
| | Wsp.zmien. | 34,67 | 59,24 | | 48,99 |
| N-NO ₃ ⁻ [mg/dm ³] | średnia | 1,1 | 1,18 | | 0,90 |
| | min | 0,4 | 0,7 | | 0,4 |
| | max | 1,4 | 1,5 | | 1,3 |
| | Odch.stand. | 0,23 | 0,25 | | 0,27 |
| | Wsp.zmien. | 23,71 | 23,55 | | 33,70 |
| N-NH ₄ ⁺ [mg/dm ³] | średnia | 0,11 | 0,22 | | 0,075 |
| | min | 0,08 | 0,14 | | 0,01 |
| | max | 0,16 | 0,34 | | 0,15 |
| | Odch.stand. | 0,027 | 0,074 | | 0,049 |
| | Wsp.zmien. | 26,57 | 36,81 | | 71,43 |
| P-PO ₄ ³⁻ [mg/dm ³] | średnia | 0,035 | 0,033 | 0,015 | |
| | min | 0,01 | 0,03 | 0,01 | |
| | max | 0,07 | 0,04 | 0,03 | |
| | Odch.stand. | 0,022 | 0,004 | 0,007 | |
| | Wsp.zmien. | 69,40 | 15,49 | 55,78 | |
| MCPP [μg/dm ³] | średnia | 27,5 | 32,5 | 30,83 | |
| | min | 15 | 0 | 25 | |
| | max | 45 | 120 | 40 | |
| | Odch.stand. | 10,31 | 41,00 | 4,48 | |
| | Wsp.zmien. | 41,06 | 138,20 | 15,94 | |
| MCPA [μg/dm ³] | średnia | 18,33 | 25,0 | 0 | |
| | min | 10 | 0 | 0 | |
| | max | 30 | 75 | 0 | |
| | Odch.stand. | 6,87 | 23,80 | 0 | |
| | Wsp.zmien. | 41,06 | 104,31 | 0 | |
| 2,4-D [μg/dm ³] | średnia | 18,33 | 20,0 | 0 | |
| | min | 10 | 0 | 0 | |
| | max | 30 | 50 | 0 | |
| | Odch.stand. | 6,87 | 15,27 | 0 | |
| | Wsp.zmien. | 41,06 | 83,67 | 0 | |

nb – nie badano; pokrywa lodowa uniemożliwiła pobór próbek

Tabela 9. Rozkład współczynnika korelacji w okresie pozawegetacyjnym
Table 9. Correlation coefficient distribution during non-vegetation season

| Miesiąc, Month | | N-NO ₃ | N-NH ₄ | P-PO ₄ | MCP | MCPA | 2,4-D |
|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|-------------|---------------|
| Marzec, March | N-NO ₂ | 0,16 | 0,14 | 0,29 | - 0,91 | 0,00 | 0,00 |
| | N-NO ₃ | | - 0,33 | - 0,47 | - 0,27 | 0,00 | 0,00 |
| | N-NH ₄ | | | 0,91 | 0,13 | 0,00 | 0,00 |
| | P-PO ₄ | | | | - 0,12 | 0,00 | 0,00 |
| | MCP | | | | | 0,00 | 0,00 |
| | MCPA | | | | | | 0,00 |
| Październik, October | N-NO ₂ | - 0,40 | 0,37 | - 0,28 | - 0,03 | - 0,03 | - 0,03 |
| | N-NO ₃ | | 0,10 | 0,13 | 0,31 | 0,31 | 0,31 |
| | N-NH ₄ | | | 0,16 | 0,65 | 0,65 | 0,65 |
| | P-PO ₄ | | | | - 0,27 | - 0,27 | - 0,27 |
| | MCP | | | | | 1,00 | 1,00 |
| | MCPA | | | | | | 1,00 |
| Listopad, November | N-NO ₂ | - 0,09 | - 0,69 | 0,0 | - 0,14 | - 0,26 | - 0,35 |
| | N-NO ₃ | | 0,18 | - 0,09 | - 0,69 | - 0,70 | - 0,81 |
| | N-NH ₄ | | | - 0,29 | - 0,40 | - 0,32 | - 0,15 |
| | P-PO ₄ | | | | 0,60 | 0,51 | 0,23 |
| | MCP | | | | | 0,96 | 0,88 |
| | MCPA | | | | | | 0,94 |
| Grudzień, December | N-NO ₂ | | | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| | N-NO ₃ | | | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| | N-NH ₄ | | | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| | P-PO ₄ | | | | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| | MCP | | | | | 0,00 | 0,00 |
| | MCPA | | | | | | 0,00 |

5. Podsumowanie

Dostępna literatura nie podaje informacji dotyczących występowania środków ochrony roślin w wodach rzeki Narwi. Według danych Regionalnego Zarządu Gospodarki Wodnej w Warszawie [9] jako substancje toksyczne rozpatrywano jedynie zanieczyszczenia uwzględnione w Dyrektywie 86/280/EEC (w sprawie wartości dopuszczalnych dla ścieków i wskaźników jakości wód w odniesieniu do zrzutów niektórych niebezpiecznych substancji). Wyniki jednorazowej oceny wykazały, że insektycydy chloroorganiczne oraz metale ciężkie nie stanowiły zagrożenia, ponieważ nie przekraczały norm dopuszczalnych dla wód I klasy czystości. Jednocześnie należy podkreślić, że przy badaniu stężenia pestycydów raz w roku, wynik oceny może być przypadkowy. Zgodnie z powyższą Dyrektywą oznaczano stężenia insektycydów chloroorganicznych,

czyli związków nie stosowanych w Polsce od lat siedemdziesiątych. Wyniki te są o tyle ważne, że wykazują dużą persystencję DDT i fakt jego ciągłej migracji w środowisku, ale równolegle nie dają obrazu zawartości obecnie stosowanych chemicznych środków ochrony roślin.

W związku z tym niniejsza praca stanowi cenne źródło informacji o występowaniu herbicydów fenoksyoctowych w wodach powierzchniowych naszego regionu. Okazało się, iż stężenia tych substancji w Narwi są wielokrotnie wyższe niż w monitorowanych w latach 80 i 90 wodach Raduni i Redy [14].

Analizując stężenia oraz okres występowania herbicydów, a także związków biogennych stwierdzono, że istnieje zależność między ilością tych substancji i czasem wykrycia a zamożnością okolicznych rolników. W bogatszych, lepiej sytuowanych wsiach nawozy oraz herbicydy stosowane były dwukrotnie w roku, zaś w biednych wsiach tylko raz w roku, ewentualnie wcale. Należy także wspomnieć o dużym wpływie na stan czystości rzeki Narwi wody spuszczonej ze zbiornika Siemianówka. Niosły one ze sobą zanieczyszczenia organiczne powodujące barwę i mętność, a także roślinność przyczyniającą się do ubytku tlenu rozpuszczonego oraz wiele innych zanieczyszczeń.

Najważniejszym jednak spostrzeżeniem jest fakt występowania w wodach powierzchniowych ujmowanych do picia znacznych ilości środków ochrony roślin, które w świetle nowej Ustawy o jakości wody przeznaczonej do picia, niepodważalnie należy usuwać w procesach uzdatniania. Badania monitoringowe prowadzone przez WIOS w Białymstoku a także Regionalny Zarząd Gospodarki Wodnej w Warszawie w zlewni rzeki Narwi pozwalają jedynie w ograniczonym zakresie na wdrożenia dyrektyw unijnych, ponieważ lokalizacja przekrojów, zakres wykonywanych oznaczeń oraz częstotliwości badań nie zawsze są zgodne z wymaganiami UE.

6. Wnioski

1. W wodach rzeki Narwi stwierdzono obecność herbicydów fenoksyoctowych w zakresie stężeń od 0 do 150 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ z przewagą ich występowania w sezonie wiosenno-letnim.
2. Potwierdzona została opinia Verviera, że istnieje podobna czasowa i przestrzenna zależność stężenia azotu i fosforu w wodach rzek zlewni rolniczych do jakich należy Narew.
3. Najwyższe współczynniki korelacji (0,8÷0,9) zanotowano pomiędzy ilością fosforanów oraz azotu amonowego a stężeniem kwasów fenoksyoctowych: MCPP, MCPA i 2,4-D w miesiącach maju i lipcu.

Literatura

1. **Anoszko M., Modzelewski R., Żegalska E.:** *Biebrza i Narew*. Łomża 1998.
2. **Dojlido J.R.:** *Chemia wód powierzchniowych*. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
3. Dyrektywa 75/440/EWG z 16.06.1975 roku dotycząca wymaganej jakości wód powierzchniowych przeznaczonych do pobierania wody pitnej.
4. Dyrektywa 79/869/EWG z 9.10.1979 roku dotycząca metod poboru i częstotliwości pobierania próbek oraz analizy wód powierzchniowych przeznaczonych do pobierania wody pitnej.
5. **Ignatowicz-Owsieniuk K.:** *Wpływ zanieczyszczeń obszarowych wody rzeki Czarnej na wodę rzeki Supraśl*. Rocznik Ochrona Środowiska tom 3. Rok 2001. Koszalin 2001.
6. **Jolly P.K., Ellis J.C.:** *Monitoring Requirements for Estimating Pollutant Loads in Rivers*. WRC Environment, Medmenham Laboratory, 1989, s. 16
7. *Manual of Pesticide Residue Analysis. Pesticides Commission*. DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1987, v. I-II
8. **Nawrocki J.:** *Wybrane metody zateżzania mikrozanieczyszczeń organicznych*. Mat. Symp. „Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania.” Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1994.
9. *Plan gospodarowania wodą w zlewni rzeki Narew (od granicy państwa do Pułtuska)*. Mat. Regionalnego Zarządu Gospodarki Wodnej w Warszawie, Warszawa 2001.
10. Polska Norma PN-73/C-04608/09. *Woda i ścieki. Badania zawartości pestycydów. Oznaczanie 2,4-D; MCPA; mekopropu i dichloropropu metodą chromatografii cienkowarstwowej*.
11. **Siepak J., Zerbe J., Kabacinski M., Sobczyński T.:** *Wpływ antropopresji na wody gruntowe na obszarze województwa poznańskiego i miasta Poznania*. Wyd. Sorus, Poznań 1997.
12. **Siepak J., Zerbe J., Kabacinski M.:** *Wstępna ocena degradacji studni na obszarach wiejskich województwa poznańskiego*. Przyroda i Człowiek, nr 4, 1993.
13. **Vervier P., Pinheiro A., Fabre A.:** *Spatial changes in the modalities of N and P inputs in a rural river network*. Wat. Res. Vol. 33. No 1., 1999.
14. **Żelechowska A., Makowski Z.:** *Pestycydy w wodach rzek o zlewniach rolniczych zasilających Zatokę Gdańską*. GWiTS nr 2-3. 1990.

Seasonal Oscillation of Agrotechnical Pollutants in the Narew River with Especial Consideration of Phenoxyacetic Herbicides

Abstract

This paper presents the results of the research on concentrations of phenoxyacetic herbicides and other pollutants in the Narew river. Narew is a right tributary of Vistula and it is 484 km long (along borders of Poland 448,1 km). Narew and its inflows embrace area of 75175,2 km² (in Poland 53787 km²). The upper part of Narew and its inflows are situated on comparatively weakly industrialized areas (with typical agricultural character) and large forest areas.

Samples of water from the Narew river were collected over a period of one year, from October 2002 to September 2003. Unfortunately no available literature sources give any data about using chemicals to protect plants in Narew basin. This work is a valuable source of information about occurrence of phenoxyacetic acid – vinegar herbicides in surface water in our region. It has turned out that concentrations of these substances in Narew are many times higher than in monitored water of Radunia and Reda in Żuławy Wiślane region.

Analyse of herbicides as well as biogenic compounds concentrations and period of occurrence proves that there is a dependence between the quantity of those substances, the detection time and farmers income. In richer, better-situated villages fertilizers and herbicides were applied twice a year, while in poor villages only once a year or not at all. It also should be mentioned that a large influence on a pollution level of Narew river, has water from Siemianówka reservoir. Water from this reservoir carries organic pollution that causes colour and turbidity. It also carries plants that cause oxygen decrease.

The most important fact noted during the research is that significant amounts of crop protection products were determined in surface water taken for drinking. These substances in the light of the new act concerning quality of drinking water, have to be removed during treatment processes.

The final conclusions are:

- In the water from the Narew river determined concentrations of phenoxyacetic herbicides were in the range from 0 to 150 µg/dm³. Most cases of their occurrence were during spring-summer season.
- Vervier's opinion, that there is a similar time and spatial dependence of nitrogen and phosphorus concentration in water of agricultural river basins (such as Narew river), has been confirmed.
- The highest correlation coefficients (0.8÷0.9) were gained between phosphates, ammonium nitrogen concentration and phenoxyacetic acids (MCPP, MCPA and 2,4-D) concentration in May and July.

Zasada działania i funkcje komputerowego systemu ewidencji i informacji o chemikaliach w szkołach wyższych – iChem

*Andrzej M. Grossman, Paweł Kasprowski,
Jacek Majewski
Politechnika Śląska, Gliwice*

1. Wstęp

Odczynniki chemiczne są charakterystyczną grupą substancji, stwarzających znaczne zagrożenia w trakcie ich przechowywania, transportu, stosowania i eliminacji.

W uczelnianych laboratoriach chemicznych i magazynach zostały zgromadzone duże ilości przeterminowanych, w wielu wypadkach zbędnych odczynników. Jednocześnie obserwowana jest tendencja przekazywania do szkół wyższych odczynników z innych jednostek badawczych, szkół i podmiotów gospodarczych, w celu ich wykorzystania, bądź eliminacji.

Dla spełnienia wszelkich wymogów w zakresie ochrony środowiska naturalnego ważne jest opracowanie bezpiecznych procedur, przy prowadzeniu prac związanych z porządkowaniem i ścisłą ewidencją zmagazynowanych substancji chemicznych [1÷3].

Likwidacja nadmiernych zapasów odczynników związana jest z wysokimi kosztami, które można obniżyć poprzez wykorzystanie zbędnych odczynników w procesie dydaktycznym, w pracach badawczych lub przez przekazanie innym uczelniom w ramach wymiany. Na przeszkodzie tym działaniom stał brak sprawnego systemu ewidencji odczynników i wymiany informacji.

Dlatego w ramach projektu celowego zamawianego PCZ 003-16 został opracowany i wdrożony unikalny, komputerowy system iChem działający w sieci Internet [4,5].

W założeniu, system iChem powinien umożliwić na wydziałach chemicznych szkół wyższych sporządzenie jednolitej, pełnej ewidencji substancji chemicznych, prowadzenie uproszczonej gospodarki magazynowej oraz udostępnienie w skali ogólnokrajowej informacji o zbędnych odczynnikach.

Niezwykle cenne okazało się wprowadzenie do systemu iChem baz danych, zawierających informacje o właściwościach odczynników, w tym obszerne dane dotyczące bezpieczeństwa pracy z danymi chemikaliami, występujących zagrożeń, informacje toksykologiczne, ekologiczne i opis sposobu postępowania z odpadami.

Dla większości substancji chemicznych umieszczonych w bazie dostępne są, obowiązujące prawem [6], karty bezpieczeństwa odczynników, stanowiące cenne źródło informacji. Dostęp do tych danych jest szczególnie istotny w obecnym okresie przystosowywania laboratoriów badawczych i dydaktycznych do standardów obowiązujących w Unii Europejskiej.

W tym zakresie system iChem jest pierwszym systemem, działającym na serwerach 25 wydziałów chemicznych szkół wyższych. Jego baza danych zawiera informacje o blisko 8 tysiącach substancji [7].

2. Struktura i możliwości systemu iChem

System jest zainstalowany w sieci serwerów - oddzielny serwer dla każdego wydziału danej uczelni, z następującymi bazami:

- baza „magazyny”, która zawiera dane o stanach magazynowych w danej jednostce,
- baza „właściwości odczynników” zawierająca dane dotyczące nazewnictwa i właściwości odczynników chemicznych, replikowana (po weryfikacji) w całym systemie.

Ponadto na serwerze zainstalowane są procedury obsługi baz i wymiany informacji z otoczeniem. Komunikacja użytkownika z systemem odbywa się przez sieć Internet z poziomu przeglądarki internetowej, obsługującej Javascript [8].

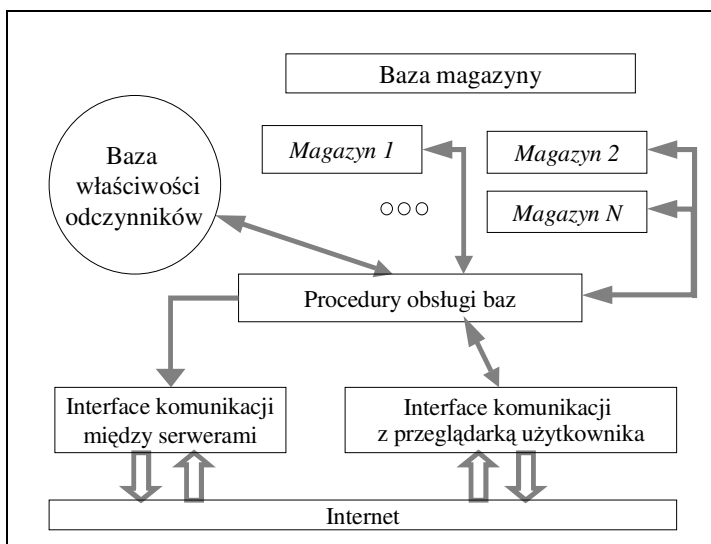
Przykładowy schemat pojedynczego ogniwa systemu iChem przedstawia rysunek 1.

2.1. Baza magazyny

Ze względu na fakt, że systemy przechowywania odczynników są różnorodne zaproponowano elastyczną organizację bazy „magazyny”, która może odzwierciedlać zarówno rzeczywistą strukturę sieci magazynów w uczelni lub obsługiwać wirtualne magazyny poszczególnych jednostek wewnętrznych.

Baza „magazyny” umożliwia przechowywanie i modyfikowanie trzech rodzajów informacji:

- informacje na temat stanu: identyfikator (nr CAS), nazwa magazynowa, ilość – stan aktualny, opis, czystość, zastosowanie, producent, daty produkcji i ważności, dodatkowe informacje (kody);
 - informacje na temat obrotów: od kogo (przychód), dla kogo (rozchód), konto rozliczeniowe, data operacji, wpisujący;
- informacje o udostępnieniu odczynnika: powszechnie – dla wszystkich, prywatnie – tylko dla siebie, normalnie - dla uprawnionych.



Rys. 1. Schemat powiązań między bazami danych na serwerze

Fig. 1. The schema of database connections on the server

Bazy magazynowe rozbudowywane są w miarę tworzenia i zapewniania nowych magazynów. Użytkownikowi ukazują się tylko magazyny do oglądania lub zmiany których posiada uprawnienia, nadane przez administratora systemu. Tworzenie nowych magazynów jest w gestii administratora serwera.

Do bazy magazyny mogą być wprowadzane tylko odczynniki znajdujące się w bazie własności odczynników.

2.2. Baza własności odczynników

W celu ujednoczenia nazewnictwa i ułatwienia wymiany informacji integralną część systemu stanowi podstawowa baza danych – „własności odczynników” – zawierająca nazewnictwo większości typowych odczynników chemicznych, stosowanych w dydaktyce i badaniach wraz z podaniem wybra-

nych właściwości (wzory, zagrożenia w stosowaniu, karty bezpieczeństwa itp.). Baza ta jest również podstawą wpisów magazynowych, gdyż ze względu na bardzo zróżnicowane i niejednolite nazewnictwo odczynników chemicznych należało zastosować bazę z predefiniowanymi nazwami odczynników, jako podstawę wprowadzania stanów magazynowych.

Poważnym problemem podczas przeszukiwania baz danych jest umożliwienie użytkownikowi dokładnego określenia przedmiotu poszukiwań. W przeciwnym wypadku może okazać się, że użytkownik otrzyma informację o braku odczynnika, mimo że w rzeczywistości znajduje się on w bazie, lecz pod inną nazwą. Na odwrót – użytkownik może otrzymać w odpowiedzi na zapytanie setki pozycji, wśród których znalezienie poszukiwanego odczynnika stanie się żmudną i niepotrzebną pracą.

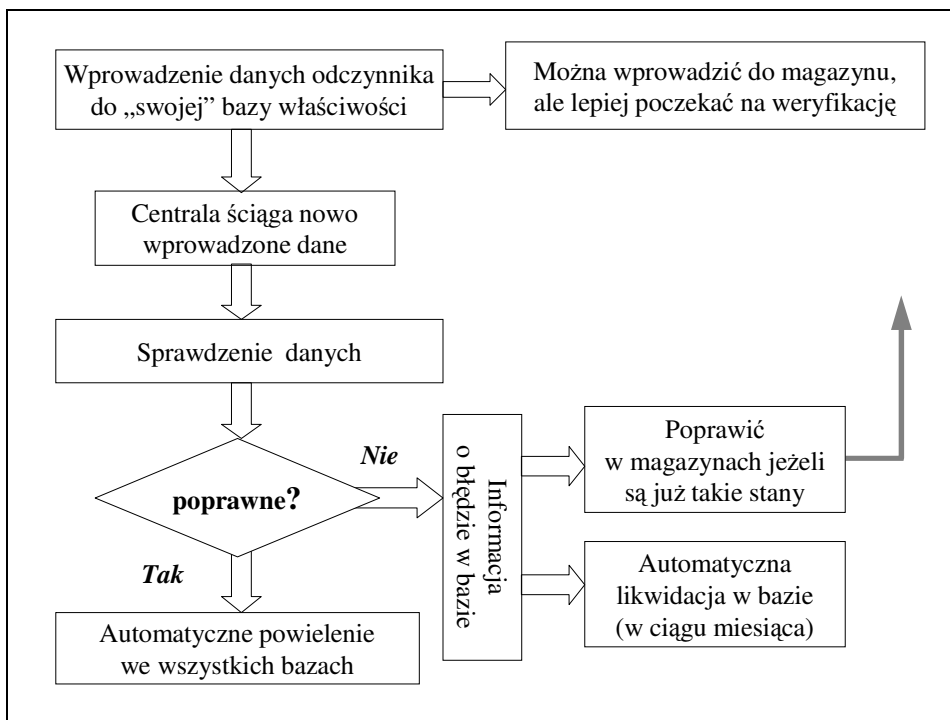
Dla zabezpieczenia się przed takimi sytuacjami utworzono uniwersalną kartotekę odczynników, stosując jako główny klucz numer CAS (Chemical Abstracts Service Registry Number). Z uwagi na fakt, że kartoteka może być przydatna do innych celów, zdecydowano się nadać jej charakter możliwie uniwersalny.

Zasadą jest, że dla każdego numeru CAS można zdefiniować dowolną ilość właściwości. Każdy odczynnik powinien mieć zdefiniowaną podstawową właściwość, którą jest nazwa – synonimy nazw polskich i angielskich. Oprócz tego można zdefiniować wiele właściwości dodatkowych: wzór sumaryczny, masa cząsteczkowa, klasa, kategoria bezpieczeństwa, kategoria zagrożeń, itp. Można także dołączać całe pliki danych, przykładowo karty bezpieczeństwa w dowolnym formacie tekstowym.

Układ kartoteki pozwala na zastosowanie jej jako bazy do przechowywania wszelkich informacji na temat odczynników. Przy otwartej strukturze możliwe jest umieszczenie w bazie osobistych doświadczeń użytkowników. Może więc służyć ona również jako podręczne źródło informacji o postępowaniu, przy zaistnieniu wypadku z daną substancją chemiczną.

W celu ułatwienia pracy z systemem, po zainstalowaniu, jest on już wyposażony w podstawową bazę około ośmiu tysięcy najważniejszych i najczęściej stosowanych odczynników.

Istnieje możliwość uzupełnienia i poszerzenia zdefiniowanej bazy o inne odczynniki. Po wykonaniu tej czynności przez użytkownika (magazyniera) zostaje uruchomiony mechanizm kontroli danych, w celu weryfikacji ich poprawności, gdyż baza „właściwości odczynników” powielana jest na wszystkich serwerach. Mechanizm kontroli poprawności wprowadzania danych przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Mechanizm kontroli poprawności nowych informacji o odczynnikach wprowadzanych do bazy „właściwości odczynników”

Fig. 2. Procedure of correctness control for new data inserted into „reagent properties” database

2.3. Wymiana informacji między serwerami

Wprowadzone w systemie iChem mechanizmy udostępniania danych przez sieć Internet umożliwiły użytkownikom, zalogowanym na dowolnym serwerze systemu, przeszukiwanie zbiorów odczynników „udostępnionych powszechnie”. Użytkownik może zadeklarować, jaka grupa baz ma zostać przeszukana (np.: lokalny serwer, Śląsk, cała Polska). W ten sposób zrealizowano jedno z podstawowych zadań systemu iChem – udostępnianie informacji o nadmiarowych odczynnikach, co umożliwia ich wymianę i redukcję zbędnych zapasów.

Wszelki dostęp do systemu realizowany jest za pomocą protokołu HTTP oraz szyfrowanej jego odmiany HTTPS. W związku z tym komputery klientów systemu zainstalowanego na sieci serwerów muszą posiadać dostęp do Internetu oraz mieć zainstalowaną odpowiednią przeglądarkę internetową.

2.4. Synchronizacja bazy właściwości odczynników

Konieczna jest synchronizacja (replikacja) danych o odczynnikach, wpisywanych przez poszczególnych użytkowników, aby dane zawarte w bazach, w poszczególnych jednostkach były ze sobą zgodne. Jeśli ktoś zdefiniował już odczynnik w jednej uczelni nie ma potrzeby, żeby to samo powtarzał ktoś w bazie uczelni innej.

Niezależnie od ilości serwerów przyłączonych do serwera centralnego, kartoteka odczynników musi być jedna, obowiązująca we wszystkich jednostkach. Tak więc jakakolwiek zmiana dokonana w jednej z jednostek musi być, po zatwierdzeniu poprawności, rozesłana do jednostek pozostałych.

Dla zachowania spójności bazy konieczna jest kontrola jej zawartości. Zadanie to spełnia moduł „Centrala” zainstalowany w Politechnice Śląskiej w Gliwicach, śledzący zmiany zawartości lokalnych baz, wynikające z wprowadzania przez użytkowników nowych odczynników, czy z uzupełniania informacji dotyczących ich właściwości. Dane o zmianach są w zadanych odstępach czasu lub na polecenie operatora ściągane z lokalnych serwerów, a następnie sprawdzane przez zespół ekspertów i zatwierdzane do replikacji we wszystkich bazach, bądź w przypadku błędów, odrzucane. Informacja o konieczności poprawy danych kierowana jest do ich autora. Dopuszczone jest także użytkowanie innych, jednoznacznych, identyfikatorów substancji, jeżeli nie posiadają przydzielonego nr CAS. Takie dane, umieszczane tylko na lokalnych serwerach posiadają oznaczenie specjalnym symbolem i są kontrolowane sporadycznie.

2.5. Bezpieczeństwo

Serwery baz nie są dostępne dla anonimowego użytkownika Internetu, lecz dla użytkownika, znającego ustalone hasło, jednakowe dla wszystkich użytkowników na najniższym poziomie dostępu. Z jednej strony stanowi to zaletę, ponieważ jest istotne, aby informacja o zbędnych zapasach odczynników została możliwie szeroko rozpowszechniona, lecz z drugiej strony stwarza to szereg zagrożeń.

Projektując system zadbano o jak największe bezpieczeństwo danych. Komunikacja z serwerem odbywa się przy pomocy szyfrowanego protokołu ssh. Zaprojektowano także szereg innych zabezpieczeń.

2.5.1. Klasy bezpieczeństwa

Informacje o magazynowaniu niektórych odczynników o działaniu np.: narkotycznym czy wybuchowym nie powinny być w ogóle udostępniane ogółowi użytkowników. W celu uszeregowania odczynników pod względem ich dostępności wprowadzono właściwość: klasa bezpieczeństwa. Anonimowy użytkownik systemu widzi jedynie odczynniki o klasie bezpieczeństwa zero

(odczynnik bezpieczny). Inni użytkownicy widzą odczynniki tylko o klasie bezpieczeństwa, do których oglądania nadano im uprawnienia. W ten sposób dostęp do stanów magazynowych wybranych odczynników niebezpiecznych, mogących stwarzać specjalne zagrożenia, limitowany będzie do ustalonych grup użytkowników.

2.5.2. Ukrycie lokalizacji

Efektem wyszukiwania odczynników w systemie jest ustalenie możliwości kontaktu z osobą odpowiedzialną za magazynowanie, a nie podanie szczegółowej lokalizacji magazynu, w którym znajduje się odczynnik. Taki sposób postępowania zabezpiecza przed wykorzystaniem zdobytych w Internecie informacji o lokalizacji magazynu, w celu zastosowania nielegalnych działań dla zdobycia określonej substancji.

2.5.3. Uprawnienia przeglądania stanów magazynowych

Dysponent odczynnika może ograniczyć krąg użytkowników systemu iChem, dla uzyskania informacji o odczynnikach, przykładowo tylko do pracowników uczelni, wydziału lub pracowników jednostki wewnętrznej. W tym celu podczas wpisywania stanu do magazynu zastosowano trzy stopnie udostępniania informacji: powszechnie, normalnie i prywatnie.

Udostępnienie powszechne ukazuje stan wszystkim użytkownikom – tylko w przypadku, gdy odczynnik jest w odpowiedniej klasie bezpieczeństwa

Udostępnienie normalne ukazuje stan użytkownikom, którzy mają do tego uprawnienia. Uprawnienia wynikają z przynależności użytkownika do określonego węzła struktury.

Udostępnienie prywatne pozwala na prowadzenie przez użytkownika własnej ewidencji odczynników. Tak zapisany stan jest widoczny tylko dla użytkowników, mających uprawnienia do edycji magazynu.

3. Użytkowanie systemu iChem

3.1. Limitowanie dostępu do baz danych – logowanie

Jak wspomniano serwer z bazą danych jest ogólnie dostępny w Internecie w związku z tym na początku pracy z programem wprowadzono procedurę logowania – identyfikacji. Użytkownik podaje swój identyfikator i hasło. Po przeprowadzeniu procedury logowania następuje udostępnienie zasobów systemu na odpowiednim poziomie.

Użytkownik może uruchomić wybrany moduł:

- wyszukiwanie odczynników,
- przeglądanie i edycja właściwości odczynników,

- gospodarka magazynowa,
- administracja systemem,
- wewnętrzna poczta.

Uprawnienia do użytkowania poszczególnych modułów, związane z odpowiednim poziomem uprawnień przydziela administrator serwera włączonego do systemu iChem.

3.2. Wyszukiwanie odczynników

Wyszukiwanie właściwości odczynników i ich stanów magazynowych stanowi podstawową, najczęściej stosowaną funkcję systemu. W pierwszym rzędzie użytkownik musi określić rodzaj poszukiwanego odczynnika. Jeśli znany jest indeks CAS – należy wpisać go w odpowiednie pole, w innym przypadku można znaleźć dany odczynnik posługując się nazwą, fragmentem nazwy lub innymi danymi wymienionymi w oknie poszukiwania odczynnika.

Omawiana wcześniej struktura kartoteki właściwości odczynników umożliwia zdefiniowanie dla pojedynczego odczynnika dowolnej ilości nazw – mogą to być nazwy w języku polskim lub obcym. Wprowadzenie danej nazwy w odpowiednie pole powoduje przeszukanie wszystkich nazw w bazie.

Można również określić warunki związane z innymi właściwościami odczynników, takimi jak: stężenie, czystość, nazwa producenta, data produkcji i data ważności. Określenie tych warunków jest opcjonalne.

Oprócz określenia właściwości szukanego odczynnika należy dokonać wyboru, która baza ma być przeszukiwana. Domyślną opcją jest przeszukiwanie bazy na najbliższym serwerze. Istnieje jednak możliwość zawężenia obszaru poszukiwań do jednostek wewnętrznych wydziału lub rozszerzenie poszukiwania na serwery innych uczelni, w jednym z regionów kraju lub w całej Polsce.

Po wykonaniu zapytania otrzymuje się listę stanów spełniających zadane warunki. Każdy stan zaopatrzonej jest w informację na temat osoby, z którą można ustalić warunki otrzymania odczynnika. Zastosowanie filtra przeszukiwania ilustruje rysunek 3, a przykład fragmentu wykazu uzyskanego w wyniku przeszukiwania baz na serwerze zainstalowanym na Politechnice Śląskiej przedstawiono na rysunku 4.

3.3. Właściwości odczynników

Moduł ten obsługuje bazę „właściwości odczynników” i umożliwia przeglądanie oraz edycję właściwości odczynników. Za jego pomocą można filtrować bazę w celu wyszukania odczynnika o określonych właściwościach. Można też dopisywać nowe właściwości do zamieszczonych w niej odczynników, a także uzupełniać bazę o nowe odczynniki.

Ze względu na brak w katalogach niektórych firm danych, wymaganych przez przepisy Unii Europejskiej, a dotyczących kategorii zagrożeń i symboli ostrzegawczych, opracowano pomocnicze moduły do półautomatycznego generowania tych parametrów. Generowane dane są zgodne z wymogami Rozporządzenia Ministra Zdrowia [9] i tworzone są na podstawie oznaczeń ryzyka – R, bezpieczeństwa – S i kategorii zagrożenia – C.

Zamieszczono również blisko 8 tysięcy kart charakterystyki substancji niebezpiecznej w języku polskim udostępnionych przez firmy POCH i Merck.

Otwierając w systemie iChem „Kartę właściwości odczynnika” (rysunek 5) można znaleźć szereg danych o zagrożeniach, a w przypadku załączenia karty bezpieczeństwa pełne informacje, zawarte w „Karcie charakterystyki substancji niebezpiecznej”.



Rys. 3. Filtr w module wyszukiwanie odczynników

Fig. 3. The filter in „searching reagents” module

Baza: Politechnika Śląska/Śląsk/PL

*) **118-91-2 2-Chlorobenzoic acid - 500 g kontakt**

Czystość: cz. , Zastosowanie: do syntezy

Producent: Fluka

Data produkcji: 0/0, Data ważności: 0/0

inna nazwa: *Kwas 2-chlorobenzoesowy*

*) **142-28-9 1,3-Dichloropropane - 2 kg kontakt**

Czystość: cz. , Zastosowanie: inne

Producent:

Data produkcji: 0/0, Data ważności: 0/0

inna nazwa: *1,3-Dichloropropan*

inna nazwa: *Trimethylene chloride*

7647-01-0 Hydrochloric acid - 20 szt kontakt

Czystość: cz.d.a. , Zastosowanie: odważka analityczna

Producent: POCh

Data produkcji: 0/1992, Data ważności: 0/0

inna nazwa: *Hydrogen chloride*

inna nazwa: *Chlorowodór*

*) - nie udostępniane powszechnie

Rys. 4. Fragment listy uzyskanej w wyniku przeszukiwania baz na pojedynczym serwerze przy zastosowaniu frazy „chlor”

Fig. 4. The fragment of the list obtained by searching on the single server with filter phrase „chlor”

Karta odczynnika 7647-01-0

Nazwa odczynnika

- Hydrochloric acid
- Kwas solny
- Hydrogen chloride
- Chlorowodór

Wzór sumaryczny

- HCl



Oznaczenia

- **S45** w przypadku awarii lub jeśli poczujesz się niezdrowo skonsultuj się z lekarzem (jeśli możliwe pokaż etykietę)
- **S39** założyć ochronę oczu i twarzy
- **S37** nosić odpowiednie rękawice ochronne
- **C07** substancja toksyczna
- **C09** substancja żrąca
- **S26** w przypadku zanieczyszczenia oczu przemyć natychmiast dużą ilością wody, zwrócić się o pomoc lekarską
- **S36** nosić odpowiednią odzież ochronną
- **T** substancja toksyczna
- **R35** wywołuje poważne oparzenia
- **S09** przechowywać pojemnik w dobrze wentylowanym miejscu
- **R23** działa toksycznie w przypadku narażenia drogą oddechową

Odnosiniki

- [Karta bezpieczeństwa POCH - Kwas solny 0,1 mol/l \(0,1 N\) - odważka analityczna](#)
- [Karta bezpieczeństwa POCH - Kwas solny r-r mianowany 0,25 mol/l](#)
- [Karta bezpieczeństwa POCH - Kwas solny r-r mianowany 0,1 mol/l](#)
- [Karta bezpieczeństwa POCH - Kwas solny](#)
- [Karta bezpieczeństwa POCH - Kwas solny r-r mianowany 0,5 mol/l](#)

[Karta bezpieczeństwa POCH - Kwas solny r-r mianowany 1 mol/l](#)

Rys. 5. Przykładowa karta odczynnika systemu iChem

Fig. 5. The example of reagent's safety card in iChem system

3.4. Gospodarka magazynowa

Moduł gospodarki magazynowej pozwala na modyfikację zawartości bazy przez uprawnionych użytkowników systemu. Należy jednoznacznie określić odpowiedzialność uprawnionego użytkownika za prawidłowe wprowadzanie danych i aktualizowanie na bieżąco wszelkich zmian. Za pomocą omawianego modułu można prowadzić gospodarkę magazynową, generować raporty stanów magazynowych, obrotów w zależności od zastosowanego rodzaju „filtrowania” danych. Dla każdego stanu ustala się także sposób jego udostępnienia, zgodnie z wymogami bezpieczeństwa. Na rysunku 6 przedstawiono formularz używany przy wprowadzaniu nowego stanu magazynowego.

Wpis nowego stanu

Magazyn *RCH01*

odczynnik: 7647-01-0 Kwas solny ▾

ilość: ▾ (wartość ujemna dla rozchodu)

cena w zł: (cena za jednostkę!)

udostępnić: ▾

opakowanie:

czystość: ▾

zastosowanie: ▾

producent:

data produkcji (mc rok): ▾ (format RRRR)

data ważności (mc rok): ▾ (format RRRR)

kod magazynowy 1:

kod magazynowy 2:

opis (np.: stężenie):

dla/od kogo:

konto:

uwagi do obrotu:

Rys. 6. Formularz wpisu nowego stanu do magazynu

Fig. 6. A form for adding a new magazine state

3.5. Specyfikacja techniczna i wymagania dla wdrożenia systemu

System iChem oparty został na platformie linuxowej. Wszystkie serwery tego systemu pracują pod kontrolą systemu Red Hat Linux 6.2. Obsługą użytkowników zajmuje się wbudowany w system, serwer internetowy Apache. Wszystkie dane przechowywane są w bazach obsługiwanych przez zainstalowany na każdym serwerze motor bazodanowy PostgreSQL.

Każdy serwer dostarczany do danej uczelni skonfigurowany jest wyłącznie do pracy z systemem iChem.

Bieżąca administracja systemem sprowadza się do tworzenia kopii zapasowych i fizycznego zabezpieczenia serwera. Do tworzenia i odtwarzania kopii służą specjalnie przygotowane skrypty. Administracja systemem kont użytkowników i strukturą magazynów realizowana jest przez Internet za pomocą modułu „Admin” dostępnego z menu głównego oprogramowania. W obszarze domeny internetowej dla serwera musi zostać zarezerwowany stały numer IP i wpis do DNS.

3.6. Wymagania organizacyjne

W celu wdrożenia systemu iChem w danej jednostce musi zostać wyznaczony administrator systemu odpowiedzialny za wdrożenie i modyfikowanie danych systemu.

Przed zainstalowaniem serwera konieczne jest przygotowanie projektu struktury organizacyjnej i określenie ilości oraz sposobu rozmieszczenia magazynów. Administrator powinien dysponować wykazem użytkowników systemu, podzielonych na kategorie:

- a) administrator systemu (może zmieniać uprawnienia innym użytkownikom),
- b) właściciele magazynów (mogą zmieniać stany magazynowe),
- c) użytkownicy z prawami do przeglądu stanów magazynowych,
- d) użytkownicy z prawami do przeglądania właściwości odczynników.

Dostęp do systemu realizowany jest w całości za pośrednictwem sieci Internet z dowolnego komputera, posiadającego połączenie sieciowe.

Szczegółowa instrukcja instalowania systemu iChem zawarta jest w dokumentacji dostarczanej wraz z systemem.

4. Podsumowanie

System iChem został zainstalowany na 25 wydziałach chemicznych polskich uczelni, po przeprowadzeniu cyklu szkoleń dla uprzednio wytypowanych w poszczególnych jednostkach administratorów.

System iChem umożliwił na wydziałach chemicznych szkół wyższych sporządzenie jednolitej, pełnej ewidencji substancji chemicznych, prowadzenie uproszczonej gospodarki magazynowej oraz udostępnienie w skali ogólnokrajowej informacji o zbędnych odczynnikach.

Niezwykle cenne okazało się wprowadzenie do systemu iChem baz danych, zawierających informacje o właściwościach odczynników, w tym obszerne dane dotyczące bezpieczeństwa pracy z danymi chemikaliami, występujących zagrożeń, informacje toksykologiczne, ekologiczne i opis sposobu postępowania z odpadami.

Dla większości substancji chemicznych umieszczonych w bazie dostępne są karty bezpieczeństwa odczynników, stanowiące cenne źródło informacji, obowiązujące prawem [6]. Dane te są szczególnie istotne w obecnym okresie przystosowywania laboratoriów badawczych i dydaktycznych do standardów obowiązujących w Unii Europejskiej.

Informacje o właściwościach odczynników, w tym również dotyczące bezpieczeństwa pracy z odczynnikami i obszerne dane zawarte w kartach substancji niebezpiecznych, są użytecznym narzędziem dla zapewnienia bezpieczeństwa przy planowaniu badań naukowych i w prowadzeniu zajęć dydaktycznych oraz mogą stanowić pomoc w likwidacji danych substancji chemicznych w strumieniu odpadów. Dostęp do informacji o właściwościach substancji chemicznych możliwy jest z dowolnego komputera, włączonego do sieci Internet pod adresem: <https://ichem.chemia.polsl.gliwice.pl/>, po wpisaniu użytkownika: student i hasła: student.

System spełnia funkcje programu magazynowego, ale charakteryzują go cechy nie spotykane w innych tego typu systemach:

- funkcja wymiany informacji o zbędnych odczynnikach,
- zdefiniowana baza nazw i właściwości odczynników,
- zbiór informacji dotyczących zagrożeń w pracy z odczynnikami,
- obsługa przy pomocy dowolnej przeglądarki internetowej, nie wymagane więc jest specjalistyczne oprogramowanie ze strony użytkownika.

Część informacyjna bazy dotycząca zagrożeń w pracy z odczynnikami, udostępniona pracownikom oraz studentom, jest wykorzystywana przy opracowywaniu instrukcji bezpiecznej pracy w laboratoriach chemicznych oraz sposobów zagospodarowania odpadów.

Z przedstawionej charakterystyki systemu iChem wynika, że może stanowić on przydatne narzędzie nie tylko dla wydziałów chemicznych szkół wyższych, lecz również dla innych wydziałów i instytutów badawczych, wyposażonych w laboratoria chemiczne oraz dla szkół średnich o profilu chemicznym.

System iChem jest pierwszym systemem, wprowadzonym w Polsce w tak szerokim zakresie na wydziałach chemicznych szkół wyższych, a jego baza zawiera informacje o blisko 8 tysiącach substancji.

Literatura

1. Ustawa z dnia 11 stycznia 2001r. o substancjach i preparatach chemicznych (Dz. U. Nr 11, poz. 84)
2. **Zawadiak J., Sasiadek B.:** *System gospodarowania chemikaliami na wydziałach chemicznych szkół wyższych*. Chemik, wyd. specj. 29÷31. 1998.
3. **Koszorek A., Zawadiak J., Majewski J.:** *Uwarunkowania wprowadzania systemu gospodarowania substancjami chemicznymi w polskich uczelniach*. Inżynieria Środowiska, 7 (1), 39÷49. 2002.
4. **Kasprowski P., Grossman A.M., Majewski J.:** *System iChem jako przykład zastosowania sieci Internet do wymiany informacji o odczynnikach chemicznych*. Studia Informatica, Vol. 22, Number 4 (46). 2001.
5. Raport końcowy z realizacji Projektu Celowego zamawianego Nr PCZ 003-16. *Opracowanie sposobu oraz systemu organizacyjnego gospodarowania substancjami chemicznymi na wydziałach chemicznych i pokrewnych szkół wyższych oraz koncepcji technologicznych neutralizacji oraz utylizacji odpadów z laboratoriów chemicznych*. (praca niepublikowana). 2002.
6. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 3 lipca 2002 r. w sprawie karty charakterystyki substancji niebezpiecznej i preparatu niebezpiecznego. (Dz. U. Nr 140, poz. 1171)
7. **Majewski J., Zawadiak J., Koszorek A.:** *Efekty wdrażania systemu gospodarki chemikaliami i odpadami w wydziałach chemicznych polskich uczelni*. Ekologia i Technika, 54 (6). 2001.
8. **Kasprowski P.:** *Niezależny sprzętowo dostęp do baz danych z sieci Internet - omówienie możliwości i prezentacja zastosowań*. Zesz. Nauk. Pol. Śl. s. Informatyka **36** 401÷413. 1999.
9. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 3 lipca 2002 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem. (Dz. U. Nr 129, poz. 1110)

Rules of Work and Functions of the Computer System Accounting and Information about Chemicals in Universities – iChem

Abstract

System iChem gave for faculties of chemistry in Poland an opportunity to prepare one, full and consolidated registry of chemicals and to provide simplified magazine management. It made also simple and available an exchange of information about spare reagents.

Very important property of the system is a possibility of creating the unified database of reagents', including physical and chemical properties and a lot of data about safety, threats and toxicological properties. The database is very easy to maintain and modify so it's still growing, because the users are continually updating it. All users can insert new data to the database on their own iChem server. The data is then gathered and analysed on a special server called "Centrala". When it gets a positive acknowledgement, it's then send to all other iChem servers as an update to the properties database. This technique automatically incorporates the work of a lot of people to maintain and update one unified properties database, what gives it the ability to be as big and precise as it's possible.

The safety cards (which are now needed by the Polish law) are included for most reagents and are the valuable source of information. These cards are particularly important as Polish laboratories are trying to adapt research and education to the EU standards.

Information about reagents, especially these concerned with safe handling with reagents, and wide information included in dangerous reagents cards are very useful tool for ensure safety in scientific research and students' laboratories, and can be helpful in developing process of destruction of chemical wastes.

As for now iChem system was accustomed in 25 chemistry faculties in Poland and its database of reagents properties consists of over 8000 elements.

The system is a kind of magazine management system but it's expanded with several important and unique properties:

- possibility of exchanging information about spare reagents among all iChem servers,
- predefined, very big and still growing database of reagents,
- a lot of additional information about safety.

Moreover it works with a common Internet browser, so no special software is needed on the user side. This property made it accessible for students and therefore the system database may be easily used by them as a valuable source of information during their own work.

Spadek zasolenia Morza Bałtyckiego jako naturalne zjawisko

Tomasz Borowski, Tadeusz Hryniewicz
Politechnika Koszalińska

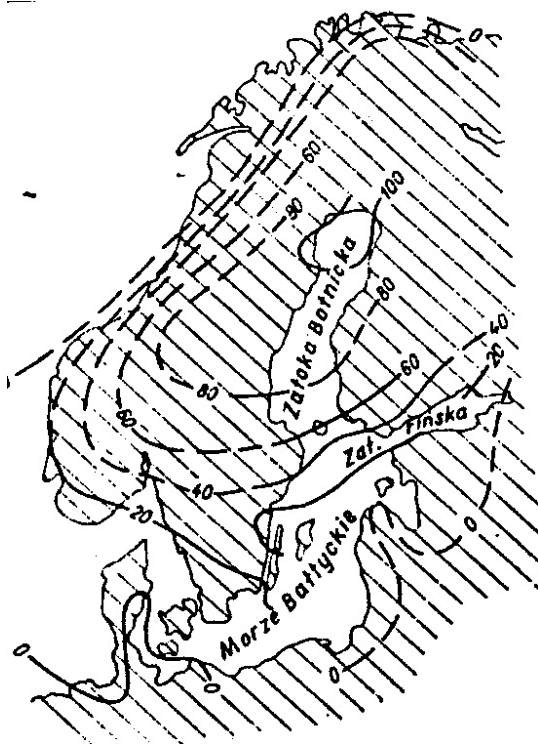
1. Wstęp

Aby udowodnić, że obecne Morze Bałtyckie stopniowo obniża swoje zasolenie, trzeba się trochę cofnąć w historię geologiczną ziemi, w tym w szczególności płyty skandynawskiej. Występujące w naturze pionowe ruchy górotwórcze płaszcza skandynawskiego są główną przyczyną spadku zasolenia Morze Bałtyckiego.

Już w XVIII wieku A. Celsius (1743) zaobserwował podnoszenie się północnego wybrzeża bałtyckiego i wyliczył że w okresie 100 lat wypiętrzanie się wynosi 1 metr. Największe wypiętrzanie zostało zaobserwowane na zachodnim wybrzeżu Zatoki Botnickiej (około 1 cm na rok). To zjawisko trwa od tysięcy lat. Miejscowości położone niegdyś nad wybrzeżem Zatoki Botnickiej, dzisiaj są oddalone od morza, a także są położone znacznie wyżej ponad poziomem morza.

2. Pionowe ruchy górotwórcze

Na pozór wydaje się, że ruchy lądowórcze, takie jak ruchy pionowe i poziome są mało istotne, w porównaniu z ruchami lądowórczymi charakteryzującymi się trzęsieniami ziemi lub wybuchami wulkanów, gdzie można zaobserwować tworzenie się lądu w bardzo krótkim czasie. Dobrym przykładem ruchów pionowych czyli *epeirogeniczych* jest zaobserwowane wypiętrzanie się Skandynawii. Obszar wypiętrzania Skandynawii pokrywa się z czaszą lodową ostatniego zlodowacenia. Ocenia się, że maksymalne wypiętrzanie Skandynawii mieści się w granicach od 200 do 300 metrów [1] w czasie ostatnich 10000 lat. Ten stan wypiętrzania trwa nadal. Rysunek 1 pokazuje obecny stan wypiętrzania się Skandynawii.



Rys. 1. Współczesne podnoszenie się Fennoskandynawii w centymetrach na stulecie, wg Sauramo, za [4]

Fig. 1. Contemporary lifting of Fennoscandinavia in cm per century, acc. to Sauramo, after [4]

Szacuje się, że obecnie wypiętrzanie Skandynawii wynosi od ponad 10 cm do 1 cm na rok (rysunek 1). Ruch taki jest dowodem, że w czasie zlodowacenia została naruszona równowaga w skorupie ziemskiej.

Ostatnie zlodowacenie, które pokrywało Skandynawię o skorupie lodu grubości ponad 1000 metrów spowodowało przemieszczenie lądu w głąb półwyspu, który teraz powoli powraca do stanu sprzed zlodowacenia. W miejscach, gdzie była najgrubsza pokrywa lodowa powstało największe wypiętrzanie (Zatoka Botnicka) [2,3].

Takie wypiętrzanie obserwowane jest nie tylko w Skandynawii. Podobne zjawiska występują także w Ameryce Północnej, w okolicy Zatoki Hudsona (2 m na stulecie) [4]. Czołowy polski polarnik Krzysztof Birkenmajer w czasie pobytu na Spitsbergenie obliczył, że w okolicy fiordu Hornsund ląd wypiętrzył się o 2,3 metra w ostatnim stuleciu [1].

W wyniku szczegółowych pomiarów wypiętrzania się Skandynawii stwierdzono, że maksymalne wypiętrzenie miało miejsce zaraz po stopieniu lądolodu, co przedstawia poniższa tabela 1.

Tabela 1. Ruch wypiętrzający Fennoskandynawii [4]

Table 1. Lifting movement in Fennoscandinavia [4]

| | |
|------------------------|--------------------|
| 6800 lat p.n.e. | 13,0 cm/rok |
| 6000 lat p.n.e. | 6,7 cm/rok |
| 5000 lat p.n.e. | 3,9 cm/rok |
| 4000 lat p.n.e. | 2,7 cm/rok |
| 3000 lat p.n.e. | 2,2 cm/rok |
| 2000 lat p.n.e. | 1,8 cm/rok |
| 1000 lat n.e. | 1,1 cm/rok |

Jeżeli przyjąć, że wypiętrzanie będzie nadal trwało, lecz z tendencją malejącą (tabela 1), to można policzyć, że za 10000 lat Fennoskandynawia podniesie się jeszcze o około 200 metrów. Skutkiem takich ruchów Zatoka Botnicka może przekształcić się w jezioro.

3. Zmiany poziomu południowego Morza Bałtyckiego

Różne czynniki wpływają na głębokość morza. Ocieplenie klimatu i topnienie lodowców oraz wypiętrzanie Skandynawii są głównymi przyczynami zmian poziomu morza. Północna część Morza Bałtyckiego w wyniku wypiętrzania staje się coraz płytsza, natomiast w części południowej tego morza następuje obniżanie się lądu. W wyniku takiego przechyłu lądu w obrębie basenu morskiego, wody południowego Morza Bałtyckiego powodują zalanie i zatopienie coraz większych terenów. Jednym z niezaprzeczalnych dowodów są ruiny w Trzęsaczu. Przed wiekami w Trzęsaczu zbudowano kościół, który był oddalony od brzegu o około 1800 metrów a obecnie jego ostatni fragment znajduje się na skarpie bezpośrednio nad morzem. W ostatnim ćwierćwieczu został odnotowany stały przyrost wód przybrzeżnych polskiego wybrzeża. W latach 1960÷1983 poziom wód podniósł się w Świnoujściu o 2,5 cm, w Kołobrzegu o 2,5 cm, w Gdańsku o 5 cm (tabela 2).

Tabela 2. Zmiany poziomu Morza Bałtyckiego w latach 1881÷1985 [5]**Table 2.** Changes in the Baltic Sea level during 1881÷1995 [5]

| Okres obserwacji [lata] | Świnoujście | | Kołobrzeg | |
|----------------------------|-------------|-----------------|-----------|-----------------|
| | H [cm] | ΔH [cm] | H [cm] | ΔH [cm] |
| 1881÷1890 | 448,0 | - 4,0 | 487,0 | - 8,0 |
| 1900÷1910 | 491,0 | - 1,0 | 493,0 | - 2,0 |
| 1960÷1980 | 497,5 | + 5,5 | 498,5 | + 3,5 |
| 1970÷1980 | 497,0 | + 5,0 | 498,5 | + 3,5 |
| 1980÷1985 | 500,0 | + 8,0 | 501,0 | + 6,0 |
| 1881÷1985 | 492,0 | + 12 | 495,0 | + 14,0 |

| Okres obserwacji [lata] | Ustka | | Gdańsk | |
|----------------------------|----------|-----------------|----------|-----------------|
| | H [cm] | ΔH [cm] | H [cm] | ΔH [cm] |
| 1881÷1890 | – | – | 491,5 | - 8,9 |
| 1900÷1910 | 494,5 | - 3,5 | 497,0 | - 3,4 |
| 1960÷1980 | 499,0 | + 1,0 | 503,0 | + 2,6 |
| 1970÷1980 | 500,0 | + 2,0 | 506,0 | + 5,6 |
| 1980÷1985 | – | – | 508,0 | + 7,6 |
| 1881÷1985 | 498,0* | + 5,5* | 500,4 | + 16,5 |

* – Okres lat 1900÷1980.

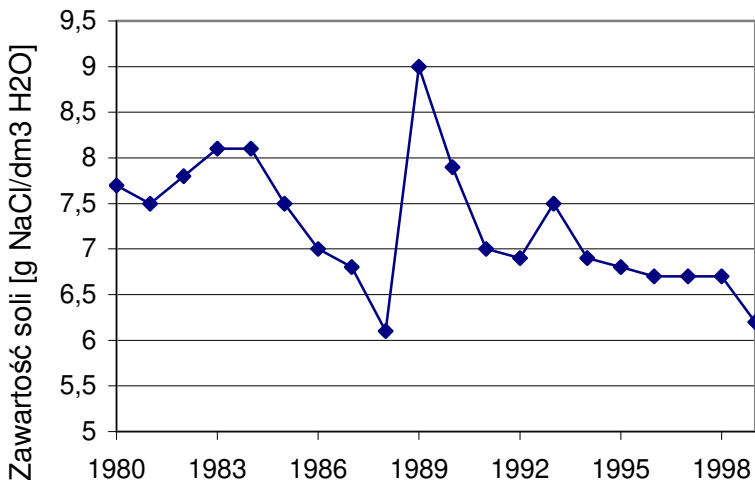
- (minus) – poziom poniżej średniej z okresu 1881÷1985

+ (plus) – poziom powyżej średniej z okresu 1881÷1985

4. Stan zasolenia południowego Morza Bałtyckiego

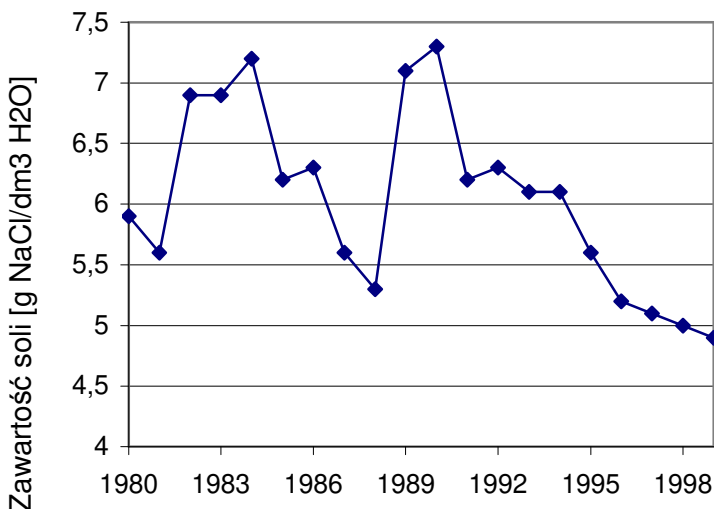
Zasolenie Morza Bałtyckiego w okresie ostatnich dwudziestu lat systematycznie spada. Wypiętrzanie się płaszczu skandynawskiego powoduje, że Cieśniny Duńskie są coraz płytsze. Skutkiem tego wypiętrzania jest powolne, ale systematyczne zmniejszanie się zasilania Morza Bałtyckiego przez wody Morza Północnego o znacznie wyższej zawartości soli.

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiona jest charakterystyka zasolenia Zatoki Pomorskiej w latach 1980÷1999 [6].



Rys. 2. Zasolenie Zatoki Pomorskiej w okresie 1980÷1999; wartości średnie roczne w warstwie dennej [6]

Fig. 2. Salinity of Pomerania Bay during 1980÷1999; mean annual values in the bottom layer [6]



Rys. 3. Zasolenie Zatoki Pomorskiej w okresie 1980÷1999; wartości średnie roczne w warstwie powierzchniowej [6]

Fig. 3. Salinity of Pomerania Bay during 1980÷1999; mean annual values in the top layer [6]

5. Badania własne

5.1. Oznaczanie zawartości metali w wodzie morskiej

Oznaczanie metali w wodzie morskiej wykonano techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS). Do tego celu stosowano spektrometr marki Philips 9100X. Próby zakwaszono do pH=2, stosując stężony kwas azotowy (V). Następnie próby zateżano ośmiokrotnie poprzez odparowanie. Materiał wprowadzono bezpośrednio do aparatu. W celu obniżenia granicy oznaczalności kadmu i ołowiu zastosowano tzw. pułapkę atomów, która pozwoliła na około 3-krotne obniżenie tej granicy.

Metale alkaliczne oznaczono bez wcześniejszego zateżania. W celu wyeliminowania efektów jonizacji, roztwory tych metali buforowano:

- roztworem lantanu – związki wapnia i magnezu,
- roztworem sodu – związki potasu,
- roztworem potasu – związki sodu.

W tabeli 3 zestawiono wyniki badań metali ciężkich i alkalicznych w wodzie morskiej pobranej z plaży w Mielnie koło Koszalina w okresach: listopad 2002, styczeń 2003, oraz marzec 2003.

Granica oznaczalności dla sodu wynosi 0,013 mg/dm³.

Tabela 3. Zawartość metali w wodzie morskiej w Bałtyku

Table 3. Contents of metals in the sea water of Baltic

| Metal | Zawartość w listopadzie 2002, [mg/dm ³] | Zawartość w styczniu 2003, [mg/dm ³] | Zawartość w marcu 2003, [mg/dm ³] |
|--------|---|--|---|
| Miedź | 0,014 | 0,012 | 0,016 |
| Kadm | n.w. | n.w. | n.w. |
| Chrom | n.w. | n.w. | n.w. |
| Nikiel | n.w. | 0,059 | 0,053 |
| Ołów | 0,031 | 0,034 | 0,025 |
| Cynk | 0,048 | 0,007 | 0,012 |
| Mangan | 0,014 | 0,014 | 0,021 |
| Żelazo | n.w. | 0,109 | 0,156 |
| Wapń | 88,87 | 87,30 | 66,30 |
| Potas | 74,45 | 72,96 | 79,15 |
| Sód | 1765,00 | 1489,70 | 2040,00 |
| Magnez | 216,00 | 129,89 | 189,00 |

n.w. oznacza „nie stwierdzono”

5.2. Oznaczanie anionów w wodzie morskiej

Wyniki oznaczania anionów w wodzie morskiej zostały wykonane dla następujących soli:

- (a) chlorki – oznaczono metodą Mohra,
- (b) siarczany – oznaczono metodą wagową w postaci BaSO_4 ; metoda ta polega na strąceniu jonów siarczanowych chlorkiem baru w środowisku rozcieńczonego kwasu solnego.

W tabeli 4 zostały przedstawione wyniki oznaczania anionów w wodzie morskiej pobranej z plaży w Mielnie koło Koszalina, w okresie: listopad 2002, styczeń 2003, oraz marzec 2003.

Tabela 4. Zawartość anionów w wodzie morskiej w Bałtyku

Table 4. Contents of anions in the sea water of Baltic

| Składnik | Listopad 2002 | Styczeń 2003 | Marzec 2003 |
|---|---------------|--------------|-------------|
| Siarczany, $[\text{SO}_4^{2-}]$, mg/dm^3 | 527,4 | 570 | 530 |
| Chlorki, $[\text{Cl}^-]$, mg/dm^3 | 3540 | 3580 | 3800 |

Dopuszczalny błąd względny analizy wynosi 5%.

Porównując wyżej wymienione wyniki podane w tabelach 3 i 4 ze średnim standardowym składem wody morskiej (tabela 5) [7,8], można ocenić średnią zawartości chlorku sodu w wodzie morskiej (Południowy Bałtyk).

Tabela 5. Standardowy skład wody morskiej [7,8]

Table 5. Standard composition of sea water [7,8]

| Związek chemiczny | Zawartość w 1000 ml wody, $[\text{g}/\text{dm}^3]$ |
|--------------------------|--|
| NaCl | 24,53 |
| MgCl_2 | 5,20 |
| Na_2SO_4 | 4,09 |
| CaCl_2 | 1,16 |
| KCl | 0,695 |
| NaHCO_3 | 0,201 |
| KBr | 0,101 |
| H_3BO_4 | 0,027 |
| SrCl_2 | 0,025 |
| NaF | 0,003 |

W obliczeniach zasolenia wód południowego Bałtyku z okolic Mielna posłużono się zaleceniami podanymi w literaturze [9]: w 1 molu NaCl znajduje się $23 \text{ g } [\text{Na}^+] + 35 \text{ g } (\text{Cl}^-) = 58 \text{ g } [\text{NaCl}]$.

Zatem jeśli w wodzie morskiej z Bałtyku w listopadzie 2002 roku zawartość jonów sodu wynosiła $1,7650 \text{ g/dm}^3 [\text{Na}^+]$, to z proporcji:

$$\begin{array}{rcl} 23 \text{ g } [\text{Na}^+] & - & 58 \text{ g } [\text{NaCl}] \\ 1,7650 \text{ g } [\text{Na}^+] & - & x \end{array}$$

$$x = 4,45 \text{ g/dm}^3 [\text{NaCl}].$$

Pozostała ilość jonów chlorkowych pochodzi od innych związków.

Podobnie, jeśli w wodzie morskiej z Bałtyku w styczniu 2003 roku zawartość jonów sodu wynosiła $1,49 \text{ g/dm}^3 [\text{Na}^+]$, to z proporcji:

$$\begin{array}{rcl} 23 \text{ g } [\text{Na}^+] & - & 58 \text{ g } [\text{NaCl}] \\ 1,49 \text{ g } [\text{Na}^+] & - & x \end{array}$$

$$x = 3,76 \text{ g/dm}^3 [\text{NaCl}].$$

Pozostała ilość jonów chlorkowych pochodzi od innych związków.

Jeżeli w wodzie morskiej z Bałtyku w marcu 2003 roku zawartość jonów sodu wynosiła $1,49 \text{ g/dm}^3 [\text{Na}^+]$, to z proporcji:

$$\begin{array}{rcl} 23 \text{ g } [\text{Na}^+] & - & 58 \text{ g } [\text{NaCl}] \\ 2,04 \text{ g } [\text{Na}^+] & - & x \end{array}$$

$$x = 5,14 \text{ g/dm}^3 [\text{NaCl}].$$

Pozostała ilość jonów chlorkowych pochodzi od innych związków.

Można z pewnym prawdopodobieństwem przyjąć, że średnie zasolenie wody morskiej w wodach przybrzeżnych w miejscowości Mielno jest następujące:

- w okresie listopada 2002 zasolenie wody morskiej $[\text{NaCl}]$ wynosiło około $4,4 \text{ g/dm}^3$,
- w okresie stycznia 2003 zasolenie wody morskiej $[\text{NaCl}]$ wynosiło około $3,8 \text{ g/dm}^3$,
- w okresie marca 2003 zasolenie wody morskiej $[\text{NaCl}]$ wynosiło około $5,1 \text{ g/dm}^3$.

Zmniejszone zasolenie wody morskiej w styczniu może być wynikiem pobrania próbek wraz z cząstkami lodu powstałymi w strefie przybrzeżnej na skutek stosunkowo niskiej temperatury wody w badanym okresie. Zbadane wartości zawartości soli NaCl, wynoszące w badanym okresie na przełomie roku 2002/2003 średnio $4,4 \text{ g/dm}^3$ są o około 10% niższe niż te oznaczone przy powierzchni lustra wody w Zatoce Pomorskiej [6] przed czterema laty.

6. Wnioski

1. Jest faktem, że zasolenie wody morskiej w Bałtyku systematycznie spada. Przyjmując, że średni standardowy skład wód oceanicznych pod względem zasolenia [NaCl] wynosi $24,53 \text{ g/dm}^3$ [7,8], można wnioskować, że Morze Bałtyckie w coraz większym stopniu staje się morzem słodkowodnym.
2. Porównując wyniki z okresu lat 1980÷1999 [6] oraz z przełomu lat 2002/2003 można stwierdzić, że zasolenie Południowego Bałtyku w okolicach Mielna, jest znacznie mniejsze niż zasolenie Zatoki Pomorskiej. Powodem tego może być większe oddalenie Mielna od cieśnin duńskich niż Zatoki Pomorskiej.
3. Wypiętrzanie się Skandynawii powoduje spływanie morza w rejonie cieśnin duńskich oraz mniejszy dopływ wód oceanicznych, co skutkuje zmniejszaniem się zasolenia wód Bałtyku. Płyta Skandynawii przechyla się co powoduje podnoszenie się poziomu morza na południu Bałtyku, a obniżenie poziomu morza na północy (Zatoka Botnicka). W wyniku tego zjawiska geologicznego polskie wybrzeże pochłaniane jest przez wody Bałtyku (ruiny kościoła w Trzęsaczu).
4. Naturalne zjawiska geologiczne, na które człowiek nie ma wpływu, wskazują na konieczność dostosowania się ludności zamieszkałej w rejonach przybrzeżnych polskiej części Morza Bałtyckiego do zmian środowiskowych, bez możliwości istotnego wpływania na te zmiany.

Literatura

1. **Maślankiewicz K.**, *Ziemia*, P.W. „Wiedza Powszechna”, Warszawa 1970, 54÷59
2. **Szczepanik T.**, *Geologia Dynamiczna*, Wyd. Geologiczne, Warszawa 1977, 337÷341
3. Praca Zbiorowa, *Zarys Nauk Geologicznych*, Wyd. Geologiczne, Warszawa 1968, 326÷328
4. **Książkiewicz M.**, *Geologia Dynamiczna*, Wyd. Geologiczne, Warszawa 1968, 490÷495
5. **Zawadzka-Kahlau E.**, *Tendencje rozwojowe polskich brzegów Bałtyku południowego*, Wyd. Gdańskie Towarzystwo Naukowe, Gdańsk 1999, 19÷22
6. **Praca Zbiorowa**, *Raport o stanie środowiska w województwie zachodniopomorskim w roku 1999*, Wyd. Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa 2000, 55÷57
7. **Hryniewicz T.**, *Elektrochemia powierzchni*, Politechnika Koszalińska, Koszalin 1998 (praca niepublikowana)
8. **Sato N.**, *Toward a More Fundamental Understanding of Corrosion Processes*, Corrosion – The Journal of Science and Engineering, 1989, 45(5), 354÷368
9. **Pazdro Z., Kozerski B.**, *Hydro-geologia ogólna*, WG Warszawa 1990, 151

Decrease of Salinity of the Baltic Sea as Natural Phenomenon

Abstract

One of the main reasons of glaciation as well as lifting of land massifs is the varying distance from the earth to the sun equaling on average about 149 675 000 km. The earth rotates on the trajectory very close to the ellipse. Earth orbit changes with the eccentricity reaching its maximum value of 21 million km. This way the amount of heat coming from the sun is varying although some other factors also affect the formation of glaciers. The inclination of the earth's rotation axis to the orbit is also important and it changes from 22°6' to 24°50' during 40400 years. At present this inclination is 23°27'. Precession movement and higher mentioned phenomena are the main factors affecting the changes in climate on the earth.

The earth shell undergoes continuous deformations. This phenomenon was first observed by Pratt and Airy. They claimed that equilibrium state in the earth shell may be unsettled. Lifting of lands of Scandinavia, Hudson Bay, Greenland, Antarctic, Alaska, Alps, etc. results in depressions in other sites of the earth, like Netherlands, north-west coast of Germany, Bavaria, England, Normandy, Brittany, North Sea, etc.

In order to prove that the salinity in the Baltic Sea is decreasing one should move back in the history of earth geology, concerning specifically the Scandinavia sheath. The vertical/upright tectonic movements of the Scandinavia sheath are the main reason of the decrease in salinity of the Baltic Sea. In the 18th century A. Celsius (1743) observed the lifting of the Baltic coast and he calculated that its magnitude was about 1 meter per 100 years. The highest lifting has been observed on the west coast of Bothnia Bay (about 1 centimeter per year). This phenomenon has lasted for thousands years now. Centuries ago the localities lying on the Scandinavia coast are now away from the sea side, situated also quite high over the sea level.

The lifting of Scandinavia causes shallowing of the Baltic Sea in the region of the Danish Straits as well as lower inflow of oceanic waters, which results in lowering of salinity of the Baltic Sea. The Scandinavia sheath inclines, which causes elevation of sea level in the southern part of the Baltic Sea, abatement of the sea level in the north (Bothnia Bay). As a result of this geological phenomenon Polish coast is engulfed by the water of the Baltic Sea (ruins of Trzęsacz church).

It is fact that salinity of the Baltic Sea water is systematically decreasing. Assuming, that mean standard composition of oceanic waters, taking into account salinity [NaCl] is 24,53 g/dm³ [7,8], conclusion is, that the Baltic Sea becomes freshwater sea in higher and higher degree.

The authors' studies of the salinity of the Baltic Sea water sampled on the beach of Mielno on the edge of 2002/2003 and in March 2003 indicate that its value is much less than that reported during last two decades of the 20th century for the Pomerania Bay. Taking into account a greater distance from the Danish Straits to Mielno it is still a very low value proving of the continuous desalination of the Baltic Sea.

Fracje ChZT w procesach mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków na przykładzie oczyszczalni ścieków w Sulechowie

Sylwia Myszograj, Zofia Sadecka
Uniwersytet Zielonogórski

1. Wstęp

Optymalizacja procesów biologicznego usuwania związków biogennych, rozwój modeli matematycznych opisujących usuwanie związków azotu i fosforu, wymagają coraz więcej informacji dotyczących składu oczyszczanych ścieków.

W biologicznym oczyszczaniu ścieków z usuwaniem związków biogennych, najważniejszą rolę odgrywają mikroorganizmy. Dla prawidłowego ich metabolizmu, iloraz C:N:P, powinien wynosić około 20:4:1. Istotne jest, aby każdy z tych pierwiastków występował w formach przyswajalnych dla mikroorganizmów. Zawartość łatwo przyswajalnych substancji pokarmowych, można określić przez szczegółowe pomiary frakcji zawieszonych i rozpuszczonej ChZT. Analiza taka może być wykorzystana również do określenia założeń do projektowania i eksploatacji biologicznych procesów usuwania związków biogennych.

2. Frakcje ChZT w ściekach

Projektowanie technologicznych układów oczyszczania ścieków, w większości przypadków odnosi się do wartości stężeń substancji organicznej, podatnej na rozkład biologiczny, wyrażonej w BZT₅. Natomiast znajomość frakcji ChZT pozwala dodatkowo ocenić ilość zanieczyszczeń nie biodegradowalnych, które zmniejszają efektywność biologicznego oczyszczania ścieków. Dlatego w projektowaniu i modelowaniu systemów usuwania związków biogennych korzystniej jest stosować podział ChZT całkowitego w ściekach surowych, na frakcje zawieszony i rozpuszczone. Podział ten, pozwala w dalszym etapie obliczyć udział poszczególnych form azotu, występujących w ściekach

bytowo-gospodarczych. ChZT ścieków, z podziałem na frakcje można obliczać wg podanej zależności [6]:

$$\text{ChZT} = S_S + S_I + X_S + X_I \quad (1)$$

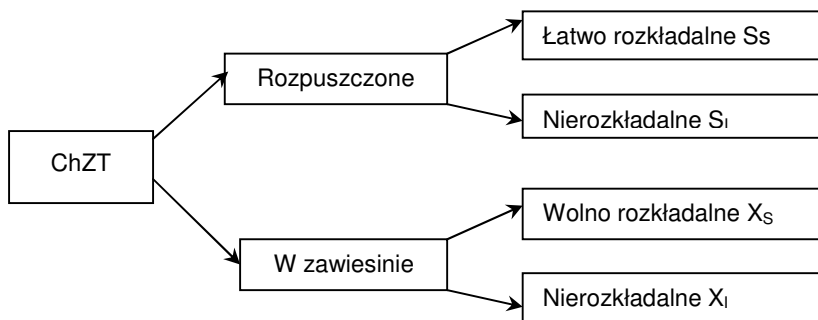
S_S – ChZT rozpuszczonych związków organicznych biologicznie łatwo rozkładalnych,

S_I – ChZT rozpuszczonych związków organicznych biologicznie nierozkładalnych,

X_S – ChZT zawiesin organicznych wolno rozkładalnych,

X_I – ChZT zawiesin organicznych biologicznie nierozkładalnych.

Podstawowy podział ChZT na frakcje przedstawiono na rysunku 1 [2]:

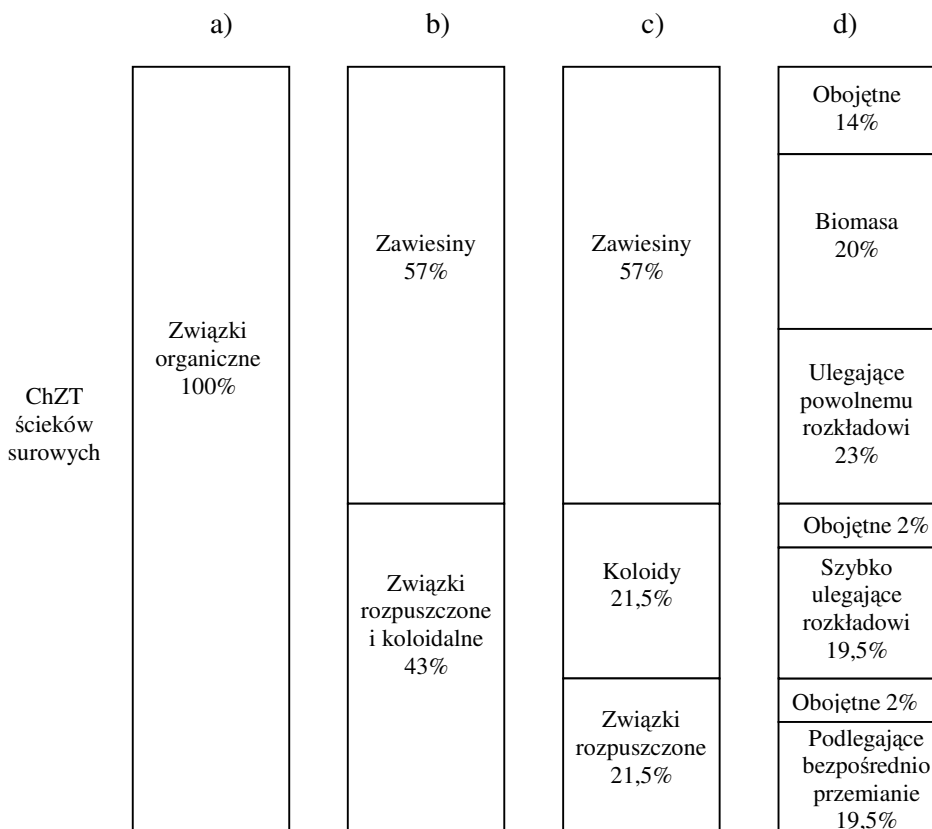


Rys. 1. Podział ChZT całkowitego w ściekach bytowo-gospodarczych na frakcje [2]

Fig. 1. Division of total COD into fractions in domestic sewage [2]

Określenie podziału fazowego zanieczyszczeń, na substancje rozpuszczone i zawieszony można dokonać metodą filtracji [2]. W zależności od rodzaju ścieków udział poszczególnych frakcji ChZT może być bardzo różny, a procentowe udziały składników organicznych w ChZT całkowitym przedstawiono na rysunku 2 [1].

Problem dotyczący określenia frakcji ChZT, wynika z braku definicji, na podstawie której jednoznacznie można by ustalić podział zanieczyszczeń na ciała rozpuszczone i zawieszony. Przez jednych autorów [3] frakcja koloidalna klasyfikowana jest do zawieszony, a przez innych do substancji rozpuszczony [4]. W przypadku pierwszego podziału, autorzy podają, że udział procentowy zawieszonyj frakcji, obecnej w całkowitym ChZT ścieków bytowo-gospodarczych, wynosi średnio 65÷79%, a rozpuszczonej 21÷35% [6].



Rys. 2. Procentowy udział składników organicznych w ChZT całkowitym ścieków bytowo-gospodarczych [1]; a) model klasyczny, b) model postklasyczny, c) model uwzględniający stan skupienia związków organicznych, d) model uwzględniający podatność związków organicznych na biologiczny rozkład

Fig. 2. Percentage contribution of organic components in total COD of domestic sewage [1] a) classical model, b) postclassical model, c) model considering the state of aggregation of organic compounds, d) model considering bio-degradability of organic compounds

Zwolennicy przyporządkowania frakcji koloidów do związków rozpuszczonych podają, że udział procentowy zawiesin w ściekach bytowo-gospodarczych wynosi średnio około 57% ChZT, a koloidów i substancji rozpuszczonych łącznie około 43% (rysunek 2b). Związki organiczne biodegradowalne stanowią średnio 39% wszystkich substancji organicznych w ściekach, a niepodatne na biologiczny rozkład – około 61% [6].

Przyjmuje się hipotetycznie, że frakcja rozpuszczona łatwo rozkładalna S_s składa się z substancji, które mogą być bezpośrednio przyswajane i metabolizowane przez organizmy (np. bakterie heterotroficzne) dla potrzeb syntezy i pozyskiwania energii. Jednak, aby mogły być wykorzystane przez mikroorganizmy, muszą wcześniej ulec hydrolizie [5]. Zakłada się, że frakcja wolno rozkładalna X_s , jest utworzona z materiału cząsteczkowego (koloidalnego) i złożonych cząsteczek organicznych, które przed wykorzystaniem wymagają rozbicia, przez enzymy zewnątrzkomórkowe. Podobnie jak frakcja rozpuszczona S_s , również X_s ma duży wpływ na dynamikę procesu osadu czynnego [2]. Sądzi się, że materia nierozkładalna, rozpuszczona jak i obecna w zawiesinie, nie ulega zmianom w biologicznym tlenowym oczyszczaniu ścieków [2]. Frakcja X_1 łączy się z kłaczkami osadu czynnego lub z błoną rozwijającą się w złożach biologicznych i może być usuwana z osadem nadmiernym. Jednak kłaczkami mają ograniczoną możliwość adsorpcyjną i nie potrafią selektywnie wiązać tylko substancji nierozkładalnych, co ogranicza eliminację tego rodzaju zanieczyszczeń [6]. W procesie osadu czynnego, frakcja nierozkładalna rozpuszczona S_1 opuszcza system w odpływie z osadnika wtórnego, w stężeniu równym stężeniu w dopływie [2].

3. Materiały i metody badań

Celem pracy było wyznaczenie frakcji ChZT i ich zmian w ściekach bytowo-gospodarczych, po kolejnych etapach mechaniczno-biologicznego oczyszczania.

Badania przeprowadzono w mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków dla miasta Sulechów. Średni dobowy dopływ ścieków surowych do oczyszczalni w okresie pomiarów wynosił 2822 m³/d. Podstawę oczyszczania stanowi technologia niskoobciążonego osadu czynnego w układzie cyrkulacyjnym (rysunek 3).

W komorze napowietrzania symultanicznie zachodzą procesy nityfikacji, denityfikacji oraz chemicznej defosfatacji. Ścieki oczyszczone odpływają kanałem do odbiornika, którym jest ciek Sulechówka i dalej rzeka Odra.

Do wykonania analiz fizyczno-chemicznych pobrano następujące próbki ścieków:

1. ścieki surowe,
2. ścieki po sitach,
3. ścieki po piaskowniku,
4. ścieki oczyszczone,
5. osad recykulowany
6. ciecz nadosadowa z zagęszczacza grawitacyjnego,

3. Frakcję biologicznie łatwo rozkładalną S_S wyznaczono jako różnicę ogólnej liczby zanieczyszczeń organicznych rozpuszczonych S_{ChZT} i zanieczyszczeń organicznych biologicznie nierozkładalnych S_I :

$$S_S = S_{ChZT} - S_I, \text{ [mg O}_2\text{/dm}^3\text{]} \quad (2)$$

4. W celu oznaczenia frakcji zawiesin organicznych wolno rozkładalnych X_S , wyznaczono doświadczalnie BZT_5 ścieków surowych nie sączonych, a następnie (przyjmując stałą szybkość biochemicznego rozkładu $k_1 = 0,6$) obliczono BZT całkowite (BZT_C):

$$BZT_C = \frac{BZT_5}{0,6}, \text{ [mg O}_2\text{/dm}^3\text{]} \quad (3)$$

Mając określoną wartość BZT_C oraz wartość rozpuszczonej frakcji biologicznie łatwo rozkładalnej S_S , frakcję zawiesin wolno rozkładalnych X_S wyznaczono z równania [2,4]:

$$X_S = BZT_C - S_S, \text{ [mg O}_2\text{/dm}^3\text{]} \quad (4)$$

5. Całkowite stężenie substancji organicznych w zawiesinie określono korzystając z zależności podanej w normie ATV-131 [9]:

$$X_I = A \times X_{ChZT}, \text{ [mg O}_2\text{/dm}^3\text{]} \quad (5)$$

Przy czym, w zależności od rodzajów ścieków, lub też od czasu zatrzymania ścieków w osadniku wstępnym, wartość współczynnika A może zmieniać się od 0,2 do 0,35. Dla ścieków bytowo-gospodarczych przyjmuje się $A = 0,25$ [9]. Podstawiając do równania $X_{ChZT} = X_S + X_I$ zależność $X_I = 0,25 \times X_{ChZT}$, otrzymano:

$$X_{ChZT} = \frac{X_S}{0,75}, \text{ [mg O}_2\text{/dm}^3\text{]} \quad (6)$$

6. Frakcję zawiesin biologicznie nierozkładalnych X_I określono z różnicy parametrów X_{ChZT} i X_S :

$$X_I = X_{ChZT} - X_S \text{ [mg O}_2\text{/dm}^3\text{]} \quad (7)$$

7. W celu sprawdzenia dokładności i wiarygodności wyników wykonano oznaczenie $ChZT$ ścieków surowych i oczyszczonych metodą dwuchromianową [10].

4. Wyniki badań

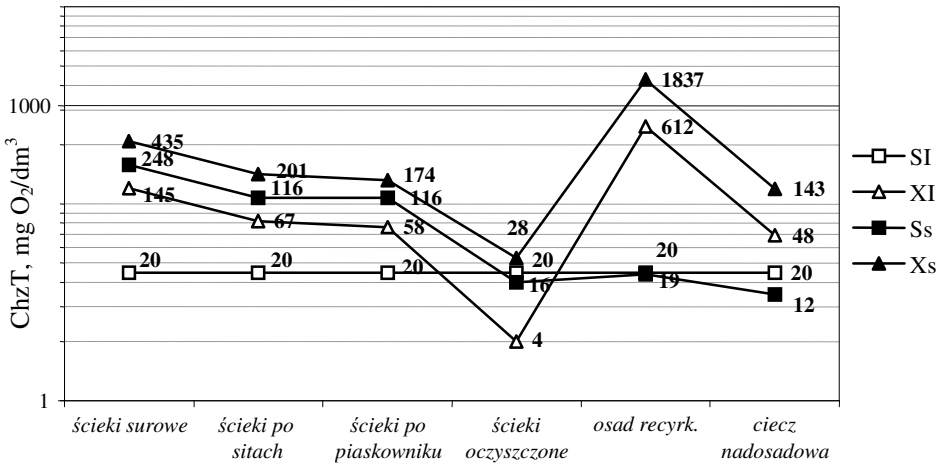
Wartości frakcji ChZT dla ścieków pobieranych po kolejnych stopniach oczyszczania, wyznaczone zgodnie z podaną metodyką, przedstawiono na rysunku 4, a ich udział procentowy, obliczony w stosunku do ChZT całkowitego w próbie, na rysunku 5. Na rysunkach przedstawiono również powyższe parametry dla osadu recykulowanego i cieczy nadosadowej, odprowadzonej z zagęszczacza grawitacyjnego.

W I serii pomiarów stężenie ChZT ścieków dopływających do oczyszczalni wynosiło $848 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, a w ściekach oczyszczonych $68 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ (obniżenie o 91,2%). Natomiast w II serii pomiarów wartość stężenia ChZT w ściekach surowych była o około 25% większa i wynosiła $1056 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Stężenia frakcji ChZT, charakteryzujących ilość substancji organicznych rozpuszczonych w ściekach surowych, w I i II serii badań były porównywalne i wynosiły: S_S odpowiednio $248 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ i $240 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, a S_I odpowiednio $20 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ i $28 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

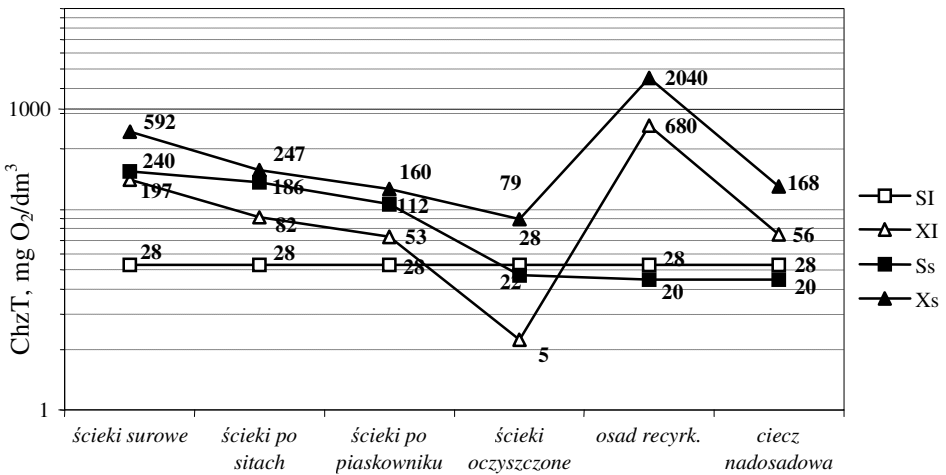
Analizując zmiany udziału poszczególnych frakcji ChZT w ściekach (rysunki 4 i 5), po kolejnych etapach oczyszczania stwierdzono, że:

- zarówno w I, jak i w II serii pomiarów udział procentowy poszczególnych frakcji ChZT, pomimo różnych wartości stężeń, był porównywalny,
- w ściekach surowych około 50% całkowitego ChZT stanowiła frakcja zawieszin organicznych wolno rozkładalnych. W związku z tym, uzyskana skuteczność usuwania ChZT całkowitego po części mechanicznej była spowodowana oddzieleniem zawiesiny na sitach (I seria: dopływ $435 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, po sitach $201 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$). W dalszym etapie oczyszczania mechanicznego w układzie sita-piaskownik, uzyskany efekt usunięcia ChZT był więc już nieznaczny (I seria: po piaskowniku $174 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$),
- w ściekach oczyszczonych mechanicznie, stwierdzono nieznaczne zmniejszenie stężenia frakcji rozpuszczonej rozkładalnej S_S , w odniesieniu do udziału tych frakcji w ściekach surowych,
- udział nie rozpuszczonej, nierozkładalnej frakcji ChZT (X_I) – wzrósł z 15,8% (w ściekach po piaskowniku) do 24,6% (w osadzie recykulowanym). Zmiana ta wynika łącznie z faktu, że ładunek zanieczyszczeń w zawieszinie nierozkładalnej ulegał sorpcji na kłaczkach osadu czynnego i w znacznej części był odprowadzany wraz z osadem nadmiernym. Udział tej frakcji w ściekach oczyszczonych zmalał do około 5%,
- stężenie frakcji S_I związków rozpuszczonych nie rozkładalnych wynosiło odpowiednio w I serii $20 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, a w serii II $28 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ i nie ulegało zmianie po kolejnych stopniach oczyszczania ścieków.

a)



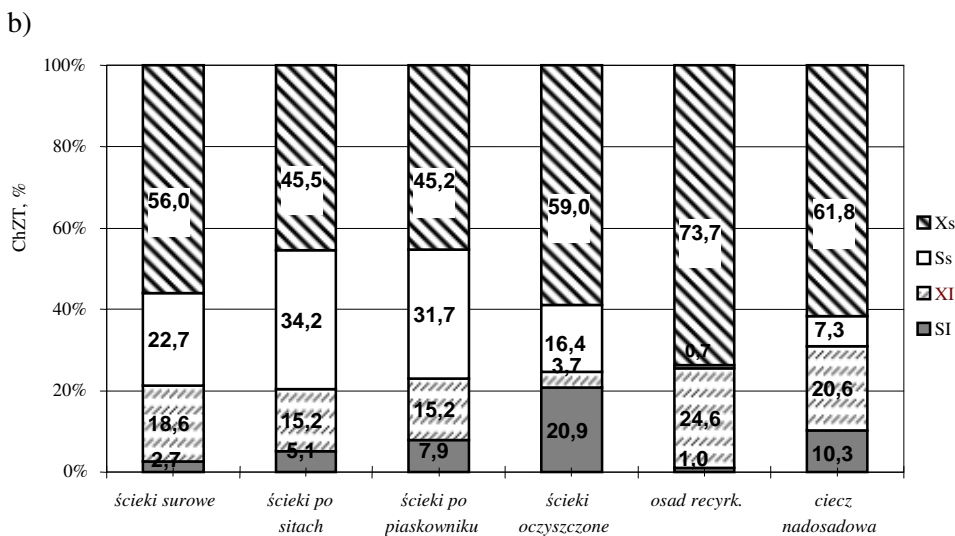
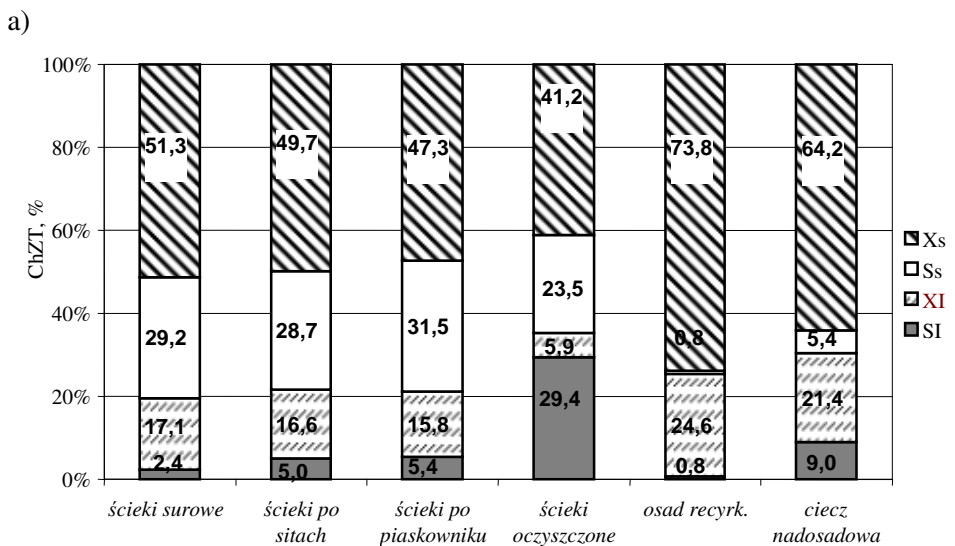
b)



Rys. 4. Zmiany stężeń frakcji ChZT (S_1 , X_1 , S_s , X_s) w ściekach bytowo-gospodarczych po kolejnych stopniach oczyszczania; a) I seria badań, b) II seria badań;

Uwaga: skala osi rzędnych jest skalą logarytmiczną

Fig. 4. Changes of the COD fractions (S_1 , X_1 , S_s , X_s) concentration in domestic sewage after subsequent stages of sewage treatment; a) I series of tests b) II series of tests; Note: the scale of ordinates axis is logarithmic



Rys. 5. Procentowy udział frakcji ChZT (S_I , X_I , S_S , X_S) w ściekach bytowo-gospodarczych po kolejnych stopniach oczyszczania;
 a) I seria badań, b) II seria badań

Fig. 5. Percentage contribution of COD fractions (S_I , X_I , S_S , X_S) in domestic sewage after subsequent stages of sewage treatment;
 a) I series of tests b) II series of tests

Udział procentowy poszczególnych frakcji ChZT w ściekach surowych określony przez Kappeler'a, Gujer'a [7] i Grupę IWA oraz metodami uproszczonymi (Kalinowska i Oleszkiewicz [4], Ekama [7]) w porównaniu z wartościami wyznaczonymi w pracy zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Udział poszczególnych frakcji w całkowitym stężeniu ChZT ścieków surowych, określony w pomiarach w porównaniu z danymi literaturowymi [4,7]

Table 1. Contribution of particular fractions in total concentration of COD in raw sewage, determined in measurements and compared to bibliography data [4,7]

| Frakcja | Dane własne [%] | | Kappeler, Gujer [%] | Ekama [%] | Grupa IWA [%] | Kalinowska, Oleszkiewicz [%] |
|----------------|-----------------|----------|---------------------|-----------|---------------|------------------------------|
| | Seria I | Seria II | | | | |
| S _S | 29,2 | 22,6 | 9,0 | 20,0÷25,0 | 25,0 | 12,5÷25,0 |
| S _I | 2,4 | 2,7 | 11,0 | 8,0÷10,0 | 10,0 | 8,0÷10,0 |
| X _S | 51,3 | 56,0 | 58,0 | 60,0÷65,0 | 45,0 | 50,0 |
| X _I | 17,1 | 18,7 | 22,0 | 5,0÷7,0 | 15,0 | 15,0 |

Dla ścieków bytowo-gospodarczych oczyszczanych w Sulechowie, wyznaczone wartości poszczególnych frakcji ChZT są podobne do wartości podawanych w literaturze.

5. Wnioski

Analiza wykonanych pomiarów oraz obliczeń pozwala na następujące stwierdzenia:

1. W ściekach surowych doprowadzanych do oczyszczalni w Sulechowie około 80% ChZT całkowitego stanowiły frakcje biologicznie rozkładalne: związane w zawiesinie X_S i rozpuszczone S_S.
2. Obok przemian biochemicznych, na zmiany udziałów frakcji X_I, S_S, X_S w całkowitym ChZT ścieków bytowo-gospodarczych znacząco wpływał proces cedzenia na sitach.
3. W analizowanym układzie mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków w Sulechowie wartość frakcji nierozkładalnej rozpuszczonej S_I nie ulegała zmianom po kolejnych stopniach oczyszczania.
4. Wartości procentowego udziału frakcji S_I, X_I, S_S, X_S w całkowitym ChZT ścieków surowych z miasta Sulechów są zgodne z wartościami podawanymi w literaturze.

Literatura

1. **Bogdańska D.:** *Elementy składowe ChZT w ściekach komunalnych na przykładzie miasta Zielona Góra*. Praca magisterska, WILiŚ, Uniwersytet Zielonogórski 2002
2. *Filozofia projektowania a eksploatacja oczyszczalni ścieków*. Materiały seminarium szkoleniowego. Lem Projekt s.c. Kraków, 28÷29.06.2000.
3. **Henze M., Harremoes P., Jansen J., Arvin E.:** *Oczyszczanie ścieków. Procesy biologiczne i chemiczne*. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2000.
4. **Kalinowska E., Oleszkiewicz J.:** *Od projektowania do eksploatacji oczyszczalni ścieków. Optymalizacja poprzez symulację i modelowanie*. Międzynarodowe seminarium szkoleniowe. Charakterystyka ścieków surowych: Nie ma „typowych” ścieków. LEMtech Konsulting. Warszawa 2001.
5. **Kappeler J., Gujer W.:** *Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modeling*. Wat. Sci. Tech. Vol. 25, No 6, pp. 125÷139, 1992.
6. **Łomotowski J., Szpindor A.:** *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*. Arkady, Warszawa 1999.
7. *Metody oznaczania wskaźników zanieczyszczeń organicznych w wodzie i ściekach*. Seminarium szkoleniowe VII edycja. Politechnika Krakowska, Kraków 09.2002.
8. **Mudrack K., Kunst S.:** *Biologie der Abwasserreinigung*. Gustav Fischer Verlag. Stuttgart 1994.
9. **Wytyczne ATV–DVWK–A 131 P.:** *Wymiarowanie jednostopniowych oczyszczalni ścieków z osadem czynnym*. Wydawnictwo Seidel – Przywecki, 05.2000.
10. PN-74/C-04578/03 – *Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu metodą dwuchromianową*.

COD Fractions In Mechanical-Biological Sewage Treatment on the Basis of Sewage Treatment Plant In Sulechów

Abstract

The optimization of sewage treatment as well as the development of mathematical models describing biological processes of removing compounds of biological origin, require increasing amount of information concerning the composition of purified sewage.

In biological sewage treatment, microorganisms play the most important role. For their correct metabolism the proportion C:N:P should amount about 20:4:1. It is essential that all the elements occur in forms available for the microorganisms. In the majority of cases, designing the technological systems of sewage treatment refers to the values of concentrations of bio-degradable organic substance, expressed in BOD₅. Whereas identification of COD fractions, additionally allows the evaluation of the amount of impurities which are not bio-degradable and which decrease the efficiency of biological treatment.

The aim of the paper was to analyse COD fractions and their alterations in domestic sewage after subsequent stages of mechanical-biological treatment on the basis of the sewage treatment plant in Sulechów. Average daily raw sewage inflow to the treatment plant during research was 2822 m³/d.

For the physicochemical analysis following samples of sewage were collected: raw sewage, sewage after sieves, sewage after desander, treated sewage, recirculated sludge, sewage from gravitational thickener. The following fractions of COD were determined: dissolved non-degradable biologically S₁, dissolved easily biodegradable S_S, in organic suspension slowly degradable X_S, in organic suspension non-degradable biologically X₁.

Analysis of carried out measurements and calculations allows to draw following conclusions:

1. About 80% of total COD in the raw sewage inflowing to the sewage treatment plant in Sulechów were fractions biologically degradable: bound in suspension X_S and dissolved S_S.
2. Apart from biochemical transformations the process of straining on the sieves significantly influenced changes of contribution of fractions X₁, S_S, X_S in the total COD of domestic sewage.
3. In the analysed mechanical and biological sewage treatment plant in Sulechów value of non-degradable dissolved fraction S₁ was not changing after subsequent stages of sewage treatment.
4. Values of percentage contribution of S₁, X₁, S_S, X_S fractions in the total COD of the raw sewage from Sulechów town are compliant to values given in the literature.

Analiza wybranych dopływów zanieczyszczających rzekę Biebrzę

Iwona Skoczko
Politechnika Białostocka

1. Wstęp

Dolina Biebrzy jest jedynym w tej części Europy dobrze zachowanym w stanie naturalnym kompleksem niskich torfowisk, rzeka ma naturalnie meandrujące koryto, Biebrzański Park Narodowy jest ostoją łośia, występują tu też wilki, gronostaje, wydry, rzadkie gatunki ptaków wpisane do „Czerwonej Księgi” gatunków ginących.

Dorzecze Biebrzy cechuje się dużą nierównomiernością rozkładu dopływów. Prawobrzeżna część dorzecza stanowi 75,5% całości dorzecza, natomiast część lewobrzeżna – jedynie 24,5%. Dopływy prawobrzeżne to: Niedźwiedzica, Lebedzianka (rzeka ta jest połączona kanałem z jeziorem Kolno, a to z kolei przez uregulowaną rzekę Kolniczanekę z rzeką Netką i Kanałem Augustowskim), w rejonie na północ od wsi Skieblewo ciągnie się wododział Niemna i Bugu – kanał odwadniający część Bagna Skieblewo łączy się z rzeką Wołkuszanką – dopływem Czarnej Hańczy, a przez nią i Niemna, Netta i biegnący częściowo jej korytem Kanał Augustowski, Kopytkówka (zanikająca wśród bagien), Ełk i jego dopływ Jegrznia, Dybła, Klimaszewnica i Wisła. Dopływy lewobrzeżne to: Nurka, Sidra, Kamienna, Brzozówka, Krzczówka, Biebla i Kosodka [4].

Dolina Biebrzy jest cennym obiektem badań naukowych i obserwacji naturalnych procesów przyrodniczych. Ostatnie lata przyniosły znaczący wzrost chemizacji rolnictwa, przemysłu i innych dziedzin życia człowieka również do doliny Biebrzy. Dążenie do zaspokajania rosnących potrzeb ludności przyniosło ze sobą konieczność częstszego stosowania nawozów sztucznych oraz chemicznych środków ochrony roślin w szybko rozwijającej się nowoczesnej agrokulturze zapewniającej ochronę płodów rolnych w czasie wegetacji jak i magazynowania.

Przepisy Unii Europejskiej precyzyjnie określają jakość wód powierzchniowych przeznaczonych do poboru wody pitnej, charakteryzują metody pomiaru i częstotliwość pobierania próbek tych wód, a także podobnie jak obowiązujące już przepisy polskie, określają dopuszczalne stężenia substancji pestycydowych w wodzie pitnej [9]. Ponieważ teren województwa podlaskiego należy do typowych terenów rolniczych, istnieje poważne niebezpieczeństwo przenikania środków ochrony roślin do wód wraz ze spływami powierzchniowymi jak i wodami podskórnymi, do których stosowane preparaty mogą przenikać stosunkowo łatwo. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Białymstoku monitorował do niedawna jedynie zawartość wybranych pozostałości pestycydów chlorowcopochodnych w wodach płynących województwa. W dostępnej literaturze brak jest natomiast danych dotyczących stężeń w wodach Podlasia najpopularniejszych i najczęściej stosowanych na tym terenie preparatów, jakimi są herbicydy pochodne kwasu fenoksyoctowego (2,4-D, MCPA, MCPP, DCPD). Dlatego też w ramach proponowanego tematu podjęto badania nad obecnością w wodach zasilających główne ciekę Podlasia zanieczyszczeń obszarowych oraz herbicydów fenoksyolowych.

2. Stan czystości rzeki Biebrzy

Tabela 1. Wykaz punktów pomiarowo-kontrolnych i klasyfikacja wód rzeki Biebrzy (1997)
Table 1. List of measurement and control points and classification of water in the Biebrza river (1997)

| Lp. | Położenie stanowiska | Km biegu rzeki | Uzasadnienie wyboru stanowiska | klasa czystości | Wskaźniki kwalifikujące |
|-----|--------------------------------------|----------------|--|-----------------|---------------------------------|
| 1 | wyżej m. Nowy Dwór | 155,3 | stan wód górnego biegu rzeki | II | – |
| 2 | niziej m. Bobra Wielka | 148,1 | wpływ ścieków z Bobry Wielkiej | III | seston, m. Coli, |
| 3 | dopływ rz. Sidra- ujście | 6,6 | stan czystości na ujściu | III | m. Coli, |
| 4 | dopływ Kropiwna-ujście | 2,0 | wpływ ścieków z Dąbrowy Białostockiej | N.O.N | fosforany, fosfor, |
| 5 | most Dąbrowa - Lipsk | 130,2 | wpływ rzek: Sidry i Kropiwniej | N.O.N | fosfor og., |
| 6 | dopływ rz. Brzozówka w m. Karpowicze | 10,4 | stan czystości na ujściu do Biebrzy | II | – |
| 7 | wodowskaz Sztabin | 102,5 | stan czystości rzeki niziej Lipska przed ujściem Rospudy-Netty | III | fosfor og., tlen rozp., mangan, |

| | | | | | |
|----|--------------------|------|---|-------|-----------------------------|
| 8 | w m. Dębowo | 84,2 | stan wód niżej ujścia Rospudy-Netty i Kań. Augustowskiego | N.O.N | fosfor og., |
| 9 | wyżej m. Dolistowo | 78,2 | stan czystości wyżej Dolistowa | II | – |
| 10 | niżej m. Dolistowo | 76,1 | wpływ ścieków z Dolistowa | II | – |
| 11 | w m. Wroceń | 69,2 | stan czystości na granicy byłego woj. łomż. | III | m. Coli, |
| 12 | w m. Osowiec | 50,3 | stan czystości wyżej ujścia Ełku | II | – |
| 13 | m. Rutkowskie | 8,5 | stan czystości na ujściu do Narwi | III | ekstrakt eter., m. Coli. |

Źródło: Bok G.i in., *Stan czystości wód powierzchniowych obszaru Zielonych Płuc Polski*, Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa 1998.

Większe źródła zanieczyszczeń rzeki Biebrzy:

1. Zespół Szkół Rolniczych w Różanymstoku (poprzez rzekę Sidrę), oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna, 65 m³ ścieków na dobę,
2. oczyszczalnia komunalna w Dąbrowie Białostockiej (poprzez rzekę Kropiwną), mechaniczno-biologiczna plus stawy napowietrzane, 1450 m³ ścieków na dobę,
3. oczyszczalnia miejska w Lipsku n/Biebrzą, biologiczno-chemiczna, osad czynny z redukcją biogenów, 335 m³ ścieków na dobę,
4. oczyszczalnia gminna w Sztabinie, mechaniczno-biologiczna, osad czynny z redukcją biogenów, 100 m³ ścieków na dobę,
5. oczyszczalnia miejska w Augustowie (przez Nette) mechaniczno-biologiczna, osad czynny, 4790 m³ ścieków na dobę,
6. OSM w Dolistowie, oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna, osad czynny, 110 m³ ścieków na dobę,
7. Jednostka Wojskowa w Osowcu, oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna, osad czynny, PIX, 113 m³ ścieków na dobę,
8. oczyszczalnia w Goniądzu, mechaniczno-biologiczna, PIX, 64,4 m³ ścieków na dobę,
9. oczyszczalnia gminna w Trzciannem, oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna, staw bakteryjno-głonowy, 44,6 m³ ścieków na dobę.

3. Metodyka badań technologicznych.

Badania technologiczne dotyczyły analizy fizyko-chemicznej naturalnych wód dorzecza Biebrzy pobieranych w charakterystycznych punktach położonych w północnym i środkowym basenie rzeki.

Poboru próbek dokonano zgodnie z normą PN-76/C-04620 w taki sposób, aby wyeliminować przypadkowy wpływ niektórych zanieczyszczeń (patyki, liście, trawa) na dokładność oznaczeń składu badanej wody [9]. Ze względu na wymogi technologiczne dotyczące wykonywania odczytu temperatury wody, oznaczenie to przeprowadzano w miejscu poboru próbek. Na miejscu dokonywano także pomiaru temperatury powietrza, odczynu oraz zawartości tlenu rozpuszczonego. Pozostałe oznaczenia wykonywane były w laboratorium zgodnie z przyjętą metodyką badań analitycznych. Badania obejmowały następujące wybrane wskaźniki zanieczyszczeń: temperatura powietrza i wody, odczyn, barwa, mętność, tlen rozpuszczony, żelazo ogólne, mangan, wapń, magnez, twardość ogólna, kwasowość i zasadowość, związki biogenne: fosforany, azot amonowy, azotanowy i azotynowy oraz herbicydy fenoksyłowe: dichloroprop (DCPP), mekoprop (MCP), MCPA i 2,4-D. Wyniki zamieszczone w poniższym opracowaniu są średnią arytmetyczną z trzech pomiarów. Analityczną zawartość herbicydów w próbie badano metodą chromatografii cienkowarstwowej (HPLC) oraz metodą chromatografii gazowej (GC) wykonywanej przez akredytowane laboratorium Terenowej Stacji Doświadczalnej Instytutu Ochrony Roślin w Białymstoku. Pozostałe, wymienione wcześniej, wskaźniki zanieczyszczeń wód oznaczane były przy użyciu spektrofotometru HACH DR 2000, spektrofotometru MERCK NOVA 400, tlenomierza WTW OXI-SET 330 oraz klasycznymi metodami normowymi.

Tabela 2. Dokładność metody HPLC

Table 2. Exactitude of HPLC method

| Substancja biologicznie czynna | Poziom fortyfikacji, [$\mu\text{g/l}$] | N | Odzysk średni, [%] | Wykrywalność, [$\mu\text{g/l}$] | Granica oznaczalności, [$\mu\text{g/l}$] |
|--------------------------------|--|---|--------------------|-----------------------------------|--|
| 2,4-D | 1 | 4 | 87,1 | 1,0 | 1 |
| 2,4-D | 14 | 4 | 94,9 | 0,5 | 1 |
| MCPA | 1 | 4 | 89,9 | 1,0 | 1 |
| MCPA | 12 | 4 | 95,4 | 0,5 | 1 |
| MCP | 1 | 4 | 68,5 | 1,0 | 1 |
| MCP | 14 | 4 | 94,6 | 0,5 | 1 |

Źródło: parametry urządzenia chromatograficznego wykonującego analizy w ramach analizowanego tematu

Analizą objęto okres od kwietnia 2000 roku do marca 2001 roku. W tym czasie wykonano 12 serii badań wód dorzecza Biebrzy. Próbkę pobierano raz w miesiącu, w stałych odstępach czasowych. Minimalna częstotliwość

poboru próbek przy monitorowaniu zanieczyszczeń pestycydowych, w przypadku wód ujmowanych do picia w celu ustalenia aktualnego stężenia oraz zmian sezonowych wynosi cztery razy w roku z zaznaczeniem monitorowania w okresie stosowania silnych opadów [9]. Należy przy tym zaznaczyć, że pokrywa lodowa w miesiącach zimowych oraz wysychanie miejsc poboru próbek w miesiącach letnich uniemożliwiały pobór wody do badań w niektórych punktach kontrolnych.

Odstępy pomiędzy kolejnymi poborami próbek wody uzależnione były od panujących warunków meteorologicznych. Badań nie przeprowadzono w miesiącu lipcu ze względu na panującą suszę – wyschnięciu uległy rowy melioracyjne i rozlewiska, a poziom wód w rzekach uniemożliwił pobór wody oraz w miesiącach zimowych – styczeń, luty ze względu na panujące ujemne temperatury i obecność pokrywy lodowej na ciekach wodnych.

Prezentowane w niniejszym opracowaniu informacje o jakości wody Biebrzy opracowano na podstawie analizy próbek wody. Wyniki badań stanowią podstawę do bieżącej i okresowej oceny jakości wód zgodnie z obowiązującą w prawodawstwie polskim klasyfikacją jakości wód powierzchniowych płynących. Dla lepszej prezentacji jakości wody wyniki badań zostały uzupełnione danymi uzyskiwanymi z literatury.

Podstawą klasyfikacji jakości wód w Polsce jest rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 roku, ustalające trzy klasy czystości wód powierzchniowych, którym jest podporządkowany odpowiedni rodzaj użytkowania wód. Dla każdej klasy określone są dopuszczalne stężenia poszczególnych zanieczyszczeń [7].

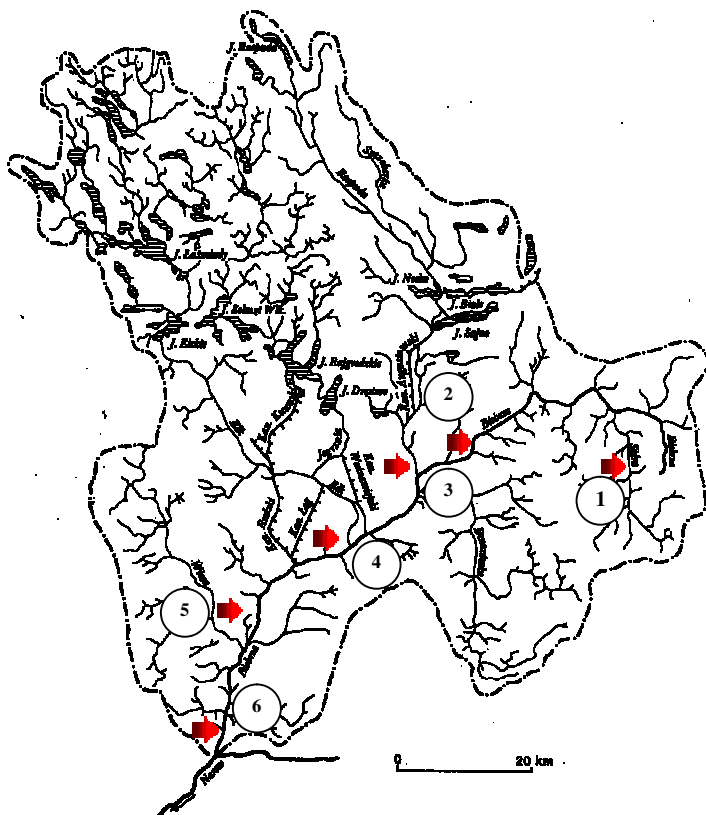
4. Ocena wartości poszczególnych wskaźników w punktach pomiarowo-kontrolnych

Prowadzone w ramach niniejszego tematu obserwacje wpływu zanieczyszczeń obszarowych na stan zanieczyszczenia rzeki Biebrzy obejmowały 20 punktów kontrolnych na obszarze całego dorzecza rzeki. W poniższej pracy analizą objęto 5 punktów. Zestawienie wyników otrzymanych podczas wykonywanych badań przedstawiono na wykresach, w tabelach oraz zinterpretowano zmiany poszczególnych parametrów w kolejnych punktach poboru wody.

4.1. Punkt kontrolny na rzece Sidra

Poboru prób dokonywano w rzece Sidra będącej dopływem Biebrzy z mostu przy miejscowości Jaszno. Sidra jest niewielką rzeką o nieregulowanych brzegach przepływających przez tereny rolnicze, łąki i pastwiska, na których wypasane jest bydło. Do rzeczki, na całej jej długości, prowadzi szereg rowów melioracyjnych zasilających w wodę w razie potrzeby przyległe pola

uprawne i łąki oraz odprowadzających wodę w okresie deszczowym. Analiza tej rzeki pozwoliła przedstawić skalę zanieczyszczeń spływających z przylegającego do niej obszaru (punkt 1 na rysunku 1).



Źródło: *Hydrologia i hydrografia dorzecza Biebrzy* – A. Byczkowski, T. Kiciński

Rys. 1. Mapa hydrograficzna rzeki Biebrzy
Fig. 1. Hydrographic map of the Biebrza river

Rzeka Sidra jest dużym i ważnym dopływem Biebrzy, stan jej czystości sprawdzany jest też cyklicznie przez inspektorów WIOŚ. Jednakże brak jest doniesień dotyczących ładunków pestycydów niesionych przez rzekę. W większości pobranych prób oznaczano obecność badanych pestycydów fenoksyoctowych, przy czym największe ich ilości notowano w okresie wiosenno-jesiennym. Związane jest to bezpośrednio ze stosowaniem zabiegów agrotechnicznych w okresie wzmożonego wzrostu chwastów, które zwalczane są wła-

śnie tymi preparatami. Największe stężenia (najczęściej oznaczanego MCPP) zanotowano w czerwcu, zaś całą gamę związków fenoksylowych zaobserwowano w próbach pobranych w listopadzie (2,4-D, MCPA oraz MCPP). Należy to wytłumaczyć faktem, iż w okresie jesiennym pola oziminy opryskiwane są różnorodnymi preparatami chemicznymi, które na skutek intensywnych opadów szybko migrują w postaci spływów powierzchniowych do zbiorników wodnych. Niska jesienna temperatura spowalnia szybkość rozkładu tych związków, przyczynia się do tego również mniejsza aktywność mikroflory glebowej rozkładającej herbicydy. Największe wartości stężenia w wodzie Sidry związków azotu i fosforu oznaczane były w okresie letnim. Związane jest to z intensywnym nawożeniem upraw na przylegających do brzegów rzeki polach uprawnych, a następnie przenikaniem zanieczyszczeń w opisany wcześniej sposób do wód.

Nie zaobserwowano w tym punkcie większego wpływu zanieczyszczeń obszarowych na jakość wody w Biebrzy. Badane parametry nie przekraczały wartości granicznych dla klasy I czystości wód, poza fosforanami oraz zanieczyszczeniami bakteriologicznymi (dane WIOŚ) – wartości odpowiadające klasie II. Na podstawie wykonanych analiz wodę rzeki Sidry zakwalifikowano jako II-klasową. Obecność w wodzie rzecznej herbicydów wyraźnie dyskwalifikuje ją jako źródło wody pitnej pobieranej do celów konsumpcyjnych bez odpowiedniego oczyszczenia. Sidra może niebezpiecznie zanieczyszczać Biebrzę chemicznymi środkami ochrony roślin.

4.2. Punkt kontrolny pomiędzy miejscowościami Krasnoborki i Sztabin

Poboru prób dokonywano w rowie melioracyjnym usytuowanym na terenie łąkowo-rolniczym pomiędzy miejscowościami Krasoborki i Sztabin. Rów o długości około 1,5 km i szerokości około 0,7 m znajdujący swe ujście bezpośrednio w rzece Biebrzy zasila w wodę przyległy teren rolniczy, nie ma uregulowanych brzegów. W okresie deszczowym odprowadza wodę z pól i łąk. Informacje uzyskane na podstawie badań przeprowadzonych w tym miejscu, pozwoliły określić wpływ zanieczyszczeń obszarowych dostających się wraz z wodami prowadzonymi rowem do rzeki Biebrzy. (punkt 2 na rysunku 1)

Literatura rzadko podaje przypadki badania wód spływających rowami melioracyjnymi do zbiorników wodnych pod względem zanieczyszczeń fizykochemicznych jak i pestycydowych. Przeprowadzone w ramach omawianego tematu badania udawniają, iż wody niesione rowami melioracyjnymi mogą przyczyniać się do zanieczyszczenia zbiorników wodnych. W próbach pobranych z omawianego rowu oznaczano obecność herbicydów fenoksyoctowych w okresie wiosenno-jesiennym, największe stężenia, podobnie jak w poprzednim punkcie, zanotowano późną jesienią (listopad – grudzień) Wykrywano wtedy w wodzie obecność 2,4-D, MCPA oraz MCPP.

Największe stężenia związków azotu i fosforu notowano w okresie wiosna-lato. Wahania zawartości azotanów w próbach pobranych w tym punkcie w zależności od pory roku można wytłumaczyć tym, że w ciepłym okresie fitoplankton i rośliny wodne zużywają związki azotowe do swego rozwoju, jesienią zaś następuje obumarcie flory i jej biochemiczny rozkład, wobec czego ilość związków azotowych, w tym azotanów, wzrasta.

4.3. Punkt kontrolny w miejscowości Goniądz

Goniądz jest miastem w województwie podlaskim w obrębie Kotliny Biebrzańskiej, nad Biebrzą. Położony na obszarze regionu rolniczego, stanowi jego centrum handlowo-usługowe i podstawową atrakcję turystyczną tych okolic. Ciekawe i niespotykane w Europie zwierzęta oraz rośliny przyciągają biologów, a konieczność ciągłego monitorowania zanieczyszczeń odprowadzanych wraz ze ściekami oczyszczonymi – technologów. Punkt poboru prób usytuowany był w pobliżu miejsca odprowadzania ścieków z miejskiej oczyszczalni ścieków. Informacje uzyskane na podstawie badań przeprowadzonych w tym miejscu, pozwoliły na określenie wpływu zanieczyszczeń dostających się wraz ze ściekami do rzeki Biebrzy [8] (punkt 3 na rysunku 1).

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że oczyszczalnia ścieków w Goniądzu odprowadza do odbiornika ścieki wystarczająco oczyszczone pod względem zawartości związków tak biogenych jak i organicznych. Dopuszczalne normy zawartości fosforanów w ściekach odprowadzanych do odbiorników wynoszą 1,5 mg/l, zaś przy uwzględnieniu zaostrzenia przepisów dla terenów chronionych obniżona została dolna granica do wartości 1 mg/l. Stężenie jonu amonowego nie przekracza 0,8 mg/l, co jest wartością dopuszczalną w odcieku z oczyszczalni (poniżej 1 mg/l), podobnie jak jonu azotynowego, którego zakres oznaczanych wartości mieścił się w granicach norm. Pozostałe wskaźniki zanieczyszczeń nie przekroczyły również wartości granicznych. Normom wód I klasy odpowiadała jedynie zawartość w wodzie azotu amonowego. Wartości azotu azotynowego mieściły się w granicach II klasy czystości. Normom wód III klasy czystości odpowiadają wartości fosforanów i z tego też powodu wody w tym punkcie określono jako trzecioklasowe.

W porównaniu z badanymi wodami w pozostałych punktach pomiarowo-kontrolnych stężenia herbicydów w odcieku z oczyszczalni są bardzo wysokie. Obecność badanych preparatów wykrywana była w każdej analizowanej próbce, przy czym najmniejsze stężenia notowano w okresie zimowym oraz późnego lata, największe ilości (do 300 mg badanych substancji/l) oznaczono w listopadzie nieco mniejsze w czerwcu i grudniu. Okolice Goniądza są terenami rolniczymi, a duża popularność tych środków tłumaczy ich możliwość przedostawania się do ścieków (opryski, mycie i odkazanie aparatury agrotechnicznej itp.).

4.4. Punkt kontrolny w okolicach miejscowości Karwowo

Poboru prób dokonywano w pobliżu miejscowości Karwowo na terenach bagiennych. W okolicach tego właśnie punktu poboru prób krzyżowały się bagna i rozlewiska przylegające do Biebrzy oraz jej lewego dopływu Wissey. Istniało duże prawdopodobieństwo, iż owa niecka bagienna zbiera zanieczyszczenia spływające do niej wraz z wodami podskórnymi z przylegających do rozlewiska terenów rolniczych. Informacje uzyskane na podstawie badań przeprowadzonych w tym miejscu, pozwoliły na określenie parametrów wód infiltracyjnych i spływających z tego terenu, do rzeki Biebrzy (punkt 4 na rysunku 1).

Na terenach bagiennych w pobliżu Karwowa normom wód I-klasowych odpowiadała zawartość azotu amonowego i azotu azotynowego w miesiącach kwietniu i maju. Wartości pozostałych wskaźników mieściły się w granicach określonych dla klasy III, a tym samym na analizowanym odcinku wody zaliczono do III klasy czystości.

Oznaczano również w badanych wodach herbicydy fenoksyoctowe, wymywane przez spływy powierzchniowe z pobliskich pól uprawnych. Znajdowano je we wszystkich próbach wody, jedynie poza miesiącami zimowymi (styczeń – luty, kiedy woda była skuta pokrywą lodową uniemożliwiająca pobór prób) i letnimi (czerwiec-wrzesień, gdy bagna były wyschnięte).

4.5. Punkt kontrolny w okolicach wsi Wierciszewo

Poboru prób dokonywano w rzeczce w okolicy wsi Wierciszewo niedaleko ujścia rzeki Biebrzy do Narwi. Ta nienazwana na mapach rzeczka przepływa przez małe wioski i tereny typowo rolnicze, spływa do niej kilka rowów powierzchniowych. Analiza tej rzeczki pozwoliła przedstawić zanieczyszczenia spływające z przylegającego do niej obszaru do Biebrzy (punkt 5 na rysunku 1).

W badanym punkcie wykrywano znaczne ilości azotynów i z ich powodu wody w okolicach wsi Wierciszewo zaliczono w całym punkcie pomiarowym jako trzecioklasowe. W wodach tych oznaczano stężenia azotu amonowego zawierającego się w granicach odpowiadających klasie I. Wartości fosforanów znalazły się w granicach klasy II. Był to punkt, w którym notowano najmniejsze stężenia badanych herbicydów, występujących jedynie w maju i październiku, ale nawet tu wartości te przekroczyły wielkość 0,5 µg/l (suma stężeń pestycydów występujących w wodach)

Standardy jakości wód rzek i innych cieków, stanowiące podstawę działań na rzecz ich ochrony, określone są w klasyfikacji rzek opartej na kryteriach użytkowania wód. Polskie przepisy prawne definiują trzy klasy czystości wód, przypisując im odpowiednie standardy jakościowe, a mianowicie:

- klasa I – woda przeznaczona do zaopatrzenia w wodę ludności i niektórych zakładów przemysłowych wymagających jakości wody do picia oraz hodowli ryb łososiowatych;
- klasa II – woda przeznaczona do hodowli ryb, hodowli zwierząt gospodarskich i do celów rekreacyjnych;
- klasa III – woda do zaopatrzenia przemysłu i do nawodnień rolniczych.

Dla wszystkich klas określone są wartości dopuszczalne wskaźników zanieczyszczeń.

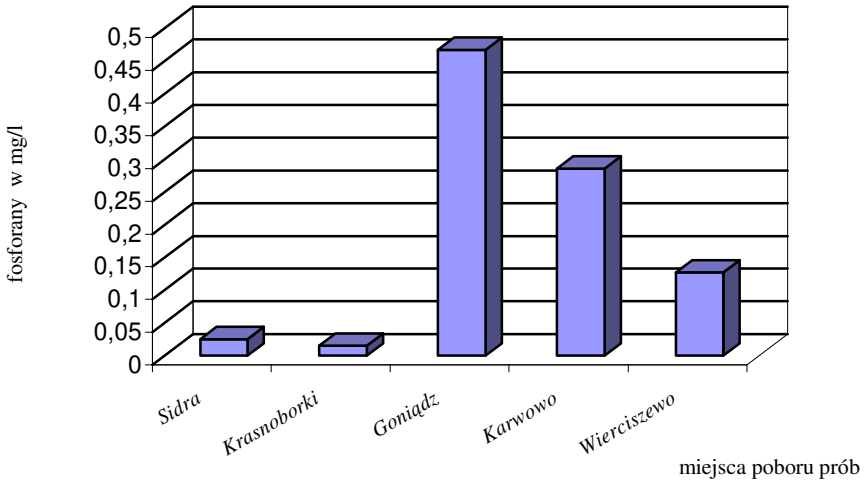
Klasyfikację wód wykonuje się przez porównanie stężeń zanieczyszczeń stwierdzonych w wodach rzek z dopuszczalnymi stężeniami dla poszczególnych klas czystości. Klasyfikację można wykonać na podstawie jednego pomiaru, jednak zwykle wykonuje się je na podstawie cyklu pomiarów w dłuższym okresie najczęściej jednorocznym, jak to miało miejsce podczas analizy stanu czystości rzeki Biebrzy dokonanej w danym opracowaniu.

Stan zanieczyszczenia rzek ocenia się, porównując wyniki badań ze standardami jakości wód leżącymi u podstaw klasyfikacji i zaliczając kontrolowane odcinki rzek do poszczególnych klas czystości. W tym celu rozpatruje się poszczególne wskaźniki zanieczyszczeń oddzielnie, przy czym o zaliczeniu wód do danej klasy decyduje wskaźnik najbardziej niekorzystny. Wyniki klasyfikacji zebrane zostały w tabeli 3.

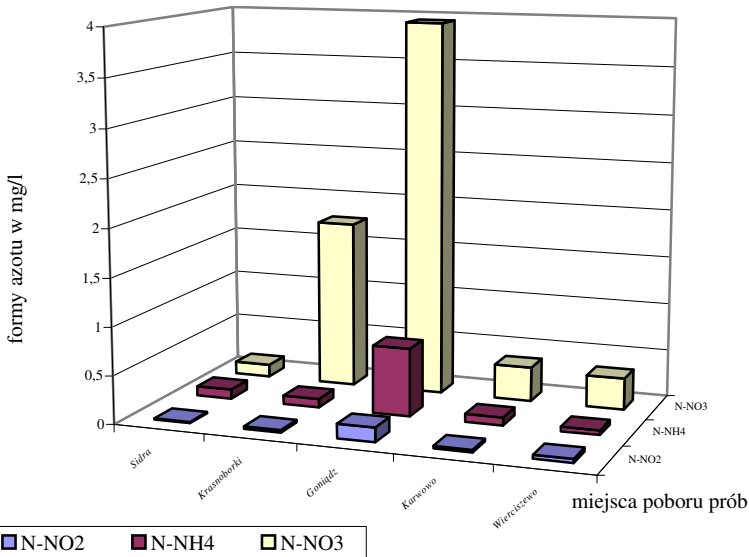
Tabela 3. Ogólna klasyfikacja punktów pomiarowych ze względu na klasę czystości
Table 3. General classification of measurement points considering purity class

| Punkt | Miejscowość | Klasa czystości w oparciu o wskaźniki fizyko-chemiczne | Klasa czystości w oparciu o pestycydy |
|-------|---|--|---------------------------------------|
| 1 | rzeka Sidra | II | pozaklasowa |
| 2 | rów melioracyjny między Krasnoborkami i Sztabinem | III | pozaklasowa |
| 3 | Goniądz | III | pozaklasowa |
| 4 | bagna w okolicy Karwowa | III | pozaklasowa |
| 5 | okolica wsi Wierciszwo | III | pozaklasowa |

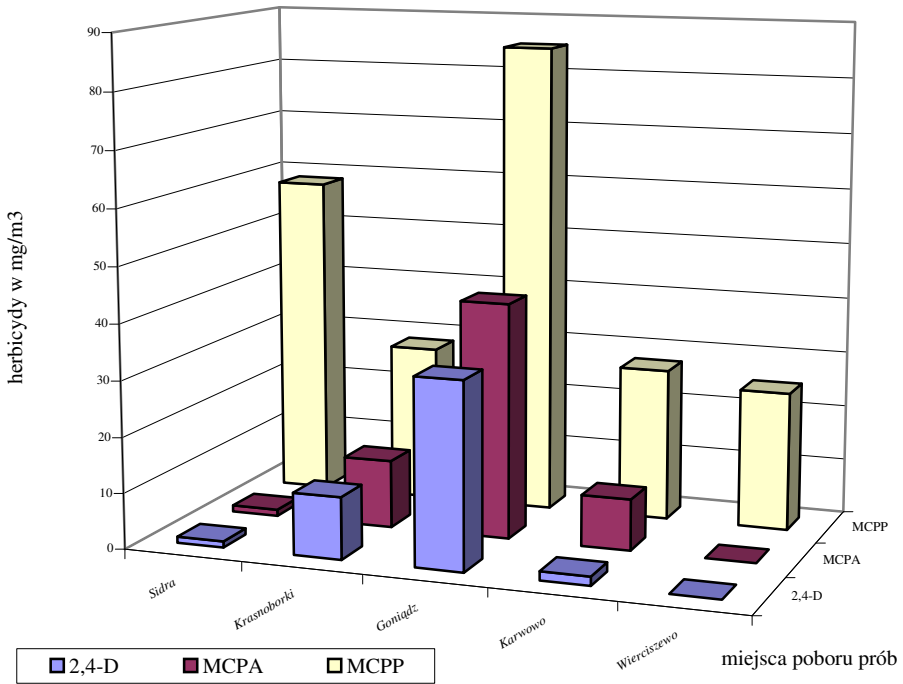
Źródło: opracowanie własne



Rys. 1. Średnie roczne zawartości fosforanów w badanych punktach poboru prób
Fig. 1. Average yearly content of phosphates in studied points of samples collection



Rys. 2. Średnie roczne zawartości poszczególnych form azotu w badanych punktach poboru prób
Fig. 2. Average yearly content of individual forms of nitrogen in studied points of samples collection



Rys. 3. Średnie roczne zawartości herbicydów w badanych punktach poboru prób
Fig. 3. Average yearly content of herbicides in studied points of samples collection

Tabela 4. Zestawienie wartości parametrów zanieczyszczeń w wodzie rzeki Sidra**Table 4.** Comparison of parameters values in water of river Sidra

| Parametr | Jednostka | Miesiące | | | | | | | | | | | |
|-------------------|-----------------------|----------|-------|----------|--------|----------|----------|-------------|----------|----------|---------|-------|--------|
| | | kwiecień | maj | czerwiec | lipiec | sierpień | wrzesień | październik | listopad | grudzień | styczeń | luty | marzec |
| Temp. powietrza | °C | 19,4 | 20,6 | 16,7 | 21,5 | 20,8 | 16,4 | 12,6 | 5,0 | 3,1 | -3,5 | -6,1 | 18,7 |
| Temp. wody | °C | 12,5 | 16,4 | 15,7 | 17,0 | 16,6 | 13,4 | 10,7 | 3,0 | 2,5 | 2,2 | 2,0 | 7,2 |
| Tlen | mg O ₂ /l | 9,6 | 8,5 | 5,6 | 5,8 | 6,1 | 8,5 | 7,0 | 11,1 | 12,7 | 10,5 | 11,6 | 12,3 |
| pH | – | 6,0 | 6,5 | 7,2 | 7,0 | 6,5 | 6,5 | 6,0 | 6,2 | 6,3 | 6,5 | 6,5 | 6,7 |
| N-NH ₄ | mg NH ₄ /l | 0,08 | 0,12 | 0,16 | 0,1 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,06 | 0,1 | 0,08 | 0,12 |
| N-NO ₂ | mg NO ₂ /l | 0,015 | 0,015 | 0,015 | 0,015 | 0,01 | 0,015 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,015 |
| N-NO ₃ | mg NO ₃ /l | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,2 |
| Fosforany | mg PO ₄ | 0,025 | 0,026 | 0,027 | 0,03 | 0,03 | 0,035 | 0,023 | 0,012 | 0,011 | 0,015 | 0,015 | 0,03 |
| Herbicydy | DCPP | µg/l | x | x | x | x | x | x | – | – | x | x | – |
| | MCCP | µg/l | 75 | 45 | 225 | 75 | – | 45 | 75 | 30 | – | – | 30 |
| | MCPA | µg/l | – | – | – | – | – | – | 10 | – | – | – | – |
| | 2,4-D | µg/l | – | – | – | – | – | – | 10 | – | – | – | – |

źródło: badania własne

x – w badanej próbce zanotowano obecność dichloropropu

-- w badanej próbce nie zanotowano obecności herbicydów

Tabela 5. Zestawienie wartości parametrów zanieczyszczeń w wodzie rowu melioracyjnego znajdującego się między miejscowościami Krasnoborki i Sztabin

Table 5. Comparison of parameters values in water of drainage ditch located between country towns Krasnoborki i Sztabin

| Parametr | Jednostka | Miesiące | | | | | | | | | | | |
|-------------------|-----------------------|----------|------|----------|--------|----------|----------|-------------|----------|----------|---------|------|--------|
| | | kwiecień | maj | czerwiec | lipiec | sierpień | wrzesień | październik | listopad | grudzień | styczeń | luty | marzec |
| Temp. powietrza | °C | 20,9 | 22,6 | 15,9 | 20,1 | 19,7 | 16,7 | 11,1 | 4,1 | 3,0 | lód | lód | 17,0 |
| Temp. wody | °C | 16,0 | 15,2 | 11,5 | 14,5 | 14,8 | 11,8 | 9,7 | 4,1 | 2,8 | | | 10,1 |
| Tlen | mg O ₂ /l | 12,2 | 9,4 | 6,3 | 6,5 | 6,7 | 8,0 | 7,2 | 10,6 | 11,9 | | | 12,7 |
| pH | – | 6,6 | 6,8 | 7,0 | 6,5 | 6,5 | 6,1 | 6,0 | 6,0 | 6,4 | | | 6,2 |
| N-NH ₄ | mg NH ₄ /l | 0,12 | 0,08 | 0,12 | 0,06 | 0,1 | 0,12 | 0,06 | 0,08 | 0,08 | | | 0,08 |
| N-NO ₂ | mg NO ₂ /l | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,01 | 0,05 | 0,03 | 0,03 | | | 0,02 |
| N-NO ₃ | mg NO ₃ /l | 1,0 | 0,7 | 1,0 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 1,5 | 2,0 | 2,0 | | | 2,6 |
| Fosforany | mg PO ₄ | 0,022 | 0,02 | 0,024 | 0,02 | 0,025 | 0,007 | 0,008 | 0,006 | 0,005 | | | 0,02 |
| Herbicydy | DCPP | µg/l | x | x | x | x | x | x | x | – | x | – | |
| | MCPP | µg/l | 45 | 45 | – | – | – | 75 | 45 | 45 | – | – | |
| | MCPA | µg/l | – | – | – | – | – | – | – | 80 | 30 | – | |
| | 2,4-D | µg/l | – | – | – | – | – | – | – | 80 | 20 | – | |

źródło: badania własne

x – w badanej próbce zanotowano obecność dichloropropu

-- w badanej próbce nie zanotowano obecności herbicydów

Tabela 6. Zestawienie wartości parametrów zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych odpływających z oczyszczalni ścieków w Goniądzu

Table 6. Comparison of parameters values in treated sewage piped from wastewater treatment plant in Goniądz

| Parametr | Jednostka | Miesiące | | | | | | | | | | | |
|-------------------|-----------------------|----------|------|----------|--------|----------|----------|-------------|----------|----------|---------|------|--------|
| | | kwiecień | maj | czerwiec | lipiec | sierpień | wrzesień | październik | listopad | grudzień | styczeń | luty | marzec |
| Temp. powietrza | °C | 22,3 | 22,0 | 14,1 | 20,4 | 21,2 | 17,2 | 16,7 | 10,0 | 3,5 | -5,4 | -7,2 | 19,8 |
| Temp. wody | °C | 11,3 | 17,4 | 15,8 | 15,4 | 17,7 | 13,6 | 11,4 | 10,3 | 9,1 | 7,5 | 7,1 | 12,2 |
| Tlen | mg O ₂ /l | 5,5 | 8,7 | 5,0 | 5,2 | 5,4 | 8,7 | 8,6 | 9,7 | 9,9 | 8,1 | 7,5 | 10,0 |
| pH | – | 7,0 | 7,0 | 6,2 | 7,8 | 6,0 | 7,0 | 7,5 | 7,0 | 6,9 | 7,0 | 7,0 | 7,2 |
| N-NH ₄ | mg NH ₄ /l | 0,6 | 0,8 | 0,7 | 0,7 | 0,8 | 0,7 | 0,8 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,85 | 0,6 |
| N-NO ₂ | mg NO ₂ /l | 0,16 | 0,36 | 0,12 | 0,1 | 0,08 | 0,12 | 0,08 | 0,12 | 0,12 | 0,1 | 0,15 | 0,2 |
| N-NO ₃ | mg NO ₃ /l | 6,0 | 7,0 | 6,0 | 4,5 | 4,0 | 4,0 | 5,0 | 5,5 | 5,5 | 5,0 | 6,0 | 5,0 |
| Fosforany | mg PO ₄ | 0,38 | 0,5 | 0,46 | 0,48 | 0,52 | 0,5 | 0,43 | 0,49 | 0,42 | 0,55 | 0,5 | 0,5 |
| Herbicydy | DCPP | µg/l | x | x | x | x | x | x | – | – | x | x | x |
| | MCPP | µg/l | 75 | 30 | 75 | 60 | 30 | 75 | 75 | 300 | 75 | 30 | 30 |
| | MCPA | µg/l | 20 | – | 50 | 10 | – | – | – | 200 | 80 | – | – |
| | 2,4-D | µg/l | – | – | 50 | 20 | – | – | – | 200 | 30 | – | – |

źródło: badania własne

x – w badanej próbce zanotowano obecność dichloropropu

-- w badanej próbce nie zanotowano obecności herbicydów

Tabela 7. Zestawienie wartości parametrów zanieczyszczeń w wodach z terenów bagiennych w okolicy miejscowości Karwowo
Table 7. Comparison of parameters values in water from boggy grounds near country town Karwowo

| Parametr | Jednostka | Miesiące | | | | | | | | | | | | |
|-------------------|-----------------------|----------|-------|----------|--------|----------|----------|-------------|----------|----------|---------|------|--------|----|
| | | kwiecień | maj | czerwiec | lipiec | sierpień | wrzesień | październik | listopad | grudzień | styczeń | luty | marzec | |
| Temp. powietrza | °C | 22,3 | 22,5 | sucho | sucho | sucho | sucho | 14,5 | 7,3 | 2,5 | lód | lód | 17,9 | |
| Temp. wody | °C | 17,3 | 19,1 | | | | | 13,1 | 3,9 | 2,1 | | | 15,4 | |
| Tlen | mg O ₂ /l | 0,9 | 1,4 | | | | | 2,3 | 9,9 | 7,4 | | | 8,4 | |
| pH | – | 6,4 | 8,0 | | | | | 5,0 | 5,5 | 6,5 | | | 6,2 | |
| N-NH ₄ | mg NH ₄ /l | 0,18 | 0,08 | | | | | 0,12 | 0,16 | 0,1 | | | 0,2 | |
| N-NO ₂ | mg NO ₂ /l | 0,003 | 0,015 | | | | | 0,05 | 0,05 | 0,07 | | | 0,05 | |
| N-NO ₃ | mg NO ₃ /l | 0,5 | 0,1 | | | | | 0,4 | 0,4 | 0,3 | | | 0,5 | |
| Fosforany | mg PO ₄ | 0,18 | 0,91 | | | | | 0,2 | 0,63 | 0,56 | | | 0,38 | |
| Herbicydy | DCPP | µg/l | x | | | | | x | x | - | | | x | - |
| | MCPP | µg/l | 45 | | | | | 30 | 75 | - | | | - | 15 |
| | MCPA | µg/l | 30 | - | - | 15 | 10 | - | | | | | | |
| | 2,4-D | µg/l | - | - | - | 10 | - | - | | | | | | |

źródło: badania własne

x – w badanej próbie zanotowano obecność dichloropropu
 -- w badanej próbie nie zanotowano obecności herbicydów

Tabela 8. Zestawienie wartości parametrów zanieczyszczeń w wodzie rzeczki w okolicy miejscowości Wierciszewo

Table 8. Comparison of parameters values in water of river near country town Wierciszewo

| Parametr | Jednostka | Miesiące | | | | | | | | | | | |
|-------------------|-----------------------|----------|------|----------|--------|----------|----------|-------------|----------|----------|---------|------|--------|
| | | kwiecień | maj | czerwiec | lipiec | sierpień | wrzesień | październik | listopad | grudzień | styczeń | luty | marzec |
| Temp. powietrza | °C | 22,4 | 20,8 | sucho | sucho | sucho | sucho | 16,7 | 10,0 | 3,5 | lód | lód | 19,8 |
| Temp. wody | °C | 18,5 | 16,3 | | | | | 13,1 | 4,9 | 2,9 | | | 10,2 |
| Tlen | mg O ₂ /l | 7,4 | 4,4 | | | | | 5,7 | 6,7 | 8,1 | | | 12,0 |
| pH | – | 7,4 | 7,0 | | | | | 6,5 | 6,2 | 7,2 | | | 7,0 |
| N-NH ₄ | mg NH ₄ /l | 0,16 | 0,08 | | | | | 0,08 | 0,06 | 0,006 | | | 0,1 |
| N-NO ₂ | mg NO ₂ /l | 0,08 | 0,05 | | | | | 0,05 | 0,03 | 0,12 | | | 0,06 |
| N-NO ₃ | mg NO ₃ /l | 0,7 | 0,3 | | | | | 0,3 | 0,1 | 0,1 | | | 0,5 |
| Fosforany | mg PO ₄ | 0,3 | 0,1 | | | | | 0,2 | 0,22 | 0,15 | | | 0,3 |
| Herbicydy | DCPP | µg/l | x | | | | | x | – | x | | | x |
| | MCPP | µg/l | – | 75 | 75 | – | – | – | | | | | |
| | MCPA | µg/l | – | – | – | – | – | – | | | | | |
| | 2,4-D | µg/l | – | – | – | – | – | – | | | | | |

źródło: badania własne

x – w badanej próbie zanotowano obecność dichloropropu

-- w badanej próbie nie zanotowano obecności herbicydów

6. Podsumowanie

Głównym zanieczyszczeniem badanych wód są spływy powierzchniowe, które niosą zanieczyszczenia obszarowe, tj. związki azotu, fosforu oraz środki ochrony roślin. Są to typowe zanieczyszczenia terenów rolniczych, a właśnie do takich należy opisywane do rzeki Biebrzy. Wraz ze spływami powierzchniowymi po płaszczyźnie terenu lub pod jego powierzchnią rozproszone drobne ciekły dostają się do rzek lub innych zbiorników wodnych znajdujących się w pobliżu. Należy zwrócić uwagę, że migracja zanieczyszczeń jest wyraźnie większa w okresach deszczowych, topnienia śniegów oraz w czasie nawożenia upraw rolnych nawozami sztucznymi jak też opryskiwania środkami ochrony roślin. Problem zagrożenia fauny i flory wód powierzchniowych jest na tyle skomplikowany, że dotychczas opracowano na ten temat bardzo mało norm i przepisów prawnych. Powodem tego jest ogromna różnorodność flory i fauny wodnej i jej wrażliwość reakcji na działanie poszczególnych preparatów. Polskie przepisy dotyczące jakości wód powierzchniowych obejmują tylko pestycydy chlorowcopochodne, fosforoorganiczne i karbaminiany, pozostałe (tylko niektóre) preparaty objęte są jedynie propozycją IMiGW. Określa ona najwyższe dopuszczalne stężenie 2,4-D na poziomie $8\mu\text{g/l}$ (brak danych dotyczących MCPA, MCPP i DCPP). Wszystkie uzyskane wyniki w ramach niniejszej pracy w zakresie badań obecności wybranych herbicydów w wodach dorzecza Biebrzy wyraźnie przekraczają tą wartość, co definitywnie dyskwalifikuje badaną wodę jako źródło wody pitnej. Należy przy tym przypomnieć, iż żaden, poza rzeką Sidrą, z opisywanych cieków (rowy melioracyjne, wody bagienne, ścieki oczyszczone) nie nadaje się na źródło wody wodociągowej. Każdy jednak w pewnym stopniu zasila rzekę Biebrzę, która już stanowi podstawowe zaopatrzenie w wodę wielu leżących nad jej brzegami miast i wsi.

Przeprowadzone w ramach analizowanego tematu badania nad obecnością zanieczyszczeń pestycydowych w wodach dopływających do Biebrzy potwierdzają konieczność badania wszystkich zbiorników wodnych pod względem zanieczyszczeń poszczególnymi związkami środków ochrony roślin. Istnieje niebezpieczeństwo, iż pestycydy oraz produkty ich rozpadu trafiają na stacje uzdatniania wody, a dalej do odbiorców.

Polskie rolnictwo w przededniu wejścia do Unii Europejskiej stanie w obliczu konkurencji holenderskiej, francuskiej czy niemieckiej. Zmuszone dorównywać kroku największym potentatom rolnym zaczną stosować na jeszcze szerszą skalę nawozy sztuczne czy chemiczne środki ochrony roślin i płodów rolnych. Skutkiem tego będzie postępujące zanieczyszczenie wód po-

wierzchniowych, a co za tym idzie – wodociągowych. Należy zatem już teraz przygotować rodzime stacje uzdatniania wody na rosące zanieczyszczenie wód silnymi toksynami środowiskowymi i wprowadzić odpowiednie technologie.

Literatura

1. www.maxmedia.pl/pl/parki/biebrzanski.htm
2. **Byczkowski, A., Kiciński T.:** *Hydrologia i hydrografia dorzecza Biebrzy*, Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. Nr 372, 1991.
3. **Pałczyński A.:** *Bagna Biebrzańskie*, LOP, 1998.
4. **Bok G. i in.:** *Stan czystości wód powierzchniowych obszaru zielonych Płuc Polski*, Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa 1998.
5. **Okruszko H., Liwski S.:** *Prognoza rodzaju i skutków zmian w stanie zabagnienia Pradoliny Biebrzy*, AGGW-AR, Warszawa 1980.
6. **Dojlido J.:** *Chemia wody*, Arkady, Warszawa 1995.
7. **Skoczko I.:** *Monitoring zanieczyszczeń dostających się do rzeki Biebrzy z oczyszczalni ścieków w Goniądzu*, Rocznik Ochrona Środowiska Tom 3, Koszalin 2001.
8. **Namieślnik J, Łukasiak J., Jamrógiewicz Z.:** *Pobieranie próbek środowiskowych do analizy*, Towarzystwo Naukowe PWN, Warszawa 1995.
9. **Ignatowicz K.:** *Wahania składu fizyczno-chemicznego wód rzeki Narwi z uwzględnieniem zawartości pestycydów fenoksyoctowych*, Rocznik Ochrona Środowiska Tom 4. Koszalin 2002.

Analysis of Selected Tributaries Polluting Biebrza River

Abstract

The research on influence of spatial contamination on pollution state of the Biebrza river included 20 points of measurement and control on the whole area of Biebrza river basin. This paper presents analysis of 5 points out of 20: on the Sidra river being the tributary of Biebrza, on the drainage ditch situated on meadow and agricultural terrain between Krasoborki and Sztabin country towns, near the point of treated sewage dump from the municipal wastewater treatment plan in Goniądz, on the boggy area near Karwowo country town and on the small river near Wierciszewo.

Superficial run-offs are the main pollutants of the studied waters. Superficial run-offs carry spatial contaminants: nitrogen and phosphorus compounds as well as plants' protection products. These are the typical contaminants of agricultural areas, and the Biebrza river basin is classified so.

Migration of pollutants increases significantly during rainy periods, during snow melting as well as during fertilization of agricultural tillages with artificial fertilizers as well as during spraying of the plants' protection products.

Analiza możliwości intensyfikacji odwadniania osadów pokoagulacyjnych pochodzących ze ścieków produkcyjnych Przedsiębiorstwa DREWEXiM

*Barbara Juraszka, Tadeusz Piecuch
Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

W regionie środkowopomorskim największym przedsiębiorstwem zajmującym się produkcją elementów okiennych jest Przedsiębiorstwo DREWEXiM zlokalizowane w miejscowości Nowe Bielice koło Koszalina.

Podstawowym materiałem stosowanym do produkcji okien i drzwi jest własnej konstrukcji kantówka klejona warstwowo z sosny, posiadająca atest Instytutu Techniki Okiennej w Rosenheim oraz badania spoin przeprowadzone w Centralnym Ośrodku Badawczo-Rozwojowym Przemysłu Stolarstwa Budowlanego Stolbud Wołomin.

Właściwe cięcie i selekcjonowanie drewna pozwala uzyskać promieniowe i półpromieniowe położenie słoje w zewnętrznych warstwach kantówki. Zapewnia to znoszenie naprężeń, gwarantuje stabilność konstrukcji okien i drzwi oraz zapobiega pękaniu sklejonnych elementów [15].

Zakład produkcyjny wykonuje również stolarkę otworową i drzwiową z dębu amerykańskiego i drzew egzotycznych: mahoniu i jego odmian oraz dębu afrykańskiego.

W trakcie procesu produkcyjnego powstają ścieki; ocena możliwości ich podczyszczania stanowi przedmiot badań i analiz przedstawionych w niniejszej publikacji. Praca ta jest kontynuacją badań związanych z tą problematyką, a prowadzonych od kilku lat [4].

2. Gospodarka wodno-ściekowa zakładu

Ścieki poprodukcyjne w zakładzie powstają w wyniku mycia i płukania instalacji klejowych. Osady powstałe po procesach koagulacji i sedymentacji nadają się jedynie do spalania, ponieważ ze względu na skład chemiczny kleju – podany przez producenta (przedstawiony poniżej) charakteryzują się małą podatnością na rozkład [6].

Skład kleju Jowacoll 102 20 i utwardzacza Jowat 195 30 [13]:

- **Jowacoll 102 20** – klej:
 - polioctan winylu i kopolimer winylu w ilości do 50% mas.,
 - woda do 50%,
 - izopropanol do 0,5%,
 - środki sieciujące i konserwujące do 0,2%,
- **Jowat 195 30** – utwardzacz:
 - chlorek glinu do 20%,
 - azotan glinu do 20%,
 - woda do 60%.

3. Propozycja układu technologicznego

Na podstawie badań rozpoznawczych zaproponowano układ technologiczny podczyszczania ścieków przemysłowych Przedsiębiorstwa DREWEXiM przedstawiony na rys. 1.

W pierwszym etapie ścieki surowe, (których stężenia charakterystycznych wskaźników zanieczyszczeń przedstawiono w tabeli 1), podaje się do procesu koagulacji (I węzeł technologiczny – rys. 1).

Ciecz nadosadowa po procesach koagulacji, a następnie sedymentacji grawitacyjnej trwającej 2 godziny, podawana jest do kolejnych węzłów technologicznych, przedstawiono to w pracy [4].

Osady powstałe po procesach koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej, (które stanowią główny cel badań), zostają nadane do procesu sedymentacji odśrodkowej [12] (węzeł II a – rys. 1) lub też alternatywnie do procesu filtracji na złożu węgla aktywnego (węzeł II b – rys. 1) ewentualnie na złożu, które stanowią wióry drzewne pochodzące z Zakładu DREWEXiM.

Przyjęto założenie, iż materiał tworzący warstwę filtracyjno-sorpcyjną dla odwodnienia osadów w procesie filtracji grawitacyjnej musi być materiałem palnym. Osad ten ze względu na właściwości klejące nie może być zagospodarowany w inny sposób, jak tylko spalany [5,8,9,10,11].

Odsącz po procesie sedymentacji odśrodkowej oraz filtrat po procesie filtracji można zawrócić do I węzła technologicznego, czyli do procesu koagulacji. Biorąc powyższe pod uwagę, wykonano badania wskaźników zanieczyszczeń odsączu oraz filtratu. Analiza wartości tych wskaźników miała dać odpowiedź na pytanie, czy odsącz lub filtrat można zawrócić do pierwszego węzła technologicznego tj. koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej bez negatywnego skutku dla jakości tych procesów.

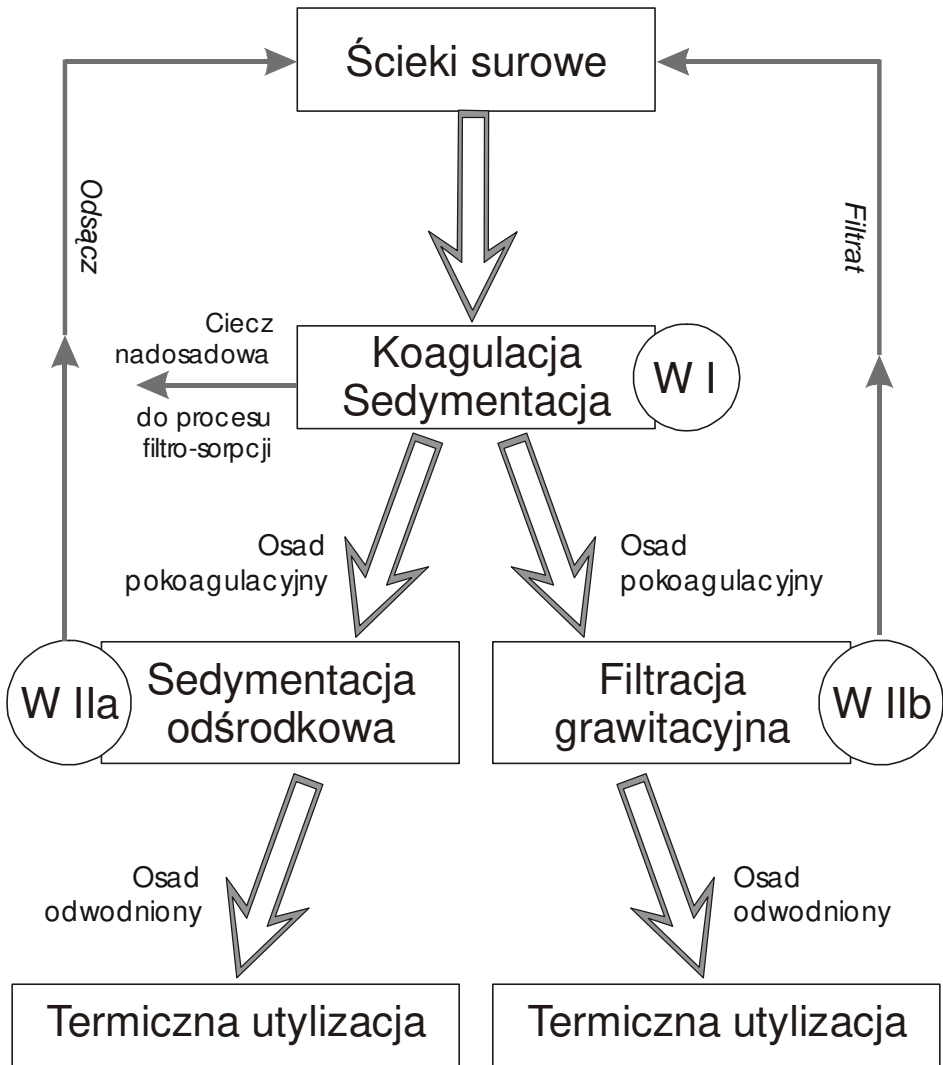
Tabela 1. Charakterystyka jakości ścieków poprodukcyjnych z Przedsiębiorstwa DREWEXIM w Nowych Bielicach

Table 1. Characteristics of post-production wastewater from DREWEXiM Plant in Nowe Bielice

| Lp. | Wskaźnik | Symbol | Jednostka | Ściek surowy | Norma* |
|-----|------------------------------------|--------------------|------------------------------------|--------------|---------|
| 1 | Odczyn | pH | – | 4,2 | 6,5÷9,0 |
| 2 | Chemiczne zapotrzebowanie tlenu | ChZT _{Cr} | mg O ₂ /dm ³ | 18000 | 150 |
| 3 | Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu | BZT ₅ | mg O ₂ /dm ³ | 0,5 | 30,0 |
| 4 | Zawiesina ogólna | Z | mg/dm ³ | 3779 | 50 |
| 5 | Substancje rozpuszczone | S _R | mg/dm ³ | 4593 | 2000 |
| 6 | Sucha pozostałość | S _P | mg/dm ³ | 8372 | 2050 |
| 7 | Ekstrakt eterowy | E _E | mg/dm ³ | 15 | 50 |

*) Wartości dopuszczalne obowiązujące na mocy Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002 roku (Dz. U. Nr 212) [3]

Analiza wyników zawartych w tabeli 1 pozwala zauważyć, że znacznie przekroczone są wartości dopuszczalne prawie wszystkich badanych wskaźników zanieczyszczeń. Najbardziej, aż około 120 razy przekroczona została wartość dopuszczalna wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT_{Cr}, oraz 75,5 razy koncentracja zawiesiny ogólnej.



Rys. 1. Schemat blokowy układu technologicznego utylizacji osadów pokoagulacyjnych; W – węzeł technologiczny

Fig. 1. A block outline of the technological system of the post-coagulation residue utilization; W – technological node

4. Badania własne procesowe

Badania procesowe prowadzono w laboratorium Katedry Techniki Wodno-Mułowej i Utylizacji Odpadów Politechniki Koszalińskiej.

Zasadnicze badania przedstawione w niniejszej publikacji dotyczyły procesów dających możliwości odwadniania osadów pokoagulacyjnych, które sedymentowały grawitacyjnie – w procesach filtracji grawitacyjnej i sedymentacji odśrodkowej.

4.1. Koagulacja i sedymentacja grawitacyjna

Badania procesu koagulacji wykonano stosując wodorotlenek wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ustalając warunki procesowe oparto się na wcześniejszych badaniach [4].

Parametrami stałymi w trakcie trwania procesu koagulacji były: temperatura ścieków nadanych do procesu wynosząca 18°C oraz dawka $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wynosząca $2,0 \text{ g/dm}^3$.

Proces koagulacji prowadzony był z wykorzystaniem mieszadła łopatkowego. Pierwsza faza koagulacji tj. szybkie mieszanie prowadzone było w czasie 30 sekund od momentu dodania koagulantu. Podczas szybkiego mieszania ilość obrotów wynosiła 30 min^{-1} .

W drugiej fazie koagulacji tj. podczas wolnego mieszania trwającego 20 minut ilość obrotów wynosiła 4 min^{-1} [1].

W kolejnym etapie ścieki poddano procesowi sedymentacji. Proces ten na podstawie wstępnych badań rozpoznawczych prowadzono w jednakowym czasie wynoszącym 2 godziny. Wyniki otrzymanych badań po procesie koagulacji i sedymentacji przedstawiono w tabeli 2.

Procesy koagulacji i sedymentacji nie stanowiły w tej publikacji głównego obszaru badań, a ich wykonanie było potrzebne dla otrzymania osadów, które potem były używane do badania ich odwadniania w procesie sedymentacji odśrodkowej oraz filtracji grawitacyjnej.

Po procesach koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej odnotowano znaczące obniżenie wskaźników zanieczyszczeń cieczy nadosadowej, m.in. takich parametrów jak: ChZT_{Cr} o 66,6%, Z o 97%, S_R o 42% oraz S_P o 66,8%.

Charakterystykę wskaźników zanieczyszczeń osadów pokoagulacyjnych nadanych do odwadniania w procesach sedymentacji odśrodkowej i filtracji grawitacyjnej przedstawiono w tabeli 3.

Analiza wyników zawartych w tabeli 3 pozwala stwierdzić, że znacznie przekroczone są wartości dopuszczalne prawie wszystkich badanych parametrów. Najbardziej, (aż ponad 4486 razy) przekroczona została wartość dopuszczalna wskaźnika zawiesiny ogólnej, a 1166 razy wartość normatywna wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu.

Tabela 2. Charakterystyka cieczy nadosadowej po procesie koagulacji wodorotlenkiem wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w ilości $D = 2,00 \text{ g/dm}^3$

Table 2. The characteristics of the decanted water after the process of coagulation with calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the amount of $D = 2,00 \text{ g/dm}^3$

| Lp. | Wskaźnik | Symbol | Jednostka | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | Norma |
|-----|------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------|
| 1 | Odczyn | pH | – | 11,9 | 6,5÷9,0 |
| 2 | Chemiczne zapotrzebowanie tlenu | ChZT_{Cr} | $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ | 6000 | 150 |
| 3 | Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu | BZT_5 | $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ | 0 | 30 |
| 4 | Zawiesina ogólna | Z | mg/dm^3 | 115 | 50 |
| 5 | Substancje rozpuszczone | S_R | mg/dm^3 | 2665 | 2000 |
| 6 | Sucha pozostałość | S_P | mg/dm^3 | 2780 | 2050 |

Tabela 3. Wyniki badań wskaźników zanieczyszczeń osadu pokoagulacyjnego

Table 3. Values of contamination indicators in the post-coagulation residue

| Lp. | Wskaźnik | Symbol | Jednostka | Wartość | Norma |
|-----|------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------|---------|
| 1 | Odczyn | pH | – | 11,9 | 6,5÷9,0 |
| 2 | Chemiczne zapotrzebowanie tlenu | ChZT_{Cr} | $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ | 175000 | 150 |
| 3 | Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu | BZT_5 | $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ | 3 | 30 |
| 4 | Zawiesina ogólna | Z | mg/dm^3 | 224328 | 50 |
| 5 | Substancje rozpuszczone | S_R | mg/dm^3 | 7901 | 2000 |
| 6 | Sucha pozostałość | S_P | mg/dm^3 | 227229 | 2050 |

4.2. Sedymentacja odśrodkowa

4.2.1. Wpływ czasu wirowania na jakość osądczu

W tej serii badań określono wpływ czasu wirowania na wielkości wskaźników zanieczyszczeń otrzymanego osądczu. Podczas prowadzenia procesu parametrem stałym były obroty wirnika $n = 3000 \text{ min}^{-1}$, zmienny był stosunkowo długi czas wirowania i wynosił od 4 do 10 minut. Wyniki otrzymanych badań wpływu czasu wirowania na jakość otrzymanego osądczu przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Zestawienie wyników badań wpływu czasu wirowania na jakość osądczu po procesie sedymentacji odśrodkowej; obroty wirnika $n = 3000 \text{ min}^{-1} = \text{const}$

Table 4. Breakdown of the test results on the influence of rotation time on the quality of drainage after the centrifugal sedimentation process; rotation speed $n = 3000 \text{ min}^{-1} = \text{const}$

| Lp. | Wskaźnik | Symbol | Jednostka | t=4 min | t=7 min | t=10 min | Norma |
|-----|------------------------------------|------------------|------------------------------------|---------|---------|----------|---------|
| 1 | Odczyn | pH | – | 12,1 | 12,1 | 12,1 | 6,5÷9,0 |
| 2 | Chemiczne zapotrzebowanie tlenu | ChZT | mg O ₂ /dm ³ | 168000 | 166000 | 167000 | 150 |
| 3 | Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu | BZT ₅ | mg O ₂ /dm ³ | 0 | 0 | 0 | 30 |
| 4 | Zawiesina ogólna | Z | mg/dm ³ | 3250 | 3170 | 3105 | 50 |
| 5 | Substancje rozpuszczone | S _R | mg/dm ³ | 7890 | 7892 | 7891 | 2000 |
| 6 | Sucha pozostałość | S _P | mg/dm ³ | 11140 | 11062 | 10996 | 2050 |

Na podstawie analizy wyników badań przedstawionych w tabeli 4 i porównując je z danymi przedstawionymi w tabeli 3, można zauważyć, że czas wirowania nie wpływa istotnie na obniżenie chemicznych wskaźników zanieczyszczeń w osądczu. Sedymentacja odśrodkowa jest procesem mechanicznym, nie zachodzą tu lub zachodzą w minimalnym stopniu procesy chemiczne, które mogłyby spowodować obniżenie wartości badanych wskaźników zanieczyszczeń ChZT_C, oraz S_R. W związku z powyższym nie przedstawiono graficznie otrzymanych rezultatów badań. Proces sedymentacji odśrodkowej daje zadawalające efekty obniżania zawartości koncentracji masowej ciała stałego w zawieszynie. Przykładowo, w otrzymanym osądczu określono Z od 3250 mg/dm³ dla t = 4 minuty do 3105 mg/dm³ dla t = 10 minut, przy czym początkowa wartość Z wy-

nosiła 224328 mg/dm³, a więc osiągnięto 98,6% efekt obniżenia wartości omawianego wskaźnika dla $n = 3000 \text{ min}^{-1} = \text{const}$ i czasu wirowania $t = 10 \text{ min}$. Wynika stąd, że zasadniczy efekt obniżenia wskaźnika zawiesiny ogólnej otrzymuje się w czasie wirowania krótszym niż 4 minuty – vide tabela 3.

4.2.2. Wpływ prędkości obrotowej na jakość odsączu

W następnym etapie badań osad pokoagulacyjny odwadniano w wirówce sedymentacyjnej. Podczas prowadzenia procesu parametrem stałym był czas wirowania, który wynosił 5 minut; zmienne były obroty wirnika od $n = 1000 \text{ min}^{-1}$ do $n = 3000 \text{ min}^{-1}$. Otrzymane wyniki badań wpływu prędkości obrotowej na jakość otrzymanego odsączu przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Zestawienie wyników badań wpływu prędkości obrotowej na jakość odsączu po procesie sedymentacji odśrodkowej; czas wirowania $t = 5 \text{ minut} = \text{const}$

Table 5. Breakdown of the test results on the influence of rotation speed on the quality of drainage after the centrifugal sedimentation process, rotation time $t = 5 \text{ minutes} = \text{const}$

| Lp. | Wskaźnik | Symbol | Jednostka | n=1000 min ⁻¹ | n=2000 min ⁻¹ | n=3000 min ⁻¹ | Norma |
|-----|------------------------------------|--------------------|------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------|
| 1 | Odczyn | pH | – | 12,1 | 12,1 | 12,1 | 6,5÷9,0 |
| 2 | Chemiczne zapotrzebowanie tlenu | ChZT _{Cr} | mg O ₂ /dm ³ | 171000 | 169000 | 168000 | 150 |
| 3 | Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu | BZT ₅ | mg O ₂ /dm ³ | 0 | 0 | 0 | 30 |
| 4 | Zawiesina ogólna | Z | mg/dm ³ | 3600 | 3550 | 3510 | 50 |
| 5 | Substancje rozpuszczone | S _R | mg/dm ³ | 7888 | 7882 | 7881 | 2000 |
| 6 | Sucha pozostałość | S _P | mg/dm ³ | 11488 | 1432 | 11391 | 2050 |

Na podstawie wyników badań przedstawionych w tabeli 5 można stwierdzić, że obroty, podobnie jak czas wirowania, w badanym przedziale zmian nie odgrywają istotnej roli dla obniżenia wartości wskaźników zanieczyszczeń w otrzymanym odsączu. Proces sedymentacji odśrodkowej pozwolił osiągnąć znaczny efekt obniżenia wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej, której wartość w ściekach nadanych do procesu wynosiła 224328 mg/dm³, a po procesie 3510 mg/dm³; dla $t = 5 \text{ minut}$ i $n = 3000 \text{ min}^{-1}$, co stanowi 98,4% redukcję. Wynika stąd, że zasadniczy efekt obniżenia wskaźnika zawiesiny ogólnej otrzymuje się już przy wartości liczby obrotów wirówki mniejszych nawet niż wartość $n = 1000 \text{ min}^{-1}$, gdy czas wirowania wynosi aż 5 minut.

Powyższa analiza pozwala stwierdzić, że taki odsącz można zawracać do ścieków poprodukcyjnych nie zwiększając ich zanieczyszczenia zawiesiną (porównaj tabela 1).

4.3. Filtracja grawitacyjna

4.3.1. Filtracja na wiórach drzewnych

W kolejnym etapie badań osad pokoagulacyjny odwadniano grawitacyjnie na złożu, które stanowiły wióry z przeróbki drewna pochodzące z zakładu. Używając ten materiał do badań, kierowano się możliwością późniejszego podania odwodnionego osadu wraz z materiałem filtracyjnym do procesu spalania.

Parametrem zmiennym była wysokość złoża filtracyjnego ($h = 0,5$ m; $h = 0,75$ m; $h = 1,0$ m).

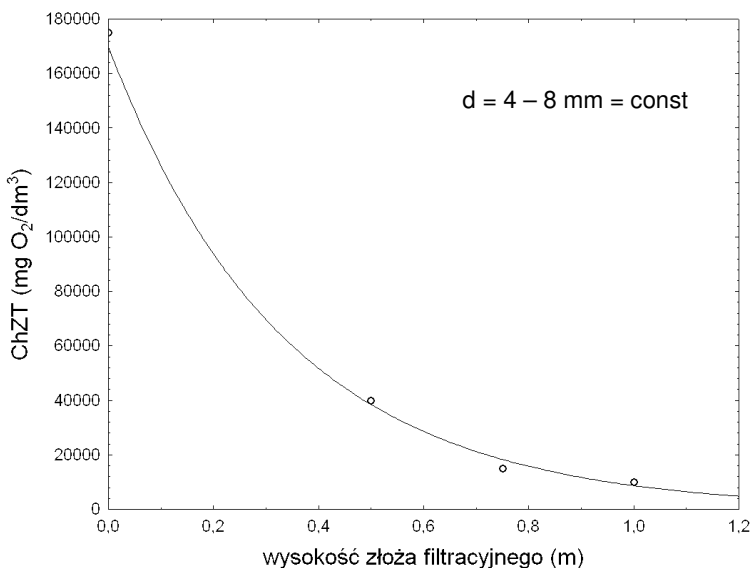
Wyniki badań przedstawiono w tabeli 6 oraz na rysunkach 2÷5.

Tabela 6. Zestawienie wyników badań wpływu wysokości złoża filtracyjnego na jakość filtratu po procesie filtracji grawitacyjnej na wiórach

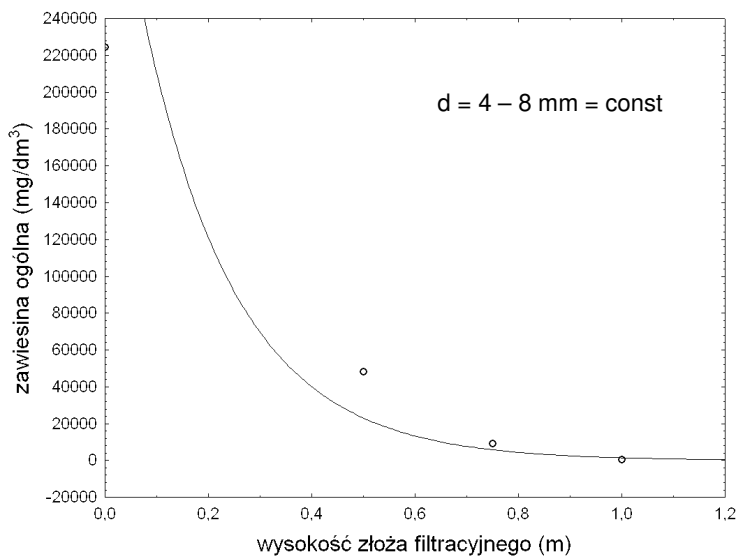
Table 6. Breakdown of the test results on the influence of the filtration bed height on the quality of filtrate after the process of gravitational filtration on wood shavings

| Lp. | Wskaźnik | Symbol | Jednostka | h = 0,5m | h = 0,75 m | h = 1,0 m | Norma |
|-----|------------------------------------|--------------------|------------------------------------|----------|------------|-----------|---------|
| 1 | Odczyn | pH | – | 6,1 | 6,1 | 6,1 | 6,5÷9,0 |
| 2 | Chemiczne zapotrzebowanie tlenu | ChZT _{Cr} | mg O ₂ /dm ³ | 40000 | 15000 | 9900 | 150 |
| 3 | Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu | BZT ₅ | mg O ₂ /dm ³ | 0 | 0 | 0 | 30 |
| 4 | Zawiesina ogólna | Z | mg/dm ³ | 48250 | 9250 | 700 | 50 |
| 5 | Substancje rozpuszczone | S _R | mg/dm ³ | 6000 | 5500 | 5100 | 2000 |
| 6 | Sucha pozostałość | S _P | mg/dm ³ | 54250 | 14750 | 5800 | 2050 |

Przebieg wykresu na rysunku 2 wskazuje na spadek wartości wskaźnika ChZT_{Cr} w filtracie wraz ze wzrostem wysokości złoża filtracyjnego od wartości 40000 mg O₂/dm³ przy wysokości złoża $h = 0,5$ m do wartości 9900 mg O₂/dm³ dla $h = 1,0$ m, co stanowi 94,4% efekt obniżenia wartości tego wskaźnika w ściekach nadanych do procesu.



Rys. 2. Wpływ wysokości złoża filtracyjnego na zawartość wskaźnika ChZT_{Cr} w filtracie
Fig. 2. Influence of the filtration bed height on the amount of ChZT_{Cr} in the filtrate



Rys. 3. Wpływ wysokości złoża filtracyjnego na zawartość wskaźnika zawiesiny w filtracie
Fig. 3. Influence of the filtration bed height on the amount of suspension in the filtrate

Z przebiegu wykresu na rysunku 3 widać, że najlepsze rezultaty obniżenia wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej w filtracji otrzymano na złożu o wysokości $h = 1,0$ m. W ściekach nadanych do procesu wartość zawiesiny ogólnej wynosiła 224328 mg/dm^3 , a po procesie filtracji 700 mg/dm^3 , co stanowi 99,7% redukcję wartości początkowej.

Przebieg wykresu na rysunku 4 wskazuje, że wartość wskaźnika substancji rozpuszczonych w filtracji maleje wraz z wysokością złoża filtracyjnego. Najmniejszą wartość otrzymano po procesie filtracji na złożu o wysokości $h = 1,0$ m i wynosi ona 5100 mg/dm^3 – jest to 35,5% spadek wartości wskaźnika w ściekach nadanych do procesu, który wynosił 7901 mg/dm^3 .

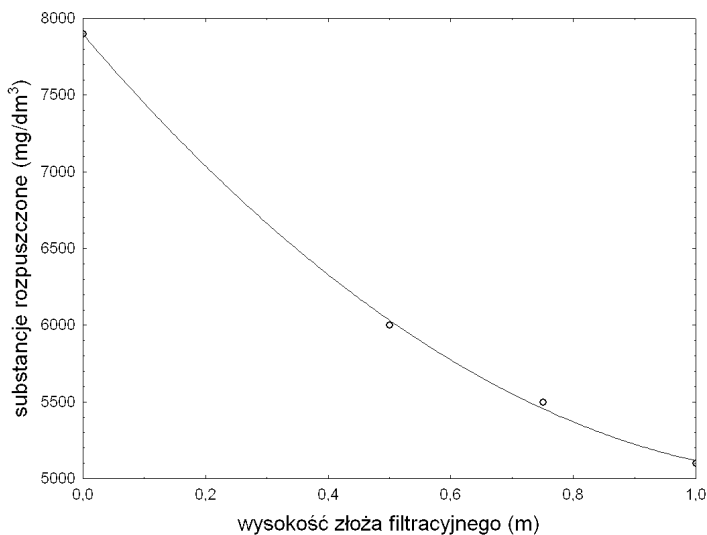
Przebieg wykresu na rysunku 5 wskazuje, że wartość wskaźnika suchej pozostałości w filtracji maleje wraz z wysokością złoża filtracyjnego. Najmniejszą wartość otrzymano po procesie filtracji na złożu o wysokości $h = 1,0$ m i wynosi ona 5800 mg/dm^3 – jest to 97% spadek wartości tego wskaźnika wobec jego wartości w ściekach nadanych do procesu.

Powyższa analiza pozwala stwierdzić, że taki filtrat można zawracać do ścieków poprodukcyjnych nie pogarszając ich jakości (czyli nie zwiększając ilości zanieczyszczeń).

4.3.2. Filtracja grawitacyjna na złożu węgla aktywnego

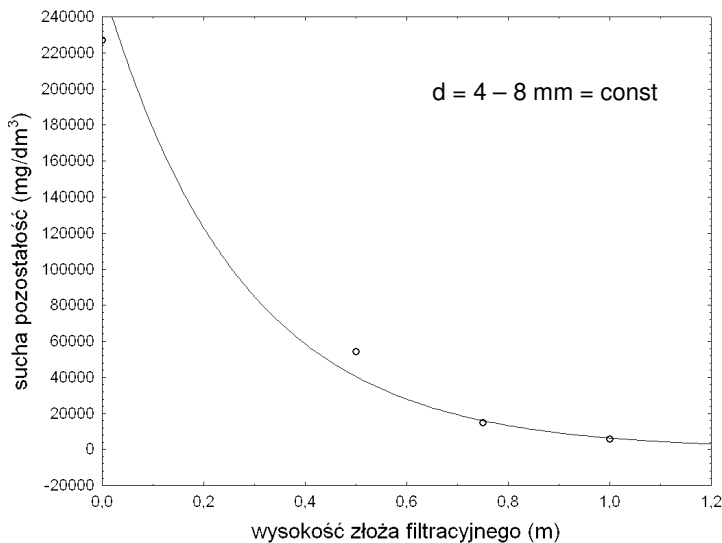
W kolejnym etapie badań procesu filtracji grawitacyjnej jako złoża filtracyjnego użyto węgla aktywny. Stosując ten materiał do badań kierowano się również (jak w przypadku wiórów drzewnych), możliwością późniejszego podania odwodnionego osadu wraz z węglem do procesu spalania. Decydując się tu na użycie węgla aktywnego – stosunkowo drogiego materiału, (który jest głównie sorbentem) – jako złoża filtracyjnego, przyjęto, że ścieków poprodukcyjnych w Przedsiębiorstwie DREWEXiM jest bardzo mało – $4 \text{ m}^3/\text{miesiąc}$, stąd koszt wymiany zużytego węgla aktywnego będzie do przyjęcia przez Przedsiębiorstwo DREWEXiM.

Podczas prowadzenia procesu parametrem stałym była średnica ziaren złoża filtracyjnego, a zmiennym wysokość złoża filtracyjnego ($h = 0,5$ m; $h = 0,75$ m; $h = 1,0$ m). Wyniki badań przedstawiono w tabeli 7 oraz rysunkach 6÷9.



Rys. 4. Wpływ wysokości złoża filtracyjnego na zawartość wskaźnika substancji rozpuszczonych w filtracie

Fig. 4. Influence of the filtration bed height on the amount of dissolved substances in the filtrate



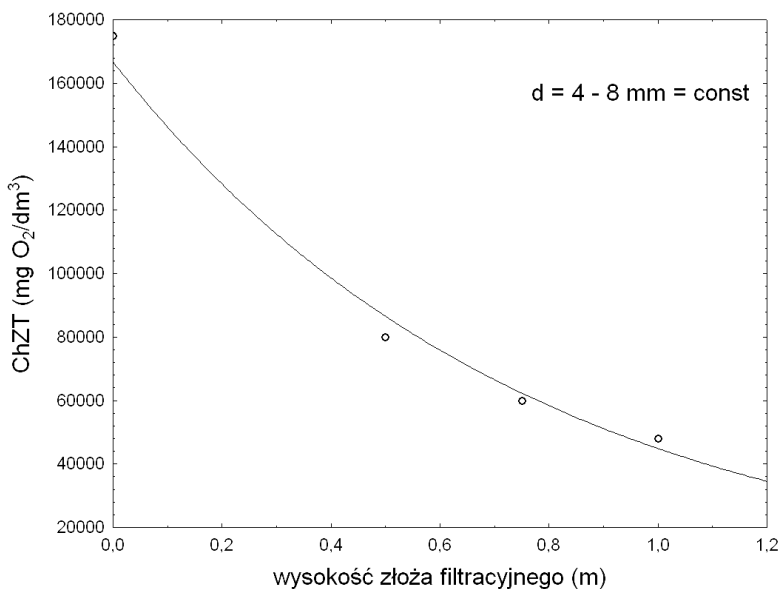
Rys. 5. Wpływ wysokości złoża filtracyjnego na zawartość wskaźnika suchej pozostatości w filtracie

Fig. 5. Influence of the filtration bed height on the amount of dry matter in the filtrate

Tabela 7. Zestawienie wyników badań wpływu wysokości złoża filtracyjnego na jakość filtratu po procesie filtracji grawitacyjnej na węglu aktywnym; $d = 4 \div 8 \text{ mm} = \text{const}$.

Table 7. Breakdown of the test results on the influence of the filtration bed height on the quality of filtrate after the gravitational filtration process on active carbon; $d = 4 \div 8 \text{ mm} = \text{const}$.

| Lp. | Wskaźnik | Symbol | Jednostka | h = 0,5m | h = 0,75 m | h = 1,0 m | Norma |
|-----|------------------------------------|--------------------|------------------------------------|----------|------------|-----------|---------|
| 1 | Odczyn | pH | - | 12,8 | 12,9 | 12,9 | 6,5÷9,0 |
| 2 | Chemiczne zapotrzebowanie tlenu | ChZT _{Cr} | mg O ₂ /dm ³ | 80000 | 60000 | 48000 | 150 |
| 3 | Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu | BZT ₅ | mg O ₂ /dm ³ | 0 | 0 | 0 | 30 |
| 4 | Zawiesina ogólna | Z | mg/dm ³ | 98520 | 63250 | 52850 | 50 |
| 5 | Substancje rozpuszczone | S _R | mg/dm ³ | 4520 | 2999 | 2480 | 2000 |
| 6 | Sucha pozostałość | S _P | mg/dm ³ | 103040 | 66249 | 55330 | 2050 |



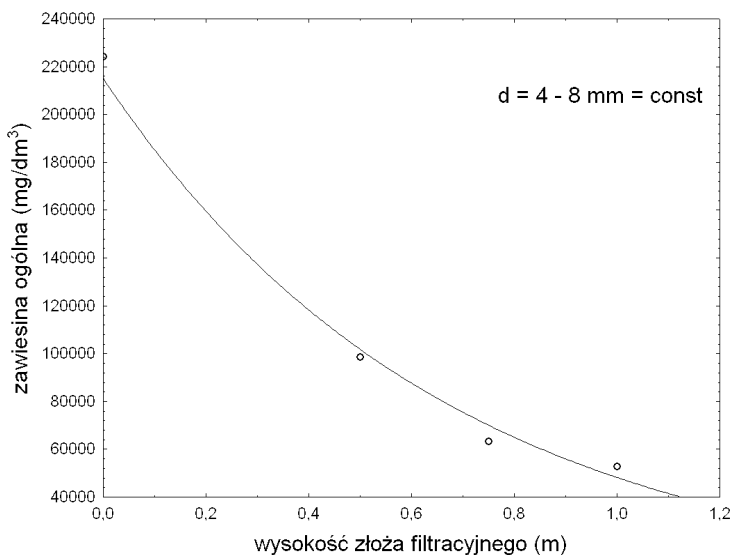
Rys. 6. Wpływ wysokości złoża filtracyjnego na zawartość ChZT_{Cr} w filtracie

Fig. 6. Influence of the filtration bed height on the amount of ChZT_{Cr} in the filtrate

Przebieg wykresu na rysunku 6 wskazuje na to, że wraz ze wzrostem wysokości złoża filtracyjnego zmniejsza się wartość wskaźnika $ChZT_{Cr}$ w badanym filtracie. Wartość $ChZT_{Cr}$ w ściekach nadanych do procesu wynosiła $175000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, a po procesie filtracji na złożu o wysokości $h = 1,0 \text{ m}$ otrzymano wartość $48000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, co stanowi 73% redukcję.

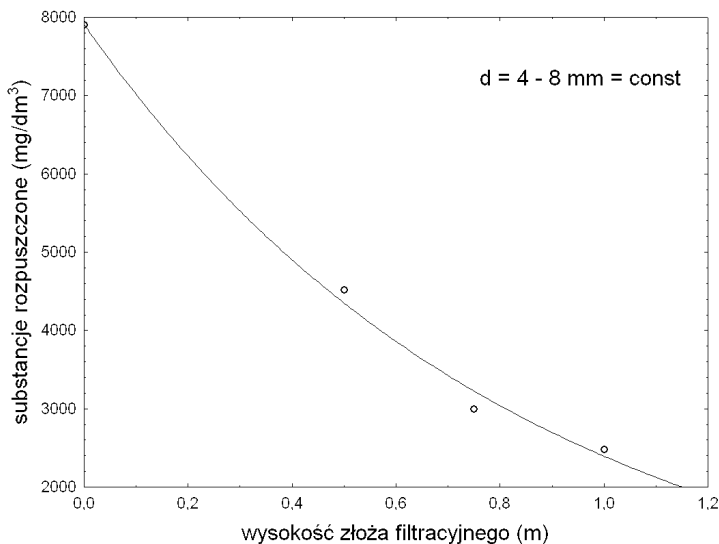
Przebieg wykresu na rysunku 7 wskazuje, że najlepsze rezultaty obniżenia wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej otrzymano po filtracji na złożu o wysokości $h = 1,0 \text{ m}$ i wynosi ona $52850 \text{ mg}/\text{dm}^3$, co stanowi 76,5% obniżkę wartości tego wskaźnika w stosunku do ścieku nadanego do procesu, tj. $224328 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Przebieg wykresu na rysunku 8 wskazuje na obniżenie wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych w otrzymanym filtracie wraz ze wzrostem wysokości złoża filtracyjnego w przedziale od $4520 \text{ mg}/\text{dm}^3$ dla $h = 0,5 \text{ m}$ do $2480 \text{ mg}/\text{dm}^3$ dla $h = 1,0 \text{ m}$. W ściekach nadanych do procesu wartość tego wskaźnika wynosiła $7901 \text{ mg}/\text{dm}^3$, a więc obniżka wynosi 68,6% w stosunku do najlepszego wyniku.



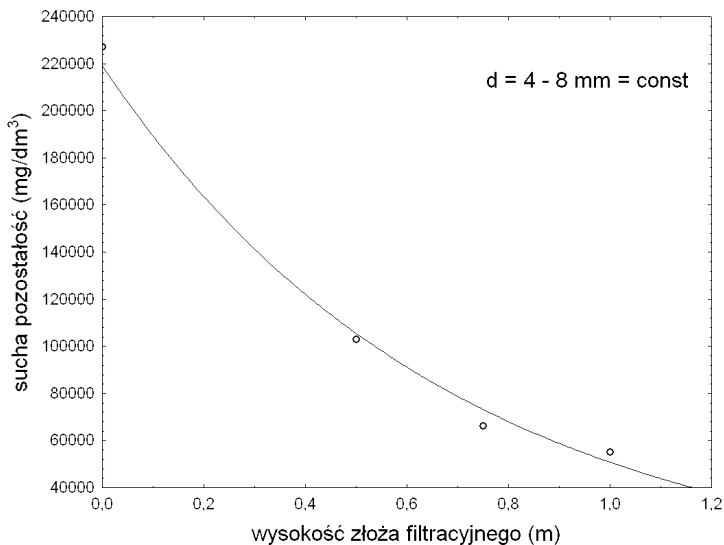
Rys. 7. Wpływ wysokości złoża filtracyjnego na zawartość wskaźnika zawiesiny ogólnej w filtracie

Fig. 7. Influence of the filtration bed height on the amount of suspension in the filtrate



Rys. 8. Wpływ wysokości złoża filtracyjnego na zawartość wskaźnika substancji rozpuszczonych w filtracie

Fig. 8. Influence of the filtration bed height on the amount of dissolved substances in the filtrate



Rys. 9. Wpływ wysokości złoża filtracyjnego na zawartość wskaźnika suchej pozostatości w filtracie

Fig. 9. Influence of the filtration bed height on the amount of dry matter in the filtrate

Przebieg wykresu na rysunku 9 wskazuje, że wartość wskaźnika suchej pozostałości w filtracji maleje wraz ze wzrostem wysokości złoża filtracyjnego. Najniższą wartość – 55330 mg/dm³ – otrzymano przy wysokości złoża $h = 1,0$ m, co stanowi 75,7% obniżkę w stosunku do wartości tego wskaźnika w ściekach nadanych do procesu, czyli do 227229 mg/dm³.

Powyższa analiza pozwala stwierdzić, że taki filtrat można zawracać do ścieków poprodukcyjnych nie pogarszając (zwiększając zanieczyszczenie) ich jakości.

W kolejnym etapie badań osad pokoagulacyjny odwadniano grawitacyjnie na złożu węgla aktywnego, którego wysokość była parametrem stałym i wynosiła $h = 1$ m; zmienne było uziarnienie złoża i wynosiło ono kolejno $d = 4 \div 8$ mm; $d = 8 \div 20$ mm; $d = 20 \div 25$ mm.

Wyniki otrzymanych badań przedstawiono w tabeli 8 oraz na rysunkach 10÷13.

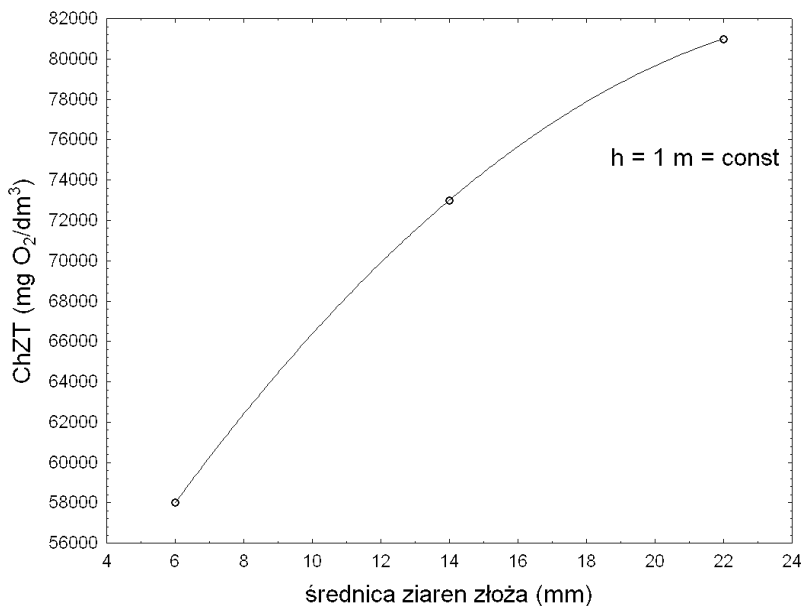
Tabela 8. Zestawienie wyników badań wpływu średnicy uziarnienia złoża filtracyjnego na jakość filtratu po procesie filtracji grawitacyjnej na węglu aktywnym; wysokość złoża $h = 1$ m = const

Table 8. Breakdown of the test results on the influence of the granulation diameter of the filtration bed on the quality of the filtrate after the process of gravitational filtration on active carbon; height of the bed = 1 m = const

| Lp. | Wskaźnik | Symbol | Jednostka | $d = 4 \div 8$ mm | $d = 8 \div 20$ mm | $d > 20$ mm | Norma |
|-----|------------------------------------|--------------------|------------------------------------|-------------------|--------------------|-------------|---------|
| 1 | Odczyn | pH | – | 12,9 | 12,9 | 12,9 | 6,5÷9,0 |
| 2 | Chemiczne zapotrzebowanie tlenu | ChZT _{Cr} | mg O ₂ /dm ³ | 58000 | 73000 | 81000 | 150 |
| 3 | Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu | BZT ₅ | mg O ₂ /dm ³ | 0 | 0 | 0 | 30 |
| 4 | Zawiesina ogólna | Z | mg/dm ³ | 56644 | 96762 | 110913 | 50 |
| 5 | Substancje rozpuszczone | S _R | mg/dm ³ | 2318 | 2413 | 2480 | 2000 |
| 6 | Sucha pozostałość | S _P | mg/dm ³ | 58962 | 99175 | 113393 | 2050 |

Przebieg wykresu na rysunku 10 wskazuje na wzrost wartości wskaźnika $ChZT_{Cr}$ w filtracie wraz ze wzrostem średnicy ziaren złoża filtracyjnego od $58000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ dla $d = 4\div 8 \text{ mm}$ do wartości $81000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ dla $d > 20 \text{ mm}$. Wartość tego wskaźnika w ściekach nadanych do procesu filtracji wynosiła $175000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, a więc osiągnięto 67% obniżkę wartości dla najlepszego wyniku.

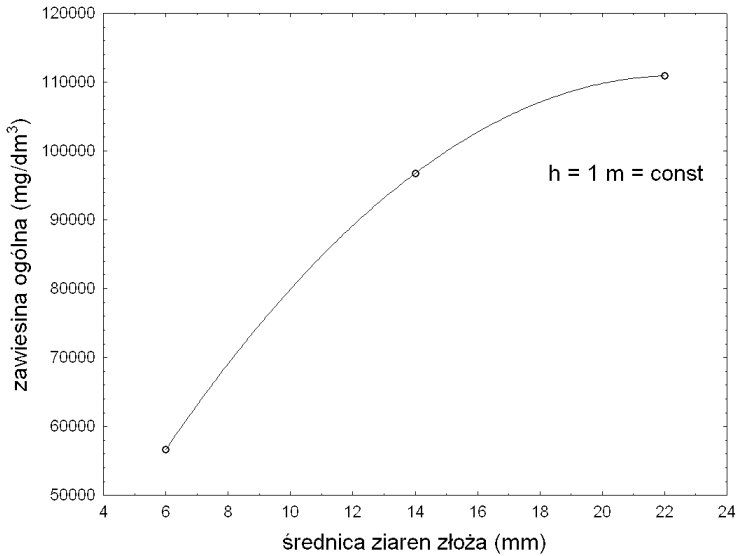
Z przebiegu wykresu na rysunku 11 widać, że wartość wskaźnika zawiesiny ogólnej w otrzymanym filtracie rośnie wraz ze wzrostem uziarnienia złoża. Najmniejszą wartość otrzymano po filtracji na złożu węgla aktywnego o uziarnieniu $d = 4\div 8 \text{ mm}$ – $56644 \text{ mg}/\text{dm}^3$, co stanowi 74,8% obniżkę wartości tego wskaźnika zawiesiny w porównaniu do jego wartości w ściekach nadanych do procesu, która wynosiła $224328 \text{ mg}/\text{dm}^3$.



Rys. 10. Wpływ średnicy ziaren złoża filtracyjnego na zawartość $ChZT_{Cr}$ w filtracie

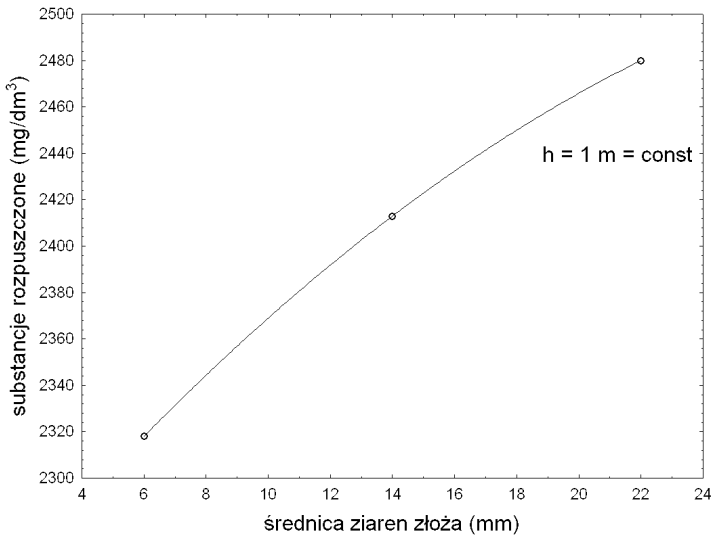
Fig. 10. Influence of the granulation diameter of the filtration bed on the amount of $ChZT_{Cr}$ in the filtrate

Przebieg wykresu na rysunku 12 wskazuje, że wraz ze wzrostem średnicy ziaren złoża filtracyjnego rośnie wartość wskaźnika substancji rozpuszczonych w filtracie. Najniższą wartość osiągnięto po filtracji na złożu węgla aktywnego o uziarnieniu $4\div 8 \text{ mm}$ – $2318 \text{ mg}/\text{dm}^3$, co stanowi 70,7% redukcję wartości tego wskaźnika w porównaniu do jego wartości w ściekach nadanych do procesu, który wynosił $7901 \text{ mg}/\text{dm}^3$.



Rys. 11. Wpływ średnicy ziaren złoża filtracyjnego na zawartość wskaźnika zawiesiny w filtracie

Fig. 11. Influence of the granulation diameter of the filtration bed on the amount of suspension in the filtrate

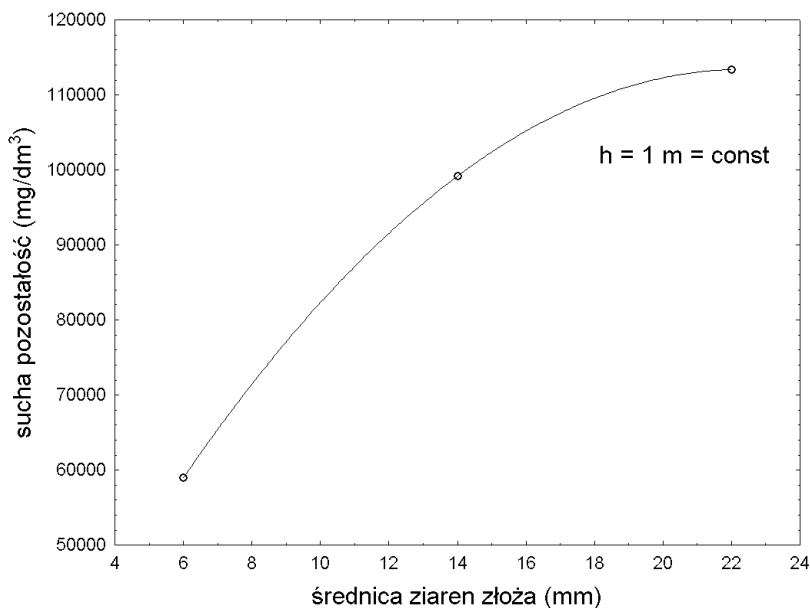


Rys. 12. Wpływ średnicy ziaren złoża filtracyjnego na zawartość wskaźnika substancji rozpuszczonych w filtracie

Fig. 12. Influence of the granulation diameter of the filtration bed on the amount of dissolved substances in the filtrate

Przebieg stwierdzonych zależności można tłumaczyć tym, że im większa średnica ziaren złoża filtracyjnego, tym większa porowatość, a tym samym większa prędkość przepływu medium przez warstwę filtracyjno – sorpcyjną, a to powoduje krótszy czas kontaktu medium z sorbentem.

Przebieg wykresu na rysunku 13 wskazuje, że wartość wskaźnika suchej pozostałości rośnie wraz ze wzrostem średnicy ziaren złoża filtracyjnego i dla $d = 4\div 8$ mm odnotowano wartość 58962 mg/dm^3 , co stanowi 74,1% obniżkę wartości rozpatrywanego wskaźnika wobec jego wartości w ściekach nadanych do procesu wynoszącą 227229 mg/dm^3 . Mniejsze ziarna złoża filtracyjnego tworzą mniejsze pory tego złoża, a tym samym zatrzymują więcej cząstek zawiesiny. Ilość tej zawiesiny wchodzi w skład sumy masy suchej pozostałości.



Rys. 13. Wpływ średnicy ziaren złoża filtracyjnego na zawartość wskaźnika suchej pozostałości w filtracie

Fig. 13. Influence of the granulation diameter of the filtration bed on the amount of dry matter in the filtrate

5. Podsumowanie

Analiza otrzymanych wyników badań pod kątem ich praktycznego wykorzystania przedstawiona w tabelach 4÷8 oraz na rysunkach 14÷17 pozwala stwierdzić, że proces sedymentacji odśrodkowej okazał się skutecznym procesem mechanicznego odwadniania osadów. Otrzymane wyniki badań wskazują, że otrzymany osącz można zawracać do ścieków poprodukcyjnych.

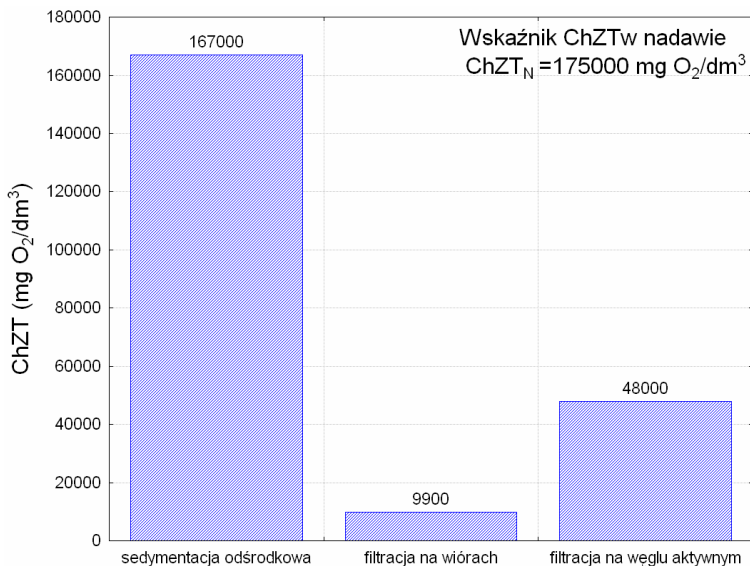
W procesie filtracji grawitacyjnej odnotowano znaczny spadek wartości fizykochemicznych wskaźników zanieczyszczeń, czego nie można osiągnąć w tym stopniu w procesie sedymentacji odśrodkowej.

Proces filtracji grawitacyjnej na złożu, które stanowiły wióry drzewne o wysokości $h = 1$ m okazał się skutecznym procesem obniżenia wartości fizykochemicznych wskaźników zanieczyszczeń. Przykładowo; wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania na tlen $ChZT_{Cr}$ po procesie filtracji grawitacyjnej na złożu wiórowym wyniosła $9900 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, co stanowi 94% skuteczność oczyszczania w stosunku do wartości tego wskaźnika w ściekach nadanych do procesu – $175000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Po filtracji grawitacyjnej na złożu węgla aktywnego wartość wskaźnika $ChZT_{Cr}$ w filtracie wynosiła $48000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, co daje 72,6% skuteczność procesu redukcji tego wskaźnika (patrz rysunek 14).

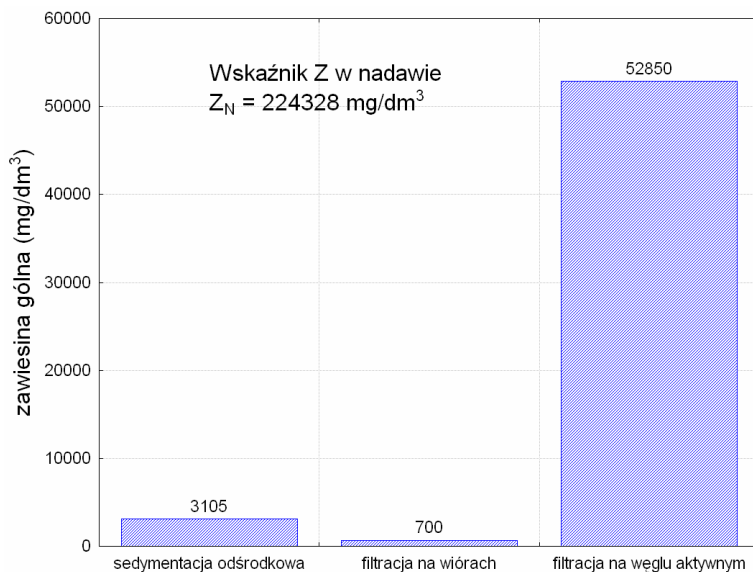
Najmniejszą wartość wskaźnika zawiesiny ogólnej w filtracie uzyskano po procesie filtracji na złożu wiórowym, wartość ta wynosi $700 \text{ mg}/\text{dm}^3$, co stanowi 99,7% obniżkę w stosunku do wartości tego wskaźnika w ściekach nadanych do procesu – $224328 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (patrz rysunek 15).

Wartość wskaźnika substancji rozpuszczonych w filtracie na poziomie $2480 \text{ mg}/\text{dm}^3$ uzyskano po procesie filtracji na złożu węgla aktywnego, którego wysokość wynosiła 1 m, a średnica ziaren $d = 4\div 8$ mm. Otrzymany rezultat stanowi 68,6% obniżkę wartości rozpatrywanego wskaźnika ścieków nadanych do procesu. Po filtracji grawitacyjnej na złożu wiórowym otrzymano wartość $5100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ w filtracie i jest to 35,5% skuteczność procesu wobec tego wskaźnika (patrz rysunek 16).

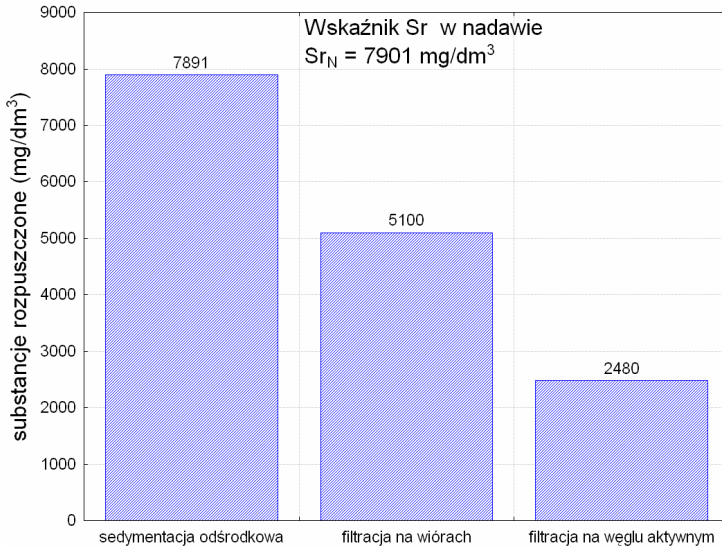
Najlepsze efekty w przypadku wskaźnika suchej pozostałości o wartości $5800 \text{ mg}/\text{dm}^3$ w filtracie, otrzymano po procesie filtracji grawitacyjnej na złożu, które stanowiły wióry drzewne (patrz rysunek 17); uzyskano 97,5% obniżenie w stosunku do wartości tego wskaźnika charakteryzującego ścieki nadane do procesu, który wynosił $227229 \text{ mg}/\text{dm}^3$.



Rys. 14. Wpływ procesów jednostkowych na obniżenie wskaźnika ChZT_{Cr}
Fig. 14. Influence of unit processes on the reduction of ChZT_{Cr}

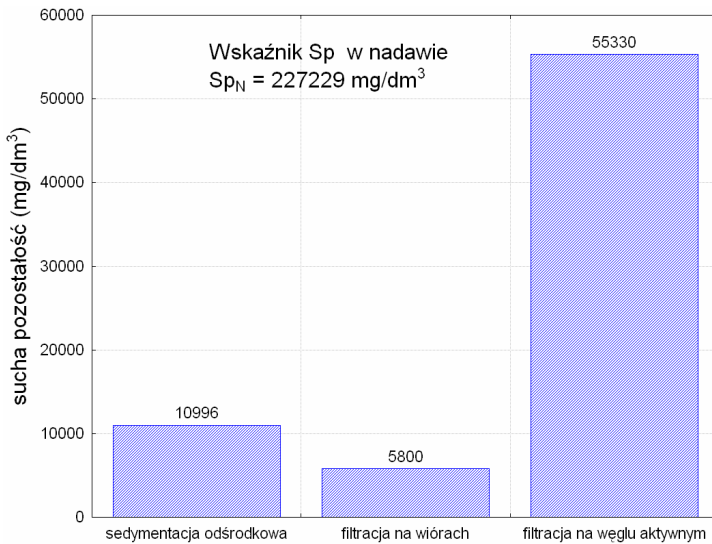


Rys. 15. Wpływ procesów jednostkowych na obniżenie wskaźnika zawiesiny ogólnej
Fig. 15. Influence of unit processes on the reduction of total suspension



Rys. 16. Wpływ procesów jednostkowych na obniżenie wskaźnika substancji rozpuszczonych

Fig. 16. Influence of unit processes on the reduction of dissolved substances



Rys. 17. Wpływ procesów jednostkowych na obniżenie wskaźnika suchej pozostałości

Fig. 17. Influence of unit processes on the reduction of dry matter

Wybór procesu odwadniania wiąże się z rachunkiem kosztów. Proces mechanicznego odwadniania jest kosztowny, ponieważ oprócz zamontowania zbiornika koagulacyjnego należy zakupić wirówkę o działaniu periodycznym, natomiast proces filtracji grawitacyjnej jest procesem dużo tańszym, lecz bardziej pracochłonnym. Osady powstałe po procesie koagulacji należy podać na filtr grawitacyjny, którego złożę należy wymieniać dosyć często, gdyż osady podane do procesu mają właściwości klejące i szybko powodują zacopowanie złoża filtracyjnego. Materiał, stanowiący złożę filtracyjne wraz z odwodnionym osadem należy podać do spalania w zakładzie termicznej utylizacji odpadów – a to są dodatkowe koszty [8].

6. Wnioski

Z przeprowadzonych badań i ich analizy można podać ogólne wnioski:

1. Ze względów ekonomicznych można stosować w proponowanej technologii – rys. 1, proces filtracji na złożu, które stanowią wióry drzewne. Jest to odpad poprodukcyjny, który daje dobre efekty odwadniania osadów pokoagulacyjnych oraz redukcję fizykochemicznych wskaźników zanieczyszczeń w otrzymanym filtracie.
2. Otrzymany filtrat po procesie filtracji lub odsącz otrzymany w procesie sedymentacji odśrodkowej można zawracać do I węzła technologicznego koagulacji i sedymentacji bez skutków ujemnych na efekt podczyszczania ścieków poprodukcyjnych w proponowanym układzie technologicznym (rys. 1 oraz poz. 4).
3. Przedstawione w niniejszej publikacji wyniki badań i ich analiza pozwala już na tym etapie prognozować warunki przebiegu procesów, przy których wskaźniki zanieczyszczeń podczyszczonych ścieków będą odpowiadały normie. Niezależnie od tego spostrzeżenia – wydaje się celowe, by badania w tej problematyce kontynuować.

Literatura

1. **Anielak A.M.:** *Wybrane zagadnienia z technologii ścieków przemysłowych*, Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 1997.
2. **Anielak A. M.:** *Chemiczne i fizyko-chemiczne oczyszczanie ścieków*. PWN. Warszawa 2000.
3. Dz. U. 212 poz. 1799 z dn. 16 grudnia 2002. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie warunków, jakie należy spełniać przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.

4. **Juraszka B., Piecuch T., Piekiełko J.:** *Analiza możliwości podczyszczania ścieków poprodukcyjnych Fabryki Okien i Drzwi DREWEXiM w Nowych Bielicach.* Rocznik Ochrony Środowiska Tom 4. Rok 2002, Koszalin 2002.
5. **Leszczyński S.:** *Piroliza odpadów celulozowych, IV Ogólnopolska Konferencja Naukowa na temat: "Kompleksowe i Szczegółowe Problemy Inżynierii Środowiska",* Koszalin-Ustronie Morskie 28÷30 maj 1999.
6. **Malej J., Hołubowicz D.:** *Badania technologiczne nad oczyszczaniem ścieków z zakładu płyt pilśniowych Apex w Karlinie, Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, Seria Inżynieria Środowiska Nr 11, Koszalin 1996.*
7. **Obarska-Pempkowiak H.:** *Technologia wody* Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 1997.
8. **Piecuch T., Dąbek L., Juraszka B.:** *Spalanie i piroliza odpadów oraz ochrona powietrza przed szkodliwymi składnikami spalin.* Politechnika Koszalińska, Koszalin 2002.
9. **Piecuch T., Dąbrowski T., Hryniewicz T.:** *Polish-made pyrolytic convective waste utilizer of type WPS - part 1, Structure, Principle of Operation and Evaluation, The International Conference on Solid Waste Technology and Management, Philadelphia, Widener University – Chester, PA U.S.A., November 1÷4, 1998.*
10. **Piecuch T., Dąbrowski T., Hryniewicz T.:** *Polish-Made Pyrolytic Convective Waste Utilizer of Type WPS - part 2, Problems of Residue Management After Thermal Waste Utilization, The International Conference on Solid Waste Technology and Management, Philadelphia, Widener University – Chester, PA U.S.A., November 1÷4, 1998.*
11. **Piecuch T., Dąbrowski T., Hryniewicz T.:** *Utilization and Neutralization Studies of Secondary Wastes from the Polish-Made Pyrolytic Convective WPS-Type Utilizer, The International Conference on Solid Waste Technology and Management, Philadelphia, Widener University – Chester, PA U.S.A., November 1÷4, 1998.*
12. **Piecuch T.:** *Technika Hydroszlamowa.* Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej. Koszalin 1998.
13. Prospekt reklamowy firmy Jowat Polska.
14. **Świdarska-Bróż M.:** *Przydatność koagulacji w usuwaniu mikrozanieczyszczeń i ich prekursorów* Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna nt. Zapotrzebowanie w wodę miast i wsi. Poznań 1996.
15. **Zenkter M.:** *Kleje i klejenie drewna* Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa 1984.

Post-coagulation Residues from Post-production Wastewater Coagulation from DREWEXiM Plant in Nowe Bielice – Analysis of Dewatering Intensification Possibilities

Abstract

DREWEXiM, located in Nowe Bielice near Koszalin, is the biggest plant producing wooden elements in the Pomerania region.

The residue received from the process of coagulation are suitable only for burning, because due to their adhesive properties they are not suitable for the processes of biological decomposition.

This article contains an evaluation of the possibilities for the dehydration of post-coagulation residue in different physical and chemical processes.

The tests included such processes as; coagulation, centrifugal sedimentation, gravitational filtration on the bed, which consisted of post-production shavings.

On the basis of the tests performed, the following technological system is suggested.

Raw wastewater should be treated in the process of coagulation with carbon hydroxide in the amount of 2.0 g/dm^3 . The residue obtained in the process of coagulation should be treated in the process of centrifugal sedimentation or alternatively in the process of filtration on an active carbon bed or on a bed made of wooden shavings from DREWEXiM.

The material used for the dehydration process of the residues in the gravitational filtration process must be a flammable material, because the residue due to its adhesive properties cannot be treated in any other way but to be burned. A small amount of the secondary waste after the burning process may be solidified [8,9,10,11]. The drainage after the centrifugal sedimentation process as well as the filtered liquid after the filtration process can be redirected to the process of coagulation.

Analyzing the final results of the tests performed on the post-production waste from the DREWEXiM plant, it can be ascertained that in this case a better filtration-sorption bed than that of active carbon is the bed of wood shavings, which itself is made of post-production waste materials. Obviously the shavings are of no cost to DREWEXiM, whereas active carbon would have to be purchased, thus revealing the economical effects.

*W Roczniku Ochrona Środowiska Tom 5. Rok 2003
nazwisko jednego ze współautorów publikacji pt.
„**Removal/Reduction of Organic Pollutants from
Aqueous Environment**”, zostało błędnie wydruko-
wane – powinno ono brzmieć **Sucharita Manna**.
Za zaistniałą pomyłkę przepraszamy. Redaktorzy*

*In the Annual Set – The Environment Protection,
year 2003, the name of co-author of the paper
„**Removal/Reduction of Organic Pollutants from
aqueous Environment**” was misprinted
– the correct name is **Sucharita Manna**.
We apologize for this mistake. Editors*

Adresy kontaktowe członków Komitetu Redakcyjnego Redaktorzy Działowi

1. Przewodniczący *prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch* – Kierownik Katedry Techniki Wodno-Mułowej i Utylizacji Odpadów Politechniki Koszalińskiej, ul. Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, tel. służbowy (94) 3478525 tel. kom. 0603 658 573
Redaktor działu – technika wodno-mułowa i utylizacja odpadów
2. Z-ca Przewodniczącego *prof. dr hab. inż. Wojciech Piotrowski* – Kierownik Katedry Biologicznych Podstaw Rolnictwa Politechniki Koszalińskiej, ul. Raławicka 15-17, 75-620 Koszalin, tel. służbowy (94) 3478301
Redaktor działu – rolnictwo ekologiczne
3. Z-ca Przewodniczącego *prof. dr hab. inż. Zdzisław Harabin* – Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN Zabrze, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze tel. prywatny Warszawa (22) 8414478
Redaktor działu – ochrona powierzchni ziemi i przyrody
4. *Prof. dr hab. inż. Anna M. Anielak* – Kierownik Katedry Technologii Wody i Ścieków Politechniki Koszalińskiej ul. Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, tel. służbowy (94) 3478540
Redaktor działu – technologia wody i ścieków
5. *Prof. dr hab. Włodzimierz Deluga* – Kierownik Katedry Marketingu i Badań Rynkowych Politechniki Koszalińskiej, ul. Kwiatkowskiego 6e, 75-343 Koszalin tel. służbowy (94) 3439149
Redaktor działu – ekonomika ochrony środowiska
6. *lek. med. Seweryn Jurgielaniec* – Z-ca Głównego Inspektora Sanitarnego, b. Poseł I, II, III, IV Kadencji Sejmu RP, ul. Długa 38/40, 00-238 Warszawa tel. służbowy (22) 6357014
Redaktor działu – ochrona zdrowia

7. *Prof. dr hab. inż. Andrzej Mianowski* – Katedra Technologii Chemicznej Węgla i Ropy Naftowej Politechniki Śląskiej, ul. Bolesława Krzywoustego 8, 44-101 Gliwice tel. służbowy (32) 2371818
Redaktor działu – chemia
8. *Prof. dr hab. inż. Michał Palica* – Instytut Inżynierii Chemicznej i Budowy Aparatury Politechniki Śląskiej, ul. W. Kuczewskiego 7, 44-100 Gliwice, tel. służbowy (32) 2372832
Redaktor działu – inżynieria i aparatura chemiczna
9. *Prof. dr hab. Janusz Pempkowiak* – Kierownik Zakładu Chemii i Biochemii Morza w Instytucie Oceanologii Polskiej Akademii Nauk, ul. Powstańców Warszawy 55, 81-712 Sopot, tel. służbowy (58) 5517281
Redaktor działu – chemia i biochemia morza, jezior i rzek
10. *Prof. dr hab. inż. Hanna Obarska-Pempkowiak* – Katedra Technologii Wody i Ścieków Politechniki Gdańskiej, ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, tel. służbowy (58) 3472319, 3449669
Redaktor działu – biotechnologia
11. *Prof. dr hab. inż. Aleksander Szkarowski* – Katedra Sieci i Instalacji Sanitarnych Politechniki Koszalińskiej, ul. Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, tel. służbowy (94) 3478588
Redaktor działu – energetyka, sieci i instalacje
12. *Prof. dr hab. inż. Mirosław Szklarczyk* – Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Zakład Ochrony Atmosfery, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław tel. (71) 3202555
Redaktor działu – ochrona powietrza, neutralizacja i odpylanie gazów
13. *Prof. dr hab. inż. Tadeusz Hryniewicz* – Kierownik Katedry Elektrochemii i Technologii Powierzchni Politechniki Koszalińskiej, ul. Raclawicka 15-17, 75-620 Koszalin, tel. służbowy (94) 3478244, e-mail: thdhr@tu.koszalin.pl
Redaktor działu – współpraca z zagranicą

Addresses of Editorial Committee members Section's editors

1. *Professor Tadeusz Piecuch*, Chairman, Head of the Division of Water-Sludge Technology and Waste Utilization Technical University of Koszalin, Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, Tel. +48 94 3478525, mobile 0603 658 573, Editor-in-Chief, Water-Sludge Technology and Waste Utilization
2. *Professor Wojciech Piotrowski*, Vice-Chairman, Head of the Division of Biological Agriculture Fundamentals, Technical University of Koszalin, Raławicka 15-17, 75-620 Koszalin, Tel. +48 94 3478301 Associate Editor, Ecological Agriculture
3. *Professor Zdzisław Harabin*, Vice-Chairman, Institute of Fundamentals of Environmental Engineering, Polish Academy of Sciences, M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze, Tel. +48 22 8414478 Associate Editor, Earth's Surface and Environment Protection
4. *Professor Anna M. Anielak*, Head of the Division of Water and Sewage Technology, Technical University of Koszalin, Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, Tel. +48 94 3478540 Associate Editor, Water and Sewage Technology
5. *Professor Włodzimierz Deluga*, Head of the Division of Marketing and Market Research, Technical University of Koszalin, Kwiatkowskiego 6E, 75-620 Koszalin, Tel. +48 94 3439149 Associate Editor, Economics of Environment Protection
6. *MD Seweryn Jurgielaniec*, Assistant of the Main Sanitary Inspector, ex MoP of The Seym of the Republic of Poland, Main Sanitary Inspectorate, Długa 38/40, 00-238 Warszawa, Tel. +48 22 6357014 Associate Editor, Health Protection

7. *Professor Andrzej Mianowski*, Division of Coal and Crude Oil Chemical Technology, Silesian University of Technology, Bolesława Krzywoustego 8, 44-101 Gliwice, Tel. +48 32 2371818
Associate Editor,
Minerals Chemistry
8. *Professor Michał Palica*, Institute of Chemical Engineering and Equipment Design, Silesian University of Technology, W. Kuczewskiego 7, 44-101 Gliwice, Tel. +48 32 2372832
Associate Editor,
Chemical Engineering and Equipment
9. *Professor Janusz Pempkowiak*, Head of the Division of Maritime Chemistry and Biochemistry, Institute of Oceanology of Polish Academy of Sciences, Powstańców Warszawy 55, 81-712 Sopot, Tel. +48 58 5517281
Associate Editor,
Sea, Lake and River Chemistry and Biochemistry
10. *Professor dr hab. inż. Hanna Obarska-Pempkowiak* –Division of Water and Sewage Technology, Technical University of Gdańsk, Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, Tel. +48 58 3472319, 3449669
Associate Editor,
Biotechnology
11. *Professor Aleksander Szkarowski*, Division of Networks and Sanitary Installations, Technical University of Koszalin, Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, Tel. +48 94 3478588
Associate Editor,
Power Industry, Networks and Installations
12. *Professor Mirosław Szklarczyk* – Institute Environment Protection Engineering, Division of Atmosphere Protection, Technical University of Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Tel. +48 71 3202555
Associate Editor,
Air Protection, Gas Neutralization and De-Dusting
13. *Professor Tadeusz Hryniewicz*, Head of the Division of Electrochemistry and Surface Technology, Technical University of Koszalin, Raclawicka 15-17, 75-620 Koszalin, Tel./Fax: +48 94 3478244, e-mail: thdhr@tu.koszalin.pl
Associate Editor,
Surface Electrochemistry, Foreign Affairs and International Co-operation

Wykaz Instytucji – Bibliotek, do których zawsze przekazywano wydawnictwo

Institute for Scientific Information
Philadelphia, 3501 Market Street, PA 19104, USA

St. Petersburg State University of Architecture
and Civil Engineering
2nd Krasnoarmeiskaya 4
St. Petersburg, 198005, Russia

Universitaetsbibliothek Hannover und
Technische Informationsbibliothek (UB/TIB)
East-European Department/Exchange
Welfengarten 1 B
D-30167 Hannover

Biblioteka Narodowa
02-973 Warszawa, al. Niepodległości 213.

Biblioteka Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk
41-800 Zabrze, ul. M. Curie Skłodowskiej 34.

Biblioteka Politechniki Białostockiej
15-251 Białystok, ul. Wiejska 45a.

Biblioteka Politechniki Częstochowskiej
42-200 Częstochowa, ul. Armii Krajowej 36.

Biblioteka Politechniki Gdańskiej
80-952 Gdańsk, ul. G. Narutowicza 11/12.

Biblioteka Politechniki Koszalińskiej
75-620 Koszalin, ul. Raławicka 15/17.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej
30-960 Kraków, ul. Warszawska 24.

Biblioteka Politechniki Lubelskiej
20-950 Lublin, ul. Bernardyńska 13.

Biblioteka Politechniki Łódzkiej
90-924 Łódź, ul. ks. I. Skorupki 6/8.

Biblioteka Politechniki Poznańskiej
60-965 Poznań, pl. M. Skłodowskiej-Curie 5.

Biblioteka Politechniki Szczecińskiej
70-310 Szczecin, ul. K. Puławskiego 10.

Biblioteka Politechniki Śląskiej
44-101 Gliwice, ul. Pstrowskiego 2.

Biblioteka Politechniki Śląskiej
44-101 Katowice, ul. Krasińskiego 8b.

Biblioteka Politechniki Warszawskiej
00-661 Warszawa, pl. Politechniki 1.

Biblioteka Politechniki Wrocławskiej
50-370 Wrocław, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27.

The list of Institutions – Libraries where this publication has been always passed on

Institute for Scientific Information
Philadelphia, 3501 Market Street, PA 19104, USA

St. Petersburg State University of Architecture
and Civil Engineering
2nd Krasnoarmeiskaya 4
St. Petersburg, 198005, Russia

Universitaetsbibliothek Hannover und
Technische Informationsbibliothek (UB/TIB)
East-European Department/Exchange
Welfengarten 1 B
D-30167 Hannover

Biblioteka Narodowa
02-973 Warszawa, al. Niepodległości 213.

Biblioteka Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk
41-800 Zabrze, M. Curie Skłodowskiej 34.

Biblioteka Politechniki Białostockiej
15-251 Białystok, Wiejska 45a.

Biblioteka Politechniki Częstochowskiej
42-200 Częstochowa, Armii Krajowej 36.

Biblioteka Politechniki Gdańskiej
80-952 Gdańsk, G. Narutowicza 11/12.

Biblioteka Politechniki Koszalińskiej
75-620 Koszalin, Raclawicka 15/17.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej
30-960 Kraków, Warszawska 24.

Biblioteka Politechniki Lubelskiej
20-950 Lublin, Bernardyńska 13.

Biblioteka Politechniki Łódzkiej
90-924 Łódź, ks. I. Skorupki 6/8.

Biblioteka Politechniki Poznańskiej
60-965 Poznań, pl. M. Skłodowskiej-Curie 5.

Biblioteka Politechniki Szczecińskiej
70-310 Szczecin, K. Puławskiego 10.

Biblioteka Politechniki Śląskiej
44-101 Gliwice, Pstrowskiego 2.

Biblioteka Politechniki Śląskiej
44-101 Katowice, Krasińskiego 8b.

Biblioteka Politechniki Warszawskiej
00-661 Warszawa, pl. Politechniki 1.

Biblioteka Politechniki Wrocławskiej
50-370 Wrocław, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27.